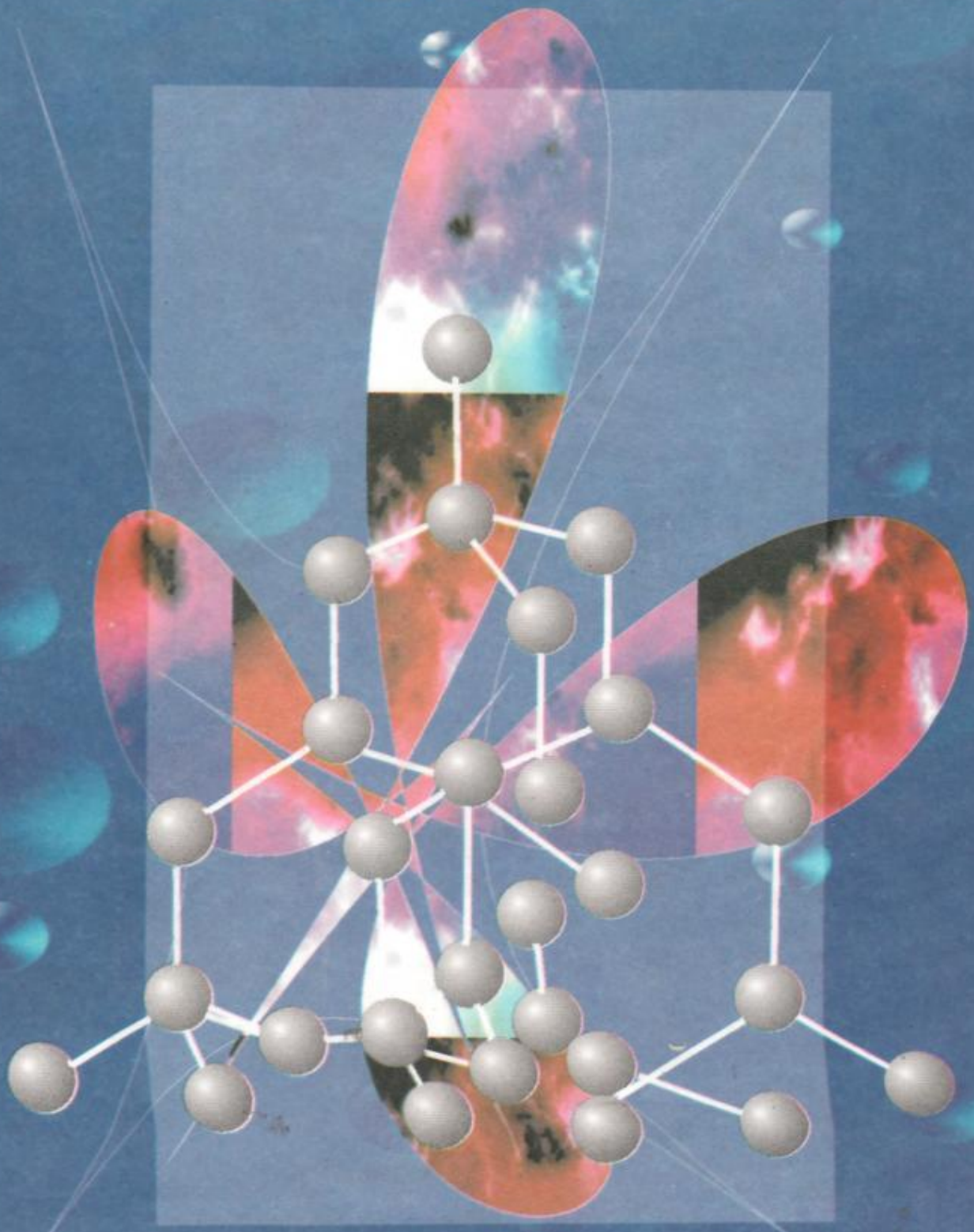
Қ. АҲМЕРОВ, А. ЖАЛИЛОВ, Р. САЙФУТДИНОВ

УМУМИЙ ВА АНОРГАНИК КИМЁ



Қ. АҲМЕРОВ, А. ЖАЛИЛОВ, Р. САЙФУТДИНОВ

УМУМИЙ ВА АНОРГАНИК КИМЁ

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги «кимёвий технология, озиқ-овқат технологияси ва бошқа йўналишлар бўйича бакалаврларни тайёрлаш учун дарслик сифатида тавсия этган.

ТОШКЕНТ – «ЎЗБЕКИСТОН» - 2003

24.1
А 98О

Тақризчилар: *к.ф.д., проф– А. ЙЎЛЧИБОЕВ ва*
к.ф.д.,проф – И. ИСМОИЛОВ

Муҳаррирлар: *Р. Тоирова, Н. Иноятова*

Аҳмеров К. ва бошқ.
А 98. Умумий ва анорганик кимё. Кимёвий технология ва биотехнология йўналишлари бўйича техника фанлари бакалаврларини тайёрлаш учун дарслик /Қ. Аҳмеров, А. Жалилов, Р. Сайфутдинов–Т.: Ўзбекистон, 2003. 464-б.

1,2 Автордош.

ISBN 5-640–03046-1

Мазкур дарслик олий техника ўқув юртларининг кимёвий технология (ишлаб чиқариш турлари бўйича), озиқ-овқат технологияси (маҳсулот турлари бўйича ва турдош йўналишлар бўйича билим оладиган талабаларига мўлжалланган бўлиб, унда умумий ва анорганик кимё фанидан назарий қонун-қоидалар, маърузаларда бериладиган материалларга оид саволлар, тестлар, масала-мисоллар ва мустақил ўрганиш учун маълумотлар келтирилган.

Дарсликда келтирилган маълумотлардан олий техника ўқув юртларининг талабалари ва магистрантлар фойдаланишлари мумкин.

ББК 24.1я73

№470-2003
Алишер Навоий номидаги
Ўзбекистон миллий кутубхонаси.

А $\frac{1705000000\text{-}103}{М351\ (04)\ 2003}$ 2003

472859

SamKI
KUTUBXONASI

© ЎЗБЕКИСТОН нашриёти, 2003 й.

СЎЗ БОШИ

Мазкур дарслик Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги томонидан тасдиқланган дастур асосида тузилган бўлиб, олий техника ўқув юртларининг турли йўналишларида билим олаётган бакалаврларга мўлжаллаб ёзилган. У талабалар билимларини чуқурлаштириш, аудиторияда ва мустақил ишлашлари учун амалий ёрдам дастагидир. Унда ўқитишнинг рейтинг усулидан ва тест назоратидан фойдаланиб умумий кимё асосларини сингдириш кўзда тутилади. Табиатда рўй берувчи жараёнлар, атмосфера ва коинотдаги ўзгаришлар, турли минералларнинг ҳосил бўлиши, булардан кимёвий хомашё сифатида фойдаланиш ҳамда синтезда қўлланишини ўргатиш умумий кимё зиммасига юклатилади. Фаннинг назарий масала ва муаммолари, қонун-қоидалари, гипотезалар, бошқа фанлар билан узвий боғлиқлиги ва бошқалар таҳлил қилинади. Кўп йиллар давомида кимёнинг ривожланиш тарихи, илмий ва амалий ютуқлари, муаммолари, келажакда ҳал қилиниши лозим бўлган технологик ечим асослари билан бўлажак бакалаврларни таништириш, уларда бу ишларга қизиқиш уйғотиш ҳамда дастлабки ижодий куртакларни ўстириш фаннинг асосий мақсади ҳисобланади.

Фанни ўрганиш натижасида талаба:

– кимёнинг моддалар ишлаб чиқаришдаги салмоғи;

– атом тузилиши назариялари;

– Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни ва кимёвий боғланиш;

– молекулалар тузилиши ва кимёвий боғланиш;

– кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффектлари;

– эритмалар хоссалари, концентрацияларни ифодалаш усуллари;

– электрокимёвий жараёнлар;

– координацион бирикмалар, номенклатураси, классификацияси;

– элементларнинг электрон формулалари, табиатда учрайдиган асосий бирикмаларнинг олиниш усуллари, физик-кимёвий хоссалари, халқ хўжалиги учун аҳамиятли бирикмалари тўғрисида маълумотлар;

– атмосферанинг экологик вазияти ва унинг кимё саноати билан узвий боғлиқлиги ҳақидаги дастлабки билимларни эгаллаши лозим бўлади.

Дарсликдаги маълумотлар, ўлчов бирликлари, физик-кимёвий доимийлар Халқаро СИ системасида берилди, ҳозирги замон фани эришган ютуқлар тегишли бобларда ўз ифодасини топди. Координацион бирикмалар, биоанорганик кимё, экология ва бошқа баъзи йўналишлар бўйича янги маълумотлар берилди. Булар билан бир қаторда атом, молекула, кимёвий элемент тушунчалари ва бирикмаларининг хоссалари замонавий таҳлилда талқин қилинди.

Муаллифлар дарслик ҳақида ўз фикр ва мулоҳазаларини билдирган ҳамда маслаҳатларини аямаган китобхонларга ўз миннатдорчилигини билдиради.

КИРИШ

Материя ва унинг ҳаракати. Материя (Materia –лат. модда маъносини англатувчи объектив борлиқ. Материя теварак атрофимизни ўраб туради, моддалар турли кўринишда мавжуд объект ва системалар ҳолида, хусусият, алоқа, муносабат ҳамда ҳаракат шаклларининг асоси сифатида мавжуд. Материя табиатда бевосита кўз билан кўрадиган нарса ва жисмларгина эмас, балки илмий-техника тараққиётининг ўсиши натижасида келажакда аниқланиши мумкин бўлган нарсаларни ҳам ўз ичига олади. Бутун оламдаги нарсалар ҳаракатдаги материянинг кўринишидир. Материянинг абадийлиги, унинг йўқдан бор бўлмаслиги ва изсиз йўқолиб кетмаслиги минглаб йиллар давомида исботланди.

Материя қатор универсал хусусиятларга эга. Дунёнинг моддий бирлиги ҳам унинг ана шу хусусиятларида ўз аксини топади. Материянинг вақтда абадий мавжудлиги ҳамда фазода чексизлиги, структураларининг битмас-туганмаслиги унинг универсал хусусиятлари қаторига киради.

Материя ҳаракатининг шакллари турли-тумандир. Жисмларни иситиш ва совитиш, нурланиш, қорнинг эриб сувга айланиши, сувнинг музга ўтиши, кимёвий энергиянинг электр энергиясига ва баъзи жараёнларда ажралувчи иссиқлик энергиясининг кимёвий энергияга айланиши, космик ҳодисалар, биологик жараёнлар шулар жумласидандир. Бундай айланиш ва ўзгаришлар материя ҳаракати кўринишларининг бирлиги ва узлуксиз боғлиқлигидан далолат беради. Материя ҳаракатининг бир кўринишдан иккинчи кўринишга ўтиши

табиатнинг асосий қонуни — материя ва унинг ҳаракати абадийлиги қонунидан келиб чиқади.

Ҳар бир фан материя ҳаракатининг асосий кўринишини: кимё — моддалар, уларнинг таркиби, хоссалари, тузилиши ва уларда содир бўладиган ўзгаришларни ўрганувчи фан ҳисобланади.

Материянинг маълум физик хоссаларга эга бўлган ҳар бир кўриниши, масалан, кимё фанида сув, темир, тош, қум, кислород, азот ва бошқалар **модда** дейилади. Алюминий кумушранг енгил металл бўлиб, зичлиги 2,7 г/см^3, ёқлари марказлашган куб панжарада кристалланади, $658,6^oC$ да эрийди, 2447^oC да қайнайди. Буларнинг ҳаммаси алюминийга хос физик хоссалардир.

Модданинг фазода чегараланган қисми **жисм** деб аталади. Бу моддага нисбатан нисбий тушунча бўлиб, аниқ бир нарсани англатади. Алюминийдан ясалган қошиқ, идиш-товоқлар, самолёт қисмлари сим ёки қурилиш материали жисмга мисол бўла олади: Модда ибораси жисм тушунчасига нисбатан умумийдир.

Ҳозирги вақтда моддалар тўрт гуруҳга: элементар заррачалар, оддий моддалар, мураккаб моддалар (кимёвий бирикмалар) ҳамда аралашмаларга бўлиб ўрганилади.

Электрон, протон, нейтрон, позитрон, нейтрино, мезон, миюн ва бошқалар **элементар заррачаларни** ташкил қилади. Ҳозирги вақтда уларнинг сони 100 дан ортади. Оддий моддалар кимёвий элементнинг эркин ҳолда мавжуд бўла оладиган бир туридир. **Мураккаб моддалар** (кимёвий бирикмалар) маълум нисбатларда икки ёки ундан ортиқ элементнинг ўзаро бирикиши натижасида вужудга келади. Бундай моддалар табиатда кўп учрайди. **Аралашмалар** ҳам табиатда кўп тарқалган, бироқ улар ўз хоссалари билан кимёвий бирикмалардан фарқ қилади. Баъзи аралашмалардаги алоҳида модда миқдорини оптик микроскопларда ҳам аниқлаб бўлмайди. Аралашмаларга тог жинслари, лойқа ва минерал қазилма бойликлари мисол бўла олади.

Кимё тарихидан қисқача маълумот. Мамлакатимизда кимё фани ва саноатининг ривожланиши.

XVII асрга келиб фан табиат ҳодисаларини ўрганишнинг схоластик ёндашувларидан воз кечди ҳамда ўзининг тажрибага

асосланган хулосаларига суяна бошлади. Бунда Р. Бойль ишларининг аҳамияти катта бўлди. У биринчи бўлиб фан тажриба ва ундан келиб чиқувчи қонуниятларнинг мужассамлашувидан келиб чиқувчи фикрларни илгари сурди. У кимёгарнинг вазифаси тажриба қўйиш, натижаларни таҳлил қилган ҳолда назария яратиш мумкинлигини уқтирди.

Вужудга келган флогистан назарияси ҳам барбод бўлди. Ана шундан сўнггина фан тўғри йўлга туша бошлади.

Кимёнинг алоҳида фан бўлиб ажралиб чиқишида (XIX аср) массанинг сақланиши қонунига суянилди: **реакцияга киришган моддаларнинг массаси реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларнинг массасига тенг.**

Бунда М.В. Ломоносов билан А. Лавуазьенинг хизматлари катта бўлди. Лавуазье кимёвий реакцияларда моддаларнинг умумий массасигина эмас, балки ўзаро бирикаётган моддалар таркибига кирувчи ҳар бир элемент массаси ҳам сақланишини исботлади. 1905 йили А. Эйнштейн жисм массаси (m) ва энергияси (E) орасида қуйидаги нисбат билан ифодаланувчи боғланиш борлигини кўрсатди:

$$E = mc^2$$

бу ерда, c – нурнинг вакуумдаги тезлиги, у $2{,}997925 \cdot 10^8$ м/с ёки тахминан 300 000 км/с га тенг. Бу Эйнштейн тенгламаси номи билан маълум: масса ўзгарганда тегишли энергия ҳам ўзгаради.

1861 йили А.М. Бутлеров томонидан кимёвий тузилиш назариясининг кашф этилиши ва 1869 йили Д.И. Менделеев томонидан элементлар даврий системасининг эълон қилиниши кимёнинг ривожланишига буюк ҳисса бўлиб қўшилди. Ушбу кашфиётлар туфайли 40 дан ортиқ янги элемент топилди, минг-минглаб янги синтезлар амалга оширилди, табиат яратмаган ажойиб хоссали бирикмалар вужудга келтирилди. Ўтда куймайдиган полимерлар, ҳосилга ҳосил қўшувчи органик ва минерал ўғитлар, қишлоқ хўжалиги зараркунандаларига қарши ишлатиладиган гербицидлар, дори-дармон, синтетик кийим-кечак, сув остида ишлатишга мўлжалланган кабель симлар кимё туфайли вужудга келди.

40-йиллардан бошлаб Ватанимизда ўғит саноати учун асос бўлган аммиак минг тонналаб ишлаб чиқарила бошланди,

кўплаб цемент, қурилиш материаллари, тиббиёт ва қишлоқ хўжалиги препаратлари яратилди. Ҳозир кимё саноати ишлаб чиқараётган маҳсулотлардан фойдаланмаётган бирор соҳани кўрсатиш қийин.

Кимё фани ва саноатининг катта одимлар билан ривожланаётганлиги бошқа соҳаларнинг ривожига ҳам ижобий таъсир этмоқда. Қатор йирик кимё ишлаб чиқариш бирлашмалари, ўнлаб заводлар, цех ва корхоналар турли хил маҳсулотлар ишлаб чиқармоқда. Бу корхоналарда ишлаб чиқарилаётган маҳсулотлар чет элларда ҳам маълум ва машҳурдир. Республикамизда жойлашган 5 та кимё йўналишидаги илмий-тадқиқот институти, олий ўқув юртларидаги факультет, кафедра ва тармоқ илмий ташкилотларида кимё муаммолари ҳал этилмоқда.

Мамлакатимизда кимё фани ва саноатини жадал ривожлантириш, хусусан кимё корхоналарининг қувватини янада ошириш, маҳсулот сифатини кўтариш, озиқ-овқат маҳсулотларини кўпайтириш, кимё ютуқларидан амалий фойдаланиш вазифалари турибди. Табиий газ, тошкўмир, нефть, конденсат ва бошқа хомашёлардан фойдаланиш самараси кўтарилмоқда. Биотехнология ривожлантирилди, чиқитсиз технологияга кенг йўл очилди, чорвачилик маҳсулотларининг маҳсулдорлиги, қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлигини ошириш учун кимёвий воситалар кўплаб ишлаб чиқарилмоқда. Қисқача қилиб айтганда, кимё ютуқларидан халқ хўжалигининг барча соҳаларида кўп ва самарали фойдаланилмоқда.

I БОБ.

УМУМИЙ КИМЁ

I.1. ЎЛЧОВ ВА БИРЛИКЛАРНИНГ МЕТРИК СИСТЕМАСИ

Миқдорий ўлчовларнинг аҳамияти ҳақида XVIII асрда Лавуазье қайд этиб ўтган эди. 1881 йили метрик системага асосланган бирликларнинг СГС системаси (узунлик бирлиги – сантиметр, масса бирлиги – грамм, вақт бирлиги – секунд) қабул қилинди. Ҳозирги вақтда ўлчовларни миқдорий топишда турли асбоблардан фойдаланилади. Фанда қўлланиладиган стандартлар эса бирликларнинг метрик системасида ифодаланади. Амалиётда метрик система ва ундан келиб чиқадиган бирликлардан фойдаланиш кўзда тутилади. Булар ҳозирда халқаро миқёсда қабул қилинган.

Халқаро бирликлар системаси – СИ (Sisteme Internationite – SI) фан ва техниканинг барча соҳалари учун физик катталикларнинг универсал системаси бўлиб, у 1960 йили ўлчов ва тарозилар XI Бош конференциясида қабул қилинди. Бу системада олтита асосий, иккита қўшимча катталик ва шуларга мос ҳолда олтита асосий, иккита қўшимча бирлик ҳамда жуда кўп ҳосилавий катталиклар ва уларга мос бирликлар қабул қилинган. 1971 йили ўлчов ва тарозилар XIV Бош конференциясида Халқаро бирликлар системасининг еттинчи асосий бирлиги сифатида **моль** қабул қилинди ҳамда унга қуйидагича таъриф берилди: Моль – массаси 0,012 кг бўлган ^{12}C углеродда қанча атом бўлса, таркибида шунча структуравий элементи бўлган модда миқдоридир . «Масса» ва «модда» миқдори бир хил тушунча эмас. 1-жадвалда СИ системасидаги асосий бирликлар ва уларнинг таърифи келтирилган.

СИ системасининг асосий бирликларини аниқлаш учун қўлланиладиган дастлабки стандартлар улар қайтадан ўлчанганда айнан такрорланганлиги ва аниқ ўлчовларда қўлланилиши мумкинлигига қараб танланган. Масалан, килограмм Франциядаги Севра шаҳрида жойлашган тарози ва ўлчовлар Халқаро бюросида сақланувчи платина–иридий цилиндри стандарт массаси сифатида берилган. Метрик системада қўлланилувчи ўнлик каср ёки ўнлик қисмлар учун асосий номларга қўшимчалар қўшиб ишлатилади. Буларнинг айримлари 2-жадвалда келтирилган.

1.1-жадвал

СИ системаси асосий бирликлари ва уларнинг таърифи

№	Катталик номи	Бирлик белгиси	Таърифи
1.	Моляр масса	кг/моль	Миқдори 1 моль бўлган модда массаси
2.	Моляр ҳажм	$м^3$/моль	1 $м^3$ ҳажмни эгаллайдиган 1 моль модданинг моль ҳажми
3.	Кимёвий реакция-нинг иссиқлик эффекти	Ж	Турли кимёвий реакциялар натижасида 1 Ж энергияга эквивалент миқдорда ҳосил бўладиган иссиқлик эффекти
4.	Моляр ички энергия	Ж/моль	Ички энергияси 1Ж бўлган 1 моль модданинг энергияси
5.	Моляр энтальпия	Ж/моль	1 моль кимёвий модданинг 1 Ж энергияга эквивалент энтальпияси
6.	Кимёвий потенциал	Ж/моль	1 моль модданинг 1 Ж энергияга эквивалент кимёвий потенциали
7.	Кимёвий мойиллик	Ж/моль	1 моль модданинг 1 Ж энергияга эквивалент миқдорда намоён бўладиган кимёвий мойиллиги
8.	Активланиш энергияси	Ж/ моль	1 моль модданинг кимёвий реакция жараёнида 1 Ж энергияга эквивалент активлаш энергияси

9.	Моляр иссиқлик сиғими	Ж/моль.К	Иссиқлик сиғими 1 Ж/К бўлган 1 моль модданинг моляр иссиқлик сиғими
10.	Моляр энтропия	Ж/моль.К	Энтропияси 1 Ж/К иссиқлик сиғимига эквивалент 1 моль модданинг моляр энтропияси
11.	Масса концентрация	кг/м^3	1 м^3 ҳажмда массаси 1 кг модда бўлган қаттиқ эритма концентрацияси
12.	Фоиз концентрация	%	100 г эритмада эриган кимёвий модданинг граммларда ифодаланган миқдори
13.	Моляр концентрация	моль/г	1 л эритувчида 1 моль модданинг эриши натижасида ҳосил бўлган эритма
14.	Моль концентрация	моль/л	1 кг эритмада 1 моль модданинг эриши натижасида ҳосил бўлган эритма
15.	Нормал концентрация	экв/л	1л ҳажмда 1 эквивалент модда бўлган эритма концентрацияси
16.	Осмотик босим	Па	Ярим ўтказиб юборувчилардаги 1 Па босимга эквивалент бўлган осмотик босим
17.	Диффузия коэффициенти	м^2/с	Концентрация градиенти 1 м$^{-4}$ бўлганда 1 с вақт ичида 1 м^2 юзадан ўтадиган заррачанинг диффузия коэффициенти
18.	Кимёвий реакциянинг тезлиги	моль/м^3 ·с	1 с вақт ичида эритмадаги дастлабки моляр концентрацияси 1 моль/м^3 га ўзгарадиган мономолекуляр кимёвий реакциянинг ўртача тезлиги
19.	Катализаторнинг активлиги	моль/кг ·с	1 с вақт ичида эритмадаги дастлабки моляр концентрацияси моль/кг га ўзгарадиган реакция тезлиги
20.	Диполь моменти	Кл.м	Кучланганлиги бирга тенг бўлган бир жинсли электр

			майдонида механик момент ҳосил қила оладиган электр куч
21.	Қутбланувчанлик	Кл.м²/В	1 м² юзага таъсир эта оладиган электр кучланганлик
22.	Оксидланиш-қайтарилиш потенциали	В	1 моль модданинг оксидланиш реакциясига киришганда ҳосил бўлган кучланганлик
23.	Нурланиш интенсивлиги	Вт/м²	1 м² юзага қуввати 1 Вт бўлган нурланиш тушгандаги интенсивлик
24.	Квантлар оқимининг зичлиги	$С^{-1} \cdot м^{-2}$	Оқимга тик бўлган 1 м² юзадан 1 с вақт ичида ўтадиган квантлар сони
25.	Элементар электр заряд	Кл	е – электроннинг элементар зарядидан олинган каррали заряд қиймати
26.	Боғланиш энергияси	Ж	Кимёвий боғланишни узишга сарф бўлган энергия
27.	Ярим емирилиш даври	С	Атом дастлабки миқдорининг ярмини емириладиган вақт

1. 2-жадвал

Ўлчов системаси белгилари

Қўшимча	Белгиланиши	Сон миқдори	Мисоллар
Мега	М	10^6	1 мега метр (Мм) = $1 \cdot 10^6$ м
Кило	К	10^3	1 километр(км) = $1 \cdot 10^3$ м
Деци	Д	10^{-1}	1 дециметр (дм) = 0,1 м
Санти	С	10^{-2}	1 сантиметр (см) = 0,01 м
Милли	М	10^{-3}	1 миллиметр (мм) = 0,001 м
Микро	МК	10^{-6}	1 микрометр (мкм)= $1 \cdot 10^{-6}$ м
Нано	Н	10^{-9}	1 нанометр(нм) = $1 \cdot 10^{-9}$ м
Пико	П	10^{-12}	1 пикометр (пм) = $10 \cdot 10^{-12}$ м

3-жадвалда асосий физик-кимёвий катталиклар келтирилган.

1.3-жадвал

Баъзи физик-кимёвий катталикларнинг миқдори ва белгиси

Катталик номи	Катталик миқдори белгиси
Массанинг атом бирлиги	1 м.а.б. = $1{,}66057 \cdot 10^{-27}$ кг $6{,}022169 \cdot 10^{23}$ м.а.б. = 1 кг
Электрон заряди	$e = 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ Кл.
Протон массаси	m_p = 100728 м.а.б. = $1{,}67265 \cdot 10^{-24}$ г
Нейтрон массаси	m_n = 1,00866 м.а.б. = $1{,}67495 \cdot 10^{-24}$ г
Электрон массаси	$m_p = 548580 \cdot 10^{-4}$ м.а.б.= $9{,}10953 \cdot 10^{-24}$ г
Моляр газ доимийси	R=8,3144 Ж/К ·моль=0,08205 л.атм/К.моль
Больцман доимийси	$1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ Ж/К
Планк доимийси	$6{,}6262 \cdot 10^{-34}$ Ж.С.
Фарадей доимийси	$9{,}6485 \cdot 10^{4}$ Кк/моль
Вакуумдаги ёруғлик нури тезлиги	$c = 2{,}997925 \cdot 10^{8}$ м/с
Авогадро сони	$Na = 6{,}022045 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$
Пи сони (π)	π = 3,14159265 36

1.2. АТОМ-МОЛЕКУЛЯР ТАЪЛИМОТ

Атом-молекуляр таълимот асосларини М.В. Ломоносов кимёга татбиқ этди. У ўзининг «Математик кимё элементлари» (1741 й) номли мақоласида модда тузилишининг корпускуляр назариясини эълон қилди. Бу назария кимё фанининг ривожланишида муҳим аҳамиятга эга. (Корпускуляр сўзи ҳозирги молекула терминига мос келади). Олим фикрича, барча моддалар майда заррачалардан таркиб топган бўлиб, физик жиҳатдан бўлинмайди ва ўзаро тортишиб туради. Модданинг хоссалари хусусан унинг агрегат ҳолати шу зарралар хоссаси билан аниқланади, яъни моддалар хоссаларининг ҳар хиллиги заррачалар хоссаларининг турлича бўлишига ва ўзаро боғланиш усулига боғлиқ бўлади.

Атом-молекуляр назарияга мувофиқ барча моддалар «корпускула»лардан тузилган бўлиб, улар бир-биридан фазо оралиғи билан ажралган ва тўхтовсиз ҳаракатда бўлади: корпускулалар ҳам ўз навбатида «элементлар» дан (атомлардан) таркиб топган, аниқ масса ҳамда ўлчамга эга, оддий моддаларнинг корпускулалари бир хил элементлардан, мураккаб моддаларники эса турли элементлардан тузилган. Корпускулалар бошқа механик жисмлар каби ҳаракатда бўлади.

Жисмларнинг исиш ёки совиш ҳодисалари корпускулаларнинг ҳаракати натижасида содир бўлади, деб тушунтирилди. Шунингдек, унда модданинг ҳолати корпускулалар ҳаракати билан боғлиқ экан, кимёвий ўзгаришлар ҳам кимёвий усуллар билан бир қаторда физик ва математик усуллар ёрдамида ўрганилиши кераклиги таъкидланган эди. Ломоносов илгари сурган фикрлар янги асбоб ва ускуналар ёрдамида кейинчалик ўтказилган аниқ миқдорий тажрибалар ва фанда қўлга киритилган илмий далиллар асосида тўла исботланди. Ломоносовнинг металларни қиздириш бўйича ўтказган тажрибаларини француз олими Антуан Лавуазье 1773 йили такрорлаганлиги ва олинган маълумотларнинг бир хиллиги қизиқарли бўлди. Лавуазье идиш ичида металл билан реакцияга киришаётган газнинг кислород эканлигини аниқлади. Идишда реакцияга кирмай қолган газни азот деб атади. Лавуазьенинг ёниш ҳодисасини аниқлаб бериши кимёдаги кўп ҳодисаларни тўғри тушунишга олиб келди. Аввало бу флогистон назариясига катта зарба бўлди: куйинди ва флогистондан иборат деб қаралган металлар оддий моддалар бўлиб чиқди. Аксинча куйинди ёки «ерлар» эса мураккаб бирикмалар сифатида қаралиши керак бўлиб қолди. Шунда сув ҳам мураккаб бирикма (у водороднинг кислород билан бирикмаси) эканлиги исботланди. Ҳавонинг кислород билан азотдан ташкил топганлиги, азот ёнишга ёрдам бермаслиги амалда тасдиқланди. Илгари элементлар деб, ҳисоблаб келинган сув, ҳаво, куйиндилар мураккаб моддалар ёки аралашмалар эканлиги аниқланди. Ҳақиқий элементлар: металлар, кислород, азот, водород, олтингугурт ва бошқалар кимёвий жиҳатдан бўлинмайдиган моддалардир.

А. Лавуазье фанда катта ишлар қилишига қарамай, иссиқликни «оғирлиги бўлмаган» (массасиз) элемент деб қаради, уни «теплород» деб аташгача борди ва элементлар рўйхатига киритди. Бу хато фикр эди, албатта.

XIX аср бошларида инглиз олими Ж. Дальтон ўзининг физик-кимёвий тадқиқотлари асосида модда тузилишининг атомистик таълимотини яратди. Бу таълимотга кўра, моддалар ниҳоятда майда заррачалар — атомлардан тузилган, булар янада кичикроқ заррачаларга бўлина олмайди: ҳар қайси кимёвий элемент фақат ўзига хос «оддий» атомлардан тузилган: яъни ҳар бир элементнинг атоми ўзига хос масса ва ўлчамга эга бўлади; кимёвий реакция пайтида турли элементларнинг «оддий» атомлари ўзаро аниқ ва ўзгармас бутун сонлар нисба-

тида бирикиб «мураккаб» атомлар ҳосил қилади: ҳар хил хоссаларга эга бўлган атомларгина фақат ўзаро бирика олади, бир элемент атомлари ўзаро кимёвий реакцияга киришмайди, улар бир-биридан қочади.

Дальтон газларнинг парциал босими ва каррали нисбатлар қонунини кашф этди. У кимёвий элемент тушунчасини аниқ таърифлади: Кимёвий элемент — бир хил хоссалари билан тавсифланадиган атомлар туридир.

Дальтон кимёга атом-массаси тушунчасини киритди, водороднинг атом массасини шартли равишда бирга тенг деб қабул қилишни таклиф қилди.

Дальтон таълимотида оддий моддалар молекулаларини инкор қилишдек катта хатога йўл қўйилган эди. У бир элементнинг бир атоми иккинчи элементнинг фақат бир атоми билан бирикади, деб ўйлади. Бундай ҳолда сув формуласини битта кислород ва битта водороддан, бензолни битта углерод ва битта водороддан тузилган деб, сувни OH ва бензолни CH формулалар кўринишида ёзиш керак бўлар эди. Мураккаброқ формулали сульфат ва нитрат кислоталар, мармар тош, минераллар, қанд моддалари ва целлюлозаларни ёзиш имконига эга бўлмаган бўлардик. Бу Дальтоннинг иккинчи катта хатоси ва таълимотидаги камчилиги эди.

I.3. КИМЁВИЙ ЭЛЕМЕНТ

Кимёвий элемент оддий ва мураккаб моддаларнинг таркибий қисми ҳисобланади. Кимёвий элемент ядро заряди бир хил бўлган атомлар тўпламидан иборат. Ҳозирги вақтда 107 та кимёвий элемент маълум бўлиб, уларнинг 89 таси табиатда учрайди, қолганлари эса ядро реакциялари натижасида сунъий равишда олинган. **Кимёвий таърифга** кўра: *кимёвий элемент — оддий ва мураккаб моддалар таркибига кирадиган ва маълум атом массасига эга бўлган атомлар туридир.*

Элементлар орасидаги ўзаро боғлиқлик даврий системада ўз аксини топган. Элементнинг атом рақами протон заряди бирлигида ифодаланган ядро зарядига; сон жиҳатдан эса атом ядросидаги протонлар сонига тенг. Элемент ядросидаги нейтронлар сони протонлар сонидан фарқ қилиши мумкин. Масалан, водород изотопи тритий ($^{3}_{1}H$)да бир протон, икки нейтрон ва бир электрон бор.

Ядроси аниқ протонлар ва нейтронлар сонига эга атом нукли... дейилади. Ядродаги протонлар ва нейтронларнинг умумий сони масса сони деб юритилади.

Кимёвий элементнинг нисбий атом массаси унинг табиатда тарқалиши ҳисобга олинган табиий изотоплари массаларининг ўртача қийматига тенг. У одатда массанинг атом бирлиги (м.а.б) да ифодаланади.Бунинг учун ^{12}C атом нуклиди массасининг $\frac{1}{12}$, улуши қабул қилинган. Массанинг атом бирлиги тахминан $1{,}66057 \cdot 10^{-27}$ кг га тенг.

Қимёвий элементларнинг табиатда мустақил мавжуд бўла оладиган шакли оддий модда тушунчасига мос келади. Ҳар бир кимёвий элемент атоми ўз бирикмаларида ўзига хос оксидланиш даражаларини намоён қилади. Кимёвий реакцияларда атомлар сақланади, чунки атомларнинг ташқи қобиқларидаги электронлар қайтадан тақсимлангани ҳолда атом ядроси уз ҳолича сақланиб қолади.

Кимёвий элементлар **металл** ва **металлмасларга** бўлинади. 22 та металлмас элемент (H, B, C, Si, N, P, As, O, S, Se, Te, галогенлар ва инерт газлар) бўлиб, қолганлари эса металлардир.

1. 4. ТОЗА МОДДА ВА АРАЛАШМАЛАР

Табиатдаги минглаб моддалар маълум бўлган 100 дан ортиқ кимёвий элементлардан таркиб топгандир (уларнинг ҳаммаси ҳам ўта зарур моддалар бўлмаслиги мумкин). Ер қаъридан қазиб олинадиган фойдали қазилмалар асосан беш элемент: кислород, кремний, алюминий, темир ва кальцийдан таркиб топган. Инсон организмининг 90 фоизи асосан уч элемент – кислород, углерод ва водороддан ташкил топган. Шунингдек, 20 га яқин элемент табиатда жуда оз миқдорда учрайди ёки лабораторияларда олинган. Улар топилиши қийин ва ноёб элементлар ҳисобланади.

Табиатда соф ҳолда олтин, кумуш, платина ёмбилари учрайди. Углерод, олтингугурт, симоб ва бошқа баъзи элементлар ҳам нисбатан тоза ҳолда учрайди. Қолган элементлар табиатда, асосан аралашмалар ва минераллар таркибида учрайди.

Моддаларни тозалашнинг замонавий усуллари. Кимёгарлар кўпинча аралашмалар билан иш кўрадилар. Аралашмалардан тоза моддани ажратиб олишда фильтрлаш, ҳайдаш ва хроматография усулларидан фойдаланилади.

Майда кўп тешикли тўсиқ орқали суюқликлардан қаттиқ заррачаларни ажратиб олиш усули фильтрлаш дейилади. Ичимлик сув қум ва лойқадан ана шундай оддий йўл билан тозаланади. Эритмалардан моддаларни ажратиб олишда уларнинг эрувчанлигидан ҳам фойдаланилади. Масалан, 10 г ош тузи ва 10 г ичимлик сода аралашмасини бир-биридан ажратиш учун, уни 70 °С гача иситилган 100 мл сувда эритиш ва кейин температурани 0° гача совитиш керак. Температура пасайтирилганда ош тузининг эрувчанлиги деярли ўзгармайди, у эритмада қолади, ичимлик сода эса 0°С атрофида эритмадан деярли қаттиқ ҳолда ажралади (эритмани фильтрлаш йўли билан ажратиб олинади).

Ҳайдаш (дистиллаш) усули моддалар учиш хусусиятининг ҳар хиллигига асосланган. Денгиз сувидан ичимлик суви олиш мақсадида сув маълум вақт ичида қайнатилади. Сув буғи бошқа идишга ўтказилиб конденсатланади. Туз ҳайдалаётган идиш тагида қолади. Буғ конденсатланишидан ҳосил бўлган суюқлик *дистиллят* дейилади. Ҳайдаш усулида фракцион колонналардан фойдаланилади. Бу усул бир-биридан ажралиши қийин ёки қайнаш температуралари яқинроқ бўлган суюқликларни бир-биридан ажратиш учун қўлланилади. Нефтни ҳайдашда шундай колонналар ишлатилади. Нефть сифатига қараб бензин 60—150 °С атрофида, керосин 150—250 °С да, сурков мойлари 250— 350 °С да ажратилади. Дизель ёқилғиси, мазут, вазелин ва бошқа маҳсулотлар ҳам маълум температурада ҳайдалиб, фракцияланади. Қолдиқ сифатида смола (битум) қолади.

Ҳозирги вақтда турли аралашмалар (суюқликлар аралашмаси, суюқлик билан газ аралашмаси ва ҳоказо) таркибидаги моддаларни бир-биридан ажратишда хроматография усули кенг қўлланилмоқда. Бу усул моддаларнинг қаттиқ ҳолатдаги инерт материалларда адсорбиланиш хусусиятига асосланган. Инерт материал (сорбент) сифатида алюмосиликатлар, инзен ғишти, пемза, чинни кукуни, қум ва бошқалар ишлатилади. Моддаларнинг адсорбиланиш тезлигига мувофиқ олинган хроматограммалар асосида қилинган ҳисоблар бўйича аралашмадаги у ёки бу модданинг миқдори

SamKI 47289
KUTUBXONASI

аниқланади. Хроматографик анализнинг афзаллиги шундаки, у секунд ёки минутлар ичида ўтказилади. Бу усулдан саноат корхоналарида узлуксиз равишда ўтказиладиган анализ ва назорат мақсадларида ҳам фойдаланилади. Хроматографик усул аралашмада қанча модда бўлса, ҳаммасини аниқлашга имкон беради. Аралашмадаги 20- 30 моддани бир йўла бир неча дақиқаларда аниқлашнинг хроматографик йўли „экспресс – усул" деб ҳам юритилади. Шу билан бирга саноатда колонкали хроматография усули, қоғоздаги хроматография усули ва бошқа усуллар қўлланилади.

I. 5. АНОРГАНИК БИРИКМАЛАР НОМЕНКЛАТУРАСИ

Кимёвий бирикмаларнинг ниҳоятда кўплиги (уларнинг сони 4 миллиондан ортиқ) уларни маълум тартибда аниқ номлашни талаб қилади. Табиийки, буларнинг маълум бир қисми ўзининг хусусий номига эга (масалан, сув, аммиак). Лекин кўпгина бирикмаларни номлашда ҳар бир моддани информатив ёки систематик равишда номлашга имкон берадиган маълум қоидаларга амал қилинади.

Дастлабки номенклатура системаси анорганик ва органик бирикмалар орасидаги тафовутни кўрсатиш асосида тузилган эди. Вақт ўтиши билан бундай номенклатура талабга жавоб бера олмай қолди. Анорганик моддалар кўпроқ жонсиз табиатга, органик моддалар эса жонли табиатга ҳамоҳанг равишда номлангани ҳам маълум. Анорганик модаллар номенклатурасида бундай бирикмалар шартли равишда икки қисмга "мусбат" ва "манфий" қисмларга бўлинади. Ион бирикмалар мусбат ва манфий зарядли ион ёки атомлар группасидан таркиб топади.

Ион бирикмаларда ионлар катион ва анион сифатида мавжуд. Оддий катионларни кўпинча металл элементлари ҳосил қилади. Улар элемент номи билан аталади. Масалан, Na^+ – натрий иони, Ca^{2+} – кальций иони, Fe^{2+} – темир (II) иони, Fe^{3+} – темир (III) иони ва ҳоказо. Оддий анионларга F^- – фторид-ион, O^{2-} – кислород-ион, S^{2-} – сульфид-ион, N^{3-} – нитрид-ионларни мисол қилиб кўрсатиш мумкин.

Оксианионларда кислород кам бўлганда, уларнинг номи – *ит*, кўп бўлганда – *ат* қўшимчаси билан тугайди: NO_2^-

нитрит-ион; SO_3^{2-} – сульфит-ион; NO^-_{3-} –нитрит-ион; SO_4^{2-} – сульфат-ион ва ҳоказо.

Кислоталар учун эски номенклатура сақланиб қолган. Буларни водород иони (ёки бир неча шундай ионлар) ва оддий ёки комплекс аниондан ташкил топган деб қаралади. Агар кислоталар таркибида оддий анион бўлса, улар қуйидаги мисолларда келтирилганидек номланади. Муҳим кислоталар номи шу кислоталар таркибидаги анионлар номидан келтириб чиқарилади; HCl – хлорид кислота; H_2S – сульфид кислота, HClO – гипохлорит кислота, $HClO_2$ – хлорит кислота, $HClO_3$ – хлорат кислота ва $HClO_4$ – перхлорат кислота.

Такрорлаш учун материаллар

Мавзуларнинг қисқача мазмуни. *Атрофимизни ўраб турган борлиқ материя кўринишидир. Турли хил моддалар, бирикмалар, минераллар, фойдали қазилма ва бошқалар шулар жумласига киради. Материя доимий ҳаракатда бўлиб Қуёш системаси, қолаверса Коинотдаги борлиқ-нарсалар тўхтовсиз ҳаракатдадир.*

СИ системаси асосий бирликлари ва улар таърифи келтирилади. Ўлчов системаси бирликлари, кенг қўлланиладиган физик-кимёвий катталиклар ва улар белгиларига тўхталинади.

Ўтилган бобни ўрганишдан мақсад:

1. Метрик система билан чуқурроқ танишиш, асосий бирликларни билиб олиш, олинган натижаларни метрик системага ўтказа билиш, ҳароратни Цельсий шкаласига ўтказиш, ундан Кельвин ёки Фаренгейтга ўтказа олиш.

2. Зичлик ва шу каби бошқа физик бирликлар учраган ҳолларда ҳисоблар олиб боришни ўрганиш.

3. Олинган сонлар миқдорини турли бирликларда ифодалай олиш.

Машқлар

1. Материянинг кўзга кўринмайдиган турларидан мисоллар келтиринг, бир энергия турини иккинчи турга ўтишини мисолларда исботланг.

2. СИ системасида ҳовуздаги сув ҳажми, кондан топиб олинган олтин ёмбиси, радиоизотопларнинг ярим емирилиш даври қандай бирликларда ифодаланишини айтинг.

3. Металлдан қилинган реактор катталиги 4.5 х 14 х 24 см га тенг бўлса, унинг ҳажми куб сантиметр ва куб метрда қандай миқдорга тенг бўлишини ҳисобланг.

Тест саволлари

1. Бир грамм олтин оддий шароитда қандай ҳажмни эгаллайди (ρ=10,21 см^3/моль)?

а) 0,0420; б) 0,0845; в) 0,0518; г) 0,0381; д) 0,0221.

2. Нормал шароит (101, 325 КПа. босими ва 273^{0}К) да ҳавонинг зичлиги қандай миқдорга эга бўлади?

а) 2,29 г/л; б) 3,12 г/л; в) 1,79 г/л; г) 2,67 г/л; д) 1,19 г/л.

II БОБ

АТОМ ТУЗИЛИШИ

II.1. АТОМЛАР

Табиатда мавжуд моддалар бир-биридан элементар заррачалар—протонлар, нейтронлар сонига қараб фарқланади. Сўнгги йилларда катта қувватга эга бўлган тезлатгичларнинг кашф этилиши ва космик нурлар таркибининг анализ қилиниши натижасида 200 дан ортиқ элементар заррачаларнинг борлиги аниқланди. Шу сабабли, кўпинча "элементар заррачалар" тушунчаси ўрнига "фундаментал заррачалар" термини ишлатилмоқда.

Кимёвий элементнинг хоссаларини сақловчи энг кичик заррача **атом** дейилади.

Модданинг хоссаларини ўзида сақлайдиган, бир нечта атомдан таркиб топган ва мустақил мавжуд бўла оладиган энг кичик заррачаси **молекула** деб аталади.

Атом — протонлар ва нейтронлардан таркиб топган мусбат зарядланган ядродан ва унинг атрофида ҳаракатланадиган манфий зарядли электронлардан иборат. Кўпгина атомлар барқарор бўлиб, жуда узоқ муддатгача ўз ҳолатини сақлай олади. Лекин баъзи атомлар маълум вақтдан кейин ядрода бўладиган ўзгаришлар туфайли бошқа атомларга айланиб кетади. Бундай атомлар **радиоактив атомлар** деб аталади. Атом электронейтрал бўлиб, ядро атрофидаги электронларнинг умумий сони ядронинг мусбат зарядига тенг. Агар атомдан бир ёки бир неча электрон чиқариб юборилса, **мусбат зарядли ион — катион**, атом электрон бириктириб олса, **манфий зарядли ион — анион** ҳосил бўлади. Атомдаги электронлар сони ва мусбат зарядланган ядро заряди айни атомнинг кимёвий реакциядаги аҳамиятини тавсифлайди.

Кимёвий элемент — бир хил зарядли ядрога эга бўлган атомлар тўпламидир. Ядро заряди элементнинг кимёвий элементлар даврий системасида жойлашган ўрнини белгилайди; элементнинг даврий системадаги тартиб рақами унинг атом ядроси зарядига тенг.

II.2. АВОГАДРО СОНИ

Ҳар қандай элементнинг бир молидаги атомлар сони **Авогадро сони** деб аталади ва N ҳарфи билан белгиланади.

Аниқ ўлчашлар бу соннинг $Na = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ га тенг эканлигини кўрсатди. Ҳар қандай модданинг бир молида ҳам худди шунча молекула бўлади. Бу миқдор универсал ўзгармас қийматга эга бўлиб, углерод атоми массасининг ўн иккидан бир улуши билан тавсифланиб, модданинг таркиби ва агрегат ҳолатига боғлиқ бўлади.

Авогадро сони ҳозирги вақтда бир-бирига алоқадор бўлмаган 60 га яқин усул билан аниқланади. Биз қуйида, улардан иккитаси билан танишиб чиқамиз.

1. Резерфорд усули. Бу усулни Резерфорд 1911 йили кашф этган. Радиоактив элементлар парчаланиши натижасида ўзидан α-заррачалар чиқаради. Бу заррачалар бирор моддага тўқнашиб қаршиликка учрайди. Натижада ўзига иккита электрон бириктириб, гелий атомига айланади. Ҳосил бўлган гелий миқдорини микроусул ёрдамида аниқлаш мумкин. Бир грамм радийнинг бир йилда парчаланиши натижасида 159 мм^3 ёки секундига 5,03 нм гелий ҳосил бўлиши тажрибада аниқланган. Гелий атоми ҳосил қиладиган α - заррачалар кўз билан кузатиш мумкин бўлган энергияга эга. Шунинг учун маълум миқдордаги радиоактив модда чиқарган α — заррачаларни ҳисоблаш мумкин. Масалан: 1 г радий бир секундда $13{,}6 \cdot 10^{10}$ та α -заррача чиқаради. Бизга маълумки, 1 моль гелий оддий шароитда 22,4 л ҳажмни эгаллайди. Шунга асосланиб пропорция тузилади:

$$5{,}03 \cdot 10^{-9}\ см^3\ He\ да - 13{,}6 \cdot 10^{10}\ та\ атом\ бор.$$
$$22{,}4 \cdot 10^{3}\ см^3\ He\ да - N_A\ та\ атом\ бор.$$

бу ерда:

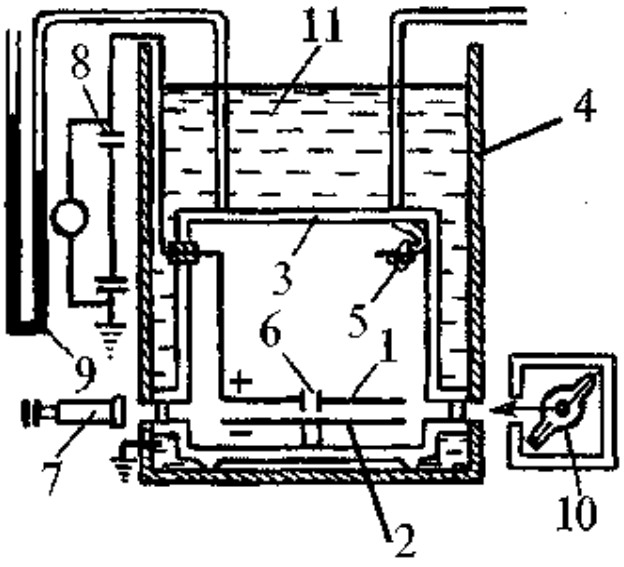
$$N_A = \frac{22{,}4 \cdot 10^{3} \cdot 13{,}6 \cdot 10^{10}}{5{,}03 \cdot 10^{-9}} = 6{,}04 \cdot 19^{23}\ атом.$$

Топилган миқдор Авогадро сонидан жуда кам фарқ қилади. Бу фарқ α - заррачаларни кузатишда йўл қўйилган хато натижасида келиб чиққан.

2. Милликен усули. Авогадро тажрибасини биринчи бўлиб 1909 йили Милликен электронлар зарядини ўлчаш орқали амалга оширган. Милликен томонидан яратилган қурилма схемаси II.1. расмда кўрсатилган.

Бу қурилма термостатга жойлаштирилган металлсимон камерага (3) ўрнатилган иккита (1,2) латун пластинкадан

ташкил топган конденсатордан иборат. Пуркагич (5) ёрдамида тешикчадан (6) ўтиб, конденсаторга тушадиган бир томчи мой тумани ҳосил қилинади. Ҳосил қилинган мой туманининг ҳаракатини кузатгич (7) орқали кузатиш мумкин. Камерадаги ҳаво рентген найчасидан (10) юборилган рентген нурлари таъсирида ионланади. Натижада ҳосил бўлган мусбат зарядли ионлар мой томчилари билан тўқнашиб зарядланади. Бу зарядланиш $e_к$ билан белгиланади. Конденсатор пластинкаларида ҳосил бўлган кучланишни ўзгартириб, шундай қиймат танлаб олинадики, бу қиймат электр майдонида зарядланган томчининг тортишиш кучига тенг бўлсин, яъни:



II.1. - расм. Электрон зарядини ўлчашда қўлланиладиган Милликен қурилмасининг схемаси.

I.2 - конденсатор пластинкалари: 3-металл камера; 4-термостат; 5-мой пуркагич; 6-пластинка тешикчаси; 7-кузаткич най; 8-аккумулятор; 9-монометр; 10-рентген найчаси; 11-иссиқликни изоляцияловчи суюқлик керосин.

$$mg = e_k \cdot E \qquad \text{(II.1)}$$

Бу ерда: m = томчи массаси; g = эркин тушиш тезланиши, E = электр майдон кучланиши.

Текис сиртли конденсатор учун электр майдони кучланиши қуйидаги қийматга эга бўлади:

$$E = \frac{V}{d} \qquad \text{(II.2)}$$

Бу ерда: V – пластинкага берилган кучланиш; d – пластинкалар орасидаги масофа.

Биринчи ва иккинчи тенгламани умумлаштирсак,

$$e_k = \frac{mg \cdot d}{V} \qquad \text{(II.3)}$$

Бу (II.3) тенгламадан томчининг массасини билган ҳолда $e_к$ миқдорни топиш мумкин (томчининг массасини электр майдонига киритмасдан туриб, ҳавода эркин тушиш тезлиги орқали ҳам аниқлаб олиш мумкин).

Томчи заряди доимо электрон зарядига нисбатан каррали бўлишини Милликен аниқлади. Электрон зарядидан кичик бўлган томчи заряди кузатилмаган. Бунга сабаб, томчи битта, иккита, учта электронни (ёки ионни) ўзи билан олиб кетиши мумкин. Ҳеч қачон томчи электроннинг бир қисмини бириктириб ололмайди, чунки электрон бўлинмасдир. Шунинг учун томчининг энг кам қийматга эга бўлган заряди электрон зарядига тенг бўлади.

Милликен жуда кўп ўлчашлар натижасида электрон зарядининг миқдори $e_к = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ электростатик бирлик (ёки $1{,}603 \cdot 10^{-19}$ Кл)ка тенглигини аниқлади.

Ҳозирги вақтда бу миқдор жуда аниқ ҳисобланган бўлиб, $e_к = 4{,}803 \cdot 10^{-10}$ э.с.б. (ёки $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл) га тенг деб қабул қилинган. Бу миқдор ўзгармас қийматга эга бўлиб, Авогадро сонини топишда қўлланилади.

Ҳақиқатан Фарадей қонунига мувофиқ электролиз жараёнида 1 моль-экв модда ажратиб олиш учун эритмадан 96485 кулон электр энергия ўтказиш керак. Демак, хлорид кислота эритмасидан 1,008 г водород ва 35,453 г хлор ажратиб олиш учун 96485 кулон электр энергия сарф қилинади. Чунки водород хлорид эритмаси электролиз қилинганда электрон зарядига тенг бўлган H^+ ва Cl^- ионлари ҳосил бўлади. У ҳолда Фарадей сонини электроннинг заряд миқдорига бўлиб, 35, 453 г хлор ёки 1,008 г водород нечта атомдан ташкил топганлигини ҳисоблаб топиш мумкин. Умуман бир моль ҳар қандай элементдаги атомлар сони Авогадро сонини тавсифлайди. У ҳолда,

$$N_A = \frac{E}{e} \qquad \text{(II.4)}$$

Бу ерда: N_A – Авогадро сони,

$$N_A = \frac{96495}{1,602 \cdot 10^{-19}} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Авогадро сони жуда катта қийматга эга. Масалан, агар биз ҳажми 0,3 $см^3$ га тенг бўлган Авогадро сонига тенг шарчаларни қутига жойлаштирсак, $0,3 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$ $см^3 = 1,8 \cdot 10^8$ $км^3$ ҳажмни эгаллайди. Бундай кубсимон қутичанинг қирраси 565 км узунликка эга бўлган бўлар эди.

Шундай катта қийматга эга бўлган Авогадро сонидан кимёгарлар учун иккита муҳим хулоса келиб чиқади.

1. Оптик микроскопда жуда оз миқдордаги кичик заррача кузатилганда ҳам у жуда кўп атомлардан таркиб топган бўлади. Шунинг учун модда микроскопда узлуксиз намоён бўлаверади.

2. Ҳар қандай тоза модда таркибида ҳам оз миқдорда бўлсада, турли элементларнинг атомлари аралашган бўлади. Ҳозирги вақтда таркибида бирорта ҳам бошқа элемент атоми бўлмаган абсолют тоза модда олиш мумкин эмас. Лекин таркибида $10^{-5} - 10^{-8}$ % гача қўшимча элемент атомлари бўлган моддалар (кремний, германий) олишга эришилган. Бундай ҳолатда ҳам 1 г мутлақ тоза моддада миллиардлаб қўшимча атомлар бўлар экан.

II.3. АТОМ МАССАСИ ВА УНИНГ ЎЛЧАМИ

Авогадро сонини билган ҳолда ҳар қандай атомнинг граммда ифодаланган массасини ва ўлчамини топиш мумкин. Атом массани Авогадро сонига бўлиш орқали топиш мумкин:

$$m = \frac{A}{Na} \qquad \text{(II.5)}$$

У ҳолда водород атоми учун:

$$m_H = \frac{1,008}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Уран атоми учун эса:

$$m_U = \frac{238}{6,023 \cdot 10^{23}} = 3,95 \cdot 10^{-23} \text{ га тенг бўлади.}$$

Қаттиқ ҳолатдаги 1 моль оддий модда эгаллаган ҳажмни Авогадро сонига бўлиб, битта атомга тўғри келадиган ҳажм— V ни аниқлаш мумкин. Қаттиқ ҳолатдаги моддаларда атомлар бир-бирларига яқин жойлашганлиги учун ўлчашда қилинадиган хато кам бўлади. У ҳолда битта атомга тўғри келадиган ҳажмни куб илдиздан чиқариб, атом диаметрини ҳам аниқласа бўлади.

Бундай ҳисоблашни мис атоми мисолида кўрайлик. Миснинг зичлиги 8,93 г/см^3 бўлгани учун бир моль миснинг ҳажми 7, 12 см^3 ни ташкил қилади.Бундан бир атомга тўғри келадиган ҳажмни топамиз:

$$V_{Cu} = \frac{7,12}{6,023 \cdot 10^{-23}} = 1,182 \cdot 10^{-23}\ см^3$$

Мис атомнинг диаметри эса

$$d_{Cu} \approx \sqrt[3]{V_{Cu}} = \sqrt[3]{1,182 \cdot 10^{-23}} = 2,28 \cdot 10^{-8}\ см$$

ни ташкил қилади ва атом радиуси $1,14 \cdot 10^{-8}$ см га тенг бўлади.

Атомлар ўлчамини жуда аниқлик билан ҳисоблаш учун, уларнинг қаттиқ модда кристаллида жойлашган ўрнини билиш керак. Буни рентген структура анализи ёрдамида аниқлаш мумкин. Бу усулда кўпгина металларнинг атомлари жипслашган шарчалар каби жойлашганлиги аниқланган.

Жипслашиб жойлашган шарчаларнинг ҳажми умумий ҳажмнинг 74% ини ташкил этади. Шунга асосланиб кристаллдаги мис атоми радиусининг қийматини қуйидаги ҳисоблаш орқали аниқлаш мумкин.

$$V_{Cu} = 1,182 \cdot 10^{-23} \cdot 0,74 = 0,872 \cdot 10^{-23} см^3$$

Бундан;

$$r_{Cu} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{V_{Cu}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{0,872 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 3,14}} = 1,28 \cdot 10^{-10}\ м$$

Кўриниб турибдики, мис атоми радиусининг аниқ қиймати юқоридаги тахминий топилган қийматдан унча катта

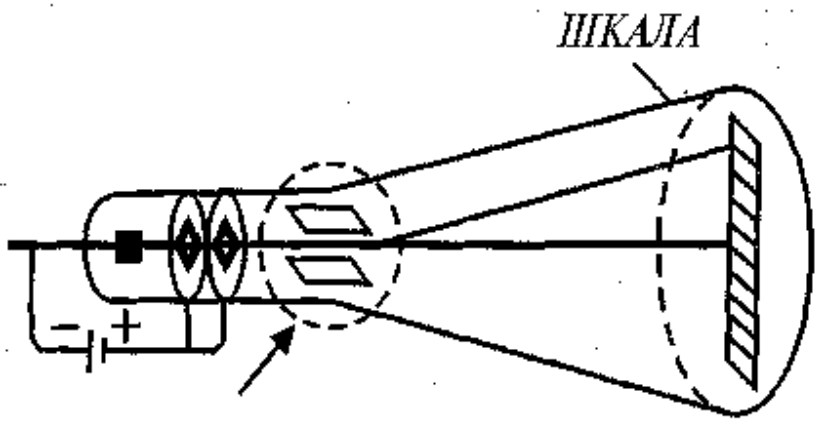
фарқ қилмайди. Шуни айтиб ўтиш керакки, кристаллдаги атом уни ўраб турган бўшлиқ билан аниқ чегара сиртига эга эмас. Шунинг учун атом ўлчамлари шартли белгиланади. Атом ўлчамлари дейилганда оддий модда кристаллидаги атом радиусини тушуниш керак. Атом радиуси эса қўшни атомлар ядролари орасидаги масофанинг ярмига тенгдир. Барча атомлар радиуси 10^{-9} нм билан ўлчанганидан модданинг тузилиш назариясида ҳисоблашларни соддалаштириш мақсадида яхлитланган бирлик қабул қилинган. Бу бирлик *нанометр* деб аталади ва нм ҳарфи билан белгиланади. Демак, мис атом радиуси $r_{cu} = 0{,}128$ нм га тенгдир.

Миснинг бир миллион атомини кетма-кет жойлаштириб чиқсак фақатгина $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ м масофани эгаллайди.

II.4. АТОМНИНГ ТУЗИЛИШИ

Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, кимёвий элементларнинг атомлари ядродан ва унинг атрофида ҳаракатланадиган электронлардан таркиб топган. Ўтган асрнинг ўрталарида заррачалар оқими ҳосил қилингандан кейингина электронларнинг хоссаси ўрганилган. Бунда биринчи навбатда электрон зарядининг унинг массасига нисбати ўлчанган. Бу миқдор электронлар оқимининг электр ва магнит майдон таъсирида четга чиқишини аниқлаш орқали белгиланган. Бундай тажрибани биринчи бўлиб, 1897 йили Томсон ўзи тайёрлаган асбобда ўтказди (II.2-расм).

Тажриба натижаларига асосланиб $e/m_e = 5{,}273 \cdot 10^{17}$ электростатик бирлик тақсим грамм (э.с.б./г)га тенг эканлиги аниқланган.



II.2-расм. Электронларнинг *e/m* миқдорини аниқлайдиган асбоб схемаси.

Электрон зарядининг миқдори юқорида кўрсатилган усул билан аниқланади: электрон заряди e/m_e ва e нинг миқдорини билган ҳолда электрон массасини ҳисоблаб топиш мумкин, яъни

$$m_e = \frac{4,80286 \cdot 10^{-10}}{5,273 \cdot 10^{17}}; \quad m_e = 0,91084 \cdot 10^{-2} \ г$$

Электрон массасини белгилаш учун, уни юқорида ҳисоблаб топилган водород атоми массаси билан таққослаб кўрамиз:

$$\frac{m_e}{m_н} = (0,9108 \cdot 10^{-27})/(1,674 \cdot 10^{-24}) = \frac{1}{1837}$$

Демак, электроннинг массаси энг енгил ҳисобланган водород атомининг массасидан 1837 марта кичик экан. Шундай қилиб, атомнинг ҳамма массаси ядрога тўғри келишига (тегишли эканлигига) ишонч ҳосил қилиш мумкин. Ядронинг ўлчами эса жуда кичик. Агар атом ўлчами тахминан 10^{-10} м бўлса, у ҳолда атом ядросининг радиуси тахминан 10^{-14} - 10^{-15} м бўлади. Зарядланган заррачаларда бўлган ядро ва электронлар ўз атрофида электр майдон ҳосил қилади.

Атомда ядро мавжудлигини биринчи бўлиб Резерфорд (1909-1911 йилларда) аниқлади. Металл пластинкалар сиртига α -заррачалар ёғдириб, уларнинг металлдан ўтиш йўлларини текшириш натижасида ажойиб натижалар кузатилган. Ёғдирилган α – заррачаларнинг кўпчилик қисми металл пластинкадан тўғри ўтиб кетаверади, заррачаларнинг жуда оз қисми ўзининг дастлабки йўлидан маълум бурчакка оғади, лекин баъзи заррачалар (ўн мингтадан биттаси) дастлабки йўлидан қарама-қарши томонга қайтади. Бу ҳодисани фақат α – заррачаларнинг мусбат зарядланган ядро билан тўқнашиши натижаси деб тушунтириш мумкин.

Атом ядроси икки элементар заррачалар – протон ва нейтронлардан тузилган. Ядронинг бундай тузилишга эга эканлигини 1932 йили Д.Д.Иваненко, Е.Н. Гапон ва Гейзенберглар асослаб берганлар. Протоннинг массаси тахминан 1 м.а.б га, заряди + 1 га тенгдир.

Нейтрон электронейтрал бўлиб, унинг массаси тахминан протон массасига тенгдир. Протон массаси электрон массаси дан 1936, 12 марта, нейтроннинг массаси эса 1838, 65 марта

каттадир. Ядронинг заряди ядродаги протонлар сони билан аниқланади. Ядродаги протонлар сони Z ва нейтронлар сони N ларнинг йиғиндиси масса сони A га тенг бўлади:

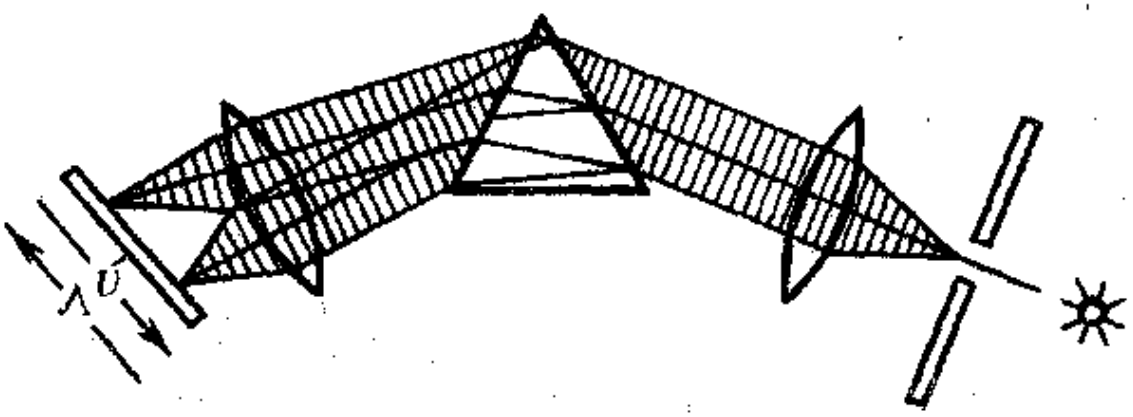
$$A = Z + N$$

Элементнинг ядро зарядлари бир хил бўлиб, атом массалари билан бир-биридан фарқ қиладиган атомлари шу элементнинг изотоплари дейилади. Маълум элементнинг изотоплари бир-биридан атом ядросидаги нейтронлар сони билан фарқланади.

II.5. АТОМ СПЕКТРЛАРИ

Кимёвий элементларнинг спектрларини ўрганишга доир тажрибаларда тўпланган маълумотлар атомнинг тузилиши назариясини яратишга асос қилиб олинган далиллардан бири бўлиб хизмат қилди. Ҳозирги вақтда спектр чизиқлари частотаси λ 0,001 % аниқликда ўлчанмоқда. Шунингдек, спектр чизиқларининг равшанлигини ҳам аниқ ўлчаш мумкин. Шубҳасизки, атом тузилиши ҳақидаги тушунчалар ишончли тажрибалар натижаларига асосланган.

1. Спектрографнинг ишлаш принципи. Спектр турлари. Ёруғлик манбаидан тешикча орқали тақсимлагич қурилмага нур берилади. Бу тақсимлагич ютилган нурни фотопластинкага туширади. Фотопластинкада нур маълум тўлқин узунлигига мос ҳолда шаклланади. Кўзга кўринадиган ва ультрабинафша нурларни текширишда оптик спектрографлардан фойдаланилади. Бу спектрографлар иши нурни шишадан ёки кварцдан тайёрланган призма орқали ўтказишга асосланган. Бундай спектрограф II.3-расмда кўрсатилган.



II.3 -расм. Спектрографнинг ишлаш схемаси.

Призмадан ўтаётган нурнинг тақсимланиши нур тўлқин узунлигининг ўзгариши билан синдириш кўрсаткичининг ўзгаришига боғлиқ бўлади. Кўпгина ҳолларда нурнинг тўлқин узунлиги ортиши билан синдириш кўрсаткичи камаяди.

Жисмнинг нурланиши натижасида ҳосил қилинган спектрлар **эмиссион спектрлар** дейилади. Эмиссион спектрлар узлуксиз, чизиқсимон ва йўл-йўл бўлади. Чўғлатилган қаттиқ ва суюқ жисмлар узлуксиз спектрлар ҳосил қилади. Газларни қизитиш ёки электрод заряди таъсирида нурлантириш натижасида эса алоҳида чизиқлардан ташкил топган **чизиқсимон** ёки **йўл-йўл** спектрлар ҳосил бўлади.

Ҳозирги вақтда атомлар нурланиши натижасида чизиқсимон спектрлар, молекулалар нурланиши натижасида узлуксиз ёки йўл-йўл спектрлар ҳосил бўлиши аниқланган.

Узлуксиз (туташ) спектрлар. Қуёш нурларининг ёки ёй фонари нурларининг спектри узлуксиз спектрдир. Бу спектрда барча узунликдаги тўлқинлар бўлади, демакдир. Спектрда узилиш бўлмайди. Шунинг учун спектрографнинг экранида ҳар хил рангли спектрларнинг тасвири яхлит кўринади. Энергиянинг частоталар бўйича тақсимланиши ҳар хил жисмлар учун турлича бўлади. Ҳарорат кўтарилганда нурланиш энергиясининг максимуми қисқа тўлқинлар томон силжийди. Тажриба натижаларининг кўрсатишича, қаттиқ ёки суюқ ҳолатдаги моддаларгина узлуксиз спектрлар ҳосил қилади. Узлуксиз спектрлар ҳосил қилиш учун моддалар қиздирилиши керак. Узлуксиз спектрнинг табиати ва мавжудлик фактори нур чиқарувчи айрим атомларнинг хоссаларигагина эмас, балки уларнинг ўзаро таъсирига ҳам кўп даражада боғлиқ бўлади. Газлар узлуксиз спектр ҳосил қилмайди. Чунки суюқлик ва қаттиқ моддаларда атомлар бир-бирига жуда кучли таъсир этади. Температураси юқори бўлган плазма ҳам узлуксиз спектр беради. Бу асосан электронлар билан ионлар тўқнашуви натижасида содир бўлади.

Чизиқсимон спектрлар. Агар газ горелкаси алангасига ош тузи эритмаси билан ҳўлланган бир бўлак асбест киритилиб, унга спектроскоп орқали қаралганда аланганинг зўрға кўринадиган узлуксиз спектрида равшан сариқ чизиқ пайдо бўлади. Бу сариқ чизиқни натрий буғи ҳосил қилади. Натрий буғи эса ош тузи молекулаларининг алангада парчаланишидан вужудга келади. Бундай спектрлар *чизиқсимон спектрлар* деб аталади.

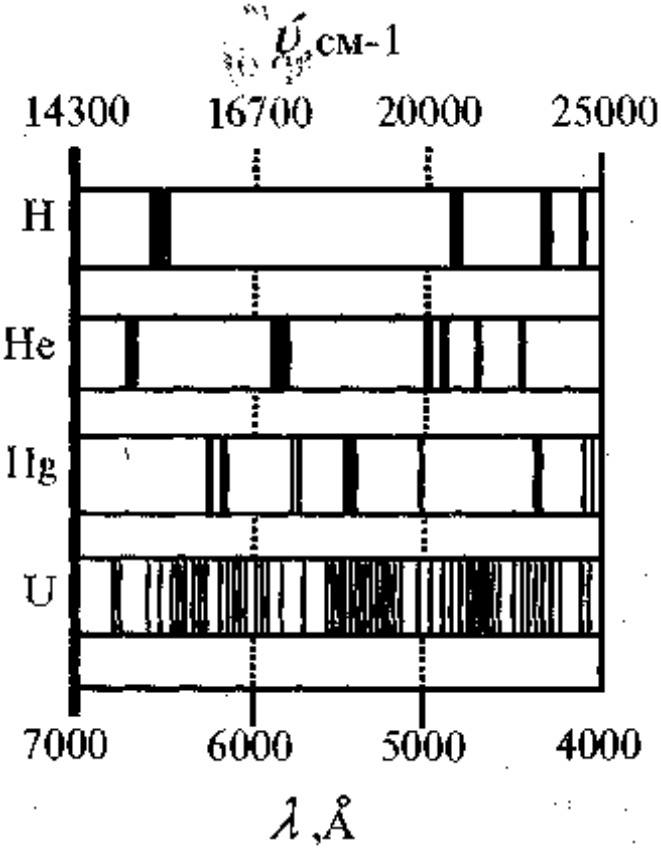
Чизиқсимон спектр ҳосил бўлиши модданинг муайян узунликдаги (жуда энсиз муайян спектрал оралиқлардаги) тўлқинлар чиқаришини билдиради. Чизиқсимон спектрларни молекуляр ҳолатдагина эмас, балки атомлар ҳолидаги барча газсимон моддалар ҳам ҳосил қилади. Бу ҳолда ёруғлик нурлари бир-бирига таъсир этмайдиган атомлардан чиқади. Бу хилдаги спектр спектрларнинг энг асосий тури ҳисобланади. Берилган айни бир кимёвий элементнинг яккаланган атомлари маълум узунликдаги тўлқинларни чиқаради. Атом ҳолатдаги газнинг зичлиги орттирилганда айрим спектр чизиқларининг кенгайишини ва, ниҳоят, газнинг зичлиги жуда катта бўлганда, яъни атомларнинг ўзаро таъсири кучли бўлганда эса спектр чизиқлари бир-бирини қисман қоплаб, узлуксиз спектр ҳосил қилганлигини кўриш мумкин.

Йўл-йўл спектрлар. Йўл-йўл спектр бир-биридан маълум оралиқ билан ажралган айрим йўллардан иборат. Ҳар бир йўл бир-бирига жуда яқин жойлашган кўпдан-кўп зич чизиқлардан иборат эканлигини спектрал қурилма ёрдамида аниқ пайқаш мумкин.

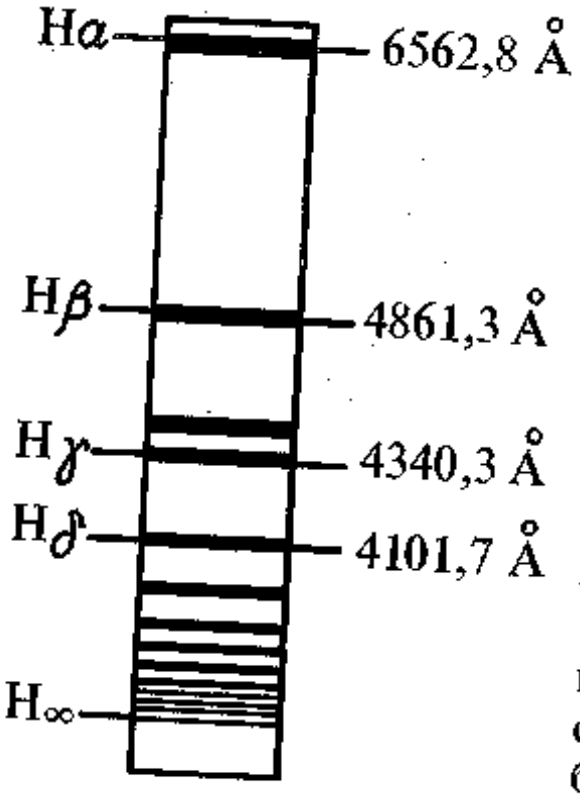
Йўл-йул спектрларни атомлар эмас, балки бир-бири билан боғланмаган ёки заиф боғланган молекулалар ҳосил қилади. Молекуляр спектрларни кузатиш учун чизиқ-чизиқ спектрларники каби буғнинг ёки зарядланган газнинг алангада шуълаланишидан фойдаланилади.

Ҳар қайси модданинг атом ёки молекуласи тўлқин узунлигига мос келадиган спектр чизиқлари тўпламига эга бўлади (II.4-расм).

Кўпгина элементларнинг спектрлари жуда мураккаб. Масалан, темир спектрида беш мингдан ортиқ чизиқларни санаб кўрсатиш мумкин.



II.4-расм. Баъзи элементлар спектрларининг схемаси.



II.5-расм. Кўзга кўринадиган водород спектри ва унга яқин бўлган ультрабинафша спектр соҳаси (Бальмер сериями).

Атом спектрларининг ... зиқлари бир-бирига жуда ... жойлашганлигини жуда с... асбобларда кузатиш ос... аниқланган. Агар нур... манбаи магнит майд... киритилса, спектрда ... чизиқ атрофида у... яқин жойлашган чизи... ҳосил бўлиши кузатилад... Бундай чизиқчалар **Зее... эффекти** деб аталади.

Нурланиш манбаи элек... майдонига киритилган... спектр чизиқчалари ... бўлади. Бундай чизиқча... **Штарк эффекти** деб ата...

Водород спектри. Энг ... спектр водород спектри... Кўринадиган соҳада фақат...

$H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\sigma$ лар билан белгиланган тўртта спектр чизи... ни кузатиш мумкин (II.5-расм). Шунингдек, бу чизиқлар билан... бирга бир нечта ультрабинафша соҳа спектри ҳосил бўлиши ... ҳам кузатилади. Бу соҳа **Бальмер сериями** деб аталади.

Бальмер сериями чизиғи тўлқин сонини қуйидаги формула билан ифодалаш мумкин:

$$\bar{V} = \left(\frac{R}{2^2}\right) - \left(\frac{R}{n^2}\right)$$

бу ерда: R - Ридберг доимийси бўлиб, унинг қиймати $R = 109678$ см$^{-1}$ га тенг, $n = 3, 4, 5...$

Бундан ташқари, водород спектрини ультрабинафша ва инфрақизил соҳаларда текшириш йўли билан яна бир қанча чизиқлар, сериями топилган. Ультрабинафша соҳада топилган чизиқлар сериями **Лайман сериями,** инфрақизил соҳада топилган чизиқлар сериями **Пашен, Бреккет** ва **Пфунд сериялари** деб аталади. Бундай чизиқлар сериясининг тўли...

...и худди Бальмер формуласидагига ўхшаш топилади. Лекин ...ладаги 2^2 ўрнига 1^2, 3^2, 4^2 ва 5^2 лар қўйилади.

...ундай қилиб, водород спектри қуйидаги умумий ...ла билан ифодаланади:

$$\bar{V} = \left(\frac{R}{n_1^2}\right) - \left(\frac{R}{n_2^2}\right)$$

...да: n_1 ва n_2 лар бутун сонлар бўлиб, $n_2 > n_1$ бўлади.

...у формуладан кўриниб турибдики, водород спектридаги ...лар сони чексиз кўп бўлишига қарамай уларни жуда ... ифодалаш мумкин.

...ка элементларнинг спектрлари. Кўпгина бошқа эле...ар спектрларида ҳам чизиқлар серияси борлиги аниқ...н. Бу спектр чизиқлари анча мураккаб бўлиб, водород ...лари сериясига ўхшаб турли соҳаларда жойлашган бўл...балки бир-бирининг устига тахланиб қолади. Шундай ...шига қарамасдан спектроскопда бу чизиқлар сериясини ...ишга муваффақ бўлинган.

...89 йили Ридберг спектр серияси чизиқларининг тўлиқ ...ини икки n_1 ва n_2 бутун сонлар функцияси орқали ...далаш мумкинлигини аниқлади:

$$\bar{V} = T(n_1) - T(n_2) \qquad (II.6)$$

...у ерда: $n_2 > n_1$. Бу сонлар функциялари **спектрал терм** деб ...ади (*терм* — алгебраик тенгламалар аъзоси маъносини ...латади).

Таркибида фақат битта электрони бўлган водород атоми, битта зарядли гелий He^+ иони, икки зарядли литий Li^{+2} иони ва бошқа заррачалар учун спектрларнинг терми қуйидаги формуладан топилади:

$$T = \frac{R e^2}{n^2} \qquad (II.7)$$

Водород атоми учун $Z = 1$, битта зарядли гелий He^+ иони учун $Z = 2$, икки зарядли литий Li^{+2} иони учун $Z = 3$ бўлади. Бошқа элементлар учун терм қуйидаги формуладан топилади:

$$T = \frac{R z^2}{(n+\alpha)^2} \qquad (II.8)$$

Бу ерда α нинг миқдори бирдан кичик ўзгармас қийматга эга бўлиб, муайян чизиқлар сериясини ифодалайди. Турли хилдаги чизиқлар серияси учун α = s, p, d, f ҳарфлари билан белгиланади. Юқоридаги (II. 7) формуладаги каби, нейтрал атомлар учун Z = 1, битта зарядли ионлар учун Z = 2 ва ҳоказо.

Шундай қилиб, спектрал чизиқлар жуда мураккаб ва турли-туман бўлишига қарамай сериялар бутун чизиқлардан иборат бўлгани сабабли улар оддий ифодаланиши мумкин.

Квант нурлари ҳақида тушунча. М.Планк 1900 йилда қиздирилган жисмлар спектрлари энергиясининг тақсимланишини тушунтирадиган назарияни яратди. Бу назарияга мувофиқ энергия атомдан узлуксиз равишда эмас, балки майда-майда заррачалар – квантлар тарзида ажратилади. Ҳар қайси квантнинг қиймати шу нур тўлқинларининг бир секунддаги тебраниш сонига боғлиқ бўлади. Ҳар қандай тебранма система энергияни фақат квантлар ҳолида ютади ёки энергия ўзидан квантлар ҳолида чиқаради. Ҳар қайси квант катталиги қуйидаги Планк тенгламаси билан ҳисобланади:

$$E = h\bar{V} \qquad (II.9)$$

Бу ерда: E – энергия кванти, h – Планк доимийси, унинг қиймати h=6,625 ·19^{-27} эрг.сек ёки h=6,625 ·19^{-34} Жоуль · сек, $\bar{V}$ – тебраниш частотаси, унинг тўлқин узунлиги билан тавсифласак, у ҳолда:

$$\bar{V} = \frac{C}{\lambda}$$

бўлади.

Бу ерда: C – ёруғлик тезлиги, λ – тўлқин узунлиги.

М. Планк назариясидан келиб чиқадиган хулосалар тажрибада топилган натижаларга тўла мувофиқ келди. Ёруғлик квантларининг ҳақиқатан мавжудлиги бошқа хил тажрибаларда ҳам исботланган. Планк тенгламасидан фойдаланиб спектрдаги ҳар қайси чизиққа мувофиқ келадиган ёруғлик энергиясининг квантини ҳисоблаш мумкин.

Масалан, водород спектрининг H_α чизиғи учун Е ни қуйидагича ҳисоблаймиз:

$$\lambda = 6562,8\overset{0}{A} = 0,656 \cdot 10^{-6}\ м$$

у ҳолда:

$$\bar{V} = \frac{C}{\lambda} = \frac{2,9979 \cdot 10^{10}}{0,656 \cdot 10^{-4}} = 4,57 \cdot 10\ сек^{-1}$$

$E = h\nu = 6,625 \cdot 10^{-27} \cdot 4,57^{14} = 3,03 \cdot 10^{-12}$ эрг ёки $3,03 \cdot 10^{-19}$ Ж.

Бу мисолдан кўриниб турибдики, кўзга кўринадиган нурнинг квант энергияси унча катта бўлмаган қийматга эга. Атом ўзидан ёруғлик квантини чиқариб биринчи энергетик ҳолатдан иккинчи энергетик ҳолатга ўтади. Демак, спектрал терм атомдаги электронлар энергиясининг ўзгаришини ифодалайди. Шунга кўра, энергия ўзгаришини Планк тенгламасига мувофиқ қуйидагича ёзиш мумкин:

$$h\bar{V} = E_2 - E_1$$

ёки

$$\bar{V} = \left(\frac{E_2}{hC}\right) - \left(\frac{E_1}{hC}\right) \qquad (II.10)$$

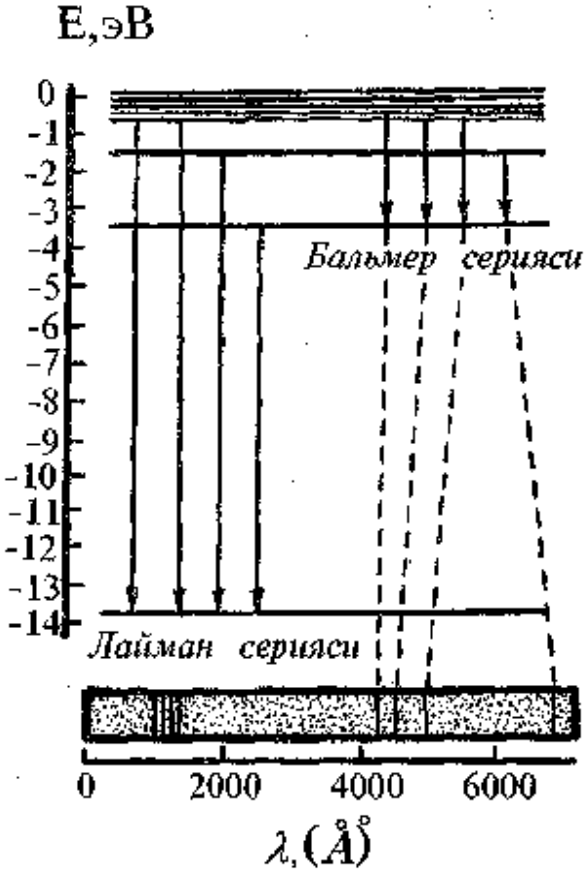
Юқорида келтирилган (II.6) ва (II.10) тенгламаларини таққосласак, улар орасида ўхшашлик борлигини кўриш мумкин.

Бунда кўриниб турибдики, атомдаги электрон энергияси спектрал терм миқдори билан боғланган, яъни

$$E = -h \cdot C \cdot T \qquad (II.11)$$

Энергиянинг манфий қийматга эга бўлишига сабаб шуки, атомда электронлар чексиз масофага чиқариб юборилган ҳолатдаги энергия қиймати нолга тенг деб олинган. Демак, атомдаги электрон энергияси ҳар доим нолдан кичик бўлади. Юқорида келтирилган тенглама (II.7) ни II.11 формулага келтириб қўйсак, водород электронининг энергиясини аниқлайдиган тенглама ҳосил бўлади:

$$E = -hCR/n^2 \qquad (II.12)$$



11.6-расм. Водород атоми электронининг энергетик сатҳи.

Шундай қилиб, атомдаги электронлар маълум қийматдаги энергияга эга. Шунинг учун атомда электронлар энергетик поғоначалар бўйича тақсимланади. Молекуляр спектрларни ўрганиш ҳар бир молекулада ҳам электронлар энергетик поғоначалар бўйлаб жойланишини тасдиқлаган. Қуйидаги II.6-расмда водород атомидаги электроннинг энергия поғоначаси кўрсатилган. Энергия бирлиги қилиб электрон вольт (эВ) қабул қилинган. *Электрон волт-электроннинг потенциаллар айирмаси бир вольтга тенг бўлган электр майдонидаги энергиясини ифодалайди:* $1эВ = 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ Ж.

Атомдаги электронлар маълум бир энергия миқдорига эга эканлиги спектрал маълумотлардан ташқари бошқа далиллар билан ҳам тасдиқлаган. 1912 йили Франк ва Герц газ атомларини электронлар билан бомбардимон қилиб, электронларнинг бунда йўқотган энергияси миқдорини ҳисоблаш мумкинлигини исботладилар. Тажриба натижалари шуни кўрсатдики, агар электрон энергияси маълум миқдордаги атом энергиясидан кичик бўлса, у ҳолда электрон газ атомларига ҳеч қандай энергия бермасдан орқага қайтади. Бундай ҳодиса симоб буғларини энергияси 4,9 эВ дан кичик бўлган электронлар билан бомбардимон қилинганда кузатилган. Агар бомбардимон қилаётган электрон энергияси 4,9 эВ дан катта бўлса, у ҳолда электрон энергиясининг бир қисмини симоб атомларига ўтказади. Демак, 4,9 эВ симоб атомини энг кичик энергетик сатҳдан кейинги энергетик сатҳга ўтказиш учун сарф бўлган энергиядир.

Симоб атомларини энергияси 4,9 *эВ* дан юқори бўлган электронлар билан бомбардимон қилинганда атомда тўлқин узунлиги 253,7 нм бўлган нурланиш ҳосил бўлади. Нурланиш

миқдори симоб атомининг 4,87 *эВ* га тенг бўлган энергия квантига тенг бўлиб, атомнинг нурланиши учун сарф бўлган энергия миқдорига (4,9 *эВ*) тахминан эквивалентдир.

Шундай қилиб, катта энергияга эга бўлган электронлар билан атомларни бомбардимон қилиш йўли билан, атомдаги электронларни учинчи, тўртинчи поғоналарга кўчириш мумкин. Агар бомбардимон қилаётган электрон энергияси жуда катта қийматга эга бўлса, у ҳолда бомбардимон қилинаётган атомдан электрон узилиб чиқади ва газларнинг ионланиши кузатилади. Симоб атомининг ионланиши учун 10, 4 *эВ* энергия кераклиги шу усул билан аниқланган.

II.6. АТОМ ТУЗИЛИШИ НАЗАРИЯЛАРИНИНГ РИВОЖЛАНТИРИЛИШИ

Резерфорд юқоридаги тажриба натижаларига асосланиб, атом тузилишининг **планетар назариясини** яратди. Бу назарияга мувофиқ, ҳар қандай элемент атоми марказида жуда кичик ўринни эгалловчи ядро жойлашади, унинг атрофида электронлар худди планеталар қуёш атрофида ҳаракат қилгани каби ўз орбиталари бўйлаб айланади. Электродинамик назариядан маълумки, ядро атрофида айланиб турган манфий зарядли электрон электромагнит тебраниш манбаи ҳосил қилади. Шу сабабли электрон нурланиб, маълум миқдорда узлуксиз энергия чиқариб туради. Натижада маълум вақтдан кейин электрон энергияси тугаб, ядрога қулаб тушиши керак эди. Лекин тажриба буни тасдиқламади. Бор атомда стационар орбиталар мавжудлигини, бу орбиталарда ҳаракатланаётган электронлар ўзидан энергия йўқотмаслигини аниқлади. Бундай ҳолатда қуйидаги муносабат бажарилиши керак:

$$m_e V \cdot r = n\left(\frac{h}{2\pi}\right) \qquad \text{(II.13)}$$

бу ерда: $m_e Vr$ – электроннинг импульс моменти, V – электрон тезлиги, m_e – электрон массаси, r – орбита радиуси, n – орбита сони – 1, 2, 3, ..., h – Планк доимийлиги.

$\frac{h}{2\pi}$ – миқдор ўзгармас катталик бўлгани учун H билан белгиласак, (II.13) формула қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$m_e \cdot V \cdot r = nH \qquad \text{(II.14)}$$

Бу формулага асосланиб Бор водород атомининг тузилиш схемасини яратди. Ҳақиқатан ҳам электронни ядрога нисбатан тортилиш кучини марказга интилма кучга тенглаштириб, қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{m_e \cdot V^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \qquad \text{(II.15)}$$

II.14 ва II.15 тенгламалар системасини ечиб, стационар орбитадаги электроннинг тезлиги ҳамда ядрогача бўлган масофани топиш мумкин:

$$V = \frac{e^2}{nH} \qquad \text{(II.16)}$$

$$r = \frac{n^2 H^2}{m_e \cdot e^2} \qquad \text{(II.17)}$$

(II.17) тенгламадаги ўзгармас қийматларни ўрнига қўйсак, стационар орбита радиуси қуйидаги қийматга эга бўлади:

$$r = 0{,}0529\ n^2\ нм \qquad \text{(II.18)}$$

II.18 тенгламадан Бор биринчи орбитасининг радиуси 0,0529 нм га тенглиги кўриниб турибди.

Электрон энергияси кинетик ва потенциал энергиялар йиғиндисига тенг бўлади:

$$E = T + U$$

бу ерда; E – электрон энергияси, T – электроннинг кинетик энергияси, U–электроннинг потенциал энергияси. E – турли зарядли r масофада жойлашган q_1 да q_2 заррачаларнинг потенциал энергияси нолга тенг бўлган ҳолат бир-бирлари билан чексиз масофада жойлашган заррачаларни силжитиши натижасида бажарилган иш билан тавсифланади. Бажарилган иш кулон қонунига асосан қуйидаги интеграл тенглама билан ифодаланади:

$$\int_{\infty}^{n}(q_1 \cdot q_1 / r^2)dr = -(q_1 \cdot q_2 / r) \qquad \text{(II.19)}$$

Бир хил зарядли заррачалар учун юқоридаги тенгламани мусбат ишора билан ифодалаш мумкин. Водород атомида ядро ва электрон зарядлар e га тенг. Шунинг учун электрон энергиясини қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E = \frac{m_e \cdot v^2}{2} + \left[-\left(\frac{e^2}{r}\right)\right] \qquad \text{(II.20)}$$

Бу тенгламага юқорида келтирилган (II.16) ва (II.17) тенгламалардаги v ва r ларнинг қийматларини қўйсак, водород электронининг энергиясини аниқлайдиган тенгламага эга бўламиз:

$$E = -\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{m_e \cdot e^4}{n^2 h^2}\right) = -\left(\frac{const}{n^2}\right) \qquad \text{(II.21)}$$

II.21. тенглама водород атоми поғонасидаги электрон энергиясини топиш формуласи II.12 га мос келади. Бу икки тенгламани тенглаштириб, Ридберг доимийси учун назарий нисбатни ҳосил қиламиз:

$$R = 2\pi \cdot m_e \cdot e^4 / ch^3 \qquad \text{(II.22)}$$

Бу тенглама орқали ҳисоблаб топилган R миқдори тажрибада аниқланган миқдорга мос келади. Демак, Бор водород спектрини назарий жиҳатдан ҳисоблаган.

Бор назарияси водород спектри чизиқларининг ҳосил бўлишини тушунтириб берди. Агар электрон учинчи орбитадан иккинчи орбитага ўтса, водород спектрининг H_α чизиғи ҳосил бўлади. Тўртинчи орбитадан иккинчи орбитага ўтса H_β, бешинчи орбитадан иккинчи орбитага ўтса H_γ чизиғи вужудга келади.

Агар электрон тўртинчи, бешинчи ва ҳоказо орбиталлардан учинчи орбиталга ўтса, водород спектрининг инфрақизил соҳасида **Пашен серияси** вужудга келади:

$$V = R \cdot \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right);\ n = 4, 5, 6...$$

Агар электрон иккинчи, учинчи ва ҳоказо орбиталардан биринчи орбитага кўчса, водород спектрининг ультрабинафша соҳасида **Лайман сериями** ҳосил бўлади:

$$V = R \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right);\ \text{ёки}\ V = 3{,}3 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Бу ерда, n = 2, 3, 4...

Шундай қилиб, Бор назарияси атомдаги электронлар энергия даражалари ҳақидаги тасаввурни ҳосил қилди. Бошқача қилиб айтганда, Бор атомдаги ҳар қайси орбиталнинг ўзига хос энергия даражаси бўлишини изоҳлайди. Энергия даражалари қуйидаги тенглама асосида ҳисобланади:

$$E = -\frac{2\pi^2 \cdot m_e \cdot e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Бу тенгламадаги n – **бош кват сон** деб аталади. Мана шу тенгламадан фойдаланиб, водород атомининг ионланиш энергиясини ҳисоблаб топиш мумкин. Агар тенгламадаги ўзгармас катталиклар ўрнига уларнинг сон қийматлари қўйилса, унда тенглама бирмунча соддалашади:

$$E = \frac{13{,}6}{n^2}\ эВ$$

Демак, водород атомининг биринчи орбитали бўйлаб ҳаракат қилаётган электронни атомдан бутунлай чиқариб юбориш учун: $E = \frac{13{,}6}{n^2} = 13{,}6$ эВ энергия талаб қилинади. иккинчи орбиталдаги электронни чиқариб юбориш учун эса $E = \frac{13{,}6}{2^2} = 3{,}4$ эВ энергия сарф бўлади.

1916-1925 йилларда Зоммерфельд ва бошқа олимлар Бор назариясини ривожлантириб, кўп электронли **атомларнинг тузилиши назариясини** яратдилар. Бу назарияга кўра атомларда квантланган орбиталлар доира шаклидагина эмас,

балки эллипс шаклида ҳам бўлиши мумкинлиги кўрсатилди. Орбиталлар фақат текисликка жойлашибгина қолмай, балки фазода турли вазиятда бўлиши мумкин. Бу назария спектрларда кузатиладиган жуда кўп ҳодисаларни тўғри тушунтириб берди. Бироқ Бор-Зоммерфельд назарияси бир қадар камчиликларга эга бўлгани сабабли кимёвий боғланишни миқдорий жиҳатдан тушунтиришга ожизлик қилди. Масалан, молекуляр гелий иони He_2^+ нинг боғланиш энергияси бу назария асосида ҳисоблаганда манфий қийматга эга бўлиб чиқди, яъни бундай ион борлиги тасдиқланмади. Ваҳоланки, бундай ион мавжуд бўлиб, унинг боғланиш энергияси $+2{,}55 \cdot 10^5$ Ж/моль га тенг. Бор-Зоммерфельд назарияси кейинчалик тўлқин-механик тасаввурлар билан алмаштирилди.

II.7. ЗАРРАЧАЛАРНИНГ ТЎЛҚИН ХУСУСИЯТЛАРИ

Ҳозирги замон молекула ва атом тузилиш назарияси **микрообъект** деб аталувчи жуда кичик массага эга бўлган заррача ва электронлар ҳаракатни ифодалайдиган қонунларга асосланади. Бу қонунлар асосан 1925-1926 йилларда яратилган бўлиб, макрообъект деб аталувчи оддий кўз ва микроскоп орқали кўринадиган буюмлар ҳаракати қонунларидан кескин фарқ қилади. Микрообъектлар икки хил — заррача ва тўлқин хоссасини намоён қилади, яъни улар бир вақтнинг ўзида корпускуляр ва тўлқин хоссаларга эга бўлади.

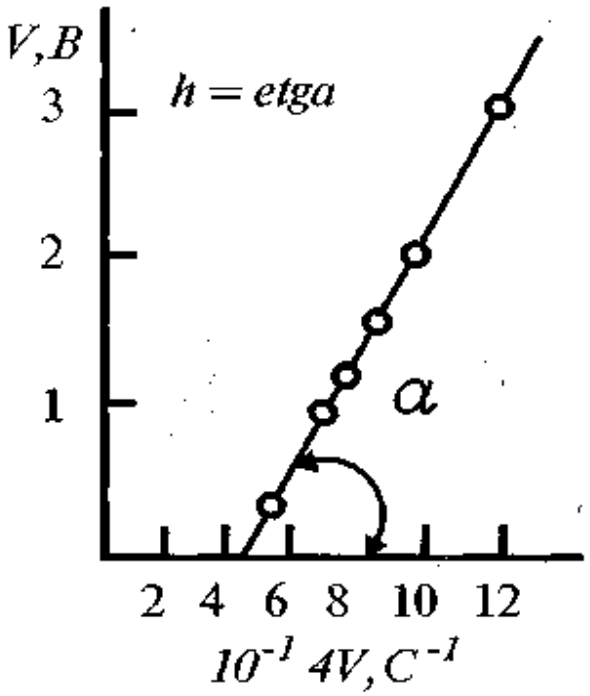
Нурнинг икки хил табиати. Ўтган асрнинг биринчи ярмида нурнинг интерференция ва дифракция ҳодисалари тажрибада ўрганилиб, нур кўндаланг электромагнит тебранишга эга эканлиги аниқланган эди. Маълум шароитда интерференция ва дифракциянинг ҳосил бўлишига қараб ҳар қандай нурни тавсифлаш мумкин. XX асрга келиб нурнинг оқими натижасида вужудга келган заррачалар ҳаракатини **нур квантлари** ёки **фотон** деб атала бошланди. Нурнинг корпускуляр хоссаси эса асосан **Комптон эффекти** ва **фотоэффект** ҳодисаларида намоён бўлади.

Фотоэффект ҳодисаси 1887 йил Г. Герц томонидан ўрганилган. Кейинчалик А.Г. Столетов томонидан ривожлантирилган бўлиб, бу ҳодиса металларнинг ёруғлик нури таъсирида ўзидан электронлар чиқаришига асосланди. Фотоэффект ҳодисасини нурнинг тўлқин назарияси асосида

тушунтириб бўлмайди. Электрон ўлчамлари ниҳоятда кичик бўлганлиги сабабли, унга тушаётган электромагнит тўлқинлари орқали берилаётган энергия шунчалик камки, электронни металлдан чиқариш учун керак бўлган энергиянинг тўпланиши учун қуёш нури таъсирида уни бир неча соат давомида нурлантириш керак бўлур эди. Ваҳоланки, нурлантирган заҳоти электронларнинг металлдан чиқиши кузатилади. Бундан ташқари, тўлқин назариясига асосан, металл чиқараётган электронлар энергияси тушаётган ёруғликнинг интенсивлигига тўғри пропорционал бўлиши керак эди. Лекин электрон энергияси ёруғлик нурининг интенсивлигига эмас, балки унинг частотасига боғлиқлиги аниқланган. Ёруғлик нурининг частотаси ортиши билан электрон энергияси ҳам ортиб боради. Ёруғлик нурининг интенсивлиги ортганда металлдан учиб чиқаётган электронлар сони ортади, холос.

1905 йили Эйнштейн нурни заррачалар оқими – **фотонлар** деб қараб, **фотоэффект** ҳодисасини талқин қилиш мумкинлигини кўрсатди.

Фотонлар ва электронларнинг тўқнашиши натижасида Планк тенгламаси билан аниқланган энергия миқдори $h\nu$ га тенг бўлади. Шу билан бирга тўлқинсимон нурланиш фотоэффект ҳодисасини вужудга келтирмаслиги ҳам аниқланди. Бундай ҳолда фотонлар энергияси электронларни металлдан узиб чиқариш учун етарли бўлмай қолади. Фотондан олган энергиясини металл атомига бермасдан учиб чиқаётган электронлар максимал энергияга эга бўлади. Бундай электронларнинг энергияси фотон энергияси $h\nu$ билан металлдан электронни чиқаришга сарфланган кучни енгишга кетган иш айирмасига тенг бўлади:



II.7 - расм. Фототок тугатилган ҳолатдаги кучланиш билан тушаётган нур частотаси орасидаги боғланиш графиги.

$$(E_э)макс = h \cdot \nu - A \qquad (II.23)$$

Бу тенглама фотоэффект учун **Эйнштейн қонуни** деб аталиб, тажриба натижаларига батамом мос келади. Бу ҳодисани 1916 йили Милликен тажрибада кўриб чиқаётган электроннинг максимал энергиясини ўлчашга муваффақ бўлди:

$$V_e = m_e \cdot V^2/_2 = (E_э)_{макс} \qquad (II.24)$$

Бу ерда; m_e – электрон массаси, e – электрон заряди, V – электрон тезлиги, Ve – электрон майдони кучланиши.

Эйнштейн қонуни асосида Планк доимийлигини топиш мумкин. Бунинг учун электроннинг максимал энергияси ($E_э$) макс. билан тушаётган нур частотаси орасидаги боғланишни аниқлаш керак (II.7-расм).

Юқорида келтирилган (II.23) ва (II.24) тенгламалардан кўриниб турибдики, тўғри чизиқнинг оғиши U – V координатасида $\frac{h}{e}$ нисбатга тенгдир. Бу усул Планк доимийсини аниқлашда энг қулай усуллардан биридир. Нурнинг корпускуляр табиатини – **Комптон эффектини** тушунтиришдан олдин масса билан энергия орасидаги боғланиш қонунларини кўриб чиқамиз.

II.8. МАССА БИЛАН ЭНЕРГИЯ ОРАСИДАГИ БОҒЛАНИШ ҚОНУНИЯТЛАРИ

1903 йили Эйнштейн нисбийлик назариясига асосан ҳаркатдаги заррачанинг массаси тинч ҳолатда турган заррача массасидан ортиқ бўлишини исботлаган. Бунда қуйидаги нисбат бажарилади:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{V^2}{C^2}\right)}} \qquad (II.25)$$

Бу ерда: m – ҳаракатдаги заррачанинг массаси, m_o – тинч ҳолатдаги заррача массаси, v – заррачанинг ҳаракат тезлиги, C – вакуумдаги нур тезлиги.

Шундай қилиб, заррача ҳаракати тезлигининг ортиши унинг энергияси ва массасининг ортишига олиб келади. Эйнштейн заррачанинг массаси билан энергияси орасидаги боғланишни қуйидаги тенглама билан ифодалади:

$$E = m \cdot C^2 \qquad \text{(II.26)}$$

Бу тенглама масса билан энергиянинг ўзаро боғланиш назариясини ифодалайди. Ҳолбуки нисбийлик назарияси вужудга келгунга қадар масса билан энергия ўзаро боғлиқ эмас деб қараб келинган эди. II.26 тенглама ҳар қандай жараён учун массалар ўзгариши Δ m ва энергия ΔE орасидаги боғланишни ифодалагани учун уни қуйидагича кўринишда ёзиш мумкин:

$$\Delta E = \Delta m C^2$$

Лекин бу тенгламага асосан масса энергияга айланади, деб ҳисоблаш мумкин эмас, бундан материя энергияга айланади деган маъно келиб чиққан бўлур эди. Масса билан энергия фақатгина материянинг хоссаларидир. Масса материянинг инертлигини, энергия эса ҳаракат ўлчамини белгилайди. Шу сабабли (II.26) тенглама заррачалар массасини ифодалагани ҳолда, унинг ҳаракатга боғлиқлигини ҳам кўрсатади. Планк ва Эйнштейн тенгламалари нурнинг тўлқин узунлиги билан фотон массаси орасидаги муносабатни тавсифлаб беради. Фотон тинч ҳолатда массага эга эмас. Лекин у ёруғлик нурига тенг тезликда ҳаракатланади. (Агар фотон II.25 тенгламага асосан статик массага эга бўлганда эди, унинг массаси энергиясига нисбатан чексиз катта қийматга эга бўлур эди.) Шунинг учун фотоннинг ҳамма массаси динамик хусусиятга эга, яъни у доимо ҳаракатда бўлади. Модомики шундай экан, фотон энергиясини (II.26) тенглама билан ҳисоблаш мумкин. Иккинчидан, Планк тенгламасига мувофиқ

$$E = h\nu = \frac{hC}{l} \qquad \text{(II.27)}$$

II.26 ва II.27 тенгламаларидан $mc^2 = \frac{hC^2}{\lambda}$ ни ҳосил қилиш мумкин. Ундан

$$\lambda = \frac{h}{mC} \qquad (II.28)$$

ҳосил бўлади.

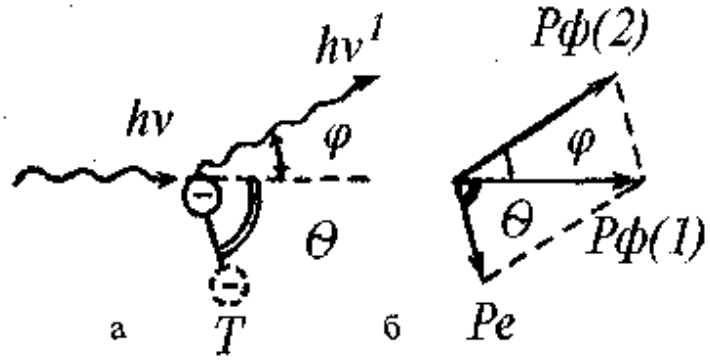
II.28 тенглама фотон импульси mc билан нурнинг тўлқин узунлиги орасидаги боғланишни кўрсатади. Бу ҳолда тенгламани қуйидагича ёзишимиз мумкин.

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad (II.29)$$

Бу ерда; Р — фотон импульси.

Комптон эффекти. Фотонлар электронлар билан таъсирланиши натижасида ўзининг бир қисм энергиясини узатади. Натижада тўлқин узунлиги ортиб, нурланишнинг тарқалиш йўналиши ўзгаради, яъни сочилиш содир бўлади. Бу эффектни 1923 йили Комптон (АҚШ) очган. У турли моддаларни рентген нурлари билан нурлантириш натижасида сочилган нурнинг тўлқин узунлиги биринчи ҳолатдагидан катта бўлганлигини аниқлаган. Чунончи, тўлқин узунлигининг ўзгариши моддаларнинг табиатига ва нурнинг биринчи ҳолатдаги тўлқин узунлигига боғлиқ бўлмасдан, биринчи бошланғич нурланиш бурчаги билан сочилган нурланиш йўналиши орасидаги бурчакка боғлиқлигини аниқлаган (II.8-расм).

Фотон ва модда электронларининг бир-бири билан тўқнашувида энергия ҳамда импульснинг сақланиш қонуни бажарилади деб қаралса, Комптон эффектини аниқ ифодалайдиган тенгламани ҳосил қилиш мумкин.



II.8 - расм. Комптон эффектини тушунтириш схемаси:
а - фотон ва электронларнинг ҳаракат схемаси, **б** - электрон берган ва тарқатган фотон импульсларининг вектор йиғиндиси.

Бир фотон $h\nu$ га тенг энергия электронлар билан тўқнашганда энергия ва импульс нолга тенг деб қабул қилинади. Тўқнашгандан кейин фотон энергияси $h\nu'$ га тенг бўлиб қолади. Со-

чилган фотон бошланғич фотон йўналишига нисбатан бурчак ҳосил қилиб ҳаракатланади. Фотондан маълум миқдордаги энергия олган электрон, бошланғич фотон йўналишига нисбатан Θ бурчак ҳосил қилиб учади. Энергиянинг сақланиш қонунига мувофиқ электроннинг фотондан олган кинетик энергияси Т қуйидагича аниқланади:

$$T = hV - hV^{1} = -(V^{1} - V) = -h_{\Delta}V \qquad \text{(II.30)}$$

Заррачаларнинг кинетик энергияси (1/2) mv^2 бўлиб, унинг импульси P = mu га боғлиқ бўлади (m ва u - заррача массаси ва тезлиги). У ҳолда тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$T = \frac{p^{2}}{2m} \qquad \text{(II.31)}$$

II.30 ва II.31 тенгламаларини бир-бирига тенглаштириб, энергия олган электрон импульсини топиш мумкин:

$$P_e^2 = -2m_e \cdot h\Delta V \qquad \text{(II.32)}$$

Импульснинг сақланиш қонунига асосан сочилган фотон ва электрон энергияларининг вектор йиғиндиси бошланғич фотоннинг импульсига тенгдир. Косинуслар теоремасига мувофиқ қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$P^{2}_{e} = P^{2}_{\phi}(1) + P^{2}_{\phi}(2) - 2P_{\phi}(1) \cdot P\phi(2) \cdot \cos\varphi \qquad \text{(II.33)}$$

Бу ерда, Рф (1) ва Рф (2) бошланғич ва сочилган фотонлар импульсларининг миқдори. Рф (1) ваРф (2) қийматлари жиҳатидан бир-биридан унча катта фарқ қилмайди, шунинг учун тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$P^{2}_{\phi}(1) \approx P_{\phi}(2)$$

У ҳолда (II.31) тенглама қуйидагича кўринишга эга бўлади:

$$P^{2}_{e} = 2P^{2}_{\phi}(1)\ (1 - \cos\varphi)$$

$$1 - \cos\varphi = 2\sin^{2}\left(\frac{\varphi}{2}\right)$$

бўлгани учун

$$P^2_e = 4P_\phi(1)\sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \qquad \text{(II.34)}$$

бўлади.

Фотон импульси (II.29) тенгламага асосан қуйидагига тенг:

$$P = \frac{h}{\lambda} \qquad \text{(II.35)}$$

Юқоридаги (I.35) ва (I.34) тенгламаларга қийматларини қўйсак

$$P_e^2 = 4\left(\frac{h^2}{\lambda^2}\right)\sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \qquad \text{(II.36)}$$

ҳосил бўлади. (I.32) ва (I.36) тенгламаларни ўнг томонларини тенглаштириб қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$-m_e\Delta V = 2\left(\frac{h}{\lambda^2}\right)\sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \qquad \text{(II.37)}$$

Агар $V = \frac{C}{\lambda}$ тенгламани дифференциалласак

$$d_0 = -\left(\frac{C}{\lambda^2}\right)\Delta\lambda$$ ҳосил бўлади.

ΔVнинг қиймати V га нисбатан унча катта бўлмаганлиги туфайли уни қуйидагича изоҳлаш мумкин:

$$\Delta V \approx -\left(\frac{C}{\lambda^2}\right)\Delta\lambda \qquad \text{(II.38)}$$

Бу тенгламани (II.37) тенгламага қўйсак Комптон эффектини ифодалайдиган тенглама келиб чиқади:

$$\Delta\lambda = 2\left(\frac{h}{m_e \cdot c}\right)\cdot\sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \qquad \text{(II.39)}$$

Келтириб чиқарилган (II.39) тенгламадаги $\frac{h}{m_e \cdot c}$ миқдор

узунлик ўлчами бўлиб, 0,00242 нм га тенг. Бу миқдор кўпинча электроннинг *комптон тўлқин узунлиги* деб аталиб, фотон массаси электрон массасига тенг бўлган ҳолатдаги нурланиш тўлқин узунлигини ифодалайди. Бу (II.39) тенглама тажриба натижаларига аниқ мос келади.

Де-Бройль тўлқинлари. Фотоэффект ва Комптон эффектлари кўринадиган ёруғлик ва рентген нурланишларининг корпускуляр табиатга эга эканлигини кўрсатди. Интерференция ва дифракция жараёнлари эса нурнинг тўлқин табиатли эканлигини тасдиқлади. Фотонлар ҳаракати ҳам корпускуляр ҳам тўлқинсимон хусусиятга эга.

1924 йилда Де-Бройль фотонлар ҳаракатининг икки ёқлама, яъни ҳам корпускуляр, ҳам тўлқинсимон табиатга эга эканлиги ҳақидаги назарияни ҳар қандай заррача ҳаракати учун ҳам қўллаш мумкин деган хулосага келади.

$$\lambda = \frac{h}{mV} \qquad \text{(II.40)}$$

Бу ерда: m - заррачаларнинг массаси, V - уларнинг тезлиги.

Бу тўлқинлар **Де-Бройль тўлқинлари** деб аталади. Де-Бройльнинг бу хулосаси кейинчалик электронларга ҳам дифракция жараёни хослиги маълум бўлиши билан тасдиқланди. Электронлар оқими дифракцион тўрдан ўтиши натижасида фотопластинкада ҳосил бўлган дифракцион тасвир (II.40) тенглама орқали ҳисобланган λ тўлқин узунлигига тенг бўлган нурланиш натижасига мос келди. Дифракцион тўр сифатида металлар кристаллидан фойдаланилди, чунки бундай кристалларда атомлар дифракцион тўғри тўр ҳосил қилиб жойлашган. Бундай тажриба биринчи марта 1927 йили Девиссон ва Джермерлар томонидан ўтказилган. Худди шундай электронлар дифракциясини Томсон ва Тартаковскийлар ҳам кузатишган. Ҳозирги вақтда электронлар дифракциясидан моддаларнинг структурасини ўрганишда кенг фойдаланилмоқда. Электронлар дифракциясини кузатишда ишлатиладиган асбоб–электронограф деб аталади. Бундан ташқари моддаларнинг структура тузилишини нейтронлар дифракцияси ёрдамида ўрганиш ҳам мумкин. Водород молекуласи, гелий атоми ва бошқа заррачаларнинг электрон дифракциялари шу

усулда батафсил ўрганилган. Буларнинг ҳаммаси, заррачалар ҳаракати икки ёқлама – корпускуляр ва тўлқин табиатга эга эканлигини батамом тасдиқлади.

Агар биз II.40 тенглама бўйича турли хил объектлар учун тўлқин узунликни ҳисобласак макрообъектлар учун бу миқдор жуда кичик қийматга эга эканлиги маълум бўлади. Масалан:1г массага эга бўлган заррача 1 см.сек тезлик билан ҳаракат қилса, тўлқин узунлиги $\lambda=6{,}6\cdot10^{-29}$ м га тенг бўлишини кузатишимиз мумкин. Бу тўлқин узунликнинг қийматини аниқлаш анча мураккаб иш. Агар тўлқин узунлиги атом радиуси - 10^{-10} м дан жуда кичик бўлса, у ҳолда дифракцион панжарани кўриш ёки заррачаларнинг тўлқин табиатини бирон-бир қурилма ёрдамида кузатиш мумкин бўлмайди. Микрозаррачаларда эса ҳвол бир оз бошқача. Масалан, 1 в потенциал билан ҳаракатлантирилган электроннинг тезлиги ($V = 5{,}93\cdot10^{5}$ м/с) унинг тўлқин узунлигига боғлиқ бўлди. Электронлар оқими (ёки микрозаррачалар) дифракцион панжарадан ўтаётганда, уларнинг интенсивлиги маълум бир йўналишда ортади, баъзан Де-Бройль тенгламасига асосан камаяди. Электронлар оқимининг интенсивлиги электронларнинг экранда тақсимланиш эҳтимоллиги билан аниқланади.

Шундай қилиб, микрозаррачаларнинг тақсимланиш эҳтимоллиги ҳам тўлқинсимон ҳаракат қонунлари орқали ифодаланиши мумкин. Бунда микрозаррачаларнинг ҳаракат траекторияси корпускуляр ва тўлқин табиатга эга эканлиги намоён бўлади. Кўпгина ҳолларда Де-Бройль тўлқинлари – **тўлқин эҳтимолликлари** деб аталади.

Де-Бройль тенгламаси ўзгармас кинетик энергия ва тезликка эга бўлган микрозаррачалар оқимининг дифракцияланиш натижаларини айтиб бериш учун жуда қулайдир, ваҳоланки, Де-Бройль тўлқин узунлиги λ – ўзгармасдир. Бироқ шуни ҳам ҳисобга олиш керакки, атом ва молекулаларнинг потенциал (кинетик) энергиялари заррачалар орасидаги масофага боғлиқ бўлади. Шу сабабли Де-Бройль тенгламасидан бундай ҳолатда тўғридан-тўғри фойдаланиб бўлмайди. Демак, юқорида келтирилган ҳолатларни бирмунча умумлаштириш талаб қилинади.

II.9 КВАНТ МЕХАНИКАСИ. ШРЕДИНГЕР ТЕНГЛАМАСИ

Де-Бройль тенгламаси микрозаррачалар ҳаракатининг механикасини очишга асос бўлди. 1925-1926 йилларда Гейзенберг ва Шредингер – бир-бириларидан мутлақо бехабар ҳолда ҳаракат механикасининг икки вариантини таклиф қилдилар. Кейинчалик бу икки вариант ҳам тўғри деб топилди. Шредингер усули ҳисоблашда жуда қулай бўлиб қолди. Шунинг учун атом ва молекулаларнинг тузилиш назарияси шу усулга асосланди. Микрообъектлар механикаси – квант механикаси номи билан аталади ва Ньютон қонунларига боғлиқ равишда талқин қилинади. Оддий заррачаларнинг ҳаракати эса классик механикага боғланади.

Квант механикада микрозаррачаларнинг ҳаракатланиш қонунлари Шредингер тенгламаси асосида ифодаланади. Классик механикадаги Ньютон қонунлари каби, бу тенгламани қандайдир умумий ҳолатга келтириб бўлмайди, балки уни маълум оптик ва механик тенгламалар оралиғидаги тенглама деб қаралиши мумкин.

Шредингер тенгламаси дифференциал тенглама бўлиб, атом-молекуляр таълимотни ўрганишда қўлланилади. Чунончи, битта заррача учун Шредингер тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{d^2\varphi}{dx^2}+\frac{d^2\varphi}{dy^2}+\frac{d^2\varphi}{dz^2}\right)+U_\varphi=E_\varphi \qquad \text{(II.41)}$$

Бу ерда; h – Планк доимийси; m – заррача массаси, U – потенциал энергия, e – тўлқин энергияси; x, y, z – координаталар.

Бу тенгламадаги ўзгарувчан φ – тўлқин функцияси дейилади. φ^2 – маълум физик маънога эга бўлиб, заррачаларнинг системанинг V – ҳажмида бўла олиш эҳтимоллигини, яъни электрон булути зичлигини ифодалайди. Физик маъносига кўра тўлқин функция максимал, узлуксиз ва бир қийматли бўлиб, заррача мавжуд бўла олмайдиган ҳолатда у нолга тенг бўлиши мумкин. Масалан, электроннинг ядродан чексиз катта масофада бўлган ҳолатини назарда тутсак, φ нинг қиймати бу ҳолда нолга тенг бўлади.

Маълум Е энергияга ва хоссага эга бўлган атом ҳамда молекулалар тузилиш назарияси ҳақидаги масалани ҳал қилишда Шредингер тенгламасидаги функцияни аниқлашнинг ўзи кифоя. Бироқ кўпгина ҳолларда Шредингер тенгламаси анча қийин математик масала ҳисобланади. Атом ва молекулаларни квант механик асосда тушунтириш учун алоҳида бирлик системаси қабул қилинган. Бу система фойдаланилаётган ва олинаётган тенгламаларни ёзишни бирмунча соддалаштириш имконини беради. Бу системада узунлик бирлиги қилиб, водород атомида ҳаракатланаётган электрон радиуси қабул қилинган, яъни $a_o = \frac{h}{me^2} = 0,529$ нм энергия бирлиги қилиб, ана шу орбитадаги электроннинг потенциал энергияси, яъни $E = \frac{me^4}{n^2} = \frac{e^2}{a_o} = 27,2$ эВ қабул қилинган. Электр заряди ва масса бирлиги қилиб, электрон массаси ва заряди қабул қилинган. Бу бирликлар инглиз олими Хартри томонидан таклиф қилингани учун **Хартри бирликлари** ёки **атом бирликлари** деб юритилади.

Атом бирликларидан фойдаланиб битта электрон учун Шредингер тенгламаси қуйидагича ифода қилинади:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{d^2\varphi}{dx^2}+\frac{d^2\varphi}{dy^2}+\frac{d^2\varphi}{dz^2}\right)+U\varphi = E\varphi$$

Бу ерда: U – потенциал энергия, E – умумий энергия, x, y, z – координаталар. Дифференциал тўлқин тенгламасида квант механикаси тушунчаси умумий тушунчалардан кескин фарқ қилади. Квант механикаси заррачаларнинг траекторияси, координаталари ва маълум бир ҳолатдаги тезликлар тушунчасини ифодаламасдан, балки заррачалари бўла олиш эҳтимоллигини кўрсатади. Лекин квант механикасида заррачаларнинг импульс моменти, энергияси ва масса миқдорлари сақланиб қолган.

Квант механикасидаги асосий ҳолатлардан бири Гейзенберг томонидан кашф қилинган ноаниқлик принципидир. Бу принципга мувофиқ бир вақтнинг ўзида заррачаларнинг ҳолатини ва унинг импульси P = mv ни бир-бирига нисбатан аниқлаб бўлмайди. Агар заррачаларнинг турган ўрни

(координаталари)ни қанчалик аниқ ўлчаса, шунчалик унинг импульси ноаниқ ёки аксинча, қанчалик импульс аниқ бўлса, шунчалик уларнинг жойлашган ўрни ноаниқ бўлади. У ҳолда ноаниқлик нисбатлари қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\Delta X \cdot \Delta P_x \geq h \qquad \text{(II42)}$$

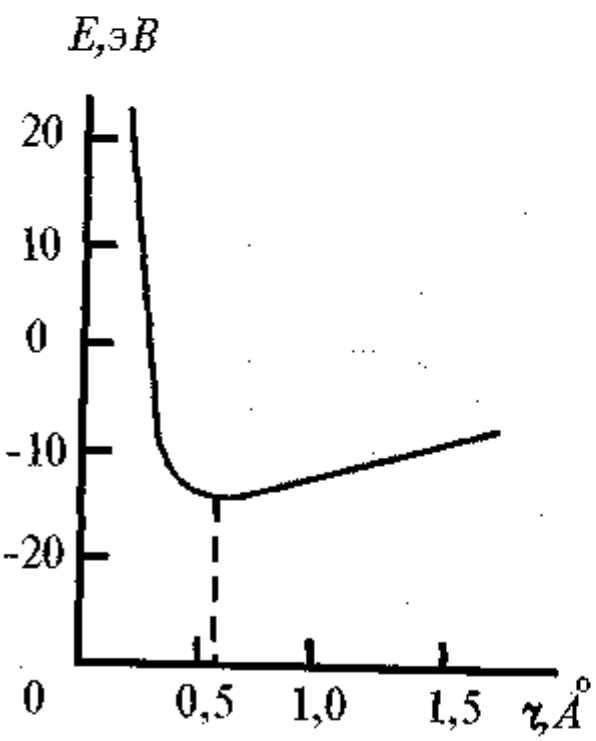
ёки

$$\Delta X \cdot \Delta V_x \geq \frac{h}{m} \qquad \text{(II43)}$$

Бу ерда: ΔX – заррачаларнинг ноаниқлик ҳолатлари (яъни кузатилаётган вақтдаги X ўқидаги жойлашган ўрни), ΔP_x ва ΔV_x – X ўқи бўйича заррачаларнинг тезлиги ва импульслари ноаниқлик миқдорлари.

Худди шунга ўхшаш нисбатларни *y* ва *z* ўқлари бўйича ҳам ёзишимиз мумкин. Бундай ноаниқлик нисбатлари кўпгина ҳодисаларни осон изоҳлаб беради. Бунга мисол қилиб водород атомидаги электрон ҳаракатининг ноаниқлик даражасини кўриб чиқамиз.

Агар электрон ҳаракати r – радиус ичида содир бўлади деб ҳисобласак, у ҳолда ноаниқ ҳаракати r га тенг деб қабул қилиниши мумкин. Бу ерда юқоридаги тенгламага асосан электрон минимал ноаниқлиги ΔP нм электрон импульси P га тенг бўлган ҳолатда $\frac{h}{r}$ га баравар деб олишимиз мумкин (II42). Бизга маълумки, импульс қиймати ноаниқлик қийматидан кичик бўлиши мумкин эмас. Шунинг учун импульснинг минимал қиймати $P = \frac{h}{r}$ (II. 44) га тенг бўлади.



II.9-расм. Электрон энергияси билан ҳаракатлана оладиган радиус орасидаги боғланиш.

Электрон энергияси $\frac{p^2}{2me}$ қиймат асосида ҳосил бўлган кинетик энергия билан ядродан r масофада мавжуд бўлган $\frac{e^2}{2}$ потенциал энергия йиғиндисига тенг бўлади. Бу ҳолда водород атомидаги электроннинг умумий энергияси Е қуйидаги қийматга тенг бўлади:

$$E = \left(\frac{h^2}{2m_e r}\right) - \left(\frac{e^2}{r}\right) \qquad \text{(II45)}$$

Электроннинг умумий энергияси E билан радиуси r орасидаги боғланиш II.9-расмда кўрсатилган. Расмдан кўринадики, Е минимал қийматга эга бўлганда r_o қийматини осон топишимиз мумкин, чунки минимум нуқтасида $d_r=0$ га тенг бўлади. Юқоридаги тенгламани дифференциаллаб, $\left(\frac{h}{m_e \cdot r_o}\right) + e^2 = 0$ ни ҳосил қиламиз.

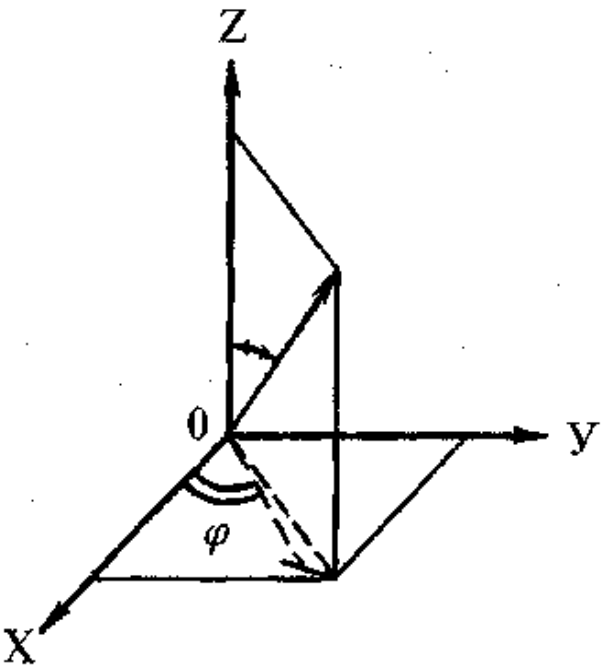
Тенгламадан

$$r = \frac{\hbar^2}{m_e \cdot e^2} \text{ бўлади.} \qquad \text{(II46)}$$

Топилган r_o қийматини (II45) тенгламага қўйиб, водород атомидаги электроннинг минимал энергия қийматини топишимиз мумкин:

$$E_{мин} = -\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{m^e \cdot e^4}{h^2}\right) \qquad \text{(II47)}$$

Олинган натижалар чуқур маънога эга. Классик тасаввурларга асосан электрон ядрога қулаб тушган вақтда унинг энергияси минимал қийматга эга бўлади. Лекин квант механикаси электроннинг тинч ҳолатдаги эмас, балки r_o бўлган чегарадаги энергияси минимал қийматга эга эканлигини кўрсатади. Бундай ҳолатда эса бу чегара ичида электроннинг аниқ ҳола-



II.10 - расм. Кутб координаталар системаси.

тини тавсифлаш мумкин эмас. Шунинг учун $r < r_0$ бўлганда электрон энергияси ортиб боради (II46) ва (II.47) тенгламаларни тенглаштириб, r_o нинг қиймати биринчи орбита радиуси қийматига тенг эканлигини кўришимиз мумкин. (II.47) ва (II.21) тенгламаларни таққослаб эса ноаниқлик нисбати асосида топилган Е нинг қиймати Бор назариясида кўрсатилган ва водород спектрини текшириш натижасида топилган водород атомидаги электроннинг минимал қийматига мос келишини кузатишимиз мумкин.

Юқорида келтирилган хулосалар тахминийдир, чунки электроннинг атомидаги ҳаракатини аниқ сфера бўйлаб чегаралаб бўлмайди. Шунга қарамасдан бу хулосалар, электрон нима учун ядрога қулаб тушмаслиги ва унинг энергияси минимал қийматга эга эканлигини изоҳлаб беришда катта аҳамиятга эга. Водород атоми учун Шредингер тенгламаси ечилганда ҳам худди шундай натижалар олиниши мумкин. Лекин бунинг учун мураккаб электрон ҳисоблаш машиналаридан фойдаланиш талаб этилади.

II.10. ВОДОРОД АТОМИ ТУЗИЛИШИНИ КВАНТ- МЕХАНИК НАЗАРИЯ АСОСИДА ТУШУНТИРИШ

Водород атоми жуда содда тузилган бўлиб, унинг ядро майдонида биттагина электрон ҳаракатланади. Бундай ҳолатда Шредингер тенгламасига мувофиқ потенциал энергия U функцияси қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$U = -\frac{e^2}{r} \qquad \text{(II.48)}$$

(II.48) тенгламанинг ечими мураккаб математик масала бўлгани сабабли уни бу ерда кўриб чиқиш имкони йўқ. Шунинг учун тенглама ечимининг асосий хоссалари ва физик маъноларинигина белгилаб чиқамиз. Бундай масаладаги электрон ҳаракатининг маркази атом ядросига мос келадиган қутбланган система координаталарида кузатиш бирмунча қулайдир (II.10-расм).

Агар, тўғри бурчакли система координаталарида зарраларнинг ҳолати x, y ва z билан берилса, қутбланган системада вектор радиус r (марказдан олинган масофа), $r = \frac{\hbar^2}{m_e \cdot e^2}$ бурчаги (кенглик бурчаги) ва φ билан белгиланади. Расмдан кўриниб турибдики, қутбли координаталар тўғри бурчакли координаталар билан қуйидаги нисбатда боғланган:

$$X = r \cdot \sin\theta\cos\varphi$$
$$y = r \cdot \sin\theta\sin\varphi \qquad \text{(II.49)}$$
$$z = r \cdot \cos\varphi$$

у ҳолда φ – функциясини фақатгина битта аргументга боғлиқ бўлган уч функция кўпайтмаси деб олиш мумкин:

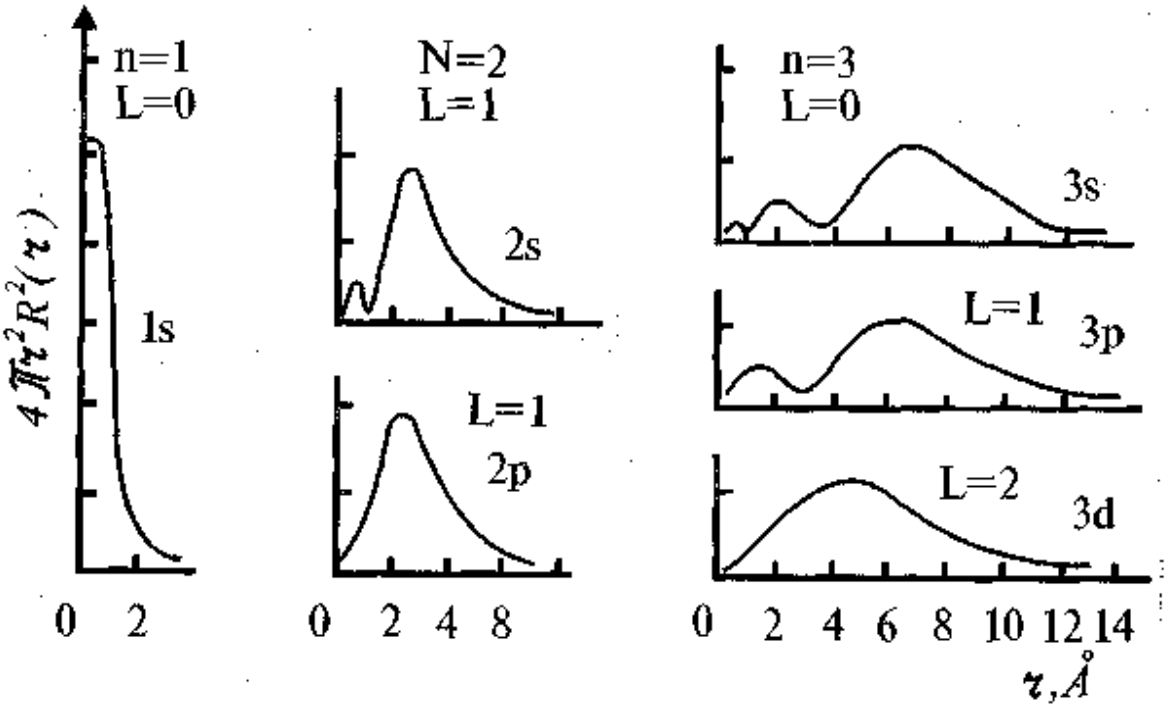
$$\varphi = (r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta\theta\Phi(\varphi)$$

R(r) тўлқин функциясининг радиал қисми, $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ кўпайтма эса унинг **бурчак қисми** деб аталади.

Учинчи даражали ифоданинг ҳосил бўлиши, бутун сонли қийматларга эга бўлган масалани ечишда учта миқдорнинг ҳосил бўлишига, яъни учта квант сонининг ҳосил бўлишига олиб келади ва n, l, m_e ҳарфлар билан белгиланади. Бу миқдорлар тўлқин функциясини ташкил қилган радиал ва бурчаксимон миқдорларни ифодалайди. Умумий кўринишда водород атоми учун Шредингер тенгламасини ечиш натижалари қуйидагича ифодаланади:

$$R(r) = f_1(n_1\ell);\Theta(\theta) = f_2(\ell \cdot m_e);\Phi(\varphi) = f_2(m_e \cdot \ell) \qquad \text{(II.50)}$$

Квант сонлар n, l ва m_e эса қуйидаги қийматларга эга бўлади:



II.11-расм. Турли ҳолатдаги водород атоми электронларининг радиал тақсимланиш эҳтимоллигининг кўриниши.

$$n = 1,2,3,4,5,\ldots\infty$$
$$l = 0,+1,2,3,4,\ldots(n-1)$$
$$m_l = 0,\pm1,\pm2,\pm3,\pm4\ldots\pm l$$

Ушбу квант сонлар фақат водород атомидаги электрон ҳаракатинигина эмас, балки бошқа ҳар қандай атомлардаги электронлар ҳаракатини ҳам ифодалайди.

II. 49 тенгламадан кўриниб турибдики, R – функция n ва l квант сонларини ўз ичига олган. Шунинг учун R функция атомлардаги электронлар бўла олишининг радиал тақсимланиш эҳтимоллигини белгилайди. Бу функцияларнинг водород атоми учун график тасвири II.11 - расмда кўрсатилган. Бу ерда ордината ўқлари бўйича $R^2(r)$ нинг $4nr^2$ га кўпайтирилган қийматлари қўйилган. Бу кўпайтмани киритишдан мақсад қутбли система координатидаги элемент ҳажми dv ни, dr қалинликка эга бўлган қатламдаги шарнинг ҳажми деб қараш мумкин:

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

φ^2 функцияни $4\pi r^2$ га кўпайтириб ҳажм бирлигига нисбатан эмас, балки атом ядроси орасидаги масофа бирлигига нисбатан олинган радиал тақсимланган электронлар зичлиги эҳтимоллигини келтириб чиқарамиз.

Кейинчалик Бор -Зоммерфельдларнинг электрон маълум бир орбита бўйлаб ҳаракатланиши назариялари квант-механик назария билан алмаштирилди. Бу назарияга мувофиқ электрон атом ҳажмининг ҳар қайси нуқтасида бўлиши мумкин-у, лекин унинг ядро атрофидаги фазонинг ҳамма жойида бўлиш эҳтимоллиги бирдек бўлмайди. Демак, орбита электрон ҳаракатланадиган оддий йўл эмас, балки у электроннинг бўлиб туриш эҳтимоллиги энг юқори бўлган фазовий ўрнидир. Ядро атрофидаги фазода электроннинг орбита бўйлаб ҳаракатланиб туриш эҳтимоллигини акс эттирадиган манзарани қуюқ ва сийрак соҳаларга эга бўлган электрон булут деб тасаввур қилсак, унинг шакли орбитал номли махсус φ^2 функциялар билан тасвирлана олади. Эндиликда орбитал атамаси орбита атамаси ўрнида ишлатилади ва атомда электроннинг ҳаракати ўзига хос маълум тўлқин функция – билан белгиланади.

Атомдаги электронларнинг ҳолатини қуйидагича белгилаш қабул қилинган: бош квант сони n бутун сонлар, яъни n=1, 2, 3, 4... билан орбитал квант сони ℓ – эса бутун сонлар ℓ=0, 1, 2, 3, 4, 5...ва ҳарфлар *s, p, d, f, g, h*...билан белгиланади.

Биринчи тўртта ҳарф атомларнинг спектр серияларига мос келади, иккита охирги *g* ва *h* ҳарфи алфавитда *f* дан кейин келади. Демак, 1s деганда, n=1 ва ℓ=0 га тенг бўлгандаги электронни, 2p деганда n=2, ℓ=1 га тенг бўлган ҳолатдаги электронлар тушунилади. Атомдаги электронлар сони эса ҳарфлар даражасида кўрсатилади. Масалан: $2s^2$ ("икки ЭС икки" деб ўқилади) атомда n=2 ва ℓ=0 бўлганда 2 та электрон борлигини кўрсатади (II.1 -жадвал).

II.2-жадвалда водород атомидаги баъзи электронлар ҳолатларининг тўлқин функциялари келтирилган. Уларнинг миқдори атом бирлигида

Турли ҳолатдаги электронларнинг квант сонлари

n	1		2		
L	0	0	1		
n_e	0	0	0	±1	
m_s	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2
Орбиталлар белгиси	1s	2s	$2p_z$	$2p_x$	$2p_y$
L - маълум қийматга эга бўлгандаги максимал электронлар сони	2	2	6		
n - маълум қийматга эга бўлгандаги максимал электронлар сони	2	8			

II.1- жадвал

3								
0	1				2			
0	0	±1		0	±1		±2	
+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2	+1/2 -1/2
3s	$3p_z$	$3p_x$	$3p_y$	$3d_{z^2}$	$3d_{xz}$	$3d_{yz}$	$3d_{x^2-y^2}$	$3d_{xy}$
2	6			10				
18								

11. 2-жадвал

Водород атоми электронларининг тўлқин функциялари

Орбиталар	Радиал қисми	Бурчак қисми
1s	$2e^{r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2s	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}\cdot(2-r)\cdot e^{-\frac{r}{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
$2p_x$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\cdot r\cdot e^{-\frac{r}{2}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{x}{r}\right)$
$2p_z$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\cdot r\cdot e^{-\frac{r}{2}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cdot\left(\frac{x}{r}\right)$
$2p_y$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\cdot r\cdot e^{-\frac{r}{2}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cdot\left(\frac{x}{r}\right)$
$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{4}{81\cdot\sqrt{30}}\cdot r\cdot e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\left[\left(x^2-y^2\right)/r^2\right]\cdot$
$3d_{xz}$	$\frac{4}{81\cdot\sqrt{30}}\cdot r^2\cdot e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{x\cdot z}{r^2}\right)$
$3d_{z^2}$	$\frac{4}{81\cdot\sqrt{30}}\cdot r^2\cdot e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}\cdot\left[\left(3z^2-r^2\right)/r^2\right.$
$3d_{yz}$	$\frac{4}{81\cdot\sqrt{30}}\cdot r^2\cdot e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{yz}{r^2}\right)$
$3d_{xy}$	$\frac{4}{81\cdot\sqrt{30}}\cdot r^2\cdot e^{-\frac{r}{3}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}\left(\frac{xy}{r^2}\right)$

берилган. Бундан ташқари тригонометрик бурчакларнинг функциялари ёзишни қисқартириш мақсадида r масофада, x, y ва z координаталарда аниқланган. Худди шунга ўхшаш тўлқин функциялари билан битта электронли ионларда (He^+, Li^{+2} ва бошқалар) электронлар ҳаракатини ифодалаши мумкин. Бунда бу ионларнинг тўлқин функцияларини $7^{3/2}$ га кўпайтириб ва r ўрнига z-r миқдорни қўйиш кифоя.

Тўлқин функцияларни график тасвирлаш учун турли усуллар мавжуд. Булардан бири электронлар зичлигини радиал тақсимланиш чизиғи усули билан биз юқорида танишдик.

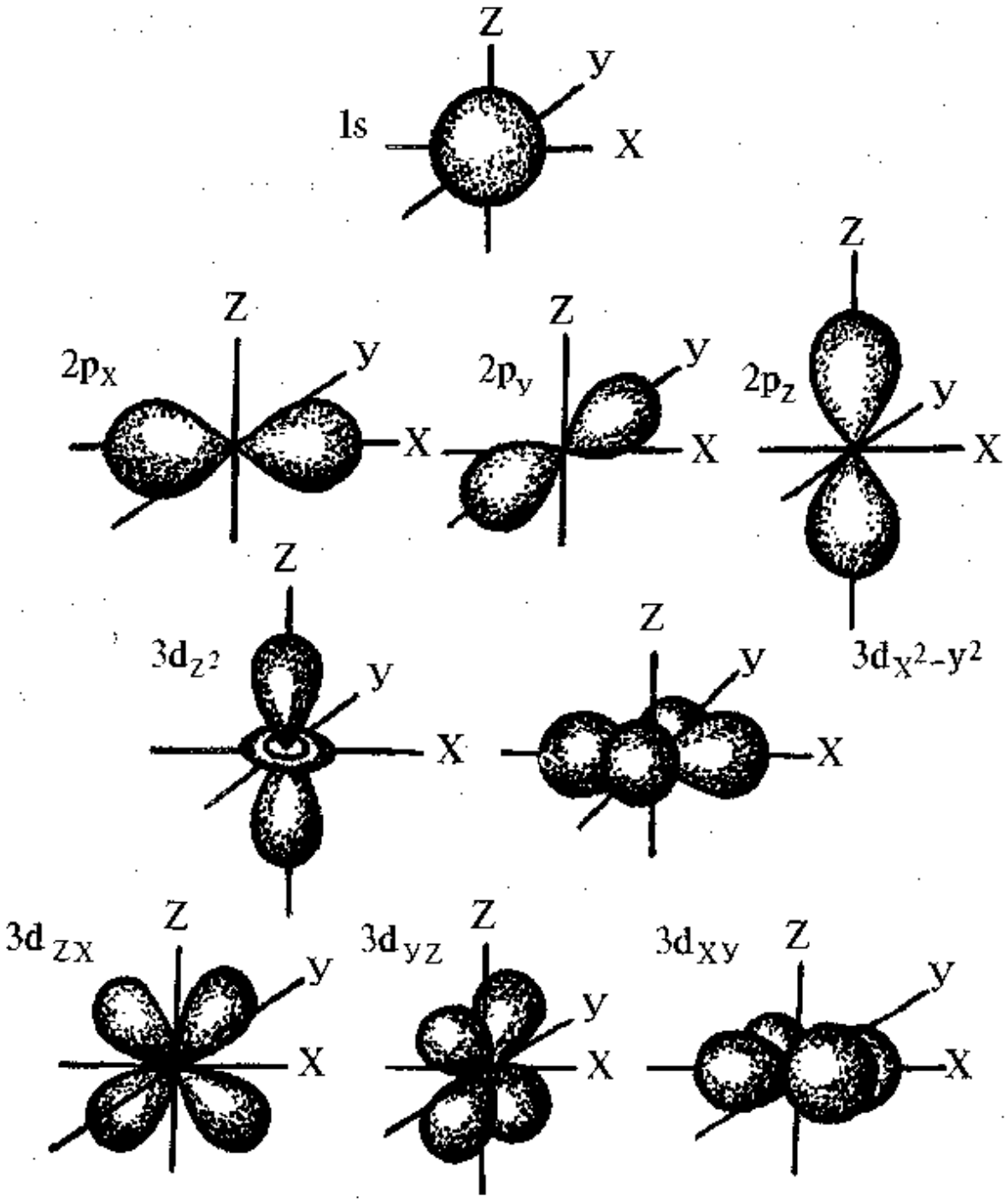
Электрон булутлари шакли маълум даражада тўлқин функцияларининг бурчакларини аниқлайди. Уларнинг шаклини тасвирлаш учун қутб координаталаридан фойдаланилади. Диаграммани тузишда координата ўқларининг бошланиш нуқтасидан $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ ларнинг миқдорларига мос бўлган ўлчамлар қўйиб борилади. Сўнгги ўлчам бўлаги орбиталнинг шаклини кўрсатади. Кўп ҳолларда қутблараро диаграмма $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ қийматлари орқали эмас, балки уларнинг квадратлари орқали белгиланади. Бундай шакллар баъзи электрон ҳолатлари учун II.12-расмда кўрсатилган бўлиб, уларни юқорида келтирилган жадвалдаги формулалар билан таққослаш мумкин.

Бундан ташқари, электрон булутлари шакли ичида катта қисмни (95% ни) эгаллаган булутларни чегаралаган юза орқали ҳам кўрсатиш мумкин. Агар расмда тўлқин функциянинг аниқ миқдорини кўрсатиш талаб қилинса, у ҳолда φ (ёки φ^2) учун нуқталарни бирлаштирувчи контур диаграммалардан фойдаланилади. II.13-расмда водород атомидаги 2Pz - орбиталининг турли тасвири кўрсатилган.

Шунга қарамай, кўрсатилган расмлар турлари шаклларга эга, яъни Pz- орбитал ўзига хос бир хил симметрик шаклга эга. Орбитал шакллар кимёвий боғланишни тушунтиришда катта роль ўйнайди. Кейинчалик шуларга ўхшаш орбитал шаклларидан кўп фойдаланамиз.

II.11. АТОМ ЭЛЕКТРОНЛАРИНИНГ КВАНТ СОНИ

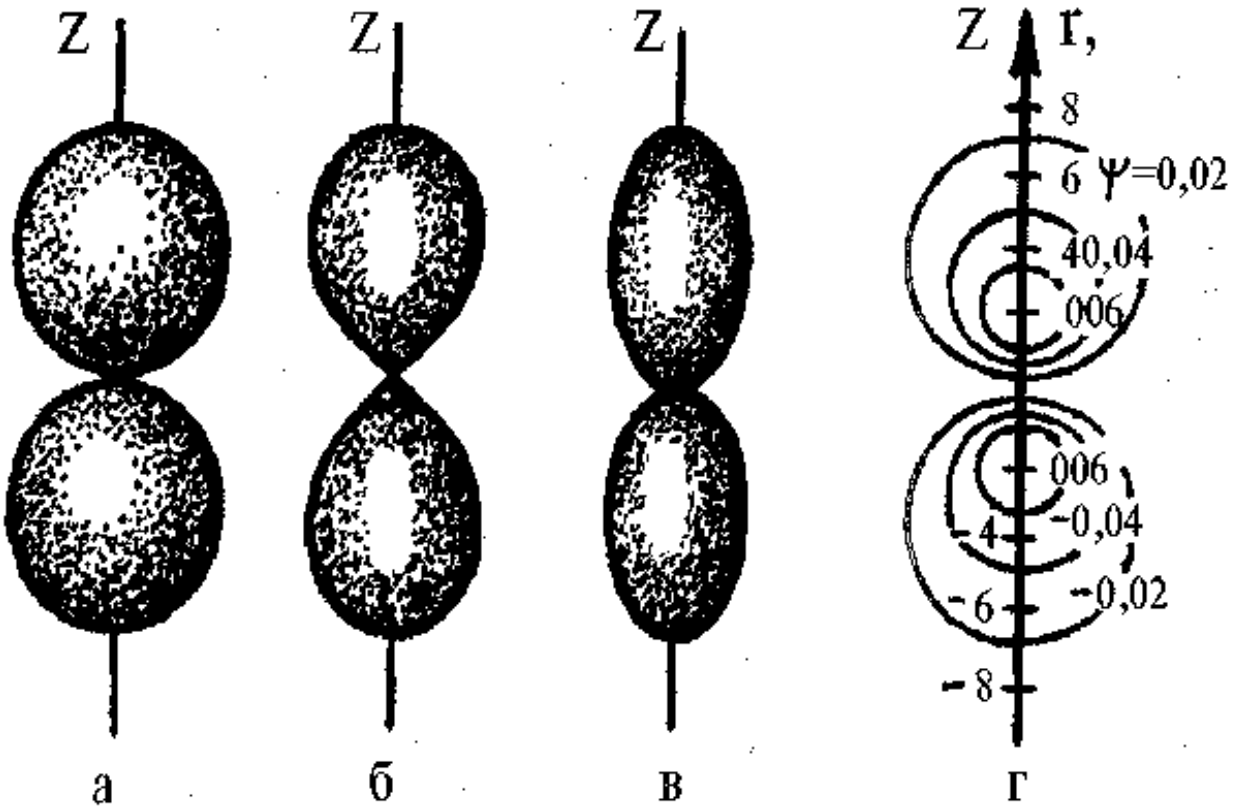
Квант сонлари фақатгина водород атомидаги электроннигина эмас, балки ҳар қандай электронлар ҳаракатининг фазовий йўналишини ҳам ифодалайди. Квант сонлари



II.12-расм. Атомда турли ҳолатдаги электрон булутларининг шакли (қутбланган ҳолати).

элементларнинг хоссалари ва кимёвий боғланишнинг табиатини ўрганишда катта роль ўйнайди. Шу сабабли, уларнинг маъносини чуқур англаб олиш, зарур бўлганда уларни назарий ва амалий мақсадларда қўллашни билиш талаб этилади.

Ҳозирги вақтда электрон ҳолатини тўртта квант сон билан белгилаш қабул қилинган бўлиб булар бош квант сони "n",



II.13-расм. Pz - орбитал тасвири.

а - φ нинг қутбланган ҳолати

б - φ^2 нинг қутбланган ҳолати

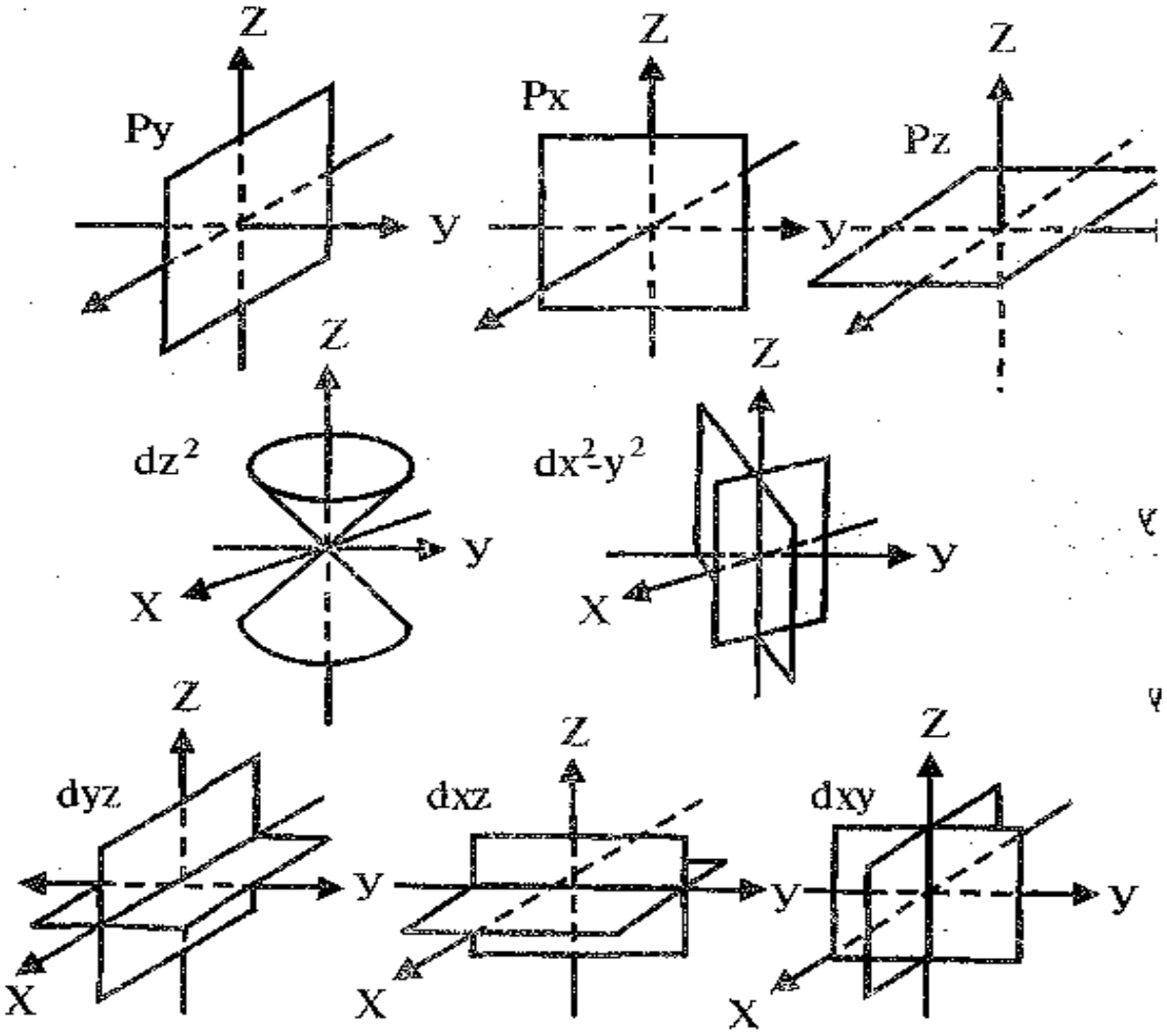
в - φ^2 нинг чегараланган юзаси

г - контур ҳолати

орбитал квант сони "ℓ", магнит квант сони "m_e", спин квант сони "m_s" лардир.

Квант сонлари n, L, me, ва ms электрон булутларнинг геометрик шакллари бир-биридан фарқ қилишини ҳамда электрон ҳаракатининг физик маъносини англатади.

Бош квант сони "n" қиймати I дан ∞ гача бўлган бутун сонларга тенг бўлади. Бош квант сон атомидаги электрон қаватини, ёки маълум энергетик поғона юзасини тавсифлайди. Квант юза чегараси деб, φ=0 бўлган ҳолатдаги геометрик нуқталар турларига айтилади. Агар φ=0 бўлса, φ^2=0 бўлади. Шунинг учун электрон булутларининг зичлиги квант чегарасида нолга тенг. Квантлар ядродан чексиз узоқда бўлган юзаларни ҳам ҳисобга олади, чунки бундай ҳолатда ҳам φ=0 бўлади. Қаватларда электрон булутларининг тақсимланиши маълум умумий қонуниятга асосланган. Микрозаррачаларнинг ҳаракатини оддий тўлқин ҳаракати тенгламаси орқали ифодалаш мумкин. Ҳар қандай тўлқинда тебраниш сони нолга тенг бўлган нуқта бўлади. Агар



II.14-расм. Атом марказидан ўтувчи турли ҳолатдаги электронлар қават юзаларининг жойланиши.

тебраниш жараёни уч хил йўналишда содир бўлса, улар биргали ҳосил қилган нуқталар қават юзасини ташкил қилади. Атомла қават юзалари икки хил кўринишда бўлади: 1) атом (ёки яд марказидан ўтадиган қаватнинг юза сфераси ядро марказига келади; 2) атом (ядро) марказидан ўтмайдиган қаватнинг сфераси эса текис ёки конуссимон шаклга эга бўла Қаватларнинг сферик юзали бўлиши тўлқин нкциянинг ра қисмини кўрсатада, яъни ядродан маълум масофада $\varphi=0$ бўла

Орбитал квант сони "ℓ" электроннинг тўлқин функция ҳосил қилган қават юзаларининг ядродан ўтиш сони белгилайди. Юқорида қайд этилганидек қават юзалари биттаси доимо ядродан чексиз масофа жойлашган ҳисобланади, яъни l нинг қиймати 0 дан n-1 гача ўзгаради.

II.14-расмда атом марказидан ўтувчи турли ҳолатларда электронлар қават юзаларининг жойланиши кўрсатилган.

Шундай қилиб "ℓ" орбиталлар (ℓ-0) сферик (бурчак тўлқин функцияси ўзгармас бўлиб, ядродан ўтадиган қават юзаларга эга эмас), p - орбиталлар гантель, d - орбиталлар ўрт парракли шаклга эга бўлади.

Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, квант механикаси ушунчасига асосан электрон атом ядродан ҳар қандай асофада бўла олиши мумкин, лекин атомнинг турли уқталарида бўла олиш эҳтимоли ҳар хил бўлади. Электрон улутларнинг атомда тақсимланишини билган ҳолда ядродан лектронгача бўлган ўртача масофа – $r_{ўрта}$ ни ҳисоблашимиз умкин. Бу ўртача масофа $r_{ўрта}$ орбитал ўлчамини ифодалайди. нга асосланиб, $r_{ўрта}$ қиймати радиал тақсимланиш нкциясини интеграллаш йўли билан топилади.

$r_{ўрта}$ қиймати n ва ℓ миқдорлар орқали аниқланади. Водород омидаги электрон ва водородга ўхшаш ионлар электронлари н бу боғланиш қуйидаги нисбатда бўлади:

$$r_{ўрта} = \frac{d_o n^2}{z}\left\{1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n_2}\right]\right\} \qquad (II.51)$$

Бу ерда: z - ядро заряди; d_o - биринчи Бор орбитасининг диаметри.

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, r ўртанинг миқдори тахминан n^2 га пропорционалдир. Шунинг учун n миқдори орбитал ўлчамини аниқлайди, деб айтиш мумкин. Водород атомидаги электроннинг бўла олиш эҳтимолининг 1s, 1p, 3d, 4f ва ҳоказо олатлари Бор орбиталлари радиусларига мос келади.

Водород атомидаги электрон энергияси фақат n нинг ийматига боғлиқ бўлади. У ҳолда Шредингер тенгламасининг ими қуйидаги ифодани беради:

$$E = -\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{m_e \cdot e^2 \cdot z^2}{n^2 \cdot h^2}\right) \qquad (II.52)$$

Бу тенглама Бор назариясига мос келади. Водород атомидаги электроннинг асосий характеристикаси – энергияси "n" билан белгиланганлиги сабабли уни бош квант сони деб юритиш қабул қилинган.

Орбитал квант сони "ℓ" электрон импульси орбитал моменти "М" нинг миқдорини белгилайди, яъни:

$$M = h\sqrt{\ell(\ell+1)}$$

Бизга маълумки, импульс моменти вектор катталикдир. Унинг йўналиши m_e квант сони билан аниқланади ва орбиталларнинг фазодаги жойланишини ифодалайди. Вектор йўналишини унинг маълум бир ўққа нисбатан, масалан, z ўқига нисбатан проекцияси миқдори орқали топиш мумкин. Импульснинг орбитал моменти проекциясини қуйидаги нисбат билан аниқлаш мумкин:

$$M_z = h \cdot m_e$$

Бу квант сони m_e *магнит квант сони* деб аталади. Чунки электрон орбиталнинг магнит проекцияси шу сонга боғлиқ. Шредингер тенгламаси ечимида кўрсатилган n, *l* ва m квант сонлари водород атомидаги электроннинг ҳаракат траекториясини тўлиқ белгилаб бера олмайди. Атом спектрларини кузатиш натижасида бу характеристикалардан ташқари тўртинчи квант сонини ҳам киритиш кераклиги маълум бўлиб қолди. Чунки тажриба натижаларига асосан электрон тўртинчи даражали озодликка эга, яъни оддий сўз билан айтганда, у ўз ўқи атрофида айланади. Электронларнинг ҳаракати "спин" билан белгиланади. *Спин квант сони электрон* ўзининг момент импульсига эга эканлигини билдиради. Бу тушунча электроннинг заряди ва массаси каби унинг асосий хоссаси ҳисобланади. Тажриба натижалари электрон моментининг проекцияси фақат иккита қийматга $+\frac{1}{2}h$ ва $-\frac{1}{2}h$ тенг эканлигини кўрсатди. Бу ерда мусбат ва манфий ишоралар электроннинг турли йўналиши бўйича айланишини билдиради.

Равшанки, спин квант сон m_s - фақат иккита қийматга $+\frac{1}{2}$ ва $-\frac{1}{2}$ эга бўлади. Спин квант сонларини тўлқин функция орқали белгилаш учун унга кўпайтиргичлар киритилади.

Демак, тўрттала квант сонлари n, m_e, m_s атомдаги электроннинг ҳаракатини тўлиқ тавсифлайди. Электроннинг ҳаракатини булардан бошқа бирликларда ифодалаб бўлмайди. Зеро, водород атомидаги электроннинг энергияси n миқдори билан белгиланади-ю, бошқа квант сонларига боғлиқ

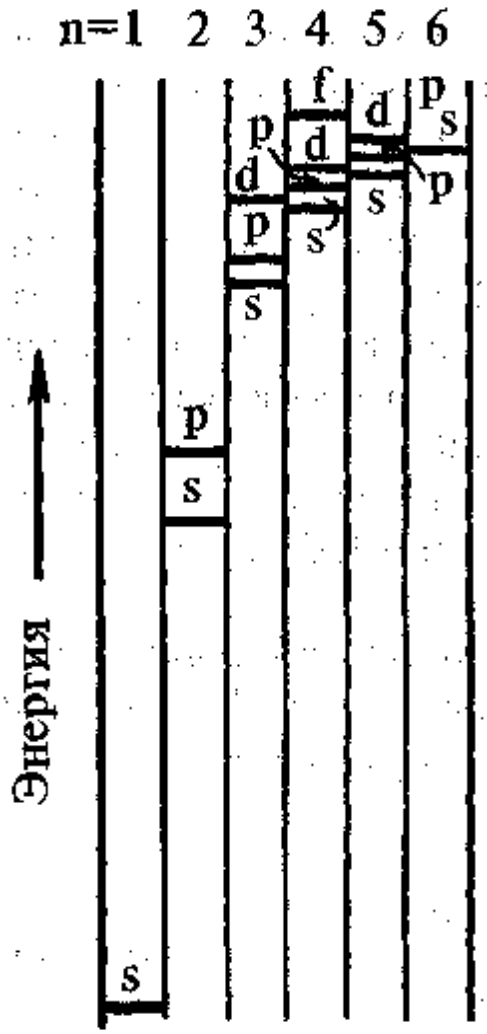
бўлмайди. Бундан бир хил энергияга эга бўлган электронлар турли ҳолатларда бўлиши мумкин, деган хулоса келиб чиқади. Қандай ҳолатлардаги электронлар "туғма" электронлар деб аталади. Электронларнинг бундай туғма ҳолатлари ташқи электр ёки магнит майдони таъсирида йўқотилиши мумкин. Бош квант сони n бир хил қийматга, l, m_e ва m_s турли қийматга эга бўлган ҳолатдаги электронларга ташқи майдон таъсири турлича бўлади. Натижада бундай ҳолатдаги электронларнинг энергияси ҳар хил қийматга эга бўлиб қолади. Буни магнит ёки электр майдонлари таъсирида спектр чизиқларининг нурланиши билан тушунтириш мумкин (Штарк ва Зееман эффектлари).

Водород атоми учун юқорида айтилган фикрларни худди шунга ўхшаш битта электронли системалар -He^+, Li^+ ва ионлар учун ҳам қўллаш мумкин. Бундай ҳолда электрон энергияси қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$E = -\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{m_e \cdot e^4 \cdot z^2}{n^2 \cdot \pi^2}\right) \qquad \text{(II.52, а)}$$

Кўп электронли атомлар. Водород атомидан бошқа кўп элементли атомлардаги ҳар қайси электроннинг ҳолатини ҳам тўрт квант сон *n*, *l*, *m* ва m_s билан белгилаш мумкин. Бу сонлар водород атомидаги квант сонлар қийматларига тенг деб қабул қилинади.

Кўп электронли атомларда электрон фақатгина ядро майдонидагина эмас, балки бошқа электронлараро майдонларда ҳам ҳаракатланади, яъни *n* бир хил қийматга, l эса турли қийматларга эга бўлганлиги сабабли электронларнинг энергиялари ҳам турли қийматга эга бўлиб қолади. Шунинг учун кўп электронли атомларда электрон энергияси икки квант сони n ва l билан белгиланади. Бундай ҳолатда электроннинг энергияси n ва l ортиб бориши билан кўпаяди. Атомдаги электронлар сони ортиб боришидаги энергиянинг ўзгариши l ортиб боришидаги энергияга қараганда бирмунча сезиларли бўлади. Натрий атомидан чиқариб юборилган электроннинг квант сонлари n=*3*, l=0 (3s)га тенг бўлган қаватдаги ва n=*3*, l=1 (3s)га тенг бўлган қаватдаги энергияларнинг айирмаси 2,1 эВ га тенг. Бу миқдор, квант сонлари



11. 15-расм. Кўп электронли атомларда энергетик поғоналарнинг жойланиши.

n=3, l=0 *(3s)* ва *g=4*, l=0 *(4s)* га тенг бўлган қаватлардаги энергиялар айирмаси миқдори (3,1 эВ) га яқинлашади. Электронлар сони ортиб борган сари атомларда 1 ўзгариши билан энергия сезиларли равишда ўзгаради. Бу атомлар тузилишининг турлича бўлиши билан тушунтирилади. Умуман, кўп электронли атомларда энергетик қаватларнинг ўзгаришини қуйидагича ёзиш мумкин ва қаватлари энергиялари жиҳатидан бир-биридан кам фарқ қилиб n, p қаватларига нисбатан кичкина қийматга эга бўлади.

Шундай қилиб, энергиянинг ортиб бориши қуйидаги энергетик қаватлар тартибида тавсифланади:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 4s \approx$$
$$\approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx$$
$$\approx 5d \approx 4t < 6p$$

II.15-расмда кўп электронли атомларда энергетик қаватларнинг нисбий жойланиш схемаси кўрсатилган. Келтирилган схема тахминий бўлиб, бир атомдан иккинчи атомга ўтган сари энергетик қаватларнинг жойланиши сезиларли ўзгариб боради. Кўп электронли атомларда электронларнинг ҳолатлари Паули принципи асосидаги квант-механик қонунга жавоб беради. Ушбу принципга мувофиқ атом ва молекуляр системада тўрттала квант сонлар бир-бирига тенг бўлган иккита электрон бўла олмайди. Паули принципи атомда бош квант сони n маълум қийматга эга бўлган электронлар сонини чеклаб қўяди.

Агар *n=1* бўлса, у ҳолда $\ell = 0$ ва $m_e = 0$ га эга бўлади. Шунинг учун *n=1* га тенг бўлганда электронлар бир-биридан спин квант сонлари билан фарқ қилади. Шундай қилиб, атомда бош квант сони n=1 бўлган икки электрон бўлиши мумкин.

	n	l	m_e	m_s
1–электрон	1	0	0	$+\frac{1}{2}$
2–электрон	1	0	0	$-\frac{1}{2}$

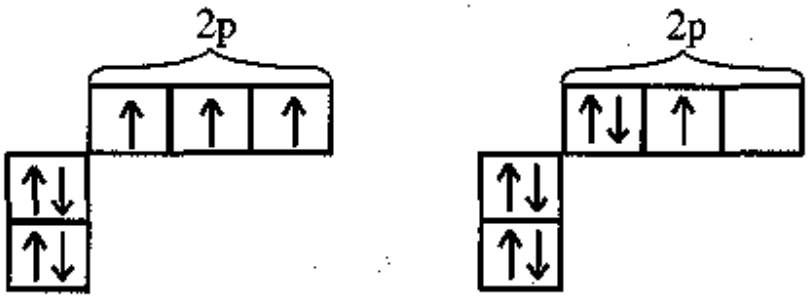
Шунга ўхшаш n=2 бўлган ҳолатда квант сонлари бир-бирига ўхшаш бўлмаган 8 электроннинг борлигини кузатишимиз мумкин:

n	ℓ	m	m_s	n	ℓ	m	m_s
2	0	0	+1/2	2	1	0	+1/2
2	0	0	-1/2	2	1	0	-1/2
2	1	+1	+1/2	2	1	+1	+1/1
2	1	-1	-1/2	2	1	+1	-1/2

Худди шу усул билан бош квант сони n=2 га тенг бўлганда электронларнинг максимал сони кўпи билан 18 га, n=4 бўлганда 32 га тенг эканлигини ҳисоблаб топиш мумкин. Умуман, бош квант сон n қийматга эга бўлса, электронларнинг энг кўп сони $2n^2$ га тенг бўлади. Бош квант сон *n* нинг қиймати электронларнинг ядрогача бўлган ўртача масофасини белгилайди, шу сабабли бир хил қийматга эга бўлган электронлар йиғиндиси электрон қават деб аталади (электрон қаватларни белгилаш юқорида кўрсатиб ўтилган эди).

n қаватда орбитал квант сони, *l* нинг қийматлари 0 дан (n-1) га қадар бўлиши мумкин. Юқорида кўрсатилганидек, ҳар қайси қаватдаги максимал электронлар сони $2n^2$ га тенг бўлгани учун, яъни биринчи қаватда кўпи билан 2 та, иккинчи қаватда 8 та ва ҳоказо электрон бўлади. Шунга мувофиқ, ҳар қайси қаватлардаги электронларнинг энг кўп сони эса $2(2l+1)$ га тенг бўлади. Агар s қаватчада бир-бирига қарама-қарши спинга эга бўлган 2 та электрон бўлиши мумкин бўлса, *p* қаватчада электронлар сони олтита бўлади. У ҳолда электронлар спинлари қандай тақсимланади, деган савол туғилади. Масалан: азот атомининг электрон конфигурацияси $1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^3$ формулага эга (яъни

биринчи қаватда 2 та иккинчи қаватда 5 та) бўлади. Бу формулага асосан электронларни икки хил вариантда жойлаштириш мумкин:



Ҳар қайси ячейкалар маълум орбиталга мос келади, яъни ҳар қайси орбиталда бир-бирига қарама-қарши спинга эга бўлган икки электрон жойланиши мумкин. Биринчи схемада *p* электронлар турли m_s қийматга, иккинчи схемада эса иккита *p* электронда m_s қиймати бир хил. Шунга ўхшаш кўпгина элементларда электронларнинг жойланишлар сони 5 га тенг бўлгани учун, d қаватчада 10 та, *f* қаватчалар сони 7 га тенг бўлгани учун f қаватчада 14 та электрон жойлашиши мумкин.

Квант-механика ва спектр анализ натижалари шуни кўрсатадики, кам энергетик ҳолатга эга бўлган атомларда квант ячейкаларининг электронлар билан тўлиб бориши қуйидагича содир бўлади: квант ячейкаларга электронлар тақсимланишида биринчи навбатда улар магнит квант m_s сони турли қийматларга эга бўлган электронлар билан тўлади, кейинчалик электронлар кўпайиб бориши натижасида ячейкаларда спини қарама-қарши бўлган электронлар жойлашади. Энергетик ячейкаларнинг электронлар билан тўлишида уларнинг спин квант сонлари йиғиндиси энг юқори қийматга эга бўлишига интилади. Бу **Гунд қоидаси** деб аталади. Ячейкаларнинг электронлар билан тўлиб бориши элементларнинг физик ва кимёвий хоссалари даврий ўзгаришини вужудга келтиради.

Атом спектрларининг ҳосил бўлиши.

Агар атомларга ташқаридан ҳеч қандай таъсир бўлмаса, у ҳолда электронлар энг кам энергияга эга бўлган ҳолатда бўлади. Бундай ҳолатни атомнинг **нормал ҳолати** деб аталади. Агар атомга ташқаридан бирор бир турдаги энергия таъсир эттирилса (яъни атомлар ўзаро тўқнашса, квант ёруғлик нури юттирилса, иссиқлик энергияси берилса, электрон ёки нейтронлар билан бомбардимон қилинса ва ҳоказо) бир ёки бир неча электронлар энергияси юқори бўлган қаватчаларга ўтади. Атомнинг бундай ҳолатини **қўзғалган ҳолат** деб аталади.

Атомлар қўзғалган ҳолатда жуда қисқа вақт (10^{-5} - 10^{-8} сек) давомида мавжуд бўла олади. Сўнгра электронлар энергияси кам бўлган қаватчаларни эгаллайди. Натижада электронларнинг бир ячейкадан иккинчи ячейкага ўтиши босқич билан содир бўлади. Энергияси катта бўлган қаватдан энергияси кичик бўлган қаватга электрон ўтиши натижасида атом ўзидан квант нур чиқаради. Бу нур Планк тенгламасига мувофиқ қуйидагича аниқланади:

$$E_2 - E_1 = h\nu \qquad \text{(II.53)}$$

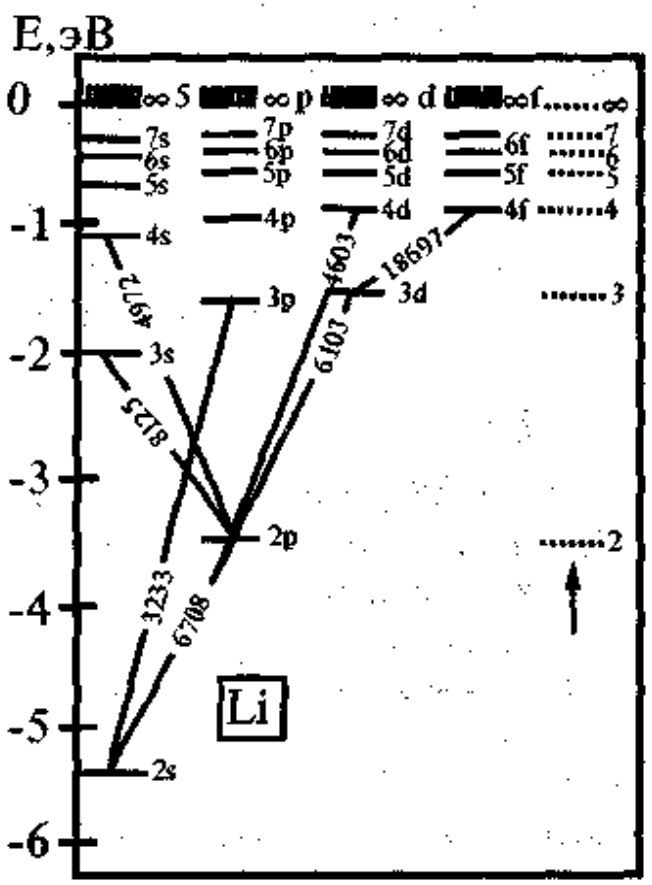
Ушбу тенглама нурнинг спектр чизиқлари частотасини ифодалайди. Шундай қилиб, ҳар қайси спектр чизиқларининг ҳосил бўлиши электроннинг бир энергетик қаватчадан иккинчи энергетик қаватчага ўтишига мос келади. Бинобарин, электронларнинг катта қаватчадан кичик қаватчага ўтиши натижасида атомларнинг нормал ҳолатга айланиши элементнинг спектрлари билан тавсифланади.

Электроннинг ички қаватдан ташқи қаватга ўтиши натижасида кўринадиган нурнинг тўлқин узунлигидан кичик тўлқин узунликка эга бўлган рентген нурлари ҳосил бўлади. Бу ички қаватлардаги электронларнинг ядро билан мустаҳкам боғланганлигидан дарак беради. II.53 тенгламага мувофиқ электронларнинг кўчиб ўтиши юқори частотали ва кичик тўлқин узунлигига эга бўлган нурланиш ҳосил қилади. Рентген спектрлари кам чизиқлардан иборат. Уларнинг частоталари электронлар бир элементдан бошқа элементга ўтиши натижасида ядро зарядларининг ортиши маълум қонуният асосида ўзгаради.

Атомларда ташқи электронларнинг кўчишида энергия кам ўзгаради ва бу кўзга кўринадиган ультрабинафша спектрларнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

Спектр чизиқларини ўрганиш элементлар атомларининг электрон тузилиши, яъни квант сонлар қийматини ва атомдаги электронлар энергиясини аниқлашга имкон беради (одатда атомларнинг электрон тузилиши деганда уларнинг оддий ҳолати тушунилади).

Атомларнинг электрон тузилишини спектр чизиқлари орқали аниқлаш бирмунча мураккаб иш. Шунинг учун спектр чизиқлари маълум серияларга бўлинади ва квант-механика қоидасига мувофиқ, электронлар кўчиб ўтишида ҳосил бўлган



II.16-расм. Литий атомида спектрни бўлиш схемаси. Солиштириш мақсадида водород атомидаги электроннинг энергетик қавати келтирилган.

спектр чизиқлар кузатилади. Тинимсиз изланишлар натижасида ҳозирги вақтда кўпгина элементларнинг электрон тузилишлари аниқланган. Элементларнинг атомлари спектрларини маълум бир системага солишда Д.И. Менделеевнинг кимёвий элементлар даврий қонуни муҳим аҳамиятга эга. II.16-расмда литий атомидаги ташқи қаватда жойлашган электроннинг энергетик схемаси келтирилган.

Турли қаватлардаги чизиқларнинг бир-бирлари билан туташиб кетганлиги электронларнинг кўчиб ўтишини билдиради. Схемадаги тўлқин узунлиги спектр чизиқларига мос келади. Расмдан кўриниб турибдики, литий атоми ташқи қаватидаги электрон 2s ҳолатда энг кам энергияга эга. Бу схемага асосланиб литийнинг спектр чизиғини чизиш мумкин. Ҳозирги вақтда атомларнинг спектр чизиқлари асосида расмда тасвирлангани каби диаграммалар чизиш қабул қилинган.

Кўп электронли атомларда энергетик қаватларни ва электронларнинг тақсимланишини, худди водород атомидагига ўхшаш, назарий квант-механика усули билан ҳисоблаб чиқиш мумкин. Бунда математик жиҳатдан ғоят катта қийинчиликларга дуч келинади. Бундай ҳисоблашларни кўп заррачалар учун таклиф қилинган Шредингер тенгламаси асосида ечиш мумкин бўлади:

$$\sum_{K=1}^{k=N}\left[\left(\frac{d^2\varphi}{dx_k}+\frac{d^2\varphi}{dy_k}+\frac{d^2\varphi}{dz_k}\right)+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(\frac{e^2 z}{r_k}-U_k\right)\varphi\right]+\frac{8\pi^2 m}{h^2}E_\varphi=0 \quad \text{(II.54)}$$

Бу йиғинди атомдаги ҳамма электронларга тааллуқли (r_k – к-электронлардан ядрогача бўлган масофа) дир.

$U_к$ – электронларнинг ўзаро итарилиш энергияларини ифодалайди. Унинг қиймати *к=1* дан *k=N* гача тенг бўлгандаги e^2/ki йиғиндига тенг бўлади. Бу ерда ki – *к* ва i–электронлар орасидаги масофа. Шундай қилиб, энг оддий кўп электронли гелий атоми учун иккиламчи кўпайтма йиғиндиси олтита энергетик коэффициентга эга бўлади. Ҳозиргача бундай масалани ечишнинг аниқ усули таклиф қилинмаганлиги сабабли тахминий ечим усулларидан фойдаланилади. Бу тенгламани ечиш жуда катта меҳнат талаб қилганлиги *туфайли бунинг учун ҳозирги вақтда электрон ҳисоблаш* машиналарига мурожаат қилинмоқда.

II.12. ИОНЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИ ВА ЭЛЕКТРОНГА МОЙИЛЛИК

Кимёвий жараёнларда атомдаги электронларнинг орбиталларда қай даражада мустаҳкам жойлашганлиги катта аҳамиятга эга. Бунинг учун, атомларнинг ионланиш энергияси тушунчасидан фойдаланилади.

Нормал ҳолатда турган атомларда битта электроннинг ажралиб чиқиши учун сарф қилинган энергия миқдори *ионланиш энергияси* деб аталади. Бу тушунча молекулаларга ҳам тааллуқлидир. *Ионланиш энергияси миқдорини* аниқлашда ҳам атомдаги электронларнинг энергетик қаватларини аниқлашдаги каби спектрал маълумотлардан фойдаланилади.

Қисқа тўлқинли спектрал сериями асосий ҳолатдаги атомлардан электронлар чиқиб кетганда ажралиб чиққан энергияга мос келади, яъни атомдан электронни чиқариб юбориш учун шунча энергия сарфлаш керак бўлади. Шундай қилиб, ионланиш энергиясини қисқа тўлқинли спектрлар частотасидан Планк тенгламаси ёрдамида ҳисоблаб топиш мумкин. Бу энергия энг кичик энергетик қаватни ифодалайди. Ионланиш энергиясини бошқа усуллар билан ҳам, чунончи, фотоионланиш ва электронлар билан туртиш усуллари билан аниқлаш мумкин. Ионланиш энергияси электрон вольтларда *(эВ)* белгиланади, бу энергия кўпинча ионланиш потенциали деб ҳам юритилади.

Водород атомининг ионланиш энергияси қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$J = \frac{1}{2}\left(\frac{m_e \cdot e^4}{h^2}\right) \qquad \text{(II.55)}$$

II.55 – формуладаги қийматларни ўрнига қўйиб ҳисоблаш натижасида $\ell = 13{,}60$ эВ га эга бўламиз.

Кўп электронли атомларда ионланиш энергияси ҳам бир неча J_1, J_2, J_3... қийматларга эга бўлади. Бу энергиялар биринчи, иккинчи, учинчи ва ҳоказо электронларнинг узилиш энергиясига мос келади. Ҳамма ҳолатларда ва ҳар доим $J_1 < J_2 < J_3 <$... бўлади. Чунки узилиб чиқаётган электронлар сони қанча кўп бўлса, ионнинг мусбат заряди ҳам шунча ортади, бу эса ўз навбатида шунча электронни ўзига тортади.

II.3 - жадвалда баъзи атомларнинг ионланиш энергиялари қиймати келтирилган.

II.3 - жадвал

Баъзи элементларнинг ионланиш энергияси

Атом	Электронлар				
	1	2	3	4	5
H	13,595				
He	24,581	54, 403			
Li	5,390	75,619	122, 419		
Be	9,320	18,206	153,850	217, 657	
B	8, 296	25,149	37, 920	259,298	340,127
C	11,256	24,376	47, 871	64, 48	392,00
N	14,53	25,593	47, 426	77, 450	97, 863
O	13,614	35,146	54,934	77, 394	113,873
F	17, 418	34,98	62,646	87, 23	114,214
Ne	21,559	41,07	63,5	97, 16	126, 4
Na	5,138	47, 29	71,65	98,88	138,60
Mg	7, 644	15,031	80,12	109,29	141,23
Al	5,984	18,823	28, 44	119,96	153,77
Si	8,149	16,34	33, 46	45,13	166,73
P	10, 484	19,72	30,156	51,354	65,007

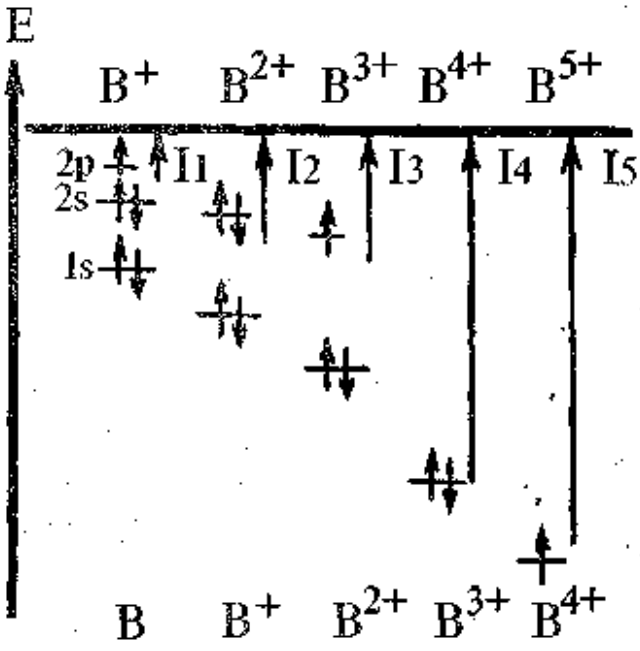
S	10,357	23,4	35,0	47,29	72,5
Cl	13,01	23,80	39,90	53,5	67,80
Al	15,755	27,62	40,90	59,79	75,0
K	4,339	31,81	46,0	60,90	82,6
Ca	6,111	11,868	51,21	67	84,39

Бу жадвалдан ишқорий металлар энг кам ионланиш энергиясига эгалиги кўриниб турибди. Бир ионланиш потенциалининг қиймати, элементда J_1 дан J_2 га ўтганда ионланиш тез ўзгаради. Масалан, бор атомидаги 1, 2, 3 электронларга нисбатан 4 ва 5 электронларни узиш учун ўн баробар кўп энергия сарф қилинади. Бу ҳол электронларни қаватларга бўлишга имкон яратди. Бу ўзгаришни жадвалдан кўриш мумкин.

II.17 - расмда бор атоми ва ионлари учун поғоналар энергияси ва уларнинг J_i (i=1, 2, 3, 4, 5) бўлгандаги қийматлари кўрсатилган.

1s ва 2s электронларнинг ядро билан боғланиш энергияси *Z* ортган сари кўпайиши, ион радиусининг камайиши ва зарядининг ортиши билан тушунтирилади. Умуман олганда ҳар қандай атомнинг ионланиш даражасини ҳосил қилиш мумкин. Лекин кимёгарларни фақат биринчи ионланиш энергияси қизиқтиради, чунки 1 эВ $9{,}664 \cdot 10^4$ Ж/мольга эквивалентдир. Шунинг учун кимёвий жараёнларнинг энергетик эффектлари биринчи ионланиш энергиялари билан ўлчанади. Ҳақиқатан ҳам, энергия ютилиш ва ажралиши билан борадиган кимёвий жараёнларда 1 моль моддага ўнлаб, юзлаб Жоуль энергия сарф бўлган ёки ажралиб чиққан бўлур эди. Масалан, фтор атомидан еттита электронни чиқариб юбориш учун $6{,}276 \cdot 10^4$ Ж/м энергия керак бўлган бўлур эди. Равшанки, ионланиш энергияси атомларни тавсифлашда катта аҳамиятга эга. Унинг қанчалик аҳамиятга эга эканлигини қуйидаги мисолда яққол тасдиқлаш мумкин.

1962 йилда Бартлетт $O_2\,Pt\,F_6$ таркибли янги бирикма синтез қилди. Назарий тафсилотлар шуни кўрсатадики, бу бирикма O^{2+} ва $[Pt\,F_6]^-$ ионлардан ташкил топган. Шундан сўнг, Бартлетт O^{2+} ва Хе молекулаларининг ионланиш энергиялари миқдори жиҳатидан бир-бирига яқинлигига (12,2 *эВ*, 12,1 *эВ*) эътибор берди ва ксенон билан худди шундай бирикма олиш мумкинлигига ишонч ҳосил қилди. Ҳақиқатан ҳам у Хе билан



II.17-расм. Бир атоми ва ионларининг энергетик поғонаси ҳамда ионланиш энергиясини тасвирлайдиган схема.

$[Pt\ F_6]$ ларни бир-бирига таъсир эттириб, $Xe\ Pt\ F_6$ бирикмасини синтез қилди.

Бу изланиш кимё фанида инерт газлар бирикмаларини олишда катта аҳамиятга эга. Атомда электронларни ядро ўз майдонида ушлаб туради. Бу майдон атомга яқинлашган бошқа эркин электронларни ҳам тортиши мумкин. Лекин бу эркин электрон атомдаги электронларнинг итарилиш кучига дуч келади. Назарий ва тажриба натижалари кўпгина атомларда қўшимча электронларнинг ядрога тортилиш энергияси атомдаги электронларнинг итарилиш энергиясидан катта бўлишини кўрсатади. Бундай атомлар ўзларига ташқаридан бир электрон бириктириб олиб, барқарор манфий зарядли ион ҳосил қилади. Ажралиб чиққан энергия атомнинг электронга мойиллиги билан аниқланади. Электронга мойиллик ҳам ионланиш энергияси каби электрон вольтларда ўлчанади.

Квант-механик ҳисоблашлар икки ва ундан ортиқ электронларнинг атомга бирикиши натижасида ҳосил бўлган итарилиш энергияси ҳар доим тортилиш энергиясидан катта эканлигини кўрсатди. Шунинг учун атомнинг электронга мойиллиги икки ва ундан ортиқ электронлар учун манфий қийматга эга. Шунинг учун бир атомли кўп зарядли манфий ионлар (O^-_2, S^-_2, N^-_3 ва ҳоказо) эркин ҳолатда мавжуд бўла олмайди, яъни бундай ионлар молекулада ҳам, кристалларда ҳам мавжуд эмас. Баъзи моддалар молекулаларидаги Ca^{2+}, S^{2-}, Cu^{2+}, O^{2-} ва ҳоказо ионларни фақатгина шартли равишда мавжуд деб қараш мумкин. Электронларга мойиллик ҳамма атомлар учун ҳам маълум деб бўлмайди. II.4 - жадвалда баъзи атомларнинг электронга мойиллиги қийматлари келтирилган.

II. 4- жадвал

Баъзи элемент атомларининг электронга мойиллиги

Атом	Е, эВ	Атом	Е, эВ	Атом	Е, эВ	Атом	Е, эВ
H	0,754	0	1,27	Na	0,34	S	2,08
He	- 0,22	N	0,21	Mg	-0,22	Cl	3,61
Li	0,59	C	1, 47	Al	0,5	Br	3,37
Be	0,38	F	3, 45	Si	1,84	J	3,08
B	0,30	Ne	0,22	P	0,8	Se	2,02

II. 4 - жадвалдан электронга мойиллик энергияси галогенларда энг юқори қийматга эгалиги, фтордан йодга қараб электронга мойиллик олдин бир неча марта ортиши, кейин эса камая бориши кўриниб турибди. Бу фторнинг электронга мойиллигининг юқорилиги билан тушунтирилади.

Такрорлаш учун материаллар

Мавзуларнинг қисқача мазмуни. Атомлар моддаларнинг асосий структура бирлиги бўлиб, кўзга кўринмас майда заррачалар сифатида мавжуд бўладилар ва шароит яратилганда ўзга элементлар билан бирика оладилар. Атомлар **ядродан** ва электронлардан ташкил топадилар, ядролар эса ўз навбатида **протон ва нейтронлардан** ҳамда улар атрофида ҳаракатланувчи электронларни ўз ичига оладилар. Элементларни уларнинг **атом рақами** (ядродаги протонлар сони) билан таърифлаш мумкин. **Атомнинг масса сони** унинг ядросидаги протонлар ва нейтронлар сони йиғиндисидан ташкил топади.

Атомлар бир-бирлари билан бирикиб **молекула** ҳосил қиладилар. Бундан ташқари, атомлар ўзларидан электрон узатиб ёки уларни бириктириб олиб **ионлар** деб аталувчи зарядланган зарраларга айлана оладилар.

Ўтилган бобларни ўрганишдан мақсад:

1. Модданинг фазовий ҳолатларини фарқлай олиш.

2. Элементлар, бирикмалар ва аралашмаларни бир-биридан ажрата олиш.

3. Элементлар майда заррачаларини билиб олиш.

4. Моддалар физикавий ва кимёвий хоссаларини фарқлай олиш.

Машқлар

1. Оддий температурада қайси металлар суюқ ҳолда учрайди?

2. Ош тузи хоссаларини айтиб беринг.

3. Мис, алюминий ва темир симларини чўзиш физикавий ёки кимёвий жараёнга киришини айтиб беринг.

4. 1807 йили Г. Дэви калий гидроксидини электролиз қилиб оқ рангли, реакцияга ўч модда олиб уни калий элементи деб аташига қандай маълумот асос бўлган эди?

Тест саволлари

I. Қуйидаги бирикмалардан оддий моддалар қаторини кўрсатинг.

1. H_2S; 2. SO_2; 3. S_8; 4. SO_3; 5. N_2; 6. Туз; 7. Сув; 8. Шакар; 9. Гафний; 10. Бўр; 11. Оҳак; 12. Олмос.

а) 1, 3, 5, 7
б) 3, 7, 11, 12
в) 3, 5, 9, 12
г) 4, 5, 7, 8
д) 6, 7, 9, 11

II. Қуйида келтирилган таърифларнинг қайси бири валентлик тушунчасининг моҳиятини тўла ва тўғри ифодалайди?

а) Айни элемент атомининг ҳосил қилган ковалент боғланишлар сони.

б) Айни элемент атомидаги тоқ электронлар сони.

в) Айни элемент атомидаги жуфт электронлар сони.

г) Айни элемент атомидги орбиталлар сони.

д) Айни элементнинг даврий системадаги гуруҳлар тартиби.

III. Қуйида келтирилган таърифларнинг қайси бири атом тушунчасини тўғри ифодалайди?

а) Модданинг рангини ва ҳидини ўзида сақлаб қолувчи заррачаси қайси бири ҳисобланади?

б) Элементнинг кимёвий хоссаларини сақлаб қолувчи энг кичик заррача.

в) Мусбат зарядланган ядродан иборат энг кичик заррача.

г) Модда таркибига кирувчи энг кичик заррачани айтинг.

д) Модданинг хоссаларини ўзида сақлаб қолувчи энг кичик заррача.

IV.Электронлар ҳаракат траекторияси ноаниқлик принципининг математик ифодасини кўрсатинг.

а) $\lambda = \frac{h}{mv}$; б) $\Delta E = hy$; в) $\sqrt{\frac{1}{2}} = a$ (z-b);

г) $\Delta g \Delta V \geq \frac{h}{m}$; д) $E = mc^2$

V. Хром атомида нечта бўш d – орбиталлар бор?

а) 0; б) 1; в) 2; г) 3; д) 4.

VI. Қандай электрон конфигурация атомининг қўзғалган ҳолатини тавсифлайди?

а) ...$2s^2$; б) ...$3s^2 \cdot 3d^1$; в) ... $4s^2 \cdot 3d^2$; г) ...$3s^1 \cdot 3p^3 \cdot 3p^4$; д) ... $4s^2 \cdot 3d^5$.

VII. Поғоначалардаги электронлар максимал сонини қайси формула билан ифодалаш мумкин?

а) $2l + 1$; б) $2(2l + 1)$; в) n^2; г) $2n^2$; д) $(2l + 1)n$.

VIII. Атомдаги электронларнинг бош квант сони n=4 бўлганда, орбитал квант сони "l" қандай максимал қийматга эга бўлади?

а) 2; б) 3; в) 4; г) 5; д) 6.

III БОБ

Д.И. МЕНДЕЛЕЕВНИНГ ДАВРИЙ ҚОНУНИ ВА ЭЛЕМЕНТЛАР ДАВРИЙ СИСТЕМАСИ

III.1. ДАВРИЙ ҚОНУН ВА УНИНГ ЗАМОНАВИЙ ТАЛҚИНИ

XIX аср бошларида элементларни алоҳида синфларга ажратиш мумкин эмас эди. Чунки уларнинг сони жуда кам бўлганлиги билан бир қаторда атом массаси, физик ва кимёвий хоссаларининг маълум қонуният асосида ўзгариши ҳали тўлиқ

ўрганилмаган эди. Илмий изланишлар натижасида янгидан-янги элементлар кашф этилиши билан бир қаторда уларнинг хоссалари, атомларининг тузилиши ўрганиб борилди, баъзи элементларнинг аввалдан маълум бўлган табиий группаларига ўхшаш элементлар группалари аниқлана борди. Элементлар ва уларнинг бирикмалари ҳақида тўпланган маълумотлар кимёгарлар олдига барча элементларни синфларга ажратиш вазифасини қўйди.А.Лавуазье(1789 й), Берцеллиус (1812 й), Деберейнер (1817 й), Гмелин (1843 й), Петтенкофер (1850 й), Дюма (1850 й), Де-Шанкуртуа (1862 й), Нюлендс (1863 й), Мейер (1869 й) ва бошқа олимлар элементларни синфларга ажратишга уриниб кўрдилар. Аммо ҳеч ким кимёвий элементлар орасида мавжуд бўлган ўзаро узвий боғланиш борлигини аниқ кўрсата олмади.

Рус олими Д.И.Менделеев ўзининг кўп йиллик чуқур илмий изланишларида элементларнинг бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятини, валентликларини, бирикмаларининг шакли ҳамда хоссаларини ўрганди ва улар орасидаги даврийликни кашф этди. Тажриба натижаларига асосланиб, 1869 йили Д.И. Менделеев даврий қонунни яратди ва уни қуйидагича таърифлади: "Элементларнинг хоссалари, бирикмаларининг шакли ва хоссалари атом массаларига даврий равишда боғлиқдир". Бу қонун ўша даврда маълум бўлган барча элементларнинг атом массалари ортиб бориши билан уларнинг хоссалари 7, 17 ва 31 та элементдан кейин қайтарилишини изоҳлаб берди. Демак, элементлар ва улар бирикмаларининг хоссалари маълум қонуният асосида даврий ўзгаради. Шунга асосланиб, Д.И. Менделеев элементларни маълум тартибда жойлаштириб, элементлар даврий системасини яратди.

Атом тузилишининг мукаммал ўрганилиши натижасида даврий қонуннинг моҳияти яққол намоён бўлди, элементларнинг хоссалари даврий равишда ўзгаришини талқин қилишга, уларнинг даврий системада жойланиши билан кимёвий хоссалари орасида маълум боғланиш борлигини аниқлашга имконият яратилди. Д.И. Менделеевнинг даврий системасида бир элементдан иккинчи элементга ўтилган сари атом ядросининг мусбат заряди ва электрон сони ортиб боради. Бу ўз навбатида кимёвий элементлар хоссаларининг ўзгаришига олиб келади. Демак, элементнинг тартиб рақами шунчаки бир рақам бўлмасдан, балки унинг атом ядросининг мусбат

зарядини ва электронлар сонини билдиради. Шунга кўра, ҳозирги вақтда даврий қонун қуйидагича таърифланади: "Элементларнинг хоссалари, бирикмаларининг шакл ва хоссалари уларнинг атом ядролари зарядига даврий равишда боғликдир".

III.2. ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ ТУЗИЛИШИ

Элементларнинг хоссаларини даврий равишда ўзгаришига асосланиб Д.И. Менделеев элементлар системасини бир неча даврга бўлди. 1, 2 ва 3-даврлар фақат бир қатордан тузилганлиги учун кичик, 4, 5, 6-даврларни катта, 7-даврни эса тугалланмаган давр деб атади. Биринчи даврда 2 та, иккинчи ва учинчи даврларда 8 тадан элементлар жойлашган. Тўртинчи ва бешинчи даврларга 18 тадан, олтинчи даврга 32 та элемент жойлашган, еттинчи давр эса ҳали тугалланмагандир. Ҳар қайси давр (биринчи даврдан бошқа) типик металлардан (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) бошланиб, типик металлмаслар (F, Cl, Br, I, At), асл газлар (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) билан тугалланади.

Литийдан фторга ва натрийдан хлорга қараб элементларнинг металлик хоссалари камайиб, металлмаслик хоссалари эса ортиб боради. Асл газлар эса даврлардаги типик металлмаслар билан типик металларни ажратувчи чегарадир. Биринчи даврда фақат битта водородни гелий кейинги даврдаги типик металлдан (Li) ажратиб туради.

Катта даврларда элементларнинг хоссалари кичик даврлардагига қараганда суст ўзгаради. Шу сабабли катта даврлар жуфт ва тоқ қаторларга бўлинган, чунки катта даврларда элементларнинг хоссалари (қўшалоқ) даврий ўзгаради. Катта даврларнинг жуфт қатор элементлари фақат металлар бўлиб уларда металлик хоссалари чапдан ўнгга ўтган сайин сустлашади, лекин тоқ қаторларда эса, металлик хоссалар янада заифлашиб, металлмаслик хоссалари ортиб боради. Икки қаторли тўртинчи ва бешинчи даврлар иккинчи ва учинчи даврлардан фарқ қилиб, оралиқ ўнлик элементларни ўз ичига олади, яъни тўртинчи даврдаги иккинчи элемент Ca дан кейин 10 та элемент (Sc - Zn ўнлиги) жойлашган бўлиб, кейин даврнинг 6 та элементи (Ga - Kr) жойлашган. Бешинчи давр элементлари ҳам шу хилда жойлашган. Олтинчи даврдаги иккинчи элементдан (Ba) кейин оралиқ ўнлик элементлари (La - Hg) жойлашиши керак эди. Лекин La элементи катагига 14 элемент (Ce - Lu), сўнгра

қолган асосий олти элемент (Tl - Rn) жойлашган. Бу ҳолни тугалланмаган еттинчи давр элементларида ҳам кўрамиз. Чунончи, еттинчи даврдаги Ra элементидан кейин оралиқ элементларни Ac бошлаб беради, турган катакка яна 14 элемент жойлаштирилган. Бунга сабаб, бу элементларнинг хоссалари зарядлари ортиб бориши билан жуда суст ўзгаришидир. Элементларнинг даврлар бўйича бундай тақсимланиши натижасида вертикал йўналишда бир-бирига ўхшаш элементлар оиласи вужудга келди. Бу элементлар оиласи *группалар* деб аталади. Ҳар қайси группа икки группага бўлинади. Типик элементлардан ташкил топган элементларни *асосий группача* деб аталади. Катта даврларда жойлашган оралиқ ўнлик элементларини эса *қўшимча группача* деб аталади.

Асосий группача элементлари кимёвий хоссалари жиҳатидан қўшимча группача элементларидан фарқ қилади. Бу фарқ группадан группага ўтган сари ўзгариб туради, яъни биринчи группада асосий группача билан қўшимча группача элементлари хоссаларининг фарқи анча сезиларлидир. Группа рақами ортиб бориши билан бу фарқ камаяди. Лекин еттинчи группага бориб фарқ жуда катталашади. Масалан: биринчи группанинг қўшимча группача элементлари Cu, Ag, Au пассив элементлар бўлиб, актив бўлган литий группачаси элементларидан кимёвий хоссалари жиҳатидан кескин фарқ қилади, учинчи группада эса, яъни асосий группача бўлган бор группачаси (B, Al, Ga, In, Tl) билан қўшимча группача бўлган скандий группачаси билан галогенларнинг кимёвий хоссалари орасида кескин фарқ бор.

Лантаноидлар ва **актиноидлар** ўз хоссалари билан бир-бирларига яқин бўлганлиги учун улар иккиламчи қўшимча группага жойлаштирилган.

Ҳар қайси группа рақами ўша группага кирувчи элементларнинг кислородга нисбатан энг юқори валентлигини кўрсатади. Лекин мис группачасида, VII ва VIII группа элементларида бу қоидадан четга чиқиш кузатилади. Масалан, мис бир ва икки валентлик, олтин 3 валентлик, VIII группанинг қўшимча группача элементларидан фақат осмий ва иридий 8 валентлик намоён қилади, VII группада фақат фтор бир валентлик намоён қилади. Бошқа галогенларнинг кислородга нисбатан юқори валентлиги еттига тенг бўлади. Водородга нисбатан валентликни асосий группача элементлари намоён қилиб, бу валентлик группа рақамига тенг бўлади. Элементларнинг водородга нисбатан

валентлиги 1 группадан IV группагача ортиб боради, IV группадан VII га қадар камайиб боради, уларнинг кислородга нисбатан валентлиги эса ортиб боради. Ҳар қайси группада металлмасларнинг кислородга нисбатан валентлиги билан водородга нисбатан валентлиги йиғиндиси 8 га тенг бўлади. Ҳар қайси группада атом масса ортиб бориши билан элементларнинг металлик хоссалари кучайиб боради. Бу ўзгариш асосий группача элементларида яққол, қўшимча группача элементларида эса жуда суст кузатилади.

Демак, элементларнинг хоссалари — нисбий атом массаси, валентликлари, кислородли бирикмалари ва гидроксидларининг асос, амфотер ёки кислотали хоссага эга бўлиши ва ҳоказолар даврий системада давр ичида ҳам, группа ичида ҳам маълум қонуният асосида ўзгаради. Бундан ташқари, даврий системада элементлар хоссаларининг ўхшашлигини уч йўналишда кузатиш мумкин:

1. *Горизонтал йўналишда*: элементлар хоссаларининг давр бўйича ўзгаришида ўхшашлик кузатилади. Масалан, алюминий метали чап тарафда жойлашган магний металига асосли хоссалари билан ўхшаш бўлса, ўнг тарафда турган кремнийга эса кислотали хосса намоён қилиши билан ўхшаб кетади.

2. *Вертикал йўналишда:* даврий системанинг вертикал равишда жойлашган элементлари группа бўйича бир-бирига ўхшайди.

3. *Диагонал йўналишда*: даврий системада диагонал бўйича жойлашган элементлар ўзаро ўхшашлик намоён қилади.

Масалан: алюминий даврий системада диагонал бўйича бериллий ва германийга, кремний эса бор ва мишьякка хоссалари билан ўхшашдир ва ҳоказо.

Шуларга асосланиб, даврий системадаги элементларнинг физик ва кимёвий хоссаларини билган ҳолда номаълум элемент хоссаларини олдиндан айтиб бериш мумкин. Бунга биринчи бўлиб Д.И. Менделеев асос солган: ҳозирги вақтда икки усул — Д.И. Менделеев ва солиштириб ҳисоблаш усуллари билан аниқланиши мумкин.

Менделеев усулида элементларнинг хоссалари унинг атрофида жойлашган элементларнинг физик ва кимёвий хоссалари арифметик йиғиндисидан олинган ўртача миқдор билан аниқланади. Масалан, галлий, кремний, мишьяк ва қалай нисбий атом массаларининг йиғиндиси 4 га бўлинса, германийнинг нисбий атом массаси келиб чиқади. Яъни: 69,7 +

28 + 74,9 + 118,7=291,2 : 4 = 72,6 (бу сон германийнинг нисбий атом массаси 72,6 га тенгдир. Ёки селеннинг чап ва ўнг тарафида турган мишьяк ва бром AsH_3 ва HBr таркибли водородли бирикмалар ҳосил қилади, тепасида ва пастида жойлашган олтингугурт ва теллур элементларининг H_2S, H_2Te водородли бирикмаларининг хоссаларини, яъни суюқланиш ва қайнаш температуралари, сувда эрувчанлиги, қаттиқ ва суюқ ҳолатдаги зичликлари миқдорининг ўртача арифметик йиғиндисини тўртга бўлиб, селеннинг водородли бирикмаси H_2Se нинг юқорида келтирилган хоссаларини аниқлаш мумкин. Бу усул ҳозирги пайтда хоссалари номаълум бўлган моддаларни аниқлашда кенг қўлланилади.

Солиштириб ҳисоблаш усулини М.Х. Карацетьянц таклиф қилган бўлиб, бир-бирига қўшни элементларнинг турли хил бирикмаларининг физик ва кимёвий константаларини тақ-қослаш орқали берилган ноъмалум модданинг константасини аниқлаш мумкин.

III.1 - расмда, тўртинчи группа элементлари C, Si, Pb нинг олтингугурт билан ҳосил қилган CS_2, SiS_2 ва PbS_2 бирик-маларида, кислород билан ҳосил қилган CO_2, SiO_2, GeO_2, SnO_2 ва PbO_2 бирикмаларида элемент билан олтингугурт ва элемент билан кислород атомлари орасидаги масофалар тартиб рақам-лари ўзгаришига боғлиқ ҳолда бир-биридан фарқ қилишини тасвирлаш мумкин.

Атомлараро, яъни Э - S ва Э - O масофалар қийматларининг боғлиқлигини маълум тартибда солиштириб, Ge - S ва Sn-S атомлари орасидаги масофани аниқлашимиз мумкин (III.2-расм).

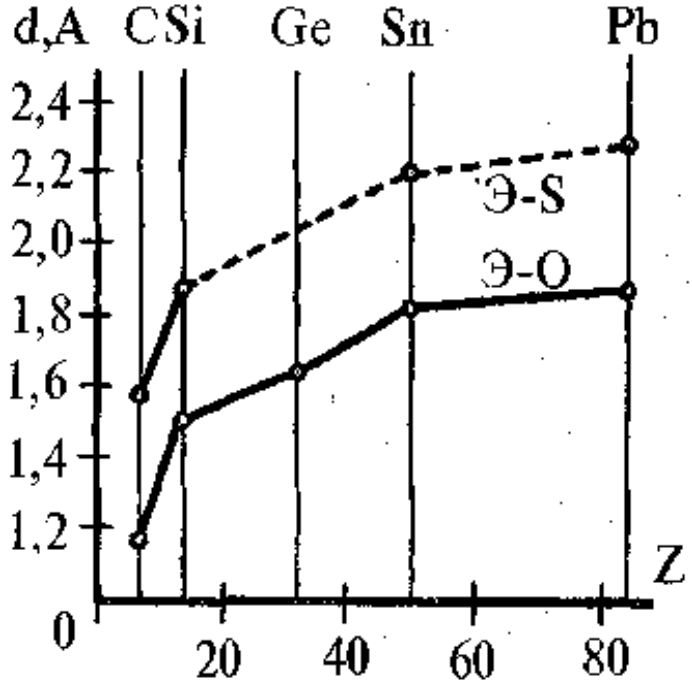
Ҳар қайси элемент ўзининг маълум бир хоссаси билан бир-биридан қисман бўлсада, фарқ қилади. Бу фарқлар анорганик кимёнинг тўлиқ курсини ўрганиш давомида кўрсатиб ўтилади.

III.3. АТОМ ТУЗИЛИШИ ВА ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ ДАВРИЙ СИСТЕМАСИ

Элемент атомларининг электрон тузилиши билан уларнинг даврий системадаги ўрни орасидаги боғлиқликни кўриб чиқамиз.

Электронларнинг энергетик поғона ва орбиталлар бўйлаб жойланиши элементнинг **электрон конфигурацияси** деб аталади. Атомда электронларни поғоначаларга тақсимлашда қуйидаги уч қоида назарда тутилади.

1. Ҳар қайси электрон минимал энергияга мувофиқ келадиган ҳолатни олишга интилади (энергиянинг афзаллик қоидаси). Буни Клечковский таклиф қилган қуйидаги қоида асосида тушунтириш мумкин.



III.1-расм. Э - S ва Э - O лардаги атомлараро масофанинг элемент тартиб рақамига боғлиқлиги.

Бу қоида икки қисмдан иборат: а) атомларда электронларнинг орбиталлар бўйича тақсимланишида ҳар икки ҳолат учун $n+\ell$ йиғиндиси кичик бўлса, шу ҳолатда энергия кичик қийматга эга бўлади, натижада шу орбитал электронлар билан тўлади (*n* - бош квант сони, ℓ - орбитал квант сонлари); б) агар бу иккала ҳолат учун $(n+\ell)$ йиғинди қиймат жиҳатидан тенг бўлса, у ҳолда *n* - қиймати кичик бўлган орбитал электронлар билан тўлади.

Бу қоидаларни қуйидагича тушунтириш мумкин:

n	1	2	3	4
ℓ	0	0,1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
$n+\ell$	1	2,3	3, 4, 5	4, 5, 6, 7
орбиталлар	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f ...

Жадвалдаги йиғинди қийматларига асосланиб атомда электронларни қуйидаги тартибда тақсимлаш мумкин:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p \ ...$$

Демак, биринчи навбатда *1s* орбитал, кейин *2s* орбитал, кейин *2p, 3s* ва ҳоказо орбиталлар электронлар билан тўлиб боради.

2. Электронларнинг жойланиши *Паули принципига* зид келмаслиги лозим. Бу принцип қуйидагича таърифланади. *"Бир атомда тўрттала квант сонининг қиймати мос равишда бир хил бўлган иккита электрон бўлиши мумкин эмас"*. Агар бир атомда *n, l* ва *m* квант сонларининг қиймати бир-бириникига тенг иккита

электрон бўлса, улар тўртинчи спин квант сон m_s спинлари қарама-қарши йўналишга эга бўлиши билан фарқ қилади.

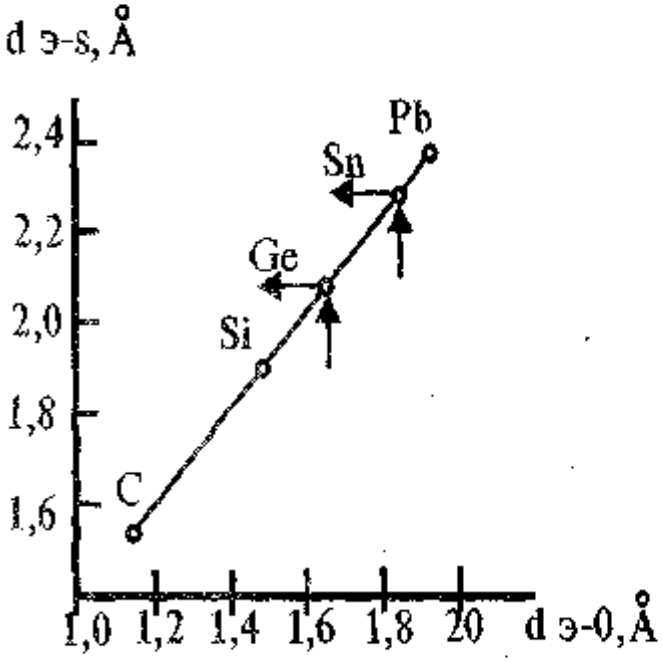
3. Айни поғоначада турган электронлар мумкин қадар кўпроқ орбиталларни банд қилишга интилади (Гунд қоидаси). Масалан, *d* поғоначадаги 5 та электронлар ↑↓ ↑ ↑ ↑ ☐ кўринишида эмас, балки Гунд қоидасига ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ мувофиқ кўринишда ҳар бир поғоначага биттадан жойлашади.

Электронларнинг Паули принципи, Клечковский ва Гунд қоидаларига мувофиқ атомлардаги орбиталлар бўйича тўлиб боришига қараб, ҳамма элементлар тўртта *s, p, d, f* оилага бўлинади.

s - оилага I ва II группанинг асосий группача элементлари, шунингдек, водород ва гелий киради. Яъни ташқи электрон қаватида битта ёки 2 та s электронлар бўлган элементлар **s-элементлар** деб аталади.

p - оилага III-VIII группаларнинг асосий группача элементлари киради. Демак, ташқи қаватининг p-орбиталида 1 тадан 6 тагача p электронлари бўлган, яъни p^1 - p^6 бўлган элементлар p-элементлар даб аталади.

d - оилага даврий системадаги лантаноид ва актиноидлардан ташқари барча қўшимча группача элементлари, яъни ташқи қаватдан битта олдинги энергетик d орбиталида 1 тадан 10 тагача **d-электронлар** бўлган d^1 - d^{10} элементлар киради.



III.2-расм. Э - О ва Э - S лардаги атомлараро масофанинг ўзаро боғлиқлиги.

f - оилани лантаноидлар ва актиноидлар ташкил қилади, улар атомларининг ташқаридан 2 та олдинги f орбиталида 1 тадан 14 тагача **f - электронлар**, яъни f^1 - f^{14} электронлар бўлади. Шуларга асосланиб, Д.И. Менделеев даврий системасидаги элементлар атомларида орбиталларнинг электронлар билан тўлиб бориш тартибини кўриб чиқамиз.

Ҳар қайси қаватда жойланиши мумкин бўлган

электронлар сони $N=2n^2$ формула билан белгиланади. Бу ерда n-қават рақами.

1-қаватдаги электронларнинг энг кўп сони $N=2\cdot1^2=2$ та, 2-қаватда $N=2\cdot2^2=2\cdot4=8$ та, 3-қаватда $N=2\cdot3^2=2\cdot9=18$ ва 4-қаватда $N=2\cdot4^2=32$ тага тенг бўлади.

Элементлар атомидаги қаватлар сони даврий системадаги у турган давр рақамига, электронлар сони эса тартиб рақамига тенг бўлади.

Биринчи элемент водороднинг тартиб рақами z=1 га, электрон конфигурацияси 1s га, атом ядроси +1 га тенг. Шунга мувофиқ, водород атоми кимёвий реакция натижасида ўзининг битта электронини бошқа атомларга бериб, мусбат ион ҳосил қилади. Лекин биринчи қаватнинг электрон сиғими 2 га тенг бўлгани учун, баъзи актив металлардан электрон олиб H^- ионини ҳосил қила олади. NaH, KH, CaH_2, AlH_3 таркибли гидридлар бунга мисол бўла олади.

Иккинчи элемент гелий, унинг тартиб рақами z=2 га, ядросининг заряди ҳам +2 га тенг. Унинг электрон конфигурацияси $1s^2$ бўлгани учун сиртқи электрон қавати тугалланган. Шунга мувофиқ гелий атомининг инерт эканлиги тўғрисида фикр юритишимиз мумкин.

Учинчи элемент литий атомининг электрон конфигурацияси $1s^2\ 2s^1$ кўринишида ёзилади. Литий атомида гелийнинг тугалланган қавати сақланган бўлиб, унда учта электроннинг иккитаси жойлашади, учинчи электрон эса иккинчи қаватнинг s - орбиталига жойлашади. Иккинчи қаватда жойланиши мумкин бўлган электронларнинг энг кўп сони 8 га тенг. Шу сабабли, литий атоми барқарор ҳолатни олиши учун ташқаридан еттита электрон бириктириб олиши ёки битта электрон бериши керак. Лекин еттита электрон қабул қилишдан кўра битта электрон беришда кам энергия сарфланади. Бу ҳолда унинг ички қавати сиртқи бўлиб қолади. Бу ҳолда литий атоми, литий Li^+ ионига айланади, яъни:

$$Li - 1s^22s^1\cdot2p^o \xrightarrow{-1\bar{e}} Li^+ - 1s^22s^o2p^o \text{ бўлади.}$$

Шунга ўхшаш;

$$Be - 1s^2\cdot2s^2\cdot2p^o \xrightarrow{-3\bar{e}} Be^{2+} - 1s^2\cdot2s^o\cdot2p^o$$

$$B - 1s^2\cdot2s^2\cdot2p^1 \xrightarrow{-2\bar{e}} B^{3+} - 1s^2\cdot2s^o\cdot2p^o \quad \text{бўлади.}$$

Тўртинчи элемент – углероднинг электрон конфигурацияси $1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^2$ дир. Лекин углерод атомининг барқарорланиши учун иккинчи қаватдаги иккита s^2 ва иккита 2p электронларини бериши ёки ўзининг электронлар сонини саккизга етказиш учун ташқаридан тўртта электрон қабул қилиш мумкин. Шунинг учун углерод атоми C^{+4} ва C^{-4} ионларини ҳосил қила олади, яъни:

$$C\ 1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^2 \xrightarrow{-4\bar{e}} C^{4+} \cdot 1s^2 \cdot 2s^o \cdot 2p^o$$

$$C1s^2 \cdot 2s^2\ 2p^o \xrightarrow{+4\bar{e}} C^{-4} \cdot 1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2^6$$

Улардан кейин келадиган азот, кислород, фтор элементларининг атомлари иккинчи қаватида электронлар сони биттадан ортиб боради. Ниҳоят, иккинчи даврнинг саккизинчи элементи ҳисобланган неон атомида *p*-электронлар сони 6 тага етади, натижада саккизта электронга эга бўлган иккинчи тугалланган қават ҳосил бўлади. Неон атомининг электрон конфигурацияси $1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2^6$ шаклида ифодаланади. Демак, бу элементлар кимёвий реакция вақтида ўзига электрон қабул қилиб ташқи қаватидаги электронлар сонини саккизтага етказганда уларнинг электрон конфигурацияси неонникига ўхшаш ҳолатни эгаллаб барқарорлашади.

Учинчи давр элементи ҳам реакция вақтида ўзининг ташқи қаватидаги барча электронларни берса, унинг атоми ҳам неон конфигурациясини эгаллаб барқарорлашади.

$$Na{-}1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^6 \cdot 3s^1 \cdot 3p^o\ 3d^o \longrightarrow Na^+ \cdot 1s^2\ 2s^2 \cdot 2p^6$$

$$Mg - 1s^2 \cdot 2s^2\ 2p^6 \cdot 3s^2 \cdot 3p^o \cdot 3d^o \xrightarrow{+4 \cdot \bar{e}} Mg^{2+} \cdot 1s^2\ 2s^2 \cdot 2p^6$$

$$Al - 1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^6 \cdot 3s^2 \cdot 3s^2 \cdot 3p^1 \cdot 3d^o \xrightarrow{-4 \cdot \bar{e}} Al^{3+}\ 1s^2\ 2s^2 \cdot 2p^6$$

Ўн тўртинчи элемент кремний атоми ўзининг ташқи электрон қаватидаги тўртта s^2p^2 электронларини бериб, электрон конфигурациясини неон атоми электрон конфигурациясига ёки тўртта электрон бириктириб аргон электрон конфигурациясига айлантириб барқарор ҳолатга эга бўлиши мумкин:

$$Si{-}1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2\ 3d^o \longrightarrow Si^{4+}\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$$

$$Si{-}1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3p^6\ 3s^2\ 3p^2\ 3d^o \longrightarrow Si^{4-} \cdot 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^o$$

Фосфор, олтингугурт, хлор элементларида ҳам электронлар қўшила бориб, электрон конфигурациялари аргон конфигурациясига эришади. Лекин учинчи давр тугасада, учинчи қават электронлар билан батамом тўлмайди, 5 та 3d - орбиталлар бўш қолади. Учинчи даврда натрийдан аргонга ўтган сари элементларнинг атом радиуслари кичиклашиб боради. Шунинг учун элементларнинг электрон қабул қилиб олиш хусусияти ортади. Калий элементи тўртинчи даврда жойлашган бўлганлиги учун электронлари тўртта қаватга жойлашган, яъни биринчи қаватда s^2 иккинчи қаватда s^2p^6, учинчи қаватда $s^2p^6d^0$ ва тўртинчи қаватда s^1 электронлар мавжуд. Калийдан кейинги элемент кальцийнинг ташқи электрон қаватида s^2 электрон бор. Бу элементларнинг электрон тузилиши учинчи давр элементлариникига ўхшашлиги бундан кўриниб турибди. Лекин калыцийдан кейинги элемент-скандий атомида электронларнинг жойланиши кичик давр элементларидаги жойланишидан фарқ қилади. Маълумки, Клечковский қоидасига мувофиқ 3d - орбиталлар, 4d - орбиталларга қараганда энергетик афзалликка эга. Шунинг учун 3d - орбиталлар электронлар билан тўлиб боради:

$$Sc - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^1\ 4s^2$$

$$Ti - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$$

$$V - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3\ 4s^2$$

Лекин хром элементида электрон энергиясининг камайиши сабабли ташқи қаватда бир электрон қолиб, 3d - орбитал 5 та электронга эга бўлади, яъни:

$$Cr - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$$

Марганец элементи 4s - орбиталида ташқи қават яна 2 та электронга эга бўлади. Марганецдан кейинги темир, кобальт, никель элементларидан эса 3d - орбитал электронлар билан тўлиб боради:

$$Mn - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$$

$$Fe - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$$

$$Co - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7\ 4s^2$$

$$Ni - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$$

Мис элементида эса 4s - орбиталдаги битта электрон 3d - орбиталга ўтиб электронлар сони 10 тага етади, мис ташқи қаватда битта электронга, рух элементи эса иккита электронга эга бўлади:

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

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

Галлийдан криптон элементларига ўтган сари 4p - орбиталлар электронлар билан тўлиб боради:

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

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

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

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

$$Br - 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$$

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

Криптон элементи билан тўртинчи давр тугайди. Бешинчи, олтинчи ва еттинчи давр элементлари атомларининг электронлар билан тўлиши ҳам шу тартибда боради.

Лекин лантаноидларда 4f, актиноидларда эса 5f - орбиталлар электронлар билан тўлиб боради. Бундан элемент атомларида электронларнинг жойланиши билан уларнинг кимёвий хоссалари орасида маълум боғланиш мавжудлиги кўринади: Равшанки, элементлар хоссаларининг даврий равишда ўзгариши атомда электронларнинг даврий равишда жойланиши натижасидир.

Такрорлаш учун материаллар

Бобнинг қисқача мазмуни. Даврий жадвал элементлар атом рақамлари орта бориши тартибида уларнинг ўхшаш хоссалари

асосида вертикал устунларда жойлаштирилган элементлар мажмуасидир. Бир вертикал устунга жойлашган элементлар оила ёки группача ташкил этадилар. Даврий жадвалнинг чап қисмида жойлашган ва элементларнинг катта қисмини ташкил этувчи металл-элементлар билан бир қаторда унинг ўнг қисмида неметалл (металлмас) элементлар жой олгандир. Жадвалнинг ҳозирги вақтда тўрт юздан ортиқ варианти, жумладан, ўзбек олимлари таклиф этган вариантлари ҳам маълумдир.

Машқлар

1. Даврий жадвалдан марганец, хром, олтингугурт, кремний, бром, рух, кумуш ва платинани топиб, уларнинг металл ёки металлмас эканлигини аниқланг.

2. Қуйида келтирилган икки жуфтликдаги элементлар мажмуасида қайсиларининг физикавий ва кимёвий хоссалари бир-бирига яқинроқ туради? *Жавобингизни асосланг.* а)Ca, P, Si, J, Sr, Ag, Ni; б) As, Br, Nb, Mo, Sb, N.

3. Қуйидаги молекуляр формулаларга, яъни P_4H_{10}, C_4H_8, C_6H_{14}, SiO_2, $Na_2B_4O_7$, $C_4O_4H_2$ ларга мос келувчи эмпирик формулаларни ёзинг.

4. Нима учун қатор элементлар ўткинчи металлар дейилади? Уларга мисоллар келтиринг.

5. Жадвалдаги "Оилавий" элементларни кўрсатинг ва моҳиятини тушунтириб беринг.

Тест саволлари

1. Қуйидаги элементларнинг қайси жуфти хоссалари жиҳатдан бир-бирига яқин туради?

а) K, Si; б) Cr, Zn; в) Be, Na; г) Be, Ba; д) Cr, S.

2. Лантаноидлар оиласига нечта элемент киради?

а)7; б) 8; в) 11; г) 12; д) 14.

3. Ҳозирги вақтда даврий жадвалнинг тахминан нечта варианти маълум?

а) 180 та; б) 250 та; в) 400 та; г) 520 та; д) 550 та.

IV БОБ

МОЛЕКУЛАЛАР ТУЗИЛИШИ ВА КИМЁВИЙ БОҒЛАНИШ

IV.1. МОЛЕКУЛАЛАР, ИОНЛАР, ЭРКИН РАДИКАЛЛАР

Элемент атомлари кимёвий жараёнларда уч хил заррача ҳосил қилиши мумкин – молекулалар, ионлар ва эркин радикаллар.

Молекула модданинг мустақил мавжуд бўла оладиган ва унинг кимёвий хоссаларига эга бўлган энг кичик заррачасидир. Молекулалар – бир атомли, икки атомли, уч атомли ва ҳоказо, кўп атомли бўлади. Оддий шароитда инерт газлар бир атомли молекулалар ҳисобланади. Икки ва ундан ортиқ атомлардан тузилган молекулалар **кўп атомли** дейилади. **Ион** – ортиқча электронга эга бўлган (анион) ёки электрон етишмаган (катион) атомлар ва кимёвий боғланган атомлар группасини ташкил қилувчи зарядга эга бўлган заррачалардан иборат. Моддаларда мусбат зарядланган ионлар ҳар доим манфий зарядланган ионлар билан биргаликда бўлади. Чунки ионлар орасидаги электростатик таъсир кучи жуда кучли. Шу сабабли ҳеч қачон мусбат ёки манфий заряди ортиқча бўлган модда ҳосил бўлмайди.

Эркин радикаллар деб валентликлари тўйинмаган заррачаларга айтилади. Бундай заррачаларга – CH_3 ва $-NH_2$ ни мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Оддий шароитда эркин радикаллар узоқ вақт мавжуд бўла олмайди, лекин бундай заррачалар кимёвий жараёнларда муҳим аҳамиятга эга. Шунинг учун кўпгина ҳолларда реакция эркин радикаллар иштирокисиз кетмайди. Жуда юқори температурада (масалан, Қуёш атмосферасида) бўлиши мумкин бўлган икки атомли заррачалар, яъни эркин радикаллардан – CN, - OH, - CH ни кўрсатиб ўтиш мумкин. Кўпгина эркин радикаллар фақат алангада мавжуд бўлади.

Шу билан бир қаторда мураккаб тузилишга эга бўлган шароитда мавжуд бўла оладиган мустақил эркин радикаллар ҳам маълум. Чунончи трифенилметил шундай радикаллардан ҳисобланади. Трифенилметил эркин радикалининг бу қадар стабил бўлишини унинг таркибига кирувчи фенил – C_6H_5 радикалининг катта ўлчамга эга эканлиги билан изоҳлаш мумкин ва якка электронининг р-элементлар билан умумийлашиб диссоциланиши орқали тушунтириш мумкин.

модда таркибини ҳисобга олишдан иборат эди. Кўпгина органик бирикмалар анорганик моддаларнинг ҳосиласи деб қаралди. Масалан, этил спирти - C_2H_5OH ва диэтилэфир - C_2H_5-O-C_2H_5 сув -H_2O типига киритилиб, икки C_2H_5 группасини водород атомлари билан алмашишини маҳсулоти деб, шунга ўхшаш CH_3BH_2 ва $CH_{32}NH$ бирикмаларини NH_3 типига киритиб, битта ёки иккита водород атомлари ўрнини CH_3 группа билан алмашиниш маҳсулоти деб тушунтирилди. Бу тушунтиришлар кўпгина ҳолларда юзаки бўлиб қолди, айниқса янги моддалар синтез қилиш, модданинг ҳақиқий номини аташ, формуласи ва хоссаларини белгилашда жуда катта янглишишларга олиб келди. Бундан ташқари, турли хил усуллар билан олинган биргина модда турли хил номга, формулага ва хоссаларга эга бўлиб қолар эди. Кейинчалик молекулаларнинг тузилишини чуқурроқ тушунтириб бўлмайди, деган хулосага келдилар. Улар кимёвий жараёнлар натижасида ҳосил бўлган модданинг фақатгина реакциядан олдинги ва ҳосил бўлиши мумкин бўлган ҳолатларини ўрганиш билан кифояланиб, ҳақиқий модданинг ўзига эътибор бериш шарт эмас, деган фикрга келдилар. Кейинчалик молекулалар маълум тузилишга эга эканлиги тўғрисидаги фикрлар пайдо бўла бошлади. 1852 йили англиялик олим Франклинд кўпгина металлорганик бирикмаларнинг ҳосил бўлишини ўрганиб валентлик тушунчасини киритди. Бунда водород атомининг валентлигини бирга тенг деб қабул қилиб, қолган элементларнинг валентлигини эса, уларни нечта атом водород бириктириб олиши мумкинлигига қараб аниқлаш таклиф қилинган. Валентлик сони кузатилаётган элементнинг қандай ҳолатда эканлигига, реакцияга киришаётган элемент табиати ва бир-бирига таъсир этиш шароитига боғлиқ. Шунинг учун ҳамма элементларни иккита асосий оилага бўлиш мумкин. Биринчи оилага валентликлари ўзгармайдиган, иккинчи оилага валентликлари ўзгарадиган элементлар киритилди.

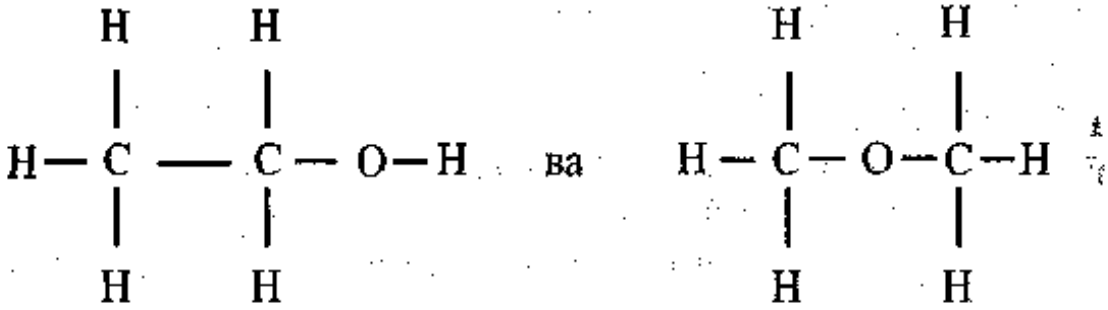
IV.3. КИМЁВИЙ ТУЗИЛИШ НАЗАРИЯСИ

А.М. Бутлеров 1861 йилда ўзининг қуйидаги кимёвий боғланиш назариясини яратди; а) атомлар молекулада бир-бири билан маълум тартибда бирикади; б) атомларнинг

бирикиши уларнинг валентликларига мос ҳолда сод
в) **кимёвий моддаларнинг хоссалари атомларини
табиатигагина боғлиқ бўлмасдан, уларнинг жой
яъни молекуланинг кимёвий тузилишига боғлиқди**

Бу назария айниқса органик моддаларнинг тузи
томонлама тушунтириб, юқорида кўриб ўтилган
зарба берди. Кимёвий ўзгаришларни А.М. Бутлеров
асосида ўрганиш орқали, молекула тузилишини ани
мумкин. Бу назария моддалар тузилишини аниқлайди
усулларни юзага чиқарди.

Масалан, этил спирти молекуласи C_2H_6O формулага эга
Бу модда таркибига кирувчи элементларнинг валентли
ларини ҳисобга олган ҳолда икки хил тузилишни ҳоси
қилишимиз мумкин:



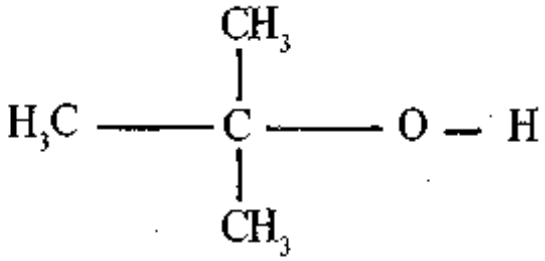
Этил спиртининг кимёвий реакцияларини ўргани
натижасида биринчи тузилиш тўғрилиги исботланди. Чунончи
этил спиртга натрий метали таъсир эттирилганда натрий метал
фақат битта водород атоми билан алмашинади:

$$2C_2H_6O + 2Na = 2C_2H_5ONa + H_2$$

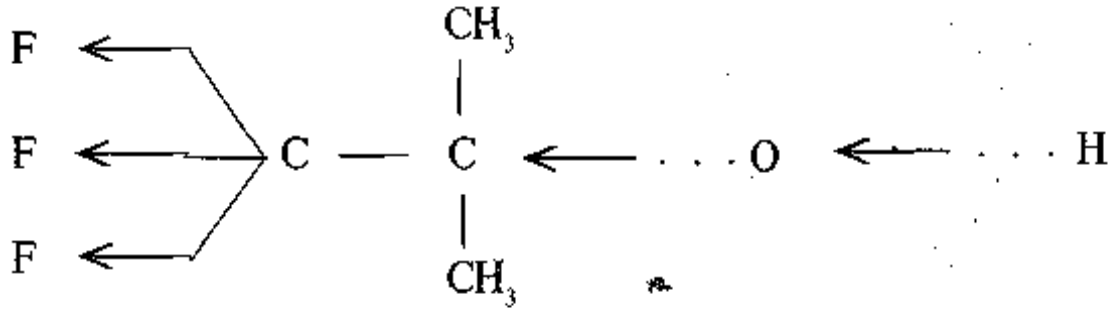
Чунки битта водород атоми бошқа водород атомларида
фарқ қилиб, углерод билан эмас, кислород билан боғланг
Худди шу кислород билан боғланган ягона водород мета
билан ўрин алмашади. Кимёвий тузилиш назарияси яратил-
гандан кейинги юз йилдан ортиқ вақт ичида олимлар томо-
нидан кўп минглаб органик ва элемент-органик моддаларнинг
кимёвий формулалари топилди. Баъзи моддаларнинг фор-
мулаларини аниқлаш жуда кўп йиллар талаб қилди. Масалан,
хининнинг молекуляр тузилишини аниқлаш учун олимлар 60
йил давомида изланишлар олиб бордилар.

Бу усуллар билан молекуладаги атомларнинг жойлашишини
аниқлашга доир тадқиқотлар Бутлеров назариясини тасдиқлади
Бинобарин, А.М. Бутлеров назарияси молекула тузилишини

ий талқин қилишда асосий назария бўлиб қолди. тузилиш назарияси фанга молекуладаги атомларнинг ьсири ҳақидаги тушунчани киритди. Шунга асосан, да фақатгина бир-бири билан боғланган атомларгина масдан, балки ҳамма атомлар бир-бирига ўзаро таъсир аро боғланган атомларнинг бир-бирига таъсир нисбатан кичик миқдорга эга бўлади. Бу **индукцион** деб юритилади. Индукцион эффектни қуйидаги мисолда гиш мумкин: агар учламчи бутил спиртда битта метил руппадаги ҳамма водород атомларини фтор атоми билан алмаштирсак, спирт кислота хоссасини намоён қилади:



Бунга сабаб, фторнинг электронга мойиллик хоссаси кучли бўлгани учун у электронларни ўзига тортади. Бу эса молекуладаги электронларни занжир бўйлаб силжитади:



Бу силжиш, индукцион эффект ҳосил қилувчи атомларнинг йўқолиб кетиши билан йўқола боради. Шундай қилиб, А.М. Бутлеров назарияси 1823 йилда Либих ва Вёлерлар томонидан кашф этилган ва кимёвий тузилишни тавсифлашда изомерия ҳодисасини ҳам тушунтиришда катта аҳамиятга эга бўлади.

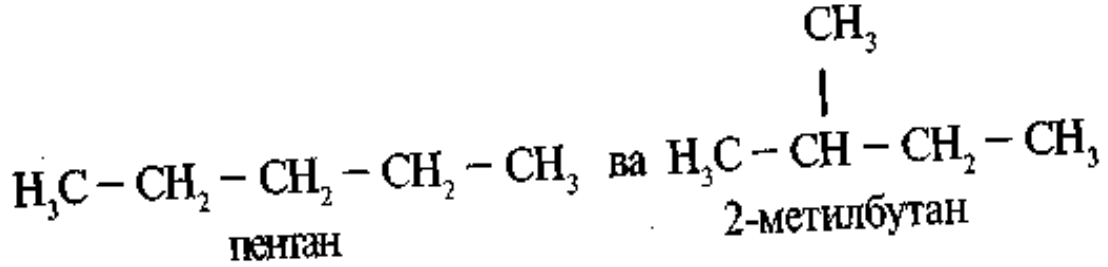
Таркиби ва молекуляр массалари бир хил, тузилиши ёки атомларнинг фазода ҳар хил жойланиши натижасида хоссалари билан фарқланувчи моддаларнинг мавжуд бўлиш ҳодисаси **изомерия** дейилади. Бундай хусусиятга эга бўлган моддалар ўз навбатида **изомерлар** номи билан маълум.

Ҳозирги вақтда икки хил изомерия маълум.

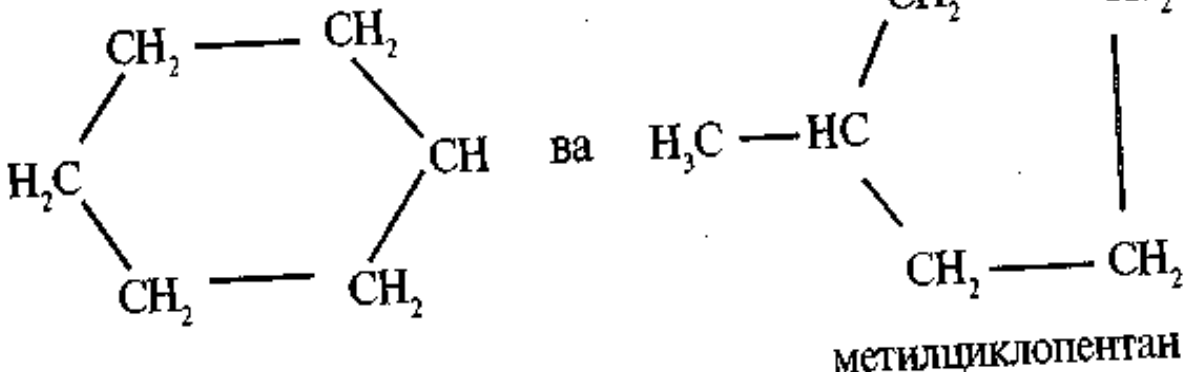
1. Тузилиш изомерияси.
2. Фазовий изомерия.

Тузилиш изомерияси – молекуладаги атомларнинг бири билан қайси тарздаги кетма-кетликда боғланишлар тавсифлайди. Тузилиш изомериясининг бир неча хил маълум.

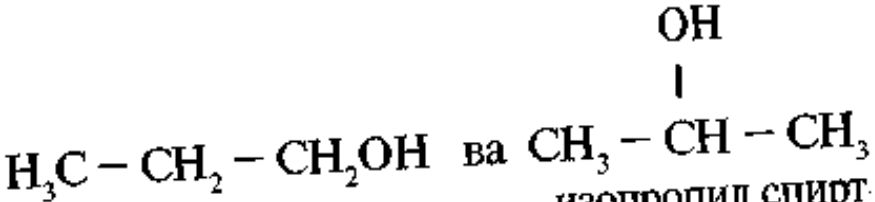
Агар молекулалар структураси уни ташкил қилувчи ларнинг жойланиши билан фарқ қилса, бундай изомерияга **скелет изомерия** деб аталади. Масалан :

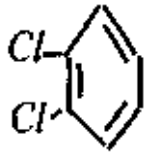


Бундай тузилишдаги изомерлар сони молекулада углерод атомлари ортиши билан ортиб боради, яъни C_6H_{14} да 5 та бўлса, $C_{20}H_{42}$ да эса 366319 тага етади ваҳоланки ҳозирги вақтда $C_{100}H_{202}$ таркибли бирикмаларнинг мавжудлиги маълум. C_6H_{14} нинг изомерларидан 2 тасини қуйида кўрсатишимиз мумкин.

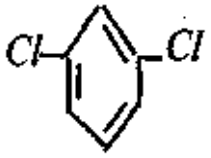


Бир хил тузилишга эга бўлган, лекин функционал группаларнинг фазода жойланиши билан бир-биридан фарқ қиладиган молекулалардаги изомерия **ҳолат изомерияси** деб аталади. Функционал группага -OH, $-NO_2$, -COOH, $-SO_3H$ ва бошқалар мисол бўла олади:





ва



ортодихлорбензол метадихлорбензол

IV.4. КИМЁВИЙ БОҒЛАНИШ

Молекулада атомларни ўзаро тутиб турадиган кучлар йиғиндисига кимёвий боғланиш деб аталади. Ҳозирги даврда кимёвий боғланишнинг беш тури маълум: 1) ион боғланиш, 2) ковалент боғланиш, 3) металл боғланиш, 4) водород боғланиш, 5) Ван-дер-Ваальс кучлари асосидаги боғланиш.

Кимёвий боғланишларнинг дастлабки уч тури (1, 2, 3) энг кучли боғланишлар ҳисобланади. Сўнгги икки тури эса(4.5) кучсиз боғланишдир.

Кимёвий боғланиш (1−2) ёки валент боғланиш назариясида қуйидаги ҳолатларни ойдинлаштириш талаб этилади.

1. Нима сабабдан баъзи атомлар бир-бирларига турли шароитларда таъсирлашганда, чунончи;

$$H + H \longrightarrow H_2; H + H^+ \longrightarrow H_2^+; O + O \longrightarrow O_2$$

каби бирикмалар ҳосил қилади-ю, баъзи атомлар, масалан, Не билан Не, Ве билан Ве, $Не_2$ ва $Ве_2$ каби бирикмалар ҳосил қилмайди.

2. Боғланиш энергиясининг моҳияти нимадан иборат?

3. Нима учун атомлар маълум нисбатларда бирикади?

4. Боғланиш табиати − боғланиш узунлиги ва улар орасидаги бурчаклар қандай бўлади?

Кимёвий боғнинг вужудга келиши сабаби шундаки, атом ёки ионлар бир-бири билан боғланганда уларнинг умумий энергия захиралари айрим-айрим ҳолда бўлганларидагига қараганда камроқ қийматга эга бўлади, бунинг натижасида система барқарор ҳолатга ўтади.

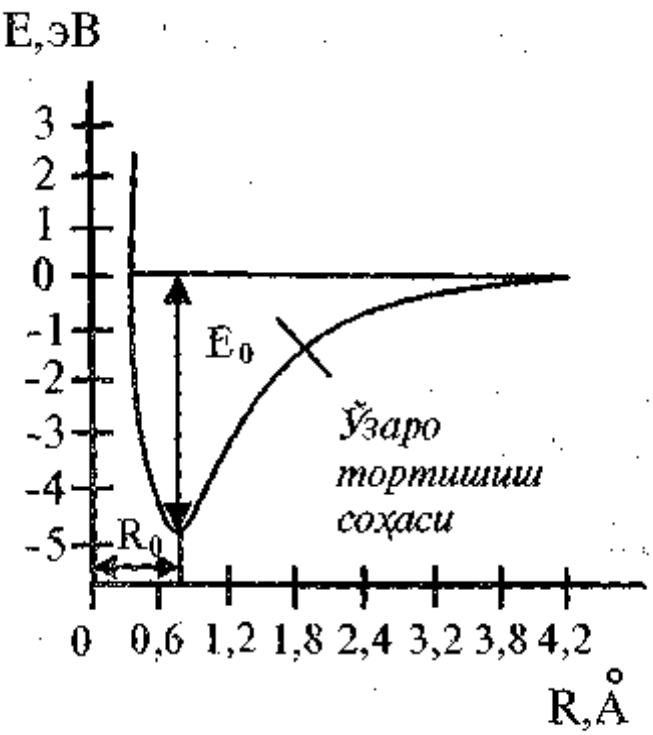
Бироқ система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда унинг энергия захираси камайса, бу ҳодиса системанинг *энергетик афзаллик хоссаси* деб аталади. Бинобарин, системада энергетик афзалликнинг содир бўлиши атомлардан молеку-

лаларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Кимёвий боғ - *боғ энергияси* ва *боғ узунлиги* деб аталадиган икки катталик билан тавсифланади. Бу катталиклар молекулаларнинг кимёвий хоссалари, шакли (структураси) ва атомларнинг қандай ионланишини белгилайди. Масалан: иккита водород атомининг ўзаро таъсирланиши натижасида H_2 молекуласи ҳосил бўлади. Агар атомлар ўзаро яқин масофада таъсир этса, улар орасида электростатик кучлар вужудга келади, яъни иккита атомнинг ўзаро таъсири натижасида улар орасида икки хил куч пайдо бўлади:

а) биринчи атом ядроси (H_A) билан иккинчи атом электронлари 1 S_B орасидаги тортишиш кучи ва иккинчи атом ядроси (H_B) билан биринчи атом электронлари 1 S_A орасидаги тортишиш кучи (система энергиясининг камайиши) содир бўлади;

б) ядролар – H_A билан H_B ва электронлар – $1S_A$ билан 1 S_B орасидаги итарилиш кучлари (система энергиясининг ошиши) содир бўлади.

Электронларнинг умумий энергияси билан ядроларнинг итарилиш энергияси орасидаги муносабатни график усулда тасвирлаш мумкин (IV.1–расм). Агар ядролараро масофа (r) жуда кичик бўлса, улар орасидаги энергия асосан итарилиш энергиясини ифодалайди ва унинг миқдори чексизликка интилади. Ядролараро масофанинг катталашиши тортишиш кучининг ҳосил бўлишга сабаб бўлади, бунинг натижасида энергия минимум қийматга эга бўлади, бу барқарор водород H_2 молекуласидаги ядролараро масофа (r_o) ни ифодалайди ва системадаги энергетик афзалликни кўрсатади. Ядролараро ма-



IV.1 – расм. Икки атомли молекула потенциал энергиясининг ўзгариши.

E-ядро энергияси, R_o - молекуланинг ҳосил бўлишидаги ядролараро масофа.

софани аниқ r_o га тенг деб айтиш у қадар тўғри эмас, чунки бундай ҳолат ноаниқлик принципига зид келади. Демак, r_o – молекулада бўла олиш эҳтимолини ифодалайдиган ўртача миқдордир, $Д_e$ - электрон энергияларининг диссоциланиши, $Д_o$ – энергиянинг муайян ҳолатдаги диссоциланиш энергиясидир. Бу энергия тажриба йўли билан аниқланади. Тажриба натижалари икки типдаги кимёвий боғланишни – ион ва ковалент боғланишнинг борлигини тасдиқлайди. Ион боғланишли молекулалар қутбли эритмаларда эритилганда ионларга диссоциланади. Ковалент боғланишли молекулаларда бундай ионларга диссоциланиш кузатилмайди.

Кимёвий боғланиш хусусияти ўзаро бирикувчи атомларнинг нисбий электроманфийликлари айирмасига боғлиқ бўлади. Агар икки элементнинг нисбий электроманфийликлари орасидаги айирманинг миқдори 1,5–3,3 эВ бўлса, бу атомлар орасида ион боғланиш ҳосил бўлади. Агар бу айирма 1,5 эВ дан кичик бўлса, у ҳолда атомлар орасида ковалент боғланиш вужудга келади.

Кимёвий боғланишда, асосан валент электронлар иштирок этади. s-ва p-элементларда валент электронлар вазифасини энг сиртқи қаватдаги электронлар, d-элементларда эса сиртқи қаватнинг s-электронлари ва сиртқидан олдинги қаватнинг қисман d-электронлари бажаради.

Льюис ва Коссель назариясига кўра, ион боғланиш атомларнинг ўзаро таъсирлашиши натижасида юзага келадиган электростатик, яъни кулон кучлари таъсирида ҳосил бўлади. Иккита атом орасида бир ёки бир неча умумий электрон жуфтлар ҳосил бўлишидан эса ковалент боғланиш вужудга келади.

IV. 5. КИМЁВИЙ БОҒЛАНИШНИНГ АСОСИЙ ХУСУСИЯТЛАРИ

Молекулани тасвирлайдиган асосий кўрсаткичлар – атомлар орасидаги боғ узунлиги (ядролараро масофа), улар орасидаги бурчак, молекула ҳосил бўлишидаги ядролар чизиқ ва боғ энергиялари молекуланинг мустаҳкамлигини белгилайди. Боғ энергияси кимёвий боғни узиш учун сарф қилган энергияни билдиради. Молекулани тўлиқ тавсифлаш учун улардаги электронларнинг зичлигини ва энергетик поғоначалар бўйича тақсимланишини билиш керак.

Боғ узунлиги. Боғ узунлиги d ни тавсифлайдиган атом ва ион радиуслари ёки молекула ўлчамини Авогадро сони орқали баҳолаш мумкин. Масалан, бир молекула сувга тўғри келадиган ҳажмни қуйидагича аниқлаш мумкин:

$$V_{H_2O} = \frac{18}{(6{,}023 \cdot 10^{23})} = 29{,}9 \cdot 10^{-24}\ см^3$$

бу ерда;

$$d_{H_2O} = \sqrt{29{,}9 \cdot 10^{-24}} \approx 3 \cdot 10{-}8\ см = 0{,}3\ нм$$

Ҳақиқий боғланиш узунлиги 0,1 нм атрофида бўлади.Боғланиш узунлигини тахминан қуйидаги формула билан аниқлаш мумкин:

$$d_{A\text{-}B} = \frac{(d_{A\text{-}A} + d_{B\text{-}B})}{2}$$

Бу ерда ҳар қайси атомнинг атомлараро масофа ҳосил бўлишидаги ҳиссаси ҳисобга олинади. Шу усул асосида баъзи молекулаларнинг боғ узунлиги d аниқланган. Масалан, $d_{H_2} =$ 0,074, нм, $d_{N_2} = 0{,}109$ нм, $d_{O_2} = 0{,}121$ нм. Д.И.Менделеев даврий системасида элементларнинг атом (ион) радиусларининг маълум қонуният орқали ўзгариши ядролараро масофаларнинг ўзгариши билан боғлиқдир.

Масалан: НХ типидаги молекулалар учун ядролараро масофалар қуйидагича ўзгаради:

H – F ...0,092 нм

H – Cl ...0,128 нм

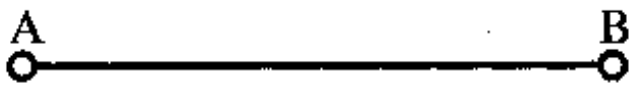
H – Br ...0,142 нм

H – I ...0,162 нм

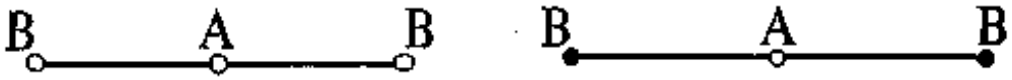
Агар бу қатордаги водородни бошқа элемент билан (масалан, углерод билан) алмаштирсак, у ҳолда d нинг табиати "Х" га нисбатан сақланиб қолади. Шунинг учун икки атомли молекулаларда d нинг қийматини миқдорий ифодалаш учун солиштириб ҳисоблаш усулидан фойдаланиш мумкин. Тажриба натижалари валентликлари ўзгармаган ҳолатда ядролараро масофа маълум турдаги боғланишларда ҳосил бўлган турли

хил бирикмаларда амалда ўзгармаслигини кўрсатди. Масалан, ҳамма алифатик бирикмаларда d_{C-C} = 0,154 – 0,158 нм, ароматик бирикмаларда d_{C-C} = 0,139 нм – 0,142 нм га тенг бўлади. Бирламчи боғланиш – каррали боғланишга ўтилганда, боғланишнинг мустаҳкамлиги ортиши сабабли ядролараро масофанинг қисқариши кузатилади. Агар d_{C-C} = 0,154 нм бўлса, d_{C-C} = 0,134 нм, d_{C-C} = 0,120 нм ва ҳоказо бўлади.

Валент бурчаклар. Валент бурчакларнинг қиймати атомлар ва боғланиш табиатига боғлиқ. Агар барча икки атомли A_2 ёки AB типидаги молекулаларни қуйидагича тасвирласак:



у ҳолда уч атомли, тўрт атомли ва бошқа мураккаб молекулалар турли конфигурацияга эга булиши мумкин. Масалан, уч атомли молекулалар тўғри чизиқли шаклга эга бўлиши мумкин:



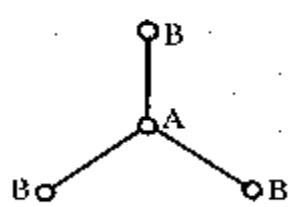
$\angle BAB < 180^0$ $\angle BAB = 180^0$

Биринчи типдаги молекулаларга таркибида даврий системанинг II группасида жойлашган баъзи элементлар бўлган бирикмалар (масалан, $BeCl_2$, $ZnBr_2$, CdI_2), бир қатор CO_2, CS_2 га ўхшаш молекулалар ва ядролараро масофалари бир хил бўлмаган, лекин электрон конфигурациялари ўхшаш бўлган (масалан, HCN) молекулалар мисол бўла олади.

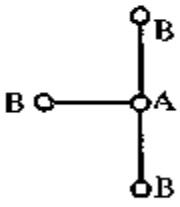
Иккинчи типдаги молекулаларга VI группанинг *p*-элементлари ҳосил қилган бирикмалар (SO_2, H_2O ва ҳакозо) мисол бўла олади. Группа бўйича бир-бирига ўхшаш молекулаларда BAB маълум қонуният билан ўзгаради. Бунга мисол қилиб қуйидаги қаторни олиш мумкин:

H_2O ($104^0\ 28^1$) – H_2S (92^0) – H_2Se (91^0) – H_2Te ($89^0\ 30^1$)

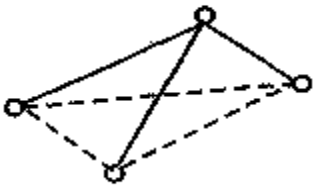
Тўрт атомли AB_3 типидаги молекулалар бир текис ёки пирамида шаклида бўлиши мумкин:



I. <BAB=120°



II. <BAB> 120°



III. <BAB< 120°

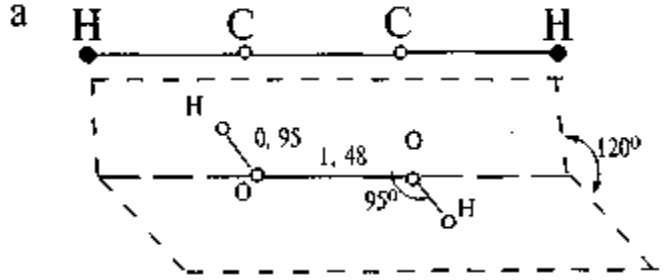
AB_3 типидаги молекулаларнинг тузилиши турлари. Биринчи тип молекулаларга III группа элементларининг бирикмалари (BCl_3, $AlBr_3$); иккинчи тип молекулаларга ClF_3 каби бирикмалар: учинчи тип молекулаларга баъзи (NO_3^-, CO_3^{-2} каби) ионлар мисол бўлади. Кўпгина ҳолларда атомлар молекулаларда бир текис жойлашмаганлигини кузатиш мумкин. Пирамида шаклига эга бўлган NH_3, PCl_3 ва бошқа бирикмаларни V группанинг р- элементлари ҳосил қилади. Бундай ҳолларда ҳам атомлар орасидаги бурчакларнинг қатор бўйича маълум қонуният билан ўзгариб бориши кузатилади: Масалан:

$$NH_3\ (107^o\ 20') - PH_3\ (93^o\ 20') - AsH_3\ (91^o\ 50') - SbH_3\ (91^o\ 20');$$

$$PCl_3\ (101^o) - AsCl_3\ (97^o) - SbCl_3\ (96^o) - BiCl_3\ (94^o)$$

$$PF_3\ (104^o) - PCl_3\ (101^o) - PJ_3\ (98^o)$$

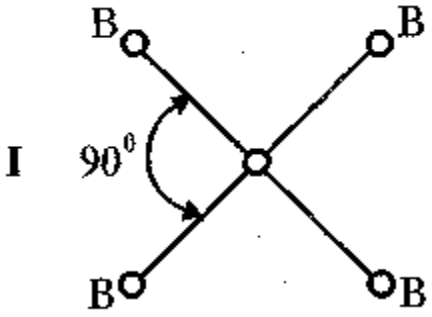
Тўрт атомли молекулаларда валент бурчаклари турли қийматларга эга бўлади. Буни ацетилен ва водород пероксид мисолида кўриш мумкин:



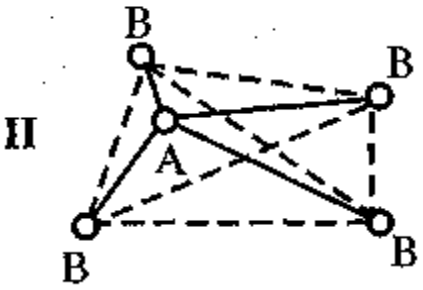
а) ацетилен

б) водород пероксид

Беш атомли AB_4 типидаги молекулалар шакли қуйидагича бўлади:



< BAB =90°



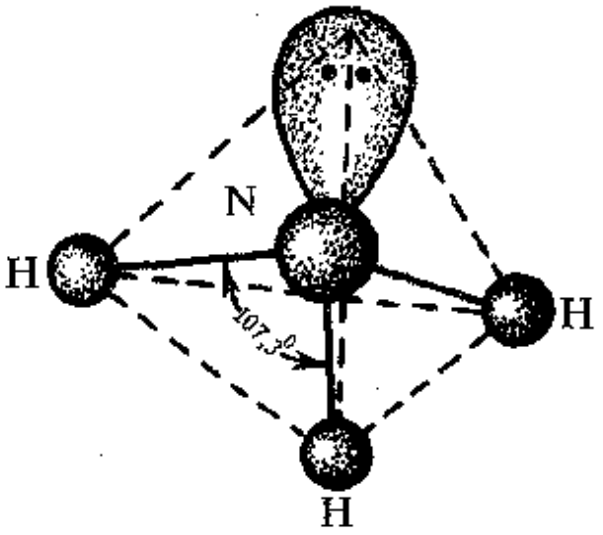
< BAB =109,5°

Расмдаги AB_4 типидаги молекулалар жуда кам учрайди, бунга ($PdCl_4^{-2}$) ионини мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Иккинчи типдаги, яъни атомларнинг тетраэдрик жойлашган молекулалари жуда кўп тарқалган. Бундай бирикмаларга углерод ва IV группада жойлашган унинг аналоглари ҳосил қилган бирикмалар киради. SO_4^{-2} иони ҳам шундай тетраэдр тузилишга эга. Бунда локалланган электрон жуфтларининг итарилиш моделлари асос қилиб олинади.

Боғланишда иштирок этаётган ҳар қайси атомнинг атрофини ўраб олган электрон жуфтлар (Льюис формуласида булар икки нуқта билан белгиланади) ***электрон булутлар*** деб аталади. Бу электрон булутларнинг итарилиши натижасида электронлар мумкин қадар бир-бирларига нисбатан узоқроқ жойлашишга интилади, у ҳолда электрон булутлари бир-бирларига бир хил таъсир этади деб ҳисоблаб, уларни қуйидагича тақсимлаш мумкин.

Электрон булутларнинг сони ва жойлашиши	
2	чизиқли
3	учбурчак
4	тетраэдрик
5	тригонал пирамида
6	октаэдрик
7	етти қиррали—яъни қўшимча томонли октаэдрик тузилишга эга.

"Тетраэдрик" ва ҳоказо сўзлар молекуланинг марказга жойлашган атомга нисбатан қирралар бўйлаб йўналган электрон булутларининг қопланишини англатади. Агар молекулада боғланишда иштирок этмайдиган тақсимланмаган электрон жуфтлар мавжуд бўлса, атомлар жойланиши бошқача конфигурацияга эга бўлади. Масалан, аммиак молекуласида тетраэдрик жойлашган

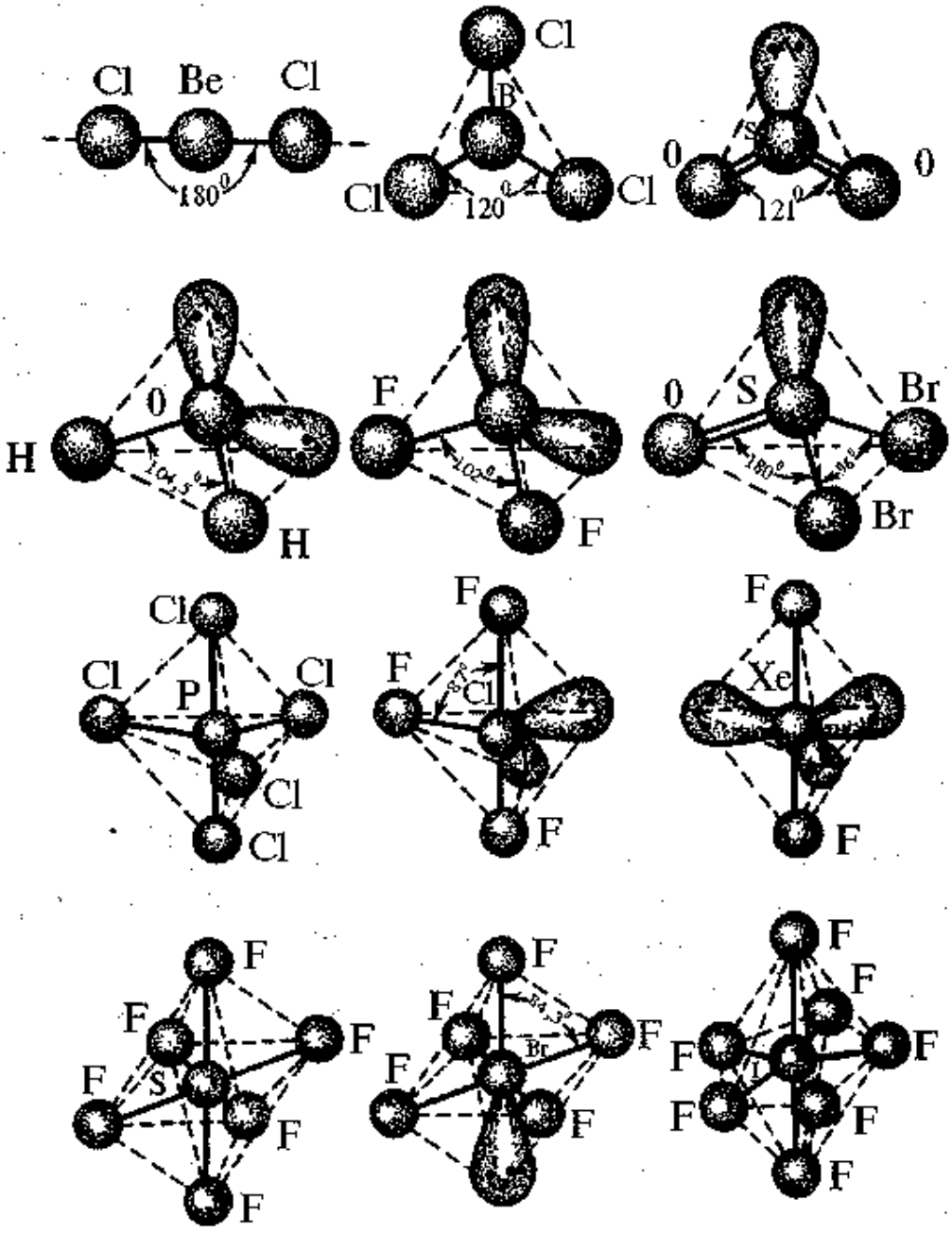


IV 2-расм. Аммиак молекуласи конфигурацияси

тўртта электрон жуфтнинг мавжуд бўлишига қарамай, молекула пирамида тузилишига эга бўлади. Чунки молекулада тетраэдрик электрон жуфтларнинг ҳаммаси атомлар билан банд бўлмасдан, битта электрон жуфт бўш қолган (IV.2 -расм).



Бу кўрсатилган оддий моделни қуйидаги қўшимча маълумотлар билан тўлиқ тасвирлаш мумкин:



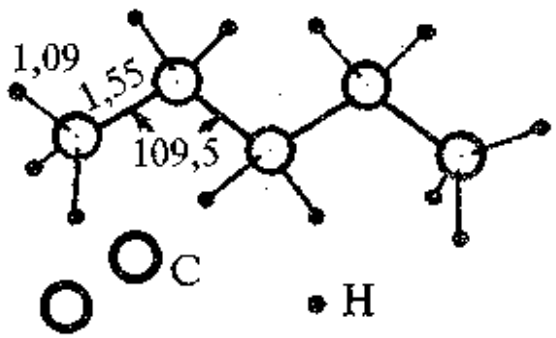
IV.3–расм. Электрон жуфтларининг таъсирланиш модели асосида турли молекулаларнинг ҳосил бўлишини тушунтириш схемаси

1. Иккиламчи боғланишдаги электрон булут бирламчи боғланишга қараганда катта ҳажмни эгаллайди.

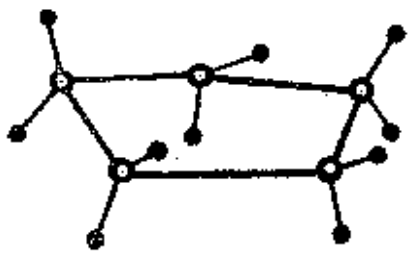
2. Атом билан боғланган электрон жуфтнинг булутлари боғланмаган электрон булутларга қараганда кам ҳажмни эгаллайди, чунки биринчи ҳолатда атомларнинг ўзаро таъсири вужудга келади.

3. Агар марказий атом билан бириккан атом қанчалик электроманфий бўлса, марказий атом электрон жуфт учун шунчалик кам ҳажм талаб қилади. Бундай маълумотлар оддий моделлардан четга чиқиш ҳолларини яхши изоҳлайди. Юқорида келтирилган усул турли молекулалар тузилишини тасвирлашда катта аҳамиятга эга. Ҳар хил молекулаларнинг бу усул билан аниқланган тузилиши қуйидаги шаклларда кўрсатилган (IV. 3-расм).Шаклларда келтирилган конфигурацияларнинг оддий моделларини таққослаб, уларга аниқлик киритиш таклиф қилинади.

Алифатик органик бирикмаларда С—С боғланиш узунлиги 0,154 нм га, С—С боғланиш орасидаги валент бурчаги эса 109° 28` (метан қаторидаги углеводородлар синиқ чизиқли занжир ҳосил қилади). Қуйида мисол тариқасида нормал пентан молекуласининг тузилиши тасвирланган (IV. 4-расм).Тўйинган цикл углеводородларда С—С ва С—Н боғланиш узунлиги юқорида кўрсатилган қийматга эга, бироқ уларда валент бурчаклар ўзгарган. Бу ўзгариш циклда кучланишнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Шунинг учун циклопентан молекуласи тетраэдрик бурчакка эга бўлиб, ундаги тўртта углерод атомлари битта текисликка, бешинчи атом эса тахминан 0,05 нм юқорида жойлашган (IV. 5-расм). Циклогексан молекуласи ҳам бир текис жойлашган тетраэдрик валент бурчакли



IV. 4-расм. Н-пентан молекуласининг тузилиши



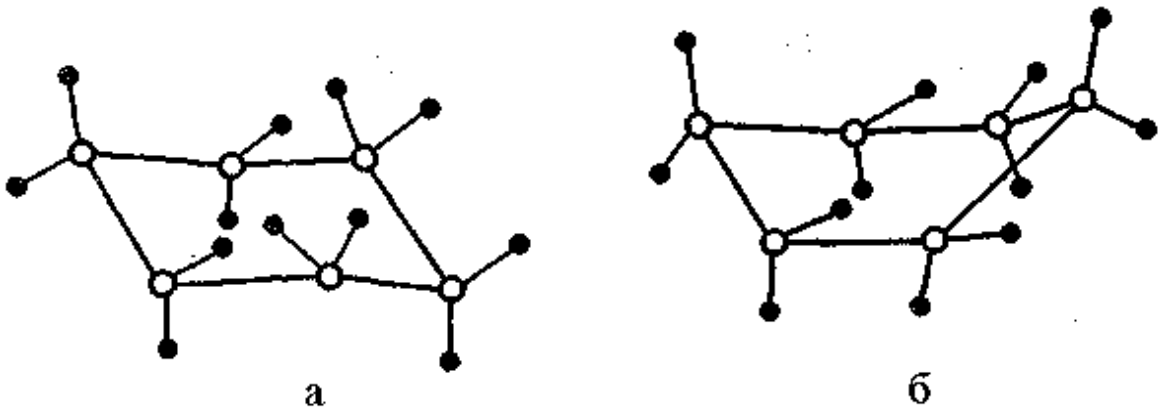
IV. 5-расм. Циклопентан молекуласининг тузилиши.

тузилишга эга. Бу ерда у икки кўринишда бўлиши мумкин (IV 6-расм). Биринчи тузилиши эҳтимолга яқин ҳисобланади. Юқорида келтирилган углерод бирикмалари мисолида биргина углерод элементи учун валент бурчаклар ҳар хил бирикмаларда турли қийматга эга эканлигига ишонч ҳосил қилиш мумкин. Валент бурчакни аниқлаш учун электронографик, рентгенографик, спектраль усуллардан ташқари диполь моментини ўлчаш усулидан ҳам фойдаланилмоқда.

Боғланиш мустаҳкамлиги. Кимёвий боғ мустаҳкамлиги уни узиб юбориш учун зарур бўлган энергия миқдори билан, ёки бир нечта атомлар бирикиб молекула ҳосил қилишида ажралиб чиққан ҳамма энергиялар йиғиндиси билан белгиланади. Кимёвий боғни узиб юбориш энергияси (диссоциланиш энергияси) ҳар доим мусбат қийматга, боғ ҳосил бўлиш энергияси эса миқдор жиҳатидан боғни узиш энергиясига тенг бўлиб, манфий қийматга эга бўлади. Икки атомли молекулаларда боғланиш энергияси миқдор жиҳатидан диссоциланиш энергиясига тенг бўлади. Кўп атомли, бир хил боғланиш типига эга бўлган молекулаларда (масалан, АВ типидаги молекулалар учун) ўртача боғланиш энергияси, n та атом бирикиб ажратиб чиқарган умумий энергиянинг $1/n$ қисмига тенг бўлади. Масалан:

$CH_4 \rightarrow C + 4H$ ни кўриб чиқайлик.

Бу жараёнда ютилган энергия миқдори 1645,8 кЖ/моль га тенг. Лекин метан молекуласида ҳамма тўртта С–Н боғланиш бир-бирига тенг. Шунинг учун ўртача боғланиш энергияси қуйидагича бўлади:



а б

IV 6-расм. Циклогексан молекуласининг тузилиш формулалари.

$$E_{c-н} = 1645,8 : 4 = 411,4 \text{ кЖ/моль}$$

Бу ҳисоблаш Е нинг маълум масштабдаги қийматини аниқлаб берди. Водрод учун 434,7 кЖ/моль, кислород учун 493,2 кЖ/моль. Ҳар қайси Е нинг қийматини бир молекула учун татбиқ қилсак, тахминан $4,18 \cdot 10^{-19}$ кЖ миқдорга эга бўламиз.

Агар В атомлар AB_n молекуладан бирин-кетин узилиб чиқади деб фараз қилсак, у ҳолда молекулаларнинг диссоциланиши системадаги ядро ва электрон конфигурацияларининг ўзгаришига сабаб бўлади. Натижада молекула таркибига кирувчи атомларнинг таъсирланиш энергиялари ўзгаради. Масалан: метанда С–Н орасидаги бурчаклар $109^0\ 28'$ га тенг бўлгани ҳолда CH_3 орасидаги бурчак 120^0 га атрофида бўлади, у ҳолда метандаги тетраэдрик группа текис тузилишга эга бўлган метил радикалига айланиб кетади. Шунинг учун В атомларнинг AB_n молекуладан бирин-кетин ажралиб чиқиш энергияси бир хил бўлмайди. Бундай ҳолларда турли манзара кузатилиши мумкин. Бунга H_2O молекуласини мисол қилиб олиш мумкин. Битта водород атомини узиб олиш учун 493,2 кЖ/моль, иккинчи водородни ажратиб олиш учун 426,36 кЖ/моль энергия (ОН – радикалининг мустаҳкамлиги) сарф қилинади. Баъзи молекулаларда бир атом узилиши билан энергия ортиб боради. Масалан, $AlCl_3$ молекуласидан хлор атомларининг узилиши учун 380,38; 407,1; 497, 42 кЖ/моль энергия сарфланади. Бундан ҳам мураккаб ҳоллар бўлиши мумкин.

Лекин метандан водород атомларининг узилиб бориши учун 426, 36; 367, 84; 517, 52; 334, 4 кЖ/моль энергия сарф қилингани билан, ҳар қандай модданинг ўртача боғланиш энергияси, алоҳида олинган атомларнинг боғланиш энергияларининг ўртача арифметик қийматларига тахминан тенг бўлади. Яъни, метан CH_4 учун бу миқдор қуйидагига тенг бўлади.

$$E_{c-h} = \frac{426,36 + 367,84 + 517,52 + 334,4}{4} = 411,4 \text{ кЖ/моль}$$

Кўпгина атомларнинг узилиш энергиялари номаълум бўлгани учун, бундай ҳисобларни фақат айрим ҳоллардагина бажариш мумкин. Агар молекула икки ва ундан ортиқ турдаги атомлардан таркиб топган бўлса, у ҳолда боғланиш энергиясининг ўртача арифметик қиймати диссоциланиш энергиясига тўғри келамайди. Бундан ташқари, молекула турли хил боғланишлардан иборат бўлса, ҳар қайси алоҳида олинган

боғланиш учун Е нинг қиймати ҳам турлича бўлади. Бу миқдор атомлардан молекулалар ҳосил бўлиши энергиясини ҳисоблашга имкон беради. Масалан, углерод ва водород атомларининг бирикишидан олинган пентан молекуласининг ҳосил бўлиш энергиясини қуйидаги тенглама билан аниқлаш мумкин (бу ҳисоблаш тахминий бўлиб, тажриба натижалари асосида аниқлик киритилади):

$$E_{C5}\,H_{12} = 4E_{c-c} + 12\,E_{c-н}$$

IV.1-жадвалда баъзи атомларнинг боғланиш энергиялари келтирилган. Жадвалда келтирилган натижаларга асосланиб, бу миқдорлар элементлар даврий системасида маълум қонуният билан ўзгариб боришига ишонч ҳосил қиламиз. Масалан: углерод билан галогенлар орасидаги боғланиш энергиясининг С–Г (Г=F, Cl,Br,I) қатор бўйича юқоридан пастга қараб камайишини, углерод ва галоген орасидаги ядролараро масофанинг ортиши билан боғлаб тушунтириш мумкин, яъни С–F атомлари орасидаги боғланиш мустаҳкам эканлигини, углеводородларнинг фторли ҳосилаларининг инерт хоссага эга эканлиги билан тушунтириш мумкин (масалан: $C_n F_{2n+2}$). Боғланиш мустаҳкамлигининг қатор бўйича кучайиб боришини *атомлараро масофанинг қисқариши билан изоҳлаш* мумкин. Бирламчи боғланишдан иккиламчи ва учламчи боғланишга ўтишда боғланиш энергияси ортиб боради, лекин бу ўзгариш каррали боғланиш ўзгаришига пропорционал мустаҳкамланмайди. Бир хил типдаги боғланишлар учун Е қийматининг маълум бир қонуният билан ўзгаришини баҳолаш учун (таққослаб) ҳисоблаш усулини қўллаш мумкин, бунда

IV.1-жадвал

Кимёвий боғларнинг узунлиги ва узилиш энергияси

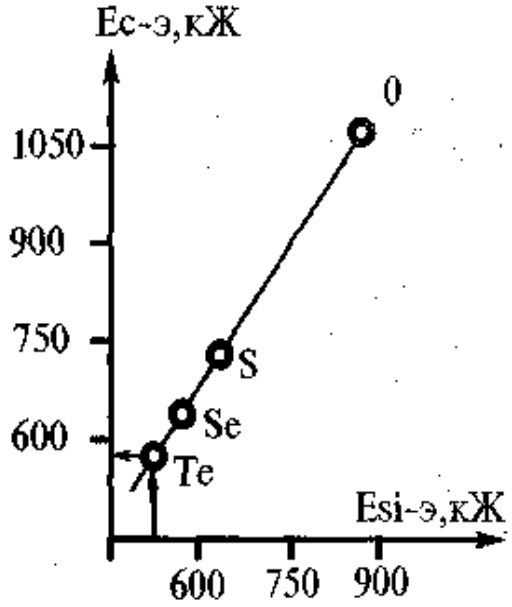
Боғланиш турлари	Бирикмалар	Боғланиш узунлиги, нм	Е. кЖ/моль
С – Н	Тўйинган углеводородлар	0,1095	412,6
С – F	CH_3F	0,1381	486,1
С – Cl	CCl_4, $CHCl_3$	0,1767	316,8
С – Br		0,194	264, 4
С – I		0,214	197, 3
С – С	Тўйинган углеводородлар	0,154	331,5
С – С	Бензол	0,140	486,2

C – C	*Этилен ва унинг* ҳосилалари	0,134	587,3
C – C	Ацетилен қатори углеводородлар	0,120	822,1
C – O	CO_2	0,1160	798,8
O – H	H_2O	0,0958	460,2
O – H	Спиртлар	0,096	440,6
O – O	H_2O_2	0,148	139,2
S – H	H_2S	0,1346	362,8
S = O	SO_2	0,1432	526,3
N – H	NH_3, аминлар	0,1008	384,6
N = O	NO	0,1151	624,5
As – H	AsH_3	0,1519	198,6

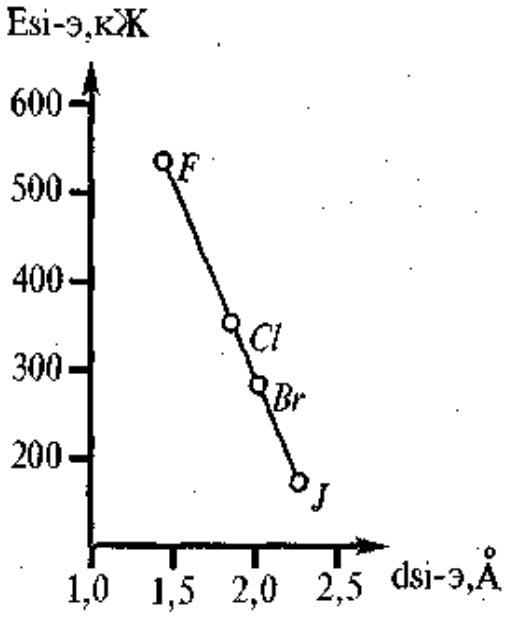
икки қатордаги бир хил типдаги бирикмаларнинг ўртача боғланиш энергиялари таққосланади. Масалан, $Э_2$ ва НЭ боғланиш қаторлари (бу ерда: Э = Cl, Br, J лар) даги таққослаш IV.7- расмда кўрсатилган.

Бу расмда олтинчи группа асосий группача элементларининг углерод ва кремний билан ҳосил қилган бирикмаларининг ўртача боғланиш энергия миқдорлари кўрсатилган (белгиланган кўрсаткичдан четга чиққан $E_{C-Te} \approx 551,8$ кЖ/моль унча аниқ бўлмаган қийматга эга).

Энди *E* қийматини бир қаторга жойлашган моддаларнинг бошқа хоссалари билан таққослаб кўрамиз. Юқорида айтиб ўтилганидек, боғланиш энергияси, боғланиш узунлиги ортиш билан камайиб боради. Биринчи тасаввурда бир-бирига ўхшаш



IV. 7 - расм. Кремний ва углерод бирикмаларининг боғланиш энергиялари графиги.



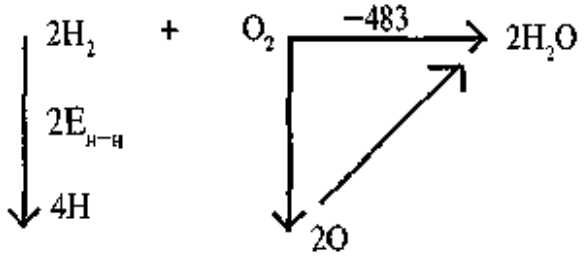
IV. 8 - расм. Кремний билан галогенлар бирикмалари боғланиш энергияси ва боғланиш узунлиги орасидаги муносабат.

элементларда энергия камайиши тўғри чизиқли эканлиги кўринади: масалан; С–Э (Э–F ,Cl, Br, J) боғланиш қаторини таққослаш (IV.8-расм) да келтирилган. Бундай таққослашларга углерод билан углерод орасидаги ядролараро масофа ва боғланишнинг карралилиги билан энергия ўзгаришларини ҳам мисол қилиб олса бўлади.

Боғланиш энергияси *E* нинг қийматини органик бирикмаларда анорганик бирикмалардагига қараганда яққол ифодалаш мумкин. Чунки, органик бирикмаларнинг молекулалари кўпгина бир хил боғланишга эга, анорганик бирикмаларда эса боғланишларнинг ҳар хил типи мавжуд. Боғланиш энергиясини ўлчайдиган усуллардан фойдаланмасдан туриб турли жараёнларнинг энергетик эффектини спектрал анализ қилиб ёки ҳамма алоҳида олинган элементлараро боғланишлар энергиясини билган ҳолда ҳам ҳисоблаш мумкин. Масалан, водороднинг ёниш реакциясида 475,2 кЖ энергия ажралиб чиқади:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O - \Delta H$$

Бу жараён қуйидагича содир бўлади. Биринчи навбатда Н–Н ва О–О боғланишлар узилади, ҳосил бўлган атомлар бир-бири билан бирикиб H_2O молекуласини ҳосил қилади.



У ҳолда энергиянинг сақланиш қонунига асосан қуйидагига эга бўламиз:

$$2E_{н-н} + E_{о-о} - 4E_{о-н} = 475{,}5 \text{ кЖ}$$

Бу ерда икки боғланиш энергиясини билган ҳолда учинчи боғланиш учун *E* ни топишимиз мумкин:

$$E_{о-н} = \frac{(2E_{н-н} + E_{о-о} + 475,2)}{4}$$

Бу тенгламага *Ео–н* = 431,8 ва *Ео–о* = 493,2 кЖ/моль миқдорларини қўйиб, *Ео–н* = 458,0 кЖ/моль эканлигини топамиз.

Атомлардан бирикмалар ҳосил бўлишидаги энергия миқдори барча боғланишлар энергияларининг йиғиндисига тенг

бўлиб, ишоралари қарама-қаршидир. У ҳолда молекуланинг ўзи ҳам, диссоциланиш маҳсулотлари ҳам мутлақ ноль температурада идеал газларнинг хоссаларига эга бўлади, деб фараз қилишимиз мумкин. Амалда кимёгарлар кўпгина юқори температурада, босимда ва қўзғалган атомлар иштирокида содир бўладиган кимёвий жараёнларга дуч келадилар. Боғланиш энергиясига температура ва босимнинг таъсири кам бўлсада, атомларни қўзғалган ҳолатга ўтказиш катта энергетик эффектни талаб қилади.

IV.6. ИОН БОҒЛАНИШ

Ион боғланиш электростатик назария асосида тушунтирилади. Бу назарияга мувофиқ, атомнинг ҳосил бўладиган қарама-қарши зарядли ионлари электростатик кучлар таъсирида ўзаро тортишиб, барқарор система ҳосил қилади. Бундай барқарор системанинг ҳосил бўлишида таъсир этувчи атомлар электростатик энергиясининг ўзгаришини кўриб чиқамиз. Бу хилдаги энергияни қуйидаги атомлар: а) электрон йўқотган атомлар, яъни мусбат зарядланган ионлар-катионлар; б) электрон бириктириб олган атомлар, яъни манфий зарядланган ионлар – анионлар ҳосил қилиши мумкин.

Биринчи хил атомлар электр валентлиги ион зарядига тенг бўлса **электрмусбат атом**, иккинчи хилдагилар эса **электрманфий атомлар** деб аталади. Газ ҳолатдаги цезий ва хлор атомларининг таъсирини кўриб чиқайлик. Атомларнинг ионларга айланиши икки энергетик жараён натижасида содир бўлади.

Биринчи – цезий атоми ўзининг 6s- орбиталидаги электронни чиқариб ион ҳолига ўтиши учун маълум миқдорда энергия олиши керак. Бу энергия **ионланиш энергияси** деб аталади ва J ҳарфи билан белгиланади:

$$Cs_{(газ)} \rightarrow Cs^{+} + \bar{e} - J;\ J = 373\ кЖ/моль$$

Иккинчидан, цезий атомидан чиққан электрон хлор атомидаги 3*p*- орбиталида жойлашган электрон билан жуфтлашиши натижасида ўзидан маълум миқдордаги энергияни чиқарищи керак. Бу энергия хлор атомининг **электронга мойиллиги** деб аталади ва у Е ҳарфи билан белгиланади:

$$Cl_{(газ)} + \bar{e} \rightarrow Cl^{-} + E;\ E = 3{,}62 \cdot 10^{5}\ Ж/моль$$

Газ ҳолатидаги цезий ва хлорнинг ионга айланиш жараёни учун сарф бўлган энергия миқдори қуйидагича аниқланади:

$$3{,}73 \cdot 10^5 - 3{,}62 \cdot 10^5 = 0{,}11 \text{ Ж/моль}$$

Келтирилган ҳисоблаш натижаларидан кўриниб турибдики, таъсирланувчи атомлар ионларга қараганда анча барқарор, чунки улар кам энергияга эга.

Бир вақтнинг ўзида мусбат ва манфий заррачалар орасида тортишиш кучининг ҳосил бўлиши система потенциал энергиясини пасайтиришга сабаб бўлишини ҳисобга олиш керак. У ҳолда унинг миқдори Кулон қонунига асосан 1 моль модда учун қуйидагича топилади:

$$V = \frac{N \cdot e^2 \cdot z_1 \cdot z_2}{r} \text{ Ж/моль}$$

Бу ерда: N – Авогадро сони ($6{,}023 \cdot 10^{23}$); e – электроннинг зарядлар сони, Z_1 ва Z_2 – ионлар заряди; r – ионлараро масофа. Агар ионлараро масафа 0,1 нм, электрон заряди e бўлса, битта зарядли ионлар учун юқоридаги тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$V = -\frac{332{,}6}{r} \text{ Ж/моль}$$

Агар системанинг энергия афзаллиги 12,1 кЖ/моль га тенг бўлса, у ҳолда

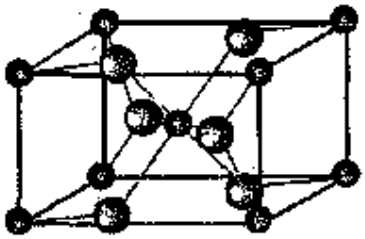
$$V = -\frac{332{,}6}{r} = -1{,}21 \cdot 10^4 \text{ Ж/моль бўлади}$$

Бу ерда, гелий ва хлор ионлари орасидаги масофа r - 11,47 нм бўлади. Кулон кучлари ҳисобига икки ионнинг таъсирлашиши натижасида потенциал энергиянинг камайишига *кулон барқарорлик энергияси* дейилади. Яъни:

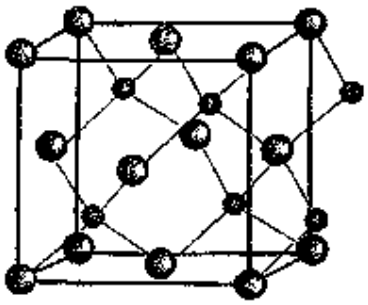
1. Газ ҳолатдаги ионлар (цезий ва хлор) нинг кулон кучлари барқарорлаша бориши учун улар орасидаги масофа 11,47 нм дан кичик бўлиши керак. Шунинг учун цезий хлорид гази ҳосил бўлганда ионлар орасидаги масофанинг 0,29 нм га тенг бўлиши кузатилади.

2. Агар бошқа системалар учун ионланиш энергияси J ва электронга мойиллик Е орасидаги фарқ катта бўлса, ионлар орасидаги масофа кичрая боради, чунки кулон барқарорлик энергияси ортиб боради.

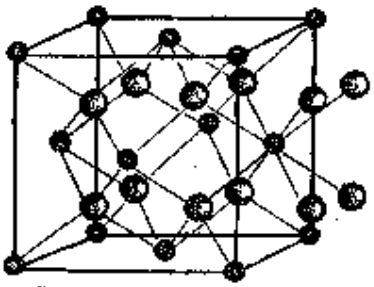
Қаттиқ ҳолатда ҳар қайси ион атрофини қарама-қарши зарядли тўртта, олтита ёки саккизта ион қуршаб олиши мумкин. Бунда кулон барқарорлик энергияси кучая боради. Масалан: кальций оксидида ион боғланиш фақат қаттиқ ҳолатдагина мавжуддир. Бундай боғланиш буғ ҳолатда бўла олмайди. Чунки буғ ҳолатда кулон барқарорлик энергиясининг миқдори ионланиш энергиясидан анча кичикдир. Шунинг учун ионланиш содир бўлмайди.



Рутил минерали – TiO_2



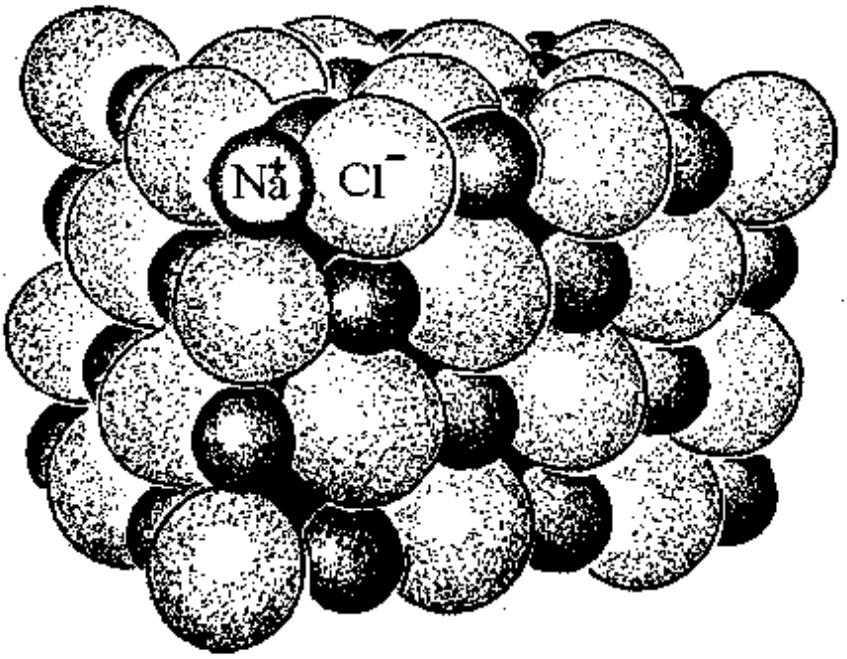
Рух алдамчиси – ZnS



Флюорит /CaF_2/

1- схема. Кристаллик тузилишга мисоллар.

Қаттиқ ҳолатда ионлар жуда зич жойлашади, чунки ҳар қайси ион ўзига қарама-қарши зарядланган ионларни мумкин қадар кўп тортиб олишга интилади. Марказий ион билан қарама-қарши зарядланган ион ҳосил қилган боғланиш айни ионнинг координацион сони дейилади. Ион боғланиш электростатик таъсир натижасида ҳосил бўлгани учун йўналувчанлик хоссасини намоён қилмайди. Чунки ион қарама-қарши зарядланган ионларни қандай ҳолатда туришидан қатъи назар ўзига тортади. Шунинг учун ион боғланишли кристаллар фақат турли ионларнинг геометрик жойланиши ва улар орасидаги масофа билан тавсифланади. Ионлар



2 - схема. Натрий хлориди (NaCℓ) да ионлар жойланиши.

ўлчамининг координацион сони боғланишда иштирок этаётган ионлар радиусларининг нисбати билан белгиланади. Катион ва анион радиусларининг фарқи қанча катта, яъни $r_{катион} < r_{анион}$ бўлса, координацион сон шунча кичик бўлади.

1. Агар $\frac{r_{катион}}{r_{анион}} > 0{,}73$ бўлса, координацион сон 8 га тенг бўлади.

2. Агар $\frac{r_{катион}}{r_{анион}} = 0{,}73$ дан 0,41 гача бўлса, координацион сон 6 га тенг бўлади.

3. Агар $\frac{r_{катион}}{r_{анион}} < 0{,}41$ бўлса, координацион сон 4 га тенг бўлади.

Тажрибада фақат ионлараро масофа — r аниқланади, катион ва анионлар радиуси эса турли усуллар билан ҳисоблаб топилади.

IV.7. КОВАЛЕНТ БОҒЛАНИШ

Ион боғланиш назарияси билан фақат ишқорий металл галогенидлари ва шунга ўхшаш моддаларнинг тузилишини тушунтириш мумкин. Лекин H_2, O_2, N_2, Cl_2 каби оддий моддаларнинг тузилишини изоҳлаб бўлмайди. Бу хил моддаларнинг тузилиши 1916 йили Льюис яратган ковалент боғланиш назарияси асосида тушунтирилади.

Льюис назариясига кўра, ҳар қайси икки атом ўзаро кимёвий боғланганда, шу иккала атомдан биттадан электрон иштирок этиши натижасида ҳосил бўлган электрон жуфт иккала атомга тегишли бўлиб қолади. Бу назария ташқи электрон қаватида саккизта электрон бўлган атомларнинг барқарор бўлишига асосланган. Ковалент боғланиш ҳосил бўлишида иштирок этадиган атомларнинг электронлари жуфтлашиб, бир ёки бир неча электрон жуфтлар ҳосил бўлади. Ҳар қайси атом учун алоқадор бўлган электрон жуфтлар ҳисобига ўзларининг сиртқи қаватини саккизта электронга тўлдириб барқарорлашади:

Масалан, $H^{\cdot} + {\cdot}\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow H\,(:)\,\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow HCl$

Ҳар қайси атомнинг умумий жуфт учун берадиган электронлари схемада нуқта билан тасвирланган, HCl молекуласида бир жуфт электрон икки ядро орасида жойлашиб қолиш билан барқарор конфигурация ҳосил қилади. Фтор атомида саккиз электронли қават ҳосил бўлиши учун битта электрон етишмайди:

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}{\cdot} + {\cdot}\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}: \longrightarrow :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}\,(:)\,\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}: \longrightarrow :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}} - \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}: \longrightarrow F_2$$

Кислород атомида саккиз электронли қават ҳосил бўлиши учун иккита электрон етишмайди:

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}: + :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}: \longrightarrow :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}\,(:)\,\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}: \longrightarrow :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}} = \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}: \longrightarrow O_2$$

Азот атомида саккиз электронли қават ҳосил қилиш учун учта электрон етишмайди. Шунинг учун икки азот атоми бирикиб, барқарор молекулага айланиши учун учта электрон жуфт ҳосил бўлади:

$$:\overset{\cdot\cdot}{N}{\cdot} + {\cdot}\overset{\cdot\cdot}{N}: \longrightarrow :N\,(:)\,N: \longrightarrow :N \equiv N: \longrightarrow N_2$$

Лэнгмюр назариясига мувофиқ бирикувчи атомлар орасида ҳосил бўладиган электрон жуфтлар сони элемент валентлигини кўрсатади.

Льюис ва Лэнгмюрнинг ковалент боғланиш ҳақидаги электрон назарияси мураккаб бўлмаган моддалардаги кимёвий боғланиш табиатини изоҳлаб берди. Лекин мураккаб моддалардаги боғланишнинг табиатини тушунтириб бера олмади. Фақат квант назарияси яратилгандан кейингина кимёвий боғланишни тўлиқ изоҳлаш имконияти туғилди. Ҳозирги вақтда квант назарияси асосида кимёвий боғланиш табиатини тушунтириш учун иккита усулдан фойдаланилади:

1. Атом орбиталлар (АОУ) ёки валент боғланишлар усули;
2. Молекуляр орбиталлар усули (МОУ).

Атом орбиталлар усули. Атом орбиталлар усули билан кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлишини тушунтириш назарияси 1927 йилда Гейтлер ва Лондон томонидан яратилди. Бу назарияга мувофиқ молекулада электронлар атом орбиталларида жойлашган бўлади. Агар атом орбиталида электрон булутлари бир-бирини қопласа, у ҳолда электронлар қайси атом орбиталида бўла олишини аниқ айтиш мумкин эмас. Чунки электронлар хоссалари жиҳатидан бир-биридан фарқ қилмайди. Демак, электронларнинг чизиқли функцияси молекуладаги электронлар ҳар қайси атомда ҳам бўла олиши мумкинлигини ифодалайди. Атом орбиталлар усули билан кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлишини тушунтиришда асосан қуйидаги тўртта шарт назарда тутилади:

1. Ўзаро бирикувчи атомларда электронларнинг спинлари қарама-қарши йўналишга эга бўлиши керак, чунки антипараллель спинли икки электрон бир-бирига яқинлашганда, уларнинг электрон булутлари бир-бирини қоплайди. Натижада шу икки электрон бир-бири билан жуфтлашади.

2. Бир-бирига таъсир этувчи атомларнинг электрон булутлари бир-бирини қоплаши керак.

3. Агар бирикувчи атомлардаги электронларнинг булутлари ўзаро бурчакларга эга бўлса, бирикиш натижасида ҳосил бўлган молекулада ҳам атомлар йўналувчан валентликлар намоён қилади.

4. Валент боғланишлар ҳосил бўлишида айни атомнинг турли орбиталлари гибридлана олади.

Водород молекуласининг ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз. Икки атом бирикиб молекула ҳосил бўлишида квант назариясини татбиқ қилиш учун икки электроннинг шундай чизиқли функцияси (φ) ни танлаб олиш керакки, ҳисоблаш натижасида система энг кам энергияга эга бўлсин.

Агар "А" ва "В" водород атомлари бир-биридан жуда узоқда турган бўлса, у ҳолда (1 ва 2) электронларнинг ҳаракати жуда оз даражада ўзгаради. Бу ҳолда электронларнинг чизиқли функцияси алоҳида олинган φ_{A_1} ва φ_{B_2} атомлар кўпайтмасига тенг бўлади. Икки атомдан тузилган системанинг тўлиқ функцияси қуйидагича ифодаланади:

$$\varphi = \varphi_{A_1} \cdot \varphi_{B_2}$$

φ функция электронларнинг системада бўла олиш эҳтимоллигини (координацияси)ни ифодалайди. Электронлар бир хил бўлгани учун биринчи электрон (1) В атом ядроси атрофида ва иккинчи электрон (2) А атом ядроси атрофида ҳаракатланиши ҳам мумкин. У ҳолда системанинг тўлиқ функцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\varphi = \varphi_{B_1} \cdot \varphi_{A_2}$$

Бу икки функция миқдори жиҳатидан бир-бирига тенг.

Юқорида келтирилган тенгламалар асосида аниқланган система энергияси тўлиқ функциясининг (Ек) график тасвири IV.9-расмда кўрсатилган.

IV.9-расмдан кўриниб турибдики, ҳосил бўлган водород молекуласи барқарор, лекин тажрибада аниқланган потенциал энергия ($e_{таж.}$) назарий потенциал энергиядан фарқ қилади.

Гейтлер ва Лондан тажрибада топилган энергияни назарий энергияга яқинлаштириш учун системанинг чизиқли комбинация функциясини ифодалайдиган тенгламани таклиф қилдилар:

$$\varphi = C_1\varphi_{A_1} \cdot \varphi_{B_2} + C_2\varphi_{B_1} \cdot \varphi_{A_2}$$

Бу ерда, C_1 ва C_2 – системанинг тўлқин функцияси минимал қийматга эга бўлган вақтидаги ўзгармас коэффициентлар.

Бу тенглама асосида топилган системанинг энергия функцияси Е $E_к$ га қараганда тажрибада топилган энергия $E_{таж}$ га жуда мос келади. Бу тенглама икки хил ечимга эга:

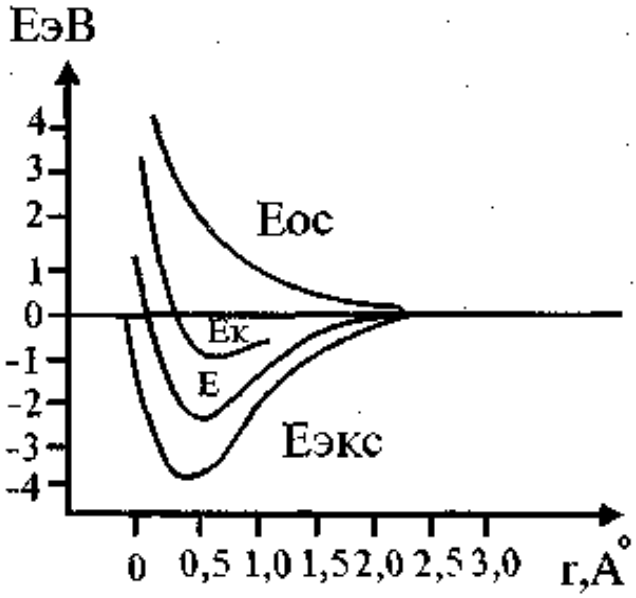
1. Агар $C_1 = C_2$ бўлса ёки $C_2 = -C_1$ бўлса, у ҳолда электронларнинг тўлқин функцияси икки хил бўлади:

$$\varphi_s = C\left[\varphi_{A_1};\varphi_{B_2} + \varphi_{B_1};\varphi_{A_2}\right]$$

$$\varphi_A = C\left[\varphi_{A_1};\varphi_{B_2} - \varphi_{B_1};\varphi_{A_2}\right]$$

Биринчи функция φ_s ядро ва электронларнинг координата ўқларига нисбатан симметрик функцияси, φ_A - антисимметрик функция деб аталади. φ_s ва φ_A функциялар миқдори квант сонлар билан ифодаланади.

Агар электронлар молекулада симметрик φ_s - функция билан ифодаланса, ҳар хил спинли квант сонига эга бўлади, яъни электронларнинг ҳаракати турли йўналишда -



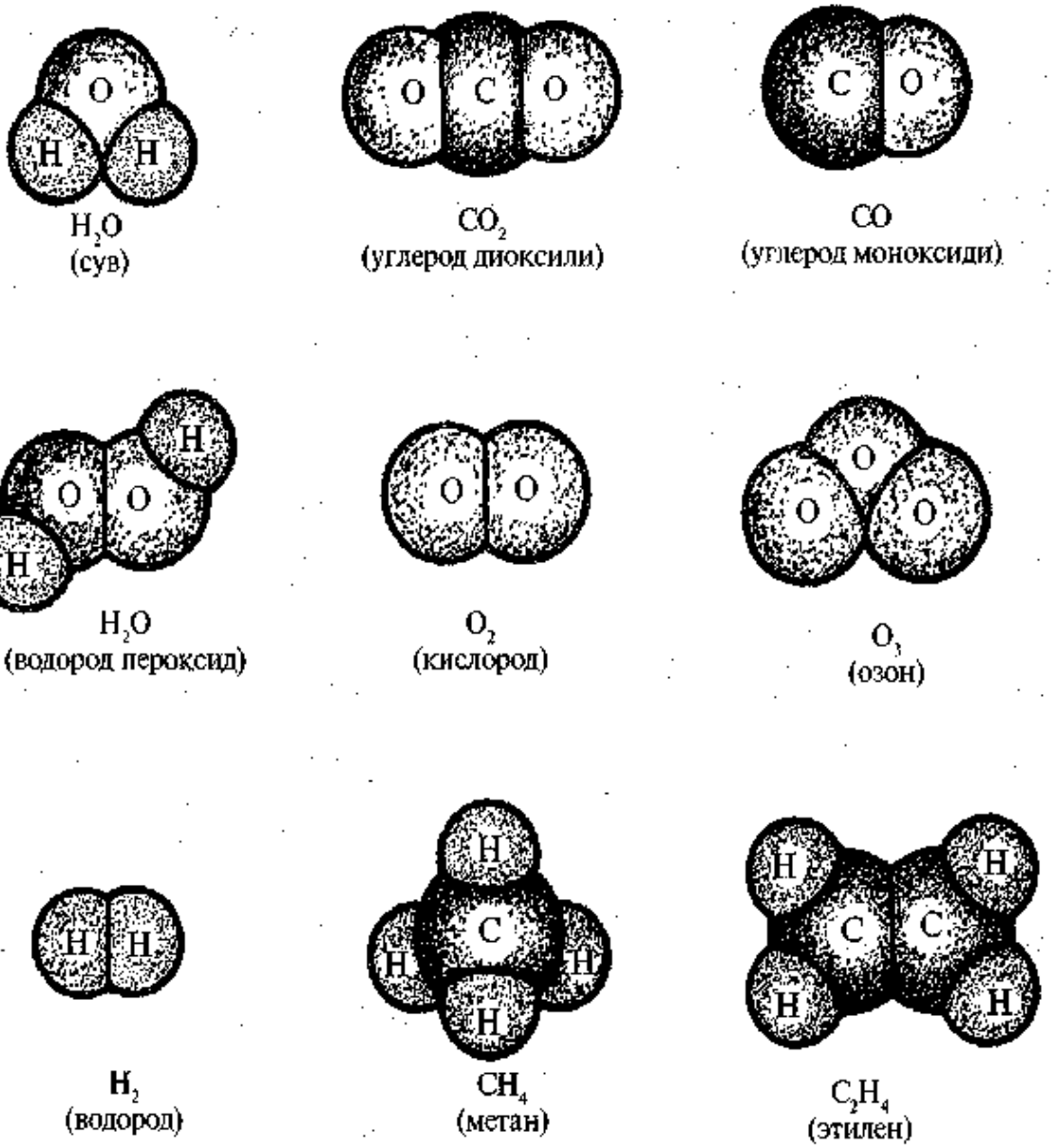
IV.9- расм. Водород молекуласи потенциал энергиясининг ўзгариши.

антипараллел спинли бўлади. Агар электронлар молекулада антисимметрик φ_A - функция билан тавсифланса, электронларнинг ҳаракати параллел спинга эга бўлади. Бундай ҳолатда электронлар булути ядролар орасида зичлана олмайди, ядролар бир-биридан узоқлашади, натижада икки атом ўзаро бирикиб молекула ҳосил қилмайди.

Антипараллел спинга эга бўлган икки электрон иккала ядро ўртасида ҳаракатлана олиши мумкин. Натижада ядролараро фазода электрон булутларининг зичлиги ортади. Икки ядро орасида катта манфий зарядига эга бўлган соҳа вужудга келади ва у мусбат зарядли ядроларни жипслаштиради.

Демак, бир-бирига таъсирланувчи атомлар орасида кимёвий боғланиш ҳосил бўлишини ядролар орасида ҳосил бўлган электрон булутларнинг зичлиги ортиши натижасида электронлар потенциал энергиясининг камайиши билан тушунтириш мумкин. Масалан, антипараллел спинли икки водород атоми бир-бирига яқинлашиб атомлараро масофа $r = 0,074$ нм га етганда системанинг потенциал энергияси минимал қийматга эга бўлиб, 4, 48 эВ га тенг бўлади. Демак, водород молекуласида боғланиш узунлиги r=0,074 нм ва боғланиш энергияси 4, 48 эВ га тенг бўлади. Атомлардан молекула ҳосил бўлишида энергия ўзгариши билан бир вақтда электрон булутларнинг зичлиги ҳам ўзгаради. Агар водород молекуласи ҳосил бўлганида бир атомнинг электрон булутини иккинчи атомнинг электрон булути қопламаганда эди, ядролараро масофа 0,087 нм га тенг бўлар эди. Булутлар ўзаро қопланиши сабабли, бу масофа қисқаради ва 0,074 нм га тенг бўлади.

Демак, кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлишида электронлар булути бир-бирини қоплаши натижасида уларнинг зичлиги ортади, атомлараро масофа эса камаяди. Мураккаб моддаларнинг ҳосил бўлишини шунга асосланиб тушунтириш мумкин.



3 - с х е м а. Кенг тарқалган баъзи бирикмалар молекулаларининг схематик кўриниши. Булардан сув, углерод моноксиди, углерод диоксиди, водород пероксид, метан ва этилен бирикмаларга, кислород, озон ва водород эса молекулаларга киради.

IV.8. АТОМЛАРДА ВАЛЕНТЛИК ҲОЛАТЛАРИ ВА МАКСИМАЛ КОВАЛЕНТЛИК

Элементларнинг ковалент боғ ҳосил қилиш хусусияти уларнинг **ковалентлиги** деб аталади. Ковалентлик якка электронли орбиталлар сонигагина эмас, балки айни боғланишда иштирок этадиган барча электрон орбиталлар сонига боғлиқ. Ковалент боғланиш ҳосил бўлишида электронлар билан банд

бўлмаган орбиталлар ва жуфт электронли поғоначалар сони катта аҳамиятга эга.

Ҳар қайси элемент ўзига хос максимал ковалентлик намоён қилади. Кўп ҳолларда элемент атомининг электрон конфигурацияси асосида кутилган ковалентлиги унинг тажрибада кузатиладиган ковалентлигига тўғри келавермайди. Бунда кимёвий боғланиш ҳосил бўлишида юзага чиқадиган энергия ўзгаришлари ҳам назарда тутилади.

Тажрибада кузатиладиган валентликларнинг пайдо бўлишини валент боғланиш асосида кўриб чиқамиз.

Водород. Нормал ҳолатда водород атомида биргина жуфтланмаган электрон бор. Шунинг учун водороднинг ковалентлиги бирга тенг:

$$H - 1s^1$$



Гелий. Бу элемент атомида биргина жуфтланган электрон бор. Шунинг учун одатдаги шароитда Не ноль валентлик намоён қилади:

$$He - 1s^2$$



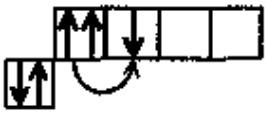
Литий. Бу элемент атомида иккита жуфтланган ва битта жуфтланмаган электрон бўлгани учун у бир валентлидир:

$$Li - 1s^2 2s^1 \cdot 2p^0$$



Бериллий. Асосий ҳолатда 4 та электрон бор:

$$Be - 1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^0$$



Бериллийнинг электрон конфигурацияси унинг ноль валентли бўлишини кўрсатади. Лекин тажриба бериллийнинг икки валентли эканлигини тасдиқлайди. Бунга сабаб, бериллий атоми маълум миқдорда энергия ютгандан кейин, у қўзғалиб, иккинчи поғонасидаги жуфт электронлар якаланган ҳолатга ўтади:

$$Be\ (1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^1) \longrightarrow B^*(1s^2 \cdot 2s^1 \cdot 2p^1)$$

Бу ҳолатда атомнинг валентлиги иккига тенг бўлади. Атомдаги электроннинг қўзғалиши учун зарур бўлган энергия кимёвий боғланиш ҳосил бўлганда ажралиб чиқадиган энергия ҳисобига қопланади.

Бор атоми қўзғалмаган ҳолатда иккита жуфт ва бир дона жуфтлашмаган электронга эга:

$$B - 1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^1$$



Лекин бор атоми қўзғалган ҳолатда унинг 2s-орбиталидаги жуфт электрони бир-биридан ажралиб 2p-орбиталининг бўш ячейкасига, яъни жуфтланмаган ҳолатга ўтади:

$$B\ (1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^1) \rightarrow B^*\ (1s^2 \cdot 2s^1 \cdot 2p^2)$$

Бу ҳолатга ўтганда учта жуфтланмаган электрон ҳосил бўлади. Шунинг учун бор ўзининг кимёвий бирималарида уч валентлидир. Углерод атоми нормал шароитда 2 та жуфтлашган ва 2 та жуфтлашмаган электронларга эга:

$$C - 1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^2$$



Лекин углерод ўз бирикмаларида икки валентли бўла олмайди (ҳатто CO да ҳам икки валентли бўлмасдан, балки углероднинг оксидланиш даражаси иккига тенгдир). Углерод атоми қўзғалган ҳолатда жуфтлашган 2s орбиталидаги бир электрон 2p орбиталига кўчиб ўтиб, жуфтланмаган ҳолатга айланади. Натижада углерод атомида 4 та жуфтланмаган электрон ҳосил бўлади:

$$C(1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^2) \rightarrow C^*(1s^2 \cdot 2s^1 \cdot 2p^3)$$

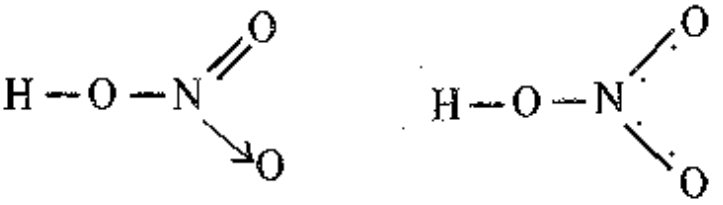
Шу сабабли углерод атоми кимёвий боғланиш ҳосил бўлишида тўрт валентлик намоён қилади.

Азот. Азот атомининг электрон тузилишида учта жуфтлашмаган электрон бор. Шунинг учун унинг валентлиги учга тенг.

$$N - 1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^3$$

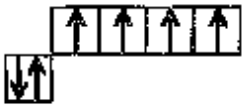


Азот атоми қўзғалган ҳолатга ўтиши учун, яъни, электронларни n=3 бўлган энергетик поғоначага ўтказиш керак. Аммо бу жараён жуда кўп энергия талаб қилади ва уни кимёвий боғланиш энергияси қоплай олмайди. Ҳатто нитрат кислотада ҳам 4 та ковалент ва 1 та ион боғланиш мавжуд бўлиб, оксидланиш даражаси бешга тенг.



Неон. Неон атомида тоқ электронлар йўқ. Шунинг учун неоннинг ковалентлиги нолга тенг:

$$Ne - 1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^6$$



Демак, иккинчи давр элементларининг ковалентлиги, яъни улар ҳосил қила оладиган ковалент боғланишлар сони тўртдан ошмайди, биттали бўлиши мумкин. Лекин учинчи давр р-элементларининг ковалентлилиги 6 га тенг бўлищи мумкин. Чунки III давр элементлари атомларида битта $3s^2$, учта 3р ва иккита 3d орбиталлари боғ ҳосил қилишда иштирок эта олади: $3p^5 \rightarrow 3p^3 \cdot 3d^2$ ёки $3s^1 3p^3 3d^5$

Катта даврларнинг *d*-элементларида валентликнинг ҳосил бўлишида сиртқи қаватлардаги бешта *d* орбитал, битта s орбитал ва учта р-орбиталлар иштирок этади. Шунинг учун бу элементларнинг максимал ковалентлилиги 9 га тенг бўлади. Максимал ковалентлик *f* элементларда 9 дан ортиқ бўлиши мумкин.

Лекин ковалентлик (валентлик) билан элементларнинг оксидланиш даражалари орасида фарқ бор. Ковалентлик — кимёвий боғланиш, яъни атомлар учун умумий электрон жуфт ҳосил қилишда иштирок этаётган якка электронлар ва тақсимланмаган электрон жуфтлари сони билан белгиланади. Оксидланиш даражаси эса электронларнинг атомлардан электроманфийлиги кучли бўлган атомларга силжиши туфайли ҳосил бўлган расмий (формал) электрон зарядлари билан белгиланади. Масалан, биз юқорида углероднинг ковалентлиги тўртга тенглигини кўриб ўтган эдик, лекин углероднинг оксидланиш даражаси −4 дан +4 гача ўзгаради:

$$\overset{-4}{C}H_4,\ \overset{-2}{C}H_3OH,\ \overset{0}{C}H_2O,\ H\overset{+2}{C}OOH,\ \overset{+4}{C}O_2$$

IV.9. КОВАЛЕНТ БОҒЛАНИШНИНГ ДОНОР-АКЦЕПТОР МЕХАНИЗМИ

Ковалент боғланишни ҳосил қилувчи электронларнинг бири дастлаб бир атомда, иккинчиси эса атомда бўлиши шарт

эмас. Электронлар ўзаро бирикувчи атомларининг бирида бўлиб, иккинчи атомда бўш орбиталлар мавжуд бўлса, натижада боғланиш ҳосил бўлиши учун ўзининг электрон жуфтини берадиган атом ёки ион-***донор***, электрон жуфтни ўзининг бўш орбиталига қабул қиладиган атом ёки ион-***акцептор*** деб аталади.

Масалан: $KF+BF_3 \rightarrow K[BF_4]$

Бу реакцияда кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз. Бу реакцияда KF таркибидаги манфий зарядли фтор иони ташқи электрон қаватида 8 та электронга эга, чунки бирикмада бир электрон бириктириб жуфтлашган, яъни:

$$:\ddot{F}\cdot + \bar{e} - [:\ddot{F}:]^-$$

Бор атоми ташқи электрон қаватида 4 та орбитал бор. BF_3 ҳосил бўлишида борнинг ташқи электрон қаватидаги 3 та орбиталида электронлар жуфтлашиб, битта орбитали эса бўш қолган, яъни:

$$\dot{B}\cdot + 3\cdot\dot{F}: \rightarrow \boxdot B(:F:)_3$$

Манфий зарядли фтор иони электрон жуфтини бериб донор вазифасини бажариши мумкин, бор атоми эса бўш орбиталига электрон жуфтини жойлаштириб акцептор вазифасини бажариши мумкин. У ҳолда кимёвий бирикма ҳосил бўлишини қуйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:

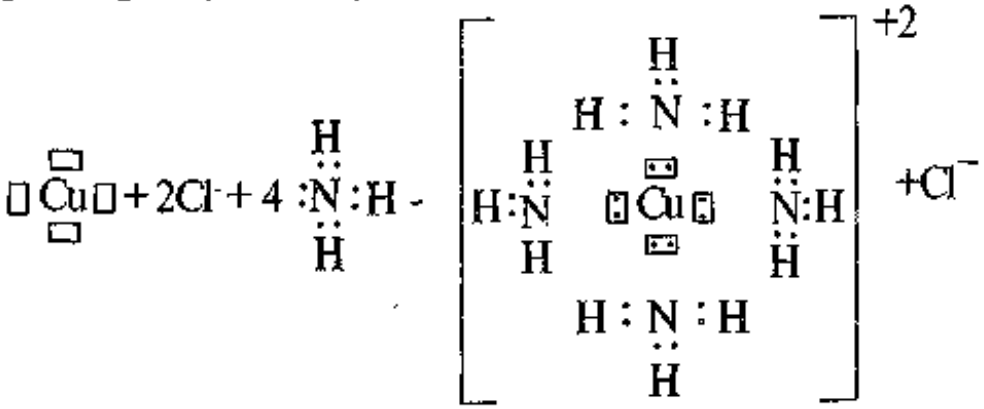
$$K^+ + :\ddot{F}:^- + \square\ B(:F:)_3 \rightarrow K^+ + \left[:\ddot{F}:\boxdot B(:F:)_3\right]^-$$

Ички сферадаги лигандлар марказий атомга координацион бирикиши натижасида ҳосил бўладиган ковалент боғланишнинг донор-акцептор механизмини кўриб чиқамиз:

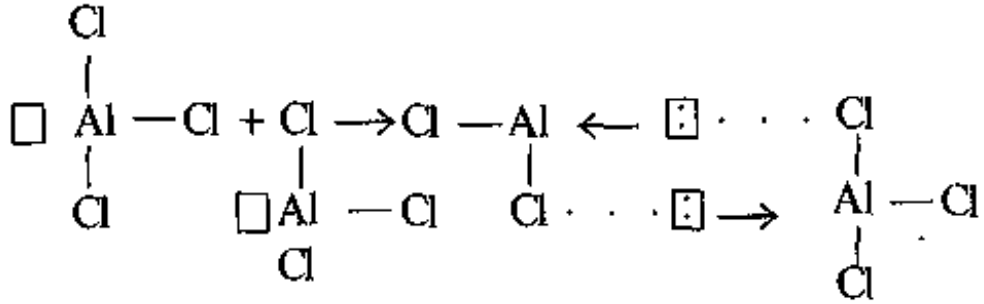
$$CuCl_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)]\ Cl_2$$

$$Cu^{+2} + 2Cl^- + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^+ + 2Cl^-$$

Бу ерда мис иони тўртта бўш орбитали бўлгани учун акцептор, аммиакнинг нейтрал молекуласида бир жуфт ортиқча электронлари бўлгани учун донор вазифасини бажаради:



Кўпгина металларнинг галогенли бирикмалари димерланиши ёки полимерланиши натижасида ҳам кўприксимон структурали донор-акцептор боғланиш ҳосил бўлади:



Агар донор-акцептор боғланиш жуфт d-электронлар ҳисобига амалга ошса, бундай боғланиш датив боғланиш дейилади. Кўпчилик бирикмаларда d-элементларининг атомлари акцепторлик ролини бажаради. Улар ўзларига электрон жуфтларини қабул қилади. Лекин d-элемент атоми турли комплекс бирикмаларда ўзларидан бир жуфт электрон бериб, донорлик вазифасини ҳам ўтай олади. Шу сабабли d-элемент атоми бир вақтда ҳам донорлик, ҳам акцепторлик вазифасини бажара олади. Масалан, платина комплекслари $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ ва $K_3[Pt(NO_2)_2Cl_2]$ ни кўрсатишимиз мумкин. Бу ерда Pt ҳам донорлик, ҳам акцепторлик вазифасини бажара олади.

IV.10. КОВАЛЕНТ БОҒЛАНИШ ХУСУСИЯТЛАРИ

Ковалент боғланиш *тўйинувчанлик, йўналувчанлик, қарралилик* ва *қутбланувчанлик* каби хусусиятларга эгадир.

Иккита водород атоми бир-бирига таъсир этиши натижасида ковалент боғланиб, водород молекуласи ҳосил бўлади. Водород молекуласи -H_2 га учинчи водород атоми таъсир этиб,

H_3 молекуласи ҳосил бўлмайди. Ёки CH_4 молекуласига бешинчи водород атоми бирикиб CH_5 молекуласини ҳосил қила олмайди. Квант-механик назарияси бу ҳодисани тасдиқлайди. Бу ҳодиса ковалент боғланишнинг **тўйинувчанлик хоссаси** дейилади.

Атомлар орасида ковалент боғланиш ҳосил бўлганда бир атомдаги электрон булутлари иккинчи атомдаги электрон булутларини қоплайди, натижада электрон булутларининг зичлиги ортади. Электрон булутларининг зичлиги қанча юқори бўлса, кимёвий боғланиш шунча кучли бўлади. Бир атомнинг *s*-электрони иккинчи атомнинг s-электрони билан боғ ҳосил қилганида ҳеч қандай йўналувчан валентлик намоён бўлмайди. Масалан, бир водород атоми иккинчи водород атомига қайси томондан яқинлашмасин барибир улар орасида кимёвий боғланиш ҳосил бўлаверади. Чунки *s*-электронларнинг тўлқин функцияси сферик (шарсимон)дир. Тўлқин функцияси сферик бўлмаган бошқа орбиталлардаги электрон булутлари бир-бирини қоплаши натижасида ковалент боғланиш маълум даражада йўналувчанлик хоссасини намоён қилади. Масалан, *p*-электронларнинг тўлқин функцияси ўзаро 90^0 бурчак остида жойлашган. Демак, атомлар орасидаги боғланиш бурчаги ҳам 90^0 га тенг бўлиши керак. Аммо аммиак молекуласи ҳосил бўлишида азот ўзининг учта *p*-электронлари билан водороднинг s-электронларини боғлаб олиб, аниқ йўналишга эга бўлган 90^0 ли боғланиш ҳосил бўлиши керак эди. Ҳақиқатда эса азот ва водород атомлари орасидаги боғланиш бурчаги - $107,3^0$.

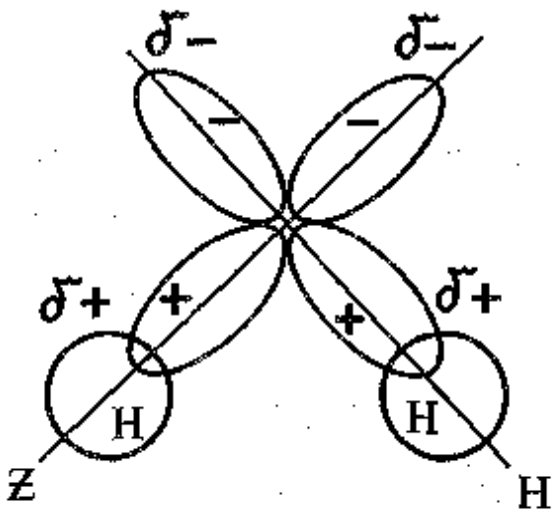
Сув молекуласи ҳосил бўлишида ҳам кислороднинг *p*-электронлари билан иккита водороднинг s-электронлари боғ ҳосил қилади. Атомлар орасидаги бурчак 90^0 бўлиши ўрнига - $104,5^0$ ни ташкил қилади. Бундай ҳолатлардаги назарий боғланиш бурчагининг ҳақиқий боғланиш бурчагидан катта қийматга эга бўлишини Полинг назарий изоҳлаб беради.

Бу назарияга биноан сув молекуласи ҳосил бўлишида, кислород атомининг *y* ва *z* фазовий текисликларда жойлашган 2*py* ва 2 *pz* электронлари иштирок этади. Бу ҳолда электрон орбиталлари бир-бирига нисбатан перпендикуляр жойлашган. Кислород атомининг *p*-орбиталларидаги электрон булутлари ва водороднинг *s*-орбиталидаги электрон булутлари бир-бирини қоплаш учун водород атоми кислород атомига *y* ва *z* ўқлари орқали яқинлашиши керак, у ҳолда атомлар орасидаги

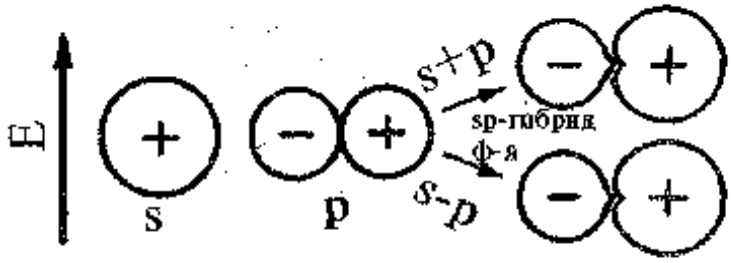
бурчак 90^0 га тенг бўлади. Лекин О-Н боғланишда кислород водородга нисбатан электроманфийлиги кучли бўлгани учун, улар орасидаги электрон жуфт кислородга нисбатан силжиган бўлади. Шунинг ҳисобига водород атоми қисман мусбат зарядланиб sp^3 типида гибридланади, водород атомлари бир-бирини итаради, натижада Н-О-Н- орасидаги бурчак катталашади. Худди шундай аммиак молекуласи ҳосил бўлишида ҳам азот ва водород орасидаги боғланиш бурчагининг катталашганини тушунтириш мумкин.

Менделеев даврий системасида жойлашган элементларнинг атом радиуслари ортиб бориши билан бирикмалари орасидаги боғланиш бурчаги ҳам 90^0 га яқинлашиб боради. Бунга сабаб элементларнинг атом радиуслари ортиши билан, уларнинг элек троманфийлиги камайиб боради, натижада водород атомлари бир-бирига кам таъсир қилиши ҳисобига боғланиш бурчаги 90^0 га яқинлашади. Сув молекуласида электрон булутлари бир-бирини қоплаши натижасида ҳо бўлган боғланиш IV.10-расмда кўрсатилган.

Электрон орбиталларнинг гибридланиши кимёвий б нишнинг ҳосил бўлишида муҳим роль ўйнайди. Углерод қўзғалган ҳолатда кимёвий боғланиш ҳосил қилиши *s*- ва учта *p*-электронлар иштирок этади. Ҳосил бўлга sp^3-орбиталига тўртта водород электрони келиб жу ҳисобига кимёв. н ниш фазода ўзаро куляр равишда жо тўртинчиси—, яъни тал иштирокида ҳосил ган боғланиш ҳеч қанда йўналишга эга бўлмасли керак эди. Лекин тажриб буни тасдиқламайди. Мет молекуласида углерод ат ми тетраэдрнинг маркази жойлашган бўлиб, тетр эдрнинг учларида водород атомлари туради, систем тамомила симметрик шак га эга бўлади.



IV.10 - расм. Сув молекуласида электрон булутлари бир-бирини қоплаши натижасида боғланишнинг ҳосил бўлиши.



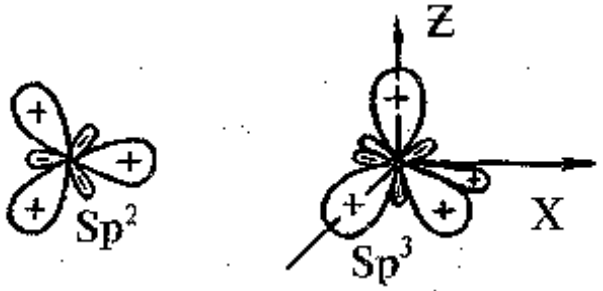
IV.11-расм. p - гибридланган орбиталнинг шаклланиши.

Бериллий хлориднинг ҳосил бўлишида бериллий атомидаги *s*- ва *p*-орбиталдаги электронлар кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлишида иштирок этади. Молекулада эса *p-p* ва *s-p* типидаги турли табиатли боғланиш ҳосил бўлиши керак эди. Лекин $BeCl_2$ молекуласида хлор атомлари симметрик жойлашган, яъни боғланиш бурчаги 180^0 ни ташкил этади. Бундай ҳодисани биринчи бўлиб Слейтер ва Полинг назарияси тушунтириб берди.

Бу назарияга мувофиқ кимёвий боғланишнинг ҳосил лишида иштирок этадиган турли энергияга эга бўлган орби- лар энергиялари орасидаги фарқ йўқолади, яъни гибрид- н орбитал орқали ифодалаш мумкин бўлади.

жо нга мувофиқ, турли орбиталларга мансуб электронлар 90^0 га кида кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлишида бу элек- бўл утлари бир-бирига таъсир кўрсатиб ўз шаклини ўзгар- нинг s-э жада турли орбиталларнинг ўзаро мужассамланиш ган 9 - гибридланган орбиталлар ҳосил бўлади (IV.11-расм). азо д орбитал ўзининг каттароқ соҳаси билан бошқа атом рини кўпроқ қоплайди, шунинг учун бу орбиталлар қилган боғланиш барқарор бўлади, электрон булутлар тамомила симметрик шаклни эгаллайди. Эркин ҳолатдаги омларнинг орбиталлари ҳеч қачон гибридланмайди, бридланиш атомлардан олекулалар ҳосил бўли- ида содир бўлади.

Битта s-орбитал, битта орбитал билан қўшил- нда ҳосил бўладиган гиб- рид орбитал 180^0 лик боғ- ланиш ҳосил қилади, у ҳол- молекула чизиқли ту- ишга эга бўлади (IV.12- м).



IV.12 - расм. sp^2 ва sp^3 - гибрид орбиталларининг ҳосил бўлиши.

Агар битта s-орбитал билан иккита p-орбитал гибридланса, sp^2-гибридланиш ҳосил бўлади, улар орасидаги бурчак эса 120^0 ни ташкил қилади. Бундай гибридланган орбиталлар иштирокида ҳосил бўлган молекулаларга BCl_3, $B(CH_3)_3$, $B(OH)_3$ каби бирикмалар мисол бўла олади. Бу бирикмаларда борнинг валентликлари ўзаро 120^0 бурчак ҳосил қилади ва учала валентлик бир текисликда ётади.

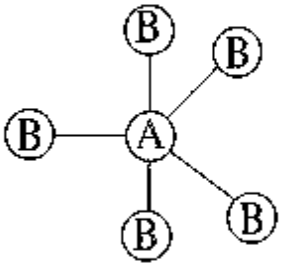
Агар битта s-орбитал билан учта p-орбитал ўзаро таъсирлашса sp^3-гибридланиш ҳосил бўлади, молекуладаги боғланиш бурчаги $109^0,280'$ ни ташкил қилади. Бундай гибридланишни углерод, кремний ва германий элементларининг бирик-маларида учратиш мумкин. Масалан, CH_4, $CHCl_3$, CF_4, CCl_4, $GeCl_4$, $SiCl_4$. Бундай гибридланган орбиталлар ҳосил бўлиши икки хил энергия:

а) орбиталлардаги боғланиш энергияси,

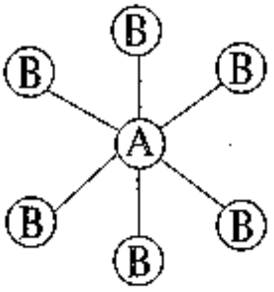
б) электрон спинлари ҳаракати натижасида қайта гуруҳланиш ҳисобига бир-бирига таъсирлашишидаги электростатик итарилиш энергияси билан тавсифланади.

Гибридланиш учун сарф бўлган ҳар иккала энергия кимёвий реакция вақтида ҳосил бўладиган энергия ҳисобига қопланади.

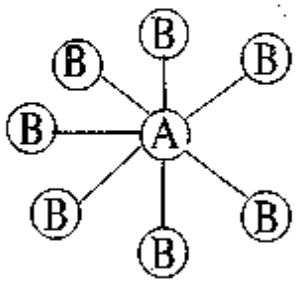
Агар гибридланишда d-орбиталлар иштирок этса, у ҳолда молекулалар шакли қуйидагича бўлади:



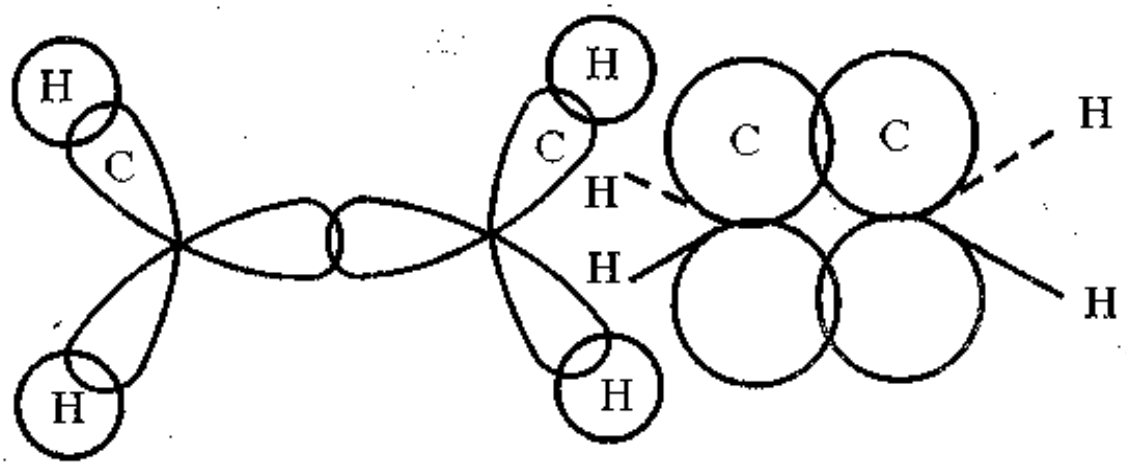
sp^2d - тригонал бипирамида - элемент атоми 4 валентлик;



sp^3d^2 - октаэдр - элемент атоми 6 валентлик;



sp^3d^3 - пентоганал бипирамида - элемент атоми 7 валентлик.

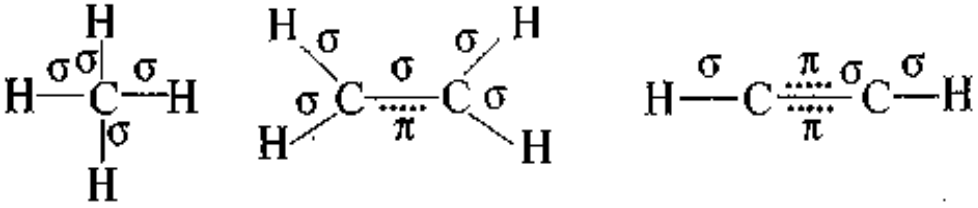


IV.13 - расм. Этилендаги σ - ва π - боғланиш.

Ковалент боғланишнинг карралилик хоссаси. Ўзаро бирикувчи атомлар орасида биргина валент чизиқ билан тасвирланадиган якка боғланиш ҳосил бўлишида, электрон булутлари ўша атомларнинг ядролараро энг яқин тўғри чизиқ бўйлаб, яъни x - ўқи бўйича бир-бирини қопласа, бундай боғланиш **σ - боғланиш** деб аталади. Барча якка боғланишлар асосан σ - боғланишдир.

Молекулалардаги *x*-ўқи бўйлаб ҳосил бўладиган σ - боғланишдан ташқари, электрон булутлари бир-бирини x ўқига перпендикуляр йўналишда, яъни *y* ўқи бўйлаб ҳам қоплай олади. Натижада ҳосил бўлган боғланиш π - боғланиш деб аталади.

Ҳар иккала боғланишнинг бир вақтда ҳосил бўлишига **ковалент боғланишнинг карралилик хоссаси** дейилади (IV.13-расм). Атомлардаги d-электронларнинг магнит квант сонлари - 2 га тенг бўлганда d_{xy} ва $d_{x^2-y^2}$ - орбиталлар иштирокида ҳосил бўлган боғланиш **σ-боғланиш** деб аталади. Дельта боғланиш комплекс бирикмаларда, тузларнинг кристалл гидратларида учрайди:



IV.11. МОЛЕКУЛЯР ОРБИТАЛЛАР УСУЛИ

Атом орбиталлар усули баъзи моддалар электрон орбиталларининг гибридланиши орқали тузилишини, молекулаларда валентликларнинг йўналишини ва кўпгина моддаларнинг молекуляр шаклини изоҳлаб берди. Лекин электрон жуфтлар ёрдамисиз боғланишларнинг ҳосил бўлишини тушунтира олмади.

XIX асрнинг охирида Томсон водород молекуласини электронлар билан бомбардимон қилиб, таркибидаги бир дона электрон ҳисобига H_2^+ таркибли ион ҳосил бўлганини исботлаган. Ҳосил қилинган H_2^+ иони барқарор заррачадир. Демак, икки ядро бир-бири билан биргина электрон орқали бирика олади, яъни бир электронли боғланишлар ҳосил бўлиши мумкин.

Бундан ташқари, атом тузилиши назариясига мувофиқ таркибида тоқ электронлари бўлган атомлар ёки молекулаларнинг магнитга тортилиши аниқланган. Бинобарин, қаттиқ ҳолатдаги кислород валент боғланиш назариясига мувофиқ тузилган электрон формуласида жуфт электронлари бўлиши кераклигига қарамай магнитга тортилиши кузатилган. Демак, валент боғланиш назарияси қаттиқ ҳолатдаги кислород молекуласининг тузилишини изоҳлай олмади. Эркин радикаллар, бензол ва ароматик бирикмаларнинг тузилишини ҳам валент боғланишлар назарияси орқали тушунтириб бўлмайди.

Бу ҳодисаларни тушунтириш мақсадида, молекула ҳосил бўлишида тоқ электронлар ролини кўрсатадиган молекуляр орбиталлар назарияси яратилди. Бу назарияда ҳар қайси электрон молекуладаги барча ядролар таъсирида бўлган ва кўп марказли молекуляр орбиталларни эгаллаган бўлади деб ҳисобланади.

Ҳозирги вақтда молекуляр орбиталларни келтириб чиқаришда атом орбиталларнинг чизиқли комбинация усули кўп қўлланилади. Бу усулга биноан бирор электроннинг молекуляр тўлқин функцияси молекулани ташкил этган барча атомлардаги электронларнинг тўлқин функцияларидан келиб чиқадиган чизиқли комбинация асосида, яъни молекуляр орбиталлар таъсир функцияларини молекулани ташкил этган атомларнинг функцияларини ўзаро қўшиш ёки айириш натижасида топилади.

Таркибида битта электрон ва иккита ядро бўлган молекуланинг электрон ҳаракатини қуйидаги икки функция билан ифодалаш мумкин:

$$\varphi_1 = C_1 (\varphi_A + \varphi_B)$$

$$\varphi_2 = C_2 (\varphi_A + \varphi_B)$$

Бунда, φ_1 - симметрик функция, φ_2 - антисимметрик функция, C_1 ва C_2 - ўзгармас коэффициентлар.

φ_A ва φ_B - айни электроннинг ядрога оид функциялари.

Агар электроннинг ҳаракати антисимметрик функция билан ифодаланса, у ҳолда электрон булут ядролар орасида зичлаша олмайди, натижада ядролар бир-биридан узоқлашади, икки ядро ва бир электрон ўзаро бирикиб молекула ҳосил қилмайди.

Демак, антисимметрик функция билан ифодаланадиган орбитал кимёвий боғланиш ҳосил қилмайди. Шунинг учун бундай орбитални бўшаштирувчи орбитал (қисқача, бўш орбитал) дейилади. Бундай молекуляр орбиталда 2 та ядро оралиғида электрон зичлиги жуда ҳам кичик бўлади. Шунинг учун бундай орбиталлар молекуланинг турғунлигини камайтиради.

Агар электрон ҳаракати симметрик функция билан ифодаланса, электрон булути ядролар орасидаги жойда зич ҳолатни эгаллайди, натижада ядролар бир-бирига тортилади ва улар ўзаро бирикади. Ҳосил бўлган молекуляр орбитал — **боғловчи орбитал** деб аталади. Молекуланинг барқарор ёки барқарор эмаслиги унинг таркибидаги боғловчи ва бўшаштирувчи электрон орбиталларининг нисбий миқдорига боғлиқ бўлади. Молекуляр орбиталлар усулида молекула таркибидаги электронларнинг ўзаро таъсири эътиборга олинмайди. Атомда ҳар қайси электрон *s, p, d, f* ҳарфлар билан белгиланадиган атом орбиталлари орқали ифодалангани каби молекулада ҳам ҳар қайси электрон молекуляр орбиталлар билан белгиланади. Молекуляр орбиталлар σ, π, θ ва φ ҳарфлар билан белгиланади.

Молекуляр, орбиталдаги электрон энергияси айни орбиталнинг ташқи магнит майдони йўналишига, яъни магнит квант сонига ҳам боғлиқ, шунинг учун молекуляр квант сон λ киритилган.

Агар $\lambda = 0$ бўлса, σ - боғланиш 2 та бўлади,

$\lambda = \pm 1$ бўлса, π - боғланиш 4 та бўлади,

$\lambda = \pm 2$ бўлса, σ - боғланиш 4 та бўлади.

Молекуляр орбиталларнинг электрон билан тўлиб бориши ҳам Паули принципига, Гунд ва Клечковский қоидаларига бўйсунади.

Молекуляр орбиталда кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлиши боғланиш тартиби N билан тавсифланади:

$$N = n_{бог} - n_{бўш} /2$$

Бу ерда, $n_{бог}$ - боғловчи, $n_{бўш}$ - бўшаштирувчи орбиталлардаги электронлар сони.

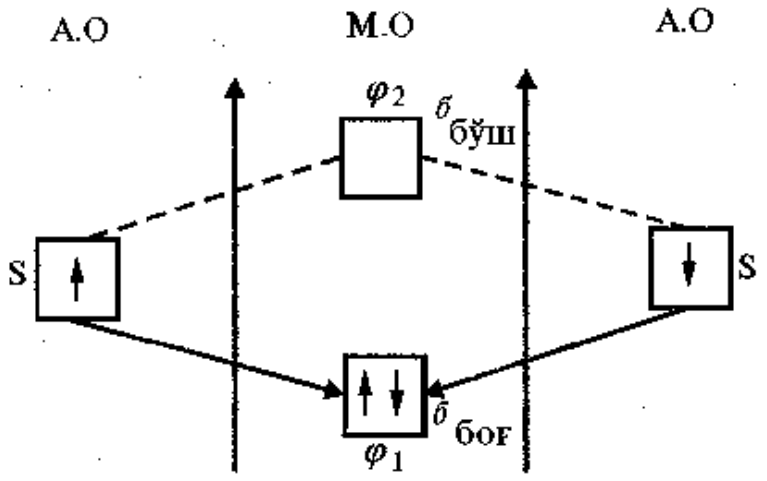
Агар N нинг қиймати нолдан катта қийматга эга бўлса, у ҳолда иккита атом таъсирлашганда молекулалар ҳосил бўлади. Агар N нинг қиймати нолга тенг бўлса ёки нолдан кичик бўлса, у ҳолда иккита атом таъсирлашганда молекула ҳосил бўлмайди. Молекуляр орбиталлар усули билан молекула ҳосил бўлишини қуйидаги мисолларда кўриб чиқамиз.

Водород молекуласи

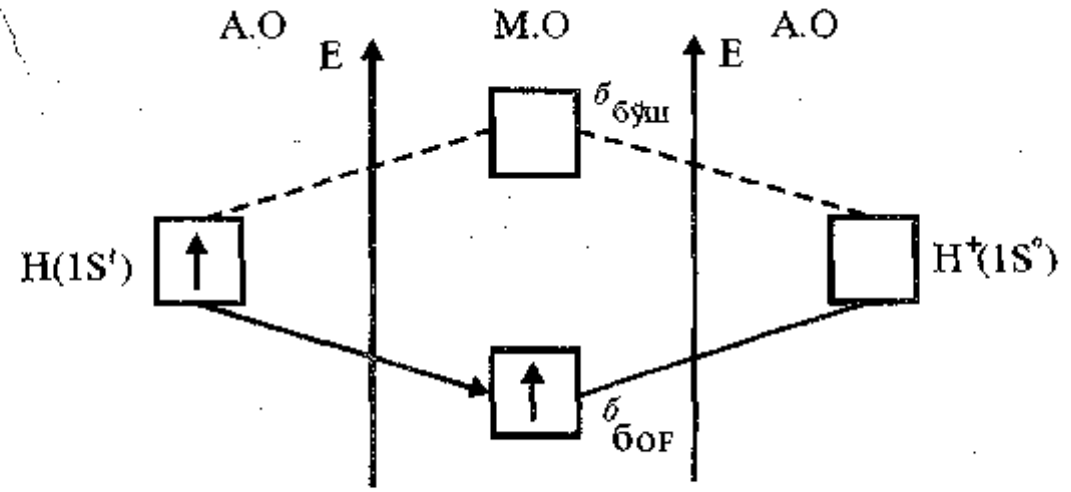
$$H + H \rightarrow H_2$$

Иккита водород атоми ўзаро бирикиб H_2 ҳосил қилганда иккала атомнинг 1s орбиталларидан иккита молекуляр орбитал келиб чиқади. Бу орбиталларнинг бири боғловчи, иккинчиси бўшаштирувчи орбиталлар бўлиб, H_2 ҳосил бўлганда иккала $1s^2$ электронлар боғловчи орбиталга жойлашади (IV.14-расм). Водород молекуласидаги боғловчи орбитал [(1s) ва(1s)]дан пайдо бўлган фақат битта кимёвий боғланишга мувофиқ келиб, боғланиш тартиби бирга тенг бўлади:

$$N = \frac{n_{бог} - n_{бўш}}{2} = \frac{2-0}{2} = 1$$



IV.14 - расм. Водород молекуласининг ҳосил бўлиши.



IV.15-расм. Молекуляр водород ионининг ҳосил бўлиши.

Молекуляр водород ионининг ҳосил бўлиши:

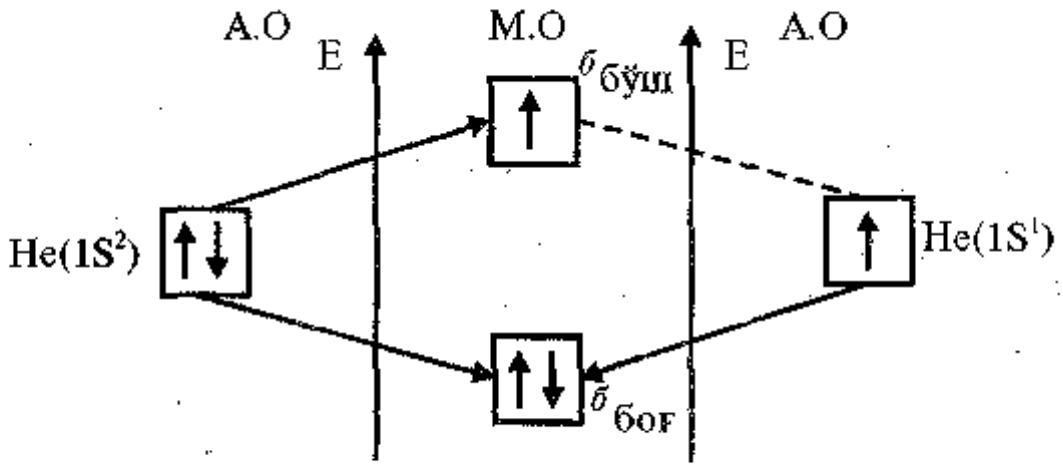
$$H + H^+ \longrightarrow H_2^+$$

Водороднинг 1s орбиталидан ҳосил бўлган молекуляр орбитални $\delta_{боғ}$ ·1s шаклида ифодалаймиз (IV.15-расм).
Демак:

$$H\ (1s) + H^+ \longrightarrow H_2^+[(\sigma_{боғ} \cdot 1s^1)],\ N=\frac{1}{2}$$

H^+ - заррачасидаги биргина (1s′) электрон шу орбитални эгаллаган бўлади. Бўшаштирувчиси бўш ҳолда туради.

Молекуляр гелий иони ва молекуласининг ҳосил бўлиши. Молекуляр гелий иони He_2^+да учта 1s электрон иштирок этади. Молекуляр гелий He_2^+ ионида битта боғловчи орбиталга иккита электрон, битта бўшаштирувчи орбиталга битта электрон жойлашади (IV.16-расм). Демак,



IV.16 - расм. Молекуляр гелий He_2 ионининг ҳосил бўлиши.

$$He\ (1s^2) + He^+\ (1s^1) \rightarrow He_2^+\ [\sigma_{боғ} \cdot 1s)^2 \cdot (\sigma_{бўш} \cdot 1s)^2]$$

Боғланиш тартиби N>O бўлади. Шунинг учун ҳақиқатда молекуляр гелий He^+_2 иони мавжуддир.

Гелий молекуласида – He_2 эса битта боғловчи ва битта бўшаштирувчи орбиталларга гелий атомидаги иккитадан электронлар бориб жойлашади:

$$He\ (1s^2) + He^+\ (1s^1) \rightarrow He_2\ [\sigma_{боғ} \cdot 1s)^2 \cdot (\sigma_{бўш} \cdot 1s)^2]$$

Бу ерда боғланиш тартиби нолга тенг бўлганлиги учун гелий молекуласи He_2 мавжуд эмас. Чунки электронлар билан тўлган бўшаштирувчи орбитал, боғловчи орбитал таъсирини йўқ қилиб юборади.

Даврий система иккинчи давр элементлари молекулаларининг ҳосил бўлишини тушунтиришда, атомлар биринчи қаватидаги электронлар кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлишида иштирок этмайди деб фарз қиламиз. У ҳолда атомдаги р-электронларнинг магнит квант сонлари $\lambda=0$ ва $\lambda=1$ бўлиши сабабли бу электронлар молекулада σ ва π - орбиталларга жойланиши мумкин. Яъни:

$$\lambda = 0 \qquad \sigma = 2$$

$$\lambda = \pm 1 \qquad \pi = 4$$

Бу ерда ҳам электронларнинг тақсимланишида Паули принципига, Гунд ва Клечковский қоидаларига риоя қилинади, яъни энергиянинг минимумга интилиш принципи ўз кучини сақлайди. Юқорида келтирилган мулоҳазаларни мисолларда кўриб чиқамиз.

Литий молекуласи Li_2 нинг икки Li атомидан молекуляр

$$Li + Li \longrightarrow Li_2$$

орбиталлари ҳосил бўлишида литий атомининг орбиталлари иштирок этиб боғланишни юзага келтиради:

$$Li\ (2s^1) + Li\ (2s^1) \rightarrow Li_2\ [\sigma_{боғ} \cdot 2s)^2]$$

Боғланиш тартиби:

$$N = 2 - 0/2 = 1$$

Демак, литий молекуласининг Li_2 мавжудлиги маълум.

Бериллий атомларининг ўзаро таъсирида 2 s^2 электронлар боғланишда иштирок этади:

$$Be\ (2s^2) + Be\ (2s^2) \rightarrow Be_2\ [(\sigma_{бог} \cdot 2s)^2\ (\sigma_{бўш} \cdot 2s)^2]$$

Бериллий молекуласининг ҳосил бўлишида битта $\sigma_{бог}$ ва $\sigma_{бўш}$ орбиталлар электронлар билан тўлади.

Боғланиш тартиби:

$$N = \frac{2-2}{2} = 0 \text{ га тенг.}$$

Демак, бериллий молекуласида боғловчи орбиталлар таъсирини бўшаштирувчи орбиталлар йўқ қилиб юборади. Натижада боғланиш рўй бермайди. Ҳақиқатдан ҳам бериллий молекуласи мавжуд эмаслиги исботланган.

Бор молекуласининг ҳосил бўлишида атомлардаги $2s^2$ ва $2p^1$ электронлар молекуляр орбитал ҳосил қилишда иштирок этади:

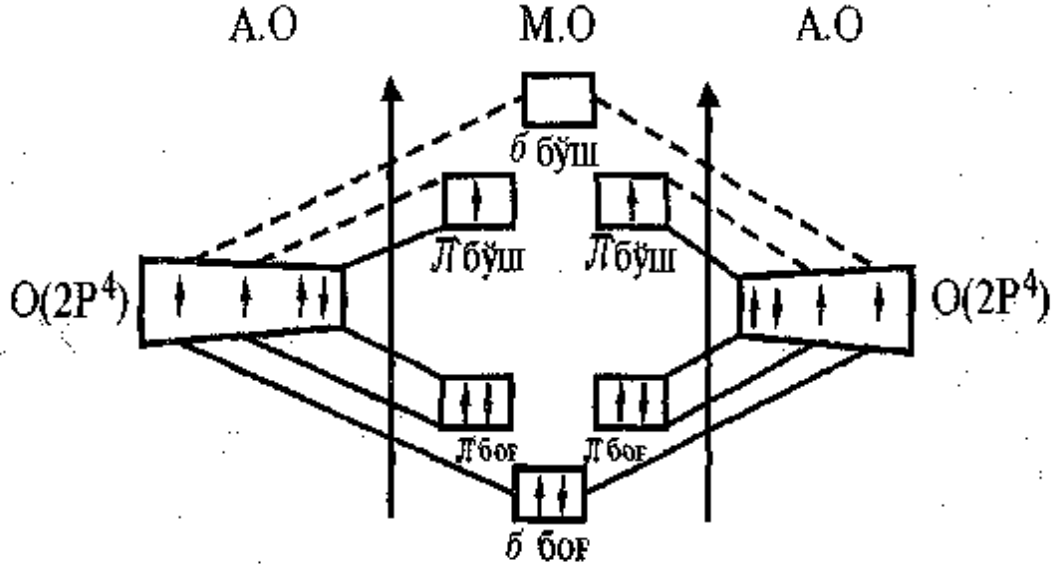
$$B(2s^2 \cdot 2p^1) + B(2s^2 \cdot 2p^1) \sim B_2[(\sigma_{бог} \cdot 2s)^2\ (\pi_{бог} \cdot 2s)^2\ (\pi_{бог} \cdot 2p)^2]$$

Боғланиш тартиби:

$$N = 6 - 0/2 = 3 \text{ га тенг бўлади.}$$

Демак, иккита бор атомининг ўзаро таъсири натижасида молекула ҳосил бўлади. Ҳақиқатан ҳам бор молекуласи мавжудлиги тажрибада тасдиқланган.

Кислород молекуласининг ҳосил бўлишида атомларнинг $2s^2\ 2p^4$ электронлари иштирок этади (IV.17- расм).



IV.17 - расм. Кислород молекуласининг ҳосил бўлиши.

$$O(2s^2 \cdot 2p^4) + O(2s^2 \cdot 2p^4) \longrightarrow O_2[\sigma_{бог} \cdot 2s)^2 (\sigma_{бўш} \cdot 2s)^2 \cdot (\sigma_{бог} \cdot 2p)^2 (2\pi_{бог} \cdot 2p)^4 \cdot (\pi_{бўш} \cdot 2p)^2]$$

Боғланиш тартиби:

$$N = 8 - 4/2 = 2 \text{ бўлади.}$$

Кислород молекуласининг 2π бўш орбиталида фақат иккита *p*-электрон бор, ваҳоланки бу орбиталда 4 та электрон ҳам бўлиши мумкин эди. Шу сабабли Гунд қоидасига биноан иккита 2π, бўшаштирувчи орбиталда 2p-электрон параллел 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, молекуляр орбиталлар усули кислород молекуласида иккита тоқ электрон борлигини назарий изоҳлаб берди. Шунинг учун кислород қаттиқ ҳолатда магнитга тортилади. Кўпгина ҳолларда атомларни бир-бирига таъсир этиши туфайли боғланиш вужудга келишида иштирок этаётган орбиталларнинг табиатига қараб ҳосил бўлган молекулаларнинг ўхшашликларини тавсифлаш мумкин.

Масалан: азот молекуласининг ҳосил бўлишида атомнинг $2s^2\ 2p^3$ электронлари иштирок этади:

$$N(2s^2 \cdot 2p^3) + N(2s^2 \cdot 2p^3) \longrightarrow N_2[(\sigma_{бог} \cdot 2s)^2 \cdot (\sigma_{бўш} \cdot 2s)^2 \cdot [(\sigma_{бог} \cdot 2p)^2 (\pi_{бог} \cdot 2p)^4]$$

Азот молекуласида боғланиш тартиби учга тенг:

$$N = 8 - 2/2 = 3$$

Демак, азот молекуласи мавжуд ва у ниҳоятда мустаҳкамдир. Лекин углерод (II) -оксидининг ҳосил бўлишида углерод атомининг $2s^2 \cdot 2p^2$ электронлари, кислород атомининг $2s^2 \cdot 2p^4$ электронлари молекула ҳосил қилишда иштирок этади:

$$C(2s^2 \cdot 2p^2) + O(2s^2 \cdot 2p^4) \longrightarrow CO\ [(\sigma_{бог} \cdot 2s)^2 \cdot (\sigma_{бўш} \cdot 2s)^2 \cdot (\sigma_{бог} \cdot 2p)^2 \cdot (2\pi_{бог} \cdot 2p)^4]$$

Углерод (II)-оксид молекуласининг ҳосил бўлишида боғланиш тартиби

$$N = 8 - 2/2 = 3 \text{ га тенг.}$$

Агар азот молекуласининг ҳосил бўлишидаги тенглама билан углерод (II)-оксид молекуласининг ҳосил бўлишидаги тенгламани таққосласак, ҳар иккала тенгламада ҳосил бўлган боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталларда жойлашган электронлар ўхшаш бўлганлиги сабабли, азот молекуласи билан углерод (II)-оқсил молекуласи кимёвий хоссалари жиҳатидан ҳам бир-бирига ўхшашдир. Масалан,

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2 - \text{осон}$$

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO - \text{қийин}$$

Молекуляр орбиталлар усули ёрдамида янада мураккаб молекулаларнинг тузилишини тўғри талқин қилиш мумкин.

Мураккаб моддаларда кимёвий боғланишнинг бир неча турларини учратиш мумкин. Масалан, мис (II)-сульфат тузи кристаллгидрат бўлгани учун таркибида беш молекула сув сақлайди, яъни $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ёки $[Cu(H_2O)_4]\ SO_4 \cdot H_2O$ кўринишда ёзиш мумкин. Бу туз қуйидагича диссоциланади:

$$[Cu(H_2O)_4]\ SO_4 \cdot H_2O \quad [Cu(H_2O)_4]^{+2} + SO_4^{-2} + H_2O$$

Демак, $[Cu(H_2O)_4]^{+2}$ иони билан SO_4^{-2} иони орасида ионли боғланиш мавжуд бўлса, Cu^{+2} иони билан тўртта сув молекуласи орасида донор-акцептор боғланиш, $[Cu(H_2O)_4]\ SO_4$ билан бир молекула сув орасида эса водород боғланишлар борлигини кузатиш мумкин. Бу модда таркибига кирган водород билан кислород орасида эса қутбли ковалент боғланиш, олтингугурт атоми билан кислород атомлари орасида эса, қутбсиз ковалент боғланиш бор.

IV.12. МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ДИПОЛЬ МОМЕНТИ

Қутбланган молекулаларда атомлар орасида электр зарядлари тенг тақсимланмаганлиги сабабли молекула симметрик бўлмайди, манфий ва мусбат зарядларнинг марказлари бир нуқтага тўғри келмайди. Манфий ва мусбат зарядлар тенг бўлиб, марказлари бир нуқтада бўлмаган ҳар қандай система **диполь** деб аталади. Шу сабабдан қутбли молекулалар ҳам диполь бўлади.

Қутбланган молекулада қутблар бир-биридан қанча узоқ бўлса, қутбланганлик шунча юқори бўлади. Қутблар орасидаги

масофа **диполь узунлиги** деб аталади. Диполь узунлигининг зарядга кўпайтмаси **диполь моменти** дейилади:

$$\mu_{дип} = e` \cdot l$$

бу ерда: $\mu_{дип}$ - диполь моменти: *e*-заряд, электростатик бирлик; *l*-диполь узунлиги, см.

Қутбланмаган молекулаларда $l = 0$ бўлса, диполь моменти $\mu_{дип} = 0$ бўлади. Бирикмаларда диполь моменти ортган сари улар ион боғланишли бирикмаларга яқинлашади.

Қуйидаги жадвалда баъзи бирикмаларнинг диполь моменти кўрсатилган:

Қутбланган молекулалар	Диполь моменти	Қутбланмаган молекулалар	Диполь моменти
H_2O	$1{,}84 \cdot 10^{-18}$	CO_2	0
SO_3	$1{,}60 \cdot 10^{-18}$	CS_2	0
NH_3	$1{,}46 \cdot 10^{-18}$	N_2	0
H_2S	$1{,}10 \cdot 10^{-18}$	H_2	0
HCl	$1{,}03 \cdot 10^{-18}$	O_2	0
HBr	$0{,}79 \cdot 10^{-18}$		
HJ	$0{,}38 \cdot 10^{-18}$		

Диполь моменти вектор катталикдир. Агар молекулада бир қанча қутбли боғланиш бўлса, у ҳолда молекуланинг умумий диполи алоҳида олинган боғланишлар диполларининг вектор йиғиндисига тенг бўлади.

IV.13. МОЛЕКУЛАЛАРАРО ТАЪСИР КУЧЛАРИ

Ҳозирги вақтда молекулали бирикмалар, қаттиқ, суюқ ва газсимон моддаларнинг тузилишини ва ҳосил бўлишини ковалент, ион ва металл боғланиш нуқтаи назаридан тушунтириш мураккаблигича қолмоқда.

Бунга мисол тариқасида инерт газларни кўрсатиш мумкин.

Бу элементларнинг атомлари сферик симметрияга ва барқарор электрон конфигурацияга (ns^2, np^6) эга бўлганлиги учун юқорида айтилган кимёвий боғланишларни ҳосил қила олмайди. Мутлақ ноль температура атрофида инерт газлар суюқ ва қаттиқ ҳолатга ўтказилганда атомларнинг бир-бирига таъсир кучларини кузатиш мумкин. Моддалардаги бундай

таъсир Ван-дер-Ваальс кучлари ва водород боғланиш ҳисобига вужудга келади. Демак, қаттиқ, суюқ ва газ ҳолатидаги фазада зарядланмаган атом ва молекулалар орасида ҳосил бўладиган тортишиш кучини оддий валент боғланиш тушунчаси асосида тушунтириб бўлмайди. Бундай кучлар мавжудлигини қуйидаги фактлар тасдиқлайди:

а) оддий газларнинг идеал эмаслиги. Газларнинг идеал ҳолати Менделеев-Клапейрон тенгламаси билан ифодаланади:

$$PV = RT$$

бу ерда, *V*-моляр ҳажм, *P*-босим, *T*-мутлақ температура, *R*-газ универсал доимийси.

Идеал бўлмаган газларда ўзаро тортишиш кучи таъсир кўрсатади. Шунинг учун юқоридаги тенгламага ўзгартириш ҳадлари киритилди:

$$(P + P_i) \cdot (V - B) = RT$$

бу ерда, V-моляр ҳажм, В-молекулаларнинг ҳажмларини ва маълум масофадаги ўзаро тортилиш, кучини ҳисобга оладиган ўзгартириш коэффициенти, P_i-ички босим ҳосил бўлишидаги молекулаларнинг ўзаро тортишувини ҳисобга оладиган ҳад. Бу қўшимчаларни биринчи бўлиб 1873 йилда Ван-дер-Ваальс киритган.

б) Жоуль - Томсон эффекти.

Газ ғовак тўсиқдан ўтганда ўз ҳажмини кенгайтирса, бунинг ҳисобига температура пасаяди. Бу ҳодисани газ ҳажмининг кенгайиши ва молекулалар тортишиш кучининг камайиши билан изоҳлаш мумкин.

в) оддий валент боғланиш ҳосил қила олмайдиган инерт газлар тортишиш кучи ҳисобига энергия ажратиб чиқариши, суюқ ва қаттиқ фаза ҳосил қилиб конденсатланиши мумкин.

Ван-дер-Ваальс кучлари қуйидаги хусусиятларга эга:

а) Ван-дер-Ваальс кучлари оддий валент боғланишдан кучсиз. Масалан: хлор молекуласининг атомларга ажралиш энергияси (яъни ковалент боғланиш энергияси)- $2,34 \cdot 10^5$ Ж/моль га, кристалл ҳолдаги хлорнинг сублимацияланиш (тўғридан-тўғри суюқланмасдан буғ ҳолатга ўтиши) энергияси - $2,52 \cdot 10^4$ Ж/моль га тенг.

б) Ван-дер-Ваальс кучлари оддий валент боғланишга ўхшаб тўйинувчанлик намоён қила олмайди.

Демак, иккита А ва В атомлари орасидаги тортишиш кучи бошқа атомларнинг бўлишига боғлиқ эмас. Масалан, А, В, С атомларининг таъсир этиш энергиясини, А ва В атомлари таъсир этиш энергиясига АС ва ВС атомларининг таъсир этиш назариясини қўшиб ҳисоблаш мумкин.

Ван-дер-Ваальс кучларининг ҳосил бўлиш сабабларини қуйидагича тушунтириш мумкин.

Бунинг сабаби, биринчидан, молекулада диполь моментининг бўлишидир. Бу ҳолатда иккита диполнинг оддий электростатик тортишиши натижасида учинчи кучсизроқ бўлган таъсир кучи ҳосил бўлади.

Бу ҳодисани 1912 йили В. Кеезом қуйидагича изоҳлаб берди: иккита бир хил зарядли қутблар молекулалари диполлар билан итаришади, ҳар хил зарядли қутбли молекулалар эса тортишади. Яъни иккала молекула турли зарядли қутблари билан ориентацияланишга ҳаракат қилади. Бундай ҳолатда ўзаро итарилиш кучи маълум миқдорда компенсацияланади. Шунинг ҳисобига молекулалар орасида доимий диполлар таъсирида қўшимча тортишиш кучи – ориентацион куч ҳосил бўлади, молекулалар яқинлашади, натижада бир-бирига тортила бошлайди.

Зарядларнинг бир-бирига таъсирини кўпгина ҳолларда энергия (яъни зарядларни бир-биридан батамом ажратиш учун сарф бўлган энергия) миқдори билан ифодалаш қабул қилинган. Бундай таъсир натижасида ҳосил бўлган ўртача энергия миқдори $U_{op} = \frac{-2\mu^4}{3r^6 \cdot kT}$ ёки $U_{op} = \frac{-2\mu^4 \cdot N_o}{3RT \cdot rT}$ га тенг.

Бу ерда; μ - диполь моменти, *r*–диполлар маркази орасидаги масофа, К-Больцман доимийси ($1{,}380 \cdot 10^{-16}$ эрг/г), Т- мутлақ температура.

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, ориентацион эффект иссиқлик энергияси ўзгаришининг тескари қиймати бўлгани учун мутлақ температурага тескари пропорционалдир.

Иккинчидан, Ван-дер-Ваальс кучларининг ҳосил бўлишига сабаб, молекулаларни ўраб турган индукцион диполлар билан молекулаларнинг қутбланиши орасида таъсир кучининг вужудга келишидир. Агар молекула диполь моментига ёки зарядга эга бўлса, у ҳолда қўшни молекулани силжитишга ҳаракат қилади, шу таъсир ҳисобига доимий ҳосил қилинган диполлар ўртасида тортишиш вужудга келади.

Бир вақтнинг ўзида қўшни молекулаларнинг қутблари таъсирида ҳар бир молекуланинг деформацияси ҳам вужудга келади. Бу деформация натижасида вужудга келган диполларнинг ўзаро ҳисобига ҳосил бўлган куч **индукцион куч** дейилади ва у молекулаларнинг ўзаро тортишувига олиб келади. Бу кучларнинг ориентацияланиши молекулалараро таъсир кучининг ортишига боғлиқ бўлади. Демак, молекулаларнинг қутбланиши икки эффект натижасидир, яъни қутбланиш—ориентацияланиш-деформацияланиш. Зарядланган молекула қўшни молекуланинг диполь моментини $1/r^2$ га пропорционал индукциялайди. Бу ерда, r-молекулалар орасидаги масофа. У ҳолда зарядланган молекула билан индукцион диполь орасидаги таъсир энергияси $1/r^4$ га пропорционал бўлади.

Диполланган молекуланинг қўшни молекула диполь моментини индукциялаши $1/r^3$ га пропорционалдир. Шунинг учун диполь энергиясининг индукцион диполга таъсири $1/r^6$ га ўзгаради.

Қутбланган молекула билан диполь таъсири натижасида қўшни молекулалар индукцияланганда ҳосил бўлган қўшимча энергия **Дебай энергияси** ёки **индукцион таъсир энергияси** деб аталади. Агар молекуланинг диполь моменти - μ бўлса, молекулалар орасидаги масофа r-бўлса, қутбланиш - α бўлади. У ҳолда Дебай энергияси (ёки индукцион энергия) қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$U_{инд} = \frac{2\alpha \cdot \mu^2}{6}$$

Қутбланган ва қутбланмаган молекулалар таъсирида ҳосил бўлган энергиянинг Дебай энергиясидан фарқи шуки, биринчи навбатда, қутбланмаган молекулада индукцион диполь ҳосил бўлади, бу диполь қутбланган молекула диполларига таъсир кўрсатади.

Бу икки фактор Ван-дер-Ваальс кучларини тавсифлашда катта роль ўйнашига қарамай H_2, Cl_2, N_2, CH_4 ва бошқа моддалар қаттиқ ёки суюқ ҳолатда бўлиши сабабини изоҳлаб бера олмайди.

Шунинг учун атомлар билан қутбланмаган молекулалар тортишиш кучи ва қутбланган молекулалар таъсири натижасида ҳосил бўлган қўшимча эффектдан ташқари учинчи эффект бўлиши керак. Бу эффектни 1930 йили Лондон қуйидагича тушунтириб беради.

Атом-молекуляр тузилиш назариясига биноан ҳамма заррачалар мутлақ ноль температурада маълум миқдорда энергияга эга бўлади. Бу энергия миқдорини Гейзенбергнинг ноаниқлик принципи орқали тушунтириш мумкин. Акс ҳолда, энг қуйи нуқтада потенциал энергия миқдори, атом ва молекулаларнинг жойлашган ўрни аниқ маълум бўлиши керак. Бу эса Гей-зенбергнинг ноаниқлик принципига зид келади. Шунингдек, электронлар орбитал бўйлаб ядрога нисбатан доимий ҳаракатда бўлиши ва ҳар қандай атомда мусбат ва манфий зарядларнинг маркази бир-бирига тўғри келмаслиги ҳисобига диполь ҳосил бўлади. Бу диполнинг йўналиши тез ўзгаради. Бу ўзгариш миқдори оғир атомларда зарядларнинг йўналиши билан тенглашади, шунинг учун уларда диполь нолга тенг бўлади. Агар бу ўзгаришни айни фурсатда суратга олинса (масалан, гелий атомида), ядро атрофидаги электронларнинг носимметрик жойлашганини кўрамиз. Бундай нотекис жойлашиш қисқа вақт ичида ҳосил бўлган диполни рўёбга чиқаради. Бундай диполь иккинчи атомда ҳам содир бўлади ва диполлар ўз навбатида бир-бирига худди Дебай эффекти ёки индукцион эффект каби таъсир кўрсатади. Бу эса система энергиясининг камайишига олиб келади. Бу таъсир жуда кучсиз бўлиб уни **дисперсион энергия** ёки **Лондон энергияси** деб аталади ва миқдори қуйидаги формуладан аниқланади:

$$U_{дис} = \frac{-3h \cdot \nu_o \cdot \alpha^2}{4r^6}$$

Бу ерда, $h\nu_0$-ҳар қайси молекула ёки атомнинг мутлақ температурадаги энергияси.

Мутлақ ноль температурадаги энергия $h\nu_0$ тахминан атомнинг ионланиш энергияси I га тенг. У ҳолда юқоридаги тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$U_{дис} = - \frac{3I \cdot \alpha^2}{4r^6}$$

Юқорида келтирилган тенгламалардан кўринадики, зарядланган атомларни молекулалардан ажратиш учун маълум миқдорда энергия сарф қилиш керак. Бу энергия таъсирланиш энергиясини ифодалайди. Таъсир кучини ҳисоблаб топиш учун тенгламани "r"га нисбатан дифференциаллаш керак.

Шундай қилиб, юқорида келтирилган учта фактор ёрдамида Ван-дер-Ваальс кучини ҳисоблаб топиш мумкин. IVI-жад-

валдан кўриниб турибдики, симметрик жойлашган атомлар ёки молекулаларда дисперсион куч мавжуд. Бу куч кам қутбланган молекулалардаги атомларда юқори, кўп қутбланган молекула ёки атомларда паст бўлади. Кўп қутбланган молекула ёки атомларда ориентацион эффект юқори бўлади.

Агар юқоридаги тенгламалардаги ўзгармас қийматларни бирлаштирсак, молекулалараро тортишиш энергиясини ифодалайдиган қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$U_{торт} = -\frac{n}{r^6}$$

бу ерда;

$$h = \frac{2\mu^4 N_0}{3RT} + 2\alpha \cdot \mu^2 + \frac{3\alpha^2 \cdot h\upsilon_0}{4}$$

Агар молекулалар орасида масофа жуда кичик бўлса, итарилиш кучи ҳосил бўлади:

$$U_{ит} = m/r^{12}$$

Бу ерда, m-ўзгармас итарилиш константаси. Итарилиш кучи молекулалараро масофа кичиклашган сари жуда тез ортиб боради. У ҳолда молекулалар орасидаги умумий таъсир кучи қуйидагига тенг бўлади:

$$U = U_{торт} + U_{ит}$$

ёки

$$U = -\frac{h}{r^6} + \frac{m}{r^{12}}$$

IV. 1-жадвал

Турли молекула ва атомлардаги Ван-дер-Ваальс кучлари

Атом ёки молекула	Диполь моменти M ·10^{18} эл ·ст.см	Қутбланувчанлик, α ·10^{24} см^3	Ионланиш энергияси, I	Ориентацияланиш энергияси	Индукцион энергияси	Дисперсион таъсир энергияси
He	0	0,20	39,25	0	0	1,2
Ar	0	1,63	24,67	0	0	52
Xe	0	4,00	18,42	0	0	217
CO	0,12	1,99	22,91	0,0034	0,057	675
HCl	1,03	2,63	21,95	18,6	5,4	105
NH_3	1,50	2,21	25,63	84	10,0	93
H_2O	1,84	1, 48	28,84	190	10,0	47

IV.14. ИОНЛАРНИНГ ҚУТБЛАНИШИ

Бир-бирига қарама-қарши зарядланган ионлар таъсирини кўриб чиқамиз. Бу таъсир натижасида ионлар ўзаро деформацияланади ёки қутбланади. Турли зарядланган ионларнинг бир-бирига яқинлашиши натижасида электронлар ядрога нисбатан силжиши ҳисобига индукцион диполь $\mu_{инд}$ ҳосил бўлади. Бундай ҳолатда катион анионга кучли таъсир кўрсатади. Анион майдони билан электрон орбиталларнинг ва мусбат зарядланган катион майдоннинг бир вақтнинг ўзида ядродан итарилиши деформацияланишга олиб келади. Бир вақтнинг ўзида худди шундай анион катионга таъсир қилади. Катионнинг радиуси кичик бўлгани учун деформацион эффект миқдори озроқ бўлади.

Қутбланиш икки жараён билан: биринчидан – ионларнинг қутбланиши; иккинчидан – қутблаш хусусиятлари билан тавсифланади. У ҳолда индукцион диполь моменти ион зарядини диполь узунлигига кўпайтириб топилади:

$$\mu = l \cdot r \qquad \text{ёки} \qquad \mu = \alpha \cdot E$$

бу ерда, E - кучланиш майдони, α – қутбланиш.

Кулон қонунига мувофиқ кучланиш майдони қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$E = \frac{e}{r^2}$$

у ҳолда,

$$l = \frac{\alpha e}{r^2}$$

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, ионларнинг қутбланиш бирлиги 1 $см^3$ заррачалар эгаллаган майдонни ифодалайди. Демак, қутбланишни тахминан $\alpha = r^3$ орқали ифодалаш мумкин. У ҳолда r = 10^{-8} см бўлса, $\alpha \approx 10^{-24}$ $см^3$ га тенг бўлади.

Бизга ионларнинг қутбланиши, уларнинг электрон тузилишига, зарядига ва радиусига боғлиқлиги, яъни ядро билан ташқи қаватда жойлашган электронлар энг кам куч билан боғланганлиги маълум. Шунинг учун ионларнинг қутбланиши ташқи қаватда жойлашган электронларнинг деформацияси,

яъни ҳар қайси бир-бирига таъсирланаётган ионларнинг ташқи қаватидаги электронларининг ядрога нисбатан силжиши натижасида содир бўлади.

Агар ионлар бир хил зарядли ва радиуслари бир-бирига яқин бўлса, у ҳолда:

а) энг кам қутбланиш инерт газлар ионларида бўлиши мумкин;

б) қутбланиш ташқи қаватда 18 та электрони бўлган ионларда энг катта қийматга эга бўлади;

в) қутбланиш d-орбиталлари электронлар билан тўлмаган ионларда ўртача қийматга эга бўлади. Қўшимча группача элементлари ионларининг қутбланиши ортиб боради, чунки электрон қаватларининг ортиши ташқи қаватдаги электронларнинг атомдан ортишига чиқиб кетишига олиб келади, бу эса ядронинг ички қаватдаги электронларга нисбатан таъсирини кучайтириши натижасида орбиталларнинг деформацияланишига сабаб бўлади.

Агар элемент турли зарядли ионлар ҳосил қилса, заряд ортиб бориши билан қутбланиш камайиб боради, чунки ион радиуси камайиб боради. Баъзи ионларда, масалан, Mg^{+2}, Na^{+}, F^{-}, O^{2-} да қутбланиш ядро заряди камайиши билан ортиб боради, чунки бу элементларнинг электрон қаватлари бир хил, шунинг учун ядро заряди камайиши билан қутбланувчанлик ортади.

Демак, мусбат ионнинг заряди қанча катта, радиуси қанча кичик ва электронлар орбиталларда мустаҳкам жойлашган бўлса, қутбловчилиги шунча юқори бўлади. Анионларнинг ўлчами катта, заряди кичик бўлганлиги, уларни катионга нисбатан қутблаш хоссаси хос бўлмагани учун қутбланиш бир томонлама бўлади, деб қараш мумкин. Шундай қилиб, ионларнинг қутбланишини Й. Фаянснинг тўрт қоидаси асосида тушунтириш мумкин:

а) катионнинг қутблаш хоссаси юқори бўлиши учун унинг радиуси у қадар катта бўлмаслиги; б) анион радиуси катта бўлиши; в) катион ва анион заряди катта қийматга эга бўлиши; г) катионнинг электрон конфигурацияси инерт газлар конфигурациясига ўхшаш бўлмаслиги керак, чунки бундай конфигурацияли катион минимал қутбланувчанлик хоссасига эга бўлади. Икки томонлама ионларининг қутбланиши крис-

таллар мустаҳкамлигининг бузилишига олиб келади, яъни суюқланиш температураси пасаяди. Температуранинг ортиши билан қутбланиш хоссаси ҳам ортади, чунки температуранинг ортиши ионларнинг тебранишини кучайтиради. Ионларнинг бир-бирига яқинлашиши эса модда структурасини ўзгартиришга, яъни полиморфизм ҳодисасига олиб келади.

IV. 15. ВОДОРОД БОҒЛАНИШ

Водород кучли электроманфий элемент билан бирикса, қўшимча кимёвий боғланиш ҳосил бўлади. Шунинг учун водороднинг координацион сони иккига тенг бўлади. Бундай ҳолатда водород атоми иккита заррача орасида "кўприк" вазифасини бажаради.

Ҳосил бўлган қўшимча боғланиш асосий ковалент боғланишдан бирмунча кучсиз бўлади. Чунки қўшимча боғланиш кимёвий ва молекулалараро боғланишлар ўртасида содир бўлади. Бундай боғланиш **водород боғланиш** дейилади. Водород боғланиш 1880 йилда М. А. Ильинский ва Н. И. Бекетовлар томонидан аниқланган. Водород атомининг *s*-орбиталида битта электрони бор. Биринчи ковалент боғланиш ҳосил бўлиши билан *s*-орбитал тўйинади ва водород ўзгармас битта ковалент боғланиш ҳосил қилади, чунки 2*s* ва 2*p* орбиталлар жуда катта энергияга эга бўлгани учун иштирок эта олмайди. Шунга асосан иккинчи водород боғланиш алоҳида ўрин тутади. Водород боғланишнинг ҳосил бўлишида водород атомидан электронларни маълум даражада силжиши натижасида заррачаларнинг хоссалари кескин ўзгаради.

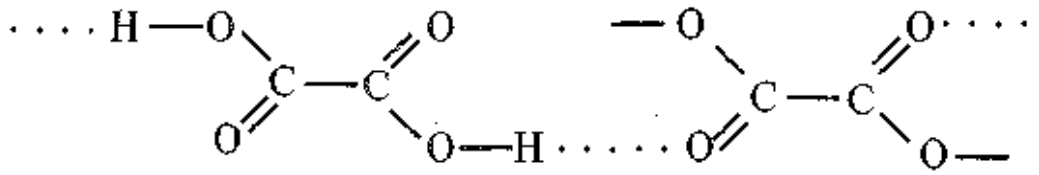
Бирикмаларда водород билан кимёвий боғланишда иштирок этаётган элемент атомларининг ўлчамлари қанчалик кичик ва шу сабабли электроманфийлиги қанча юқори бўлса, водород боғланиш шу қадар мустаҳкам бўлади. Шунинг учун водород фтор ва кислород билан анча кучли, хлор ва олтингугурт билан кучсизроқ боғ ҳосил қилади. Масалан, водород боғланиш энергияси фақат атомларнинг электроманфийлиги ҳисобига юзага келганда қуйидаги қийматларга тенг бўлади (водород боғланиш нуқталар орқали ифодаланган):

H.....F -41840 Ж/моль H.....N - 8368 Ж/моль
H.....O -20920 Ж/моль H.....S - 7531 Ж/моль

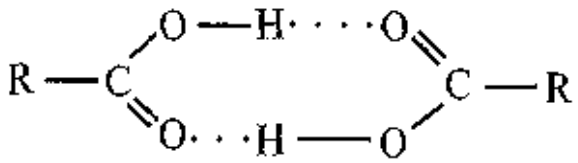
Водород боғланиш энергияси назарий жиҳатдан ҳисобланган қийматидан бирмунча фарқ қилади. Бунга сабаб шуки, водород боғланишнинг ҳосил бўлишида электростатик таъсирлардан ташқари, водород боғланишнинг донор-акцептор механизми (электронларнинг делокализацияланиши) содир бўлади. Шунинг учун водород боғланишнинг ҳосил бўлишини ва йўқолишини электростатик таъсир орқали тушунтириб бўлмайди. Водород боғланиш энергияси миқдори ва узунлиги оддий молекулалараро боғланиш билан ковалент боғланиш оралиғидаги миқдорга тенг. Бундай боғланиш молекулаларни ҳосил қилиш учун етарли бўлади. Водород боғланиш осон узилиши ва тезда қайта ҳосил бўла олиши билан оддий ковалент боғланишдан фарқ қилади. Қуйида водород боғланишга мисоллар келтирилади:

1.KHF_2 кристаллидаги (F - H - F) - аниони чизиқли тузилишга эга бўлиб, водород атоми фтор атомлари ўртасига жойлашган.

2. Оксалат кислота кристаллидаги водород боғланишни қуйидаги механизм билан тушунтириш мумкин:



Бундай ҳолатда O - H.....O орасидаги масофа кичик (0,25 нм) бўлса, водород эса кислород атомлари ўртасига симметрик жойлашмаган бўлади. Карбон кислоталарнинг димерларида водород боғланиш бирмунча барқарордир, шунинг учун у суюқ ҳолатда ҳам сақланади:



3. Альдегидларда ички водород боғланишнинг ҳосил бўлиши кузатилади. Буни ароматик альдегидларда кўриш мумкин:

а) O; б) N; в) Cl; г) S; д) J.

8. Қуйидаги атомларнинг қайси бири донор-акцептор механизм бўйича кимёвий боғланиш ҳосил қилиши мумкин?

а) Cs; б) N; в) Na; г) Ca; д) Mg.

9. Қуйидаги моддаларнинг қайси бири юқори қайнаш температурасига эга?

а) HF; б) HCl; в) Ar; г) H_2O; д) HJ.

10. Углерод моноксидида нечта "σ" боғланиш мавжуд?

а) 0; б) 1; в) 2; г) 3; д) 4.

11. Қуйидаги бирикмаларнинг қайси бирида ковалент боғланиш максимал қийматга эга?

а) H_2S; б) AlH_3; в) NaH; г) PH_3; д) KH.

V БОБ

КИМЁВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика иссиқлик энергияси билан бошқа хил энергиялар орасида бўладиган муносабатлар ҳақидаги таълимотдир. Термодинамика сўзи грекча therme – иссиқлик ва dinamis – куч сўзларидан олинган бўлиб, унинг маъноси иссиқлик билан боғлиқ бўлган кучлар тўғрисидаги фанни англатади. Унинг вазифаси турли системаларнинг хоссалари ва уларда бўлаётган жараёнларни ўрганишдан иборат. Кимёвий термодинамика умумий термодинамиканинг бир қисми бўлиб, термодинамика қонун ва қоидаларини кимёвий жараёнларда қўлланишини текширади. Шунга кўра, умумий термодинамиканинг баъзи қоида, тушунча ва номланишларини қисқача эслатиб ўтамиз.

Термодинамика уч бўлимдан иборат бўлиб, биринчи бўлим қонунини бошқа бўлимнинг қонунидан келтириб чиқариб бўлмайди. Шунга кўра, ҳар қайси бўлим алоҳида қонун деб аталади. Шундай қилиб, термодинамика учта: биринчи, иккинчи ва учинчи қонунлардан иборат. Ҳар қайси қонуннинг ўзига хос постулати бўлганлигидан баъзан бу бўлимлар тўғридан-тўғри 1, 2, 3-постулатлар деб ҳам аталади.

Биринчи қонун 1842 йилда Р. Мейер томонидан, иккинчи қонун биринчидан олдин –1824 йилда С. Карно ва учинчи қонун эса 1912 йилда Нернст томонидан кашф этилган ва таърифланган. Табиатда кўп учрайдиган эриш, совиш, исиш, оксидланиш-қайтарилиш, кристалланиш, конденсатланиш, гальваник жараёнларнинг термодинамика қонунлари асосида талқин қилиниши мақсадга мувофиқ бўлади. Умумий термодинамикани ўрганишдан аввал шу бўлимда кенг қўлланадиган **система** деб аталувчи тушунча билан танишамиз. Ташқи муҳитдан амалда ёки фикран ажратиб олинган ва бир-бирига таъсир этиб турадиган моддалар ёки жисмлар группаси **система** деб аталади. Бирор асбобда, чунончи колбада, пробиркада, совитгич машиналарда, ректификацион колонкаларда, атом реакторларида бўлаётган турли кимёвий ҳамда физикавий, жараёнлар ўзига хос мустақил турли системаларда руй бераяпти деб ҳисобланади. Системанинг физик ва кимёвий хусусиятлари мажмуаси шу системанинг ҳолати деб аталади. Бу хоссалардан бирортасининг ўзгариши бошқаларининг ҳам ўзгаришига сабаб бўлади, чунки улар ўзаро турли қонунлар асосида боғланган бўлади. Термодинамика моддаларнинг хоссаларини энергетик

жиҳатдан тавсифлайди. Унинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш ва бир турдан иккинчи турга айланиш қонунининг хусусий кўриниши бўлиб, энергия хиллари орасида сифат ва миқдорий муносабатларнинг борлигини кўрсатади. Термодинамиканинг биринчи қонунига мувофиқ, алоҳида олинган системада энергиянинг умумий миқдори ўзгармайди, энергия йўқолиб кетмайди ва йўқдан бор бўлмайди. Бу қонунни Р. Мейердан олдин биринчи марта 1748 йилда М. В. Ломоносов баён этган эди. XIX асрнинг ўрталарида механик ишнинг иссиқлик ва иссиқликнинг механик ишга айланиши устида олиб борилган жуда аниқ тажрибалар ва уларнинг натижалари ҳамда ундан кейинги текширишлар механик энергияни иссиқликка айланиши мумкинлигини кўрсатди. 1847 йилда Гельмгольц "энергиянинг сақланиш принципи"ни умумий тарзда қуйидагича таърифлади: **алоҳида олинган (ажратилган) системанинг умумий энергияси ўзгармас қийматга эга бўлади. У йўқдан бор бўлмайди ва йўқолиб ҳам кетмайди.** Термодинамиканинг бу қонунига биноан, йўқдан энергия олиб абадий ишлайдиган машина қуриб бўлмайди. Шу вақттача термодинамиканинг биринчи қонунига зид келадиган бирорта ҳам мисол учрамаган.

Энергия йўқолмайди ва йўқдан бор бўлмайди. Агар бирор жараён давомида энергияниг бир тури йўқолса, унинг ўрнига эквивалент миқдорда бир тури пайдо бўлади. Бу қонуннинг математик ифодаси қуйидаги кўринишда ифодаланади:

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

Бунда: ΔU - системанинг ички энергияси, Q — системага берилган иссиқлик миқдори, P — системанинг босими.

V - система ҳажмининг ўзгариши, $P \cdot \Delta V = A$ бўлганлиги учун, $\Delta U = Q - A$ кўринишда ҳам ёзиш мумкин.

Ҳар қандай жисм маълум энергия миқдорига эгадир. Жисмда бўлган барча энергия **жисмнинг умумий энергияси** дейилади. Жисмнинг умумий энергияси кимёвий термодинамикада системанинг **ички энергияси** деб аталади. Системанинг ички энергияси ундаги молекулаларнинг ўзаро тортилиш ва итарилиш, илгариланма ва айланма ҳаракат, молекула ичида атом ва атомлар гуруҳи тебраниш, атомларда электронларнинг айланиш, атом ядросида бўлган ва ҳоказо энергиялар

йиғиндисига тенг. Ички энергия система ҳолатини билдиради. Системанинг ички энергияси моддаларнинг хилига, уларнинг миқдорига, босим, температура ва ҳажмга боғлиқ.

Жисмдаги ички энергиянинг мутлақ миқдорини ўлчаб бўлмайди; масалан, биз кислород ёки водород молекуласи ички энергиясининг умумий миқдорини била олмаймиз, чунки модда ҳар қанча ўзгармасин, у энергиясиз бўла олмайди. Шунинг учун амалда жисмнинг ҳолати ўзгарган вақтда ички энергиянинг камайиш ва кўпайишинигина аниқлаймиз. Масалан, 2 ҳажм водород билан 1 ҳажм кислород аралашмасининг ички энергиясини U_1 билан ифодалайлик. Аралашмани электр учқуни ёрдамида портлатиб, сув буғи ҳосил қилайлик. Унинг ички энергиясини U_2 билан ифодалаймиз. Аралашма портлагач, системада ички энергия U_1 дан U_2 га ўзгаради:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Бунда: ΔU - ички энергиянинг ўзгариши; унинг қиймати фақат U_1 ва U_2 ларга, яъни системанинг дастлабки ва охирги ҳолатига боғлиқ, аммо система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга қай усулда ўтганлигига боғлиқ эмас.

Маълумки, кимёвий системалардаги ҳар қандай энергетик ўзгаришлар энергиянинг сақланиш қонунига мувофиқ бўлади. Энергиянинг сақланиш қонунига асосан:

$$Q = \Delta U + A$$

Агар босим доимий (P=const) бўлса, ҳажм ўзгариши ҳисобига иш бажарилади ва шунга кўра:

$$A = P(V_2 - V_1) = P \cdot \Delta V$$

бўлади, бунда ΔV - система ҳажмининг ўзгариши $A = P \cdot \Delta V$ бўлгани учун (VI) тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V$$

бунда: Q_p - реакциянинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти. Бундан:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad \text{ва} \quad \Delta V = V_2 - V_1$$

Шунга асосан:

$$Q_p=(U_2-U_1)+P(V_2-V_1)=U_2-U_1+PV_2-PV_1=$$
$$(U_2+PV_2)-(U_1+PV_1)$$

$$Q_p=(U_2+PV_2)-(U_1-PV_1)$$

Тенгламадаги U + PV — катталик системанинг **энтальпияси** (иссиқлик тутуми) дейилади ва "H" ҳарфи билан белгиланади. $U+PV=H$ бўлгани учун: $U_2+PV_2=H_2$ ва $U_1+PV_1=H_1$. Бу ҳолда (2) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$Q=H_2-H_1=\Delta H$$

Иссиқлик ютиш билан содир бўладиган эндотермик реакциялар учун ΔH мусбат ишорага эга бўлиб, $\Delta H>O$ бўлади. Иссиқлик чиқариш билан содир бўладиган экзотермик реакцияларда эса ΔH манфий ишора билан ёзилади $\Delta H < O$ бўлади. Масалан: $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$
$\Delta H = -875,4$ кЖ - экзотермик реакция

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$\Delta H = +158,3$ кЖ — эндотермик реакция.

Демак, энтальпиянинг ўзгариши босим доимий бўлганда системага бериладиган ёки ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдорини билдирадиган термодинамик функциядир. Кимёвий реакцияларда иштирок этувчи моддаларнинг хоссалари ўзгарибгина қолмай, балки системанинг энергияси ўзгариши натижасида иссиқлик ажралиб чиқади ёки ютилади.

Кимёвий реакциялар натижасида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори кўрсатиб ёзиладиган кимёвий тенгламаларга **термокимёвий тенгламалар** дейилади. Термокимёвий тенгламалар масса ва энергиянинг сақланиш қонунларига риоя қилиб тузилади. Реакция натижасида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори Жоул ёки кЖ/ларда ифодаланади, (1 ккал = 4,18 кЖ). Кимёвий реакция вақтида ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик миқдори реакциянинг **иссиқлик эффекти** дейилади ва ΔHp билан белгиланади.

Оддий моддалар (элементлар)дан 1 моль мураккаб модда ҳосил бўлишида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори моддаларнинг **ҳосил бўлиш иссиқлиги** дейилади. Ҳосил бўлиш

иссиқлиги $\Delta H^0_{\text{хх.б.}}$ билан белгиланади. Ҳосил бўлиш иссиқлиги ҳар доим нормал шароитда (273 ^{0}К да ва 101, 325 кП босимда) 1 моль модда учун ҳисобланади, шунинг учун термокимёвий тенгламаларда каср коэффициентлар ҳам қўйилади, масалан:

$$\frac{1}{2}\,N_2 + \frac{1}{2}\,O_2 = NO - 90,40\ кЖ.$$

Моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари қиймати, уларнинг агрегат ҳолатига ҳам боғлиқ бўлади. Шунга кўра, термокимёвий тенгламаларда моддаларнинг агрегат ҳолатлари ҳам кўрсатиб ёзилади. Ҳозирги кунда стандарт шароитда 8000 дан ортиқ мураккаб моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари тажриба йўли билан аниқланган. Масалан, сувнинг буғ (ΔH^0_{298} H_2O буғ = 241, 84 кЖ) ҳосил бўлиш иссиқлиги суюқ ҳолатдаги сувнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги эса ΔH^0_{298}, $H_2O_{\text{суюқ}}$ = 285, 4 кЖ га тенг. Шунга кўра, ҳосил бўлиш иссиқликлари қиймати кўрсатилганда $\Delta H^0_{298,\ х.\ б.}$ билан бирга моддаларнинг агрегат ҳолатларини кўрсатувчи қуйидаги белгилар ҳам ёзилади. Газ ҳолидаги модда - *г* билан, суюқ ҳолдаги модда - *с* билан, қаттиқ ҳолдаги модда - *қ* билан ифодаланади.

Термодинамика қонунига мувофиқ реакция вақтида иссиқлик ажралиб чиқса, системанинг иссиқлик тутими камайганлиги сабабли, реакциянинг иссиқлик эффекти манфий (−) ишора билан, иссиқлик ютилса мусбат (+) ишора билан кўрсатилади. Демак, реакциянинг термодинамик иссиқлик эффекти ΔH термокимёвий иссиқлик эффекти Qp нинг тескари ишора билан олинган қийматига тенгдир:

$$-\Delta H = Q_p \quad \text{ёки} \quad \Delta U = -Q_p$$

Кимёнинг термокимё бўлими реакциянинг иссиқлик эффектлари ва уларнинг турли факторлар билан қандай боғланганлигини ўрганади. Термокимё иккита асосий қонун ва улардан келиб чиқадиган натижалардан иборат. Бу бўлимнинг асосий қонунларидан бири Гесс қонуни ҳисобланади. Энергиянинг сақланиш қонуни, яъни термодинамиканинг биринчи қонуни рус олими Г. И. Гесс тажрибалари асосида 1840 йилда таърифланган: "Кимёвий реакцияларнинг ўзгармас ҳажми ва ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти системанинг бошланғич ва охирги ҳолатига боғлиқ бўлиб, жараённинг бориш йўлига, қандай оралиқ босқичлар орқали ўтганлигига

боғлиқ эмас. Термокимёнинг амалда кўп татбиқ қилинадиган бу муҳим қонуни яна қуйидагича талқин қилиниши ҳам мумкин: "Реакциянинг иссиқлик эффекти жараённинг қандай усулда олиб борилишига боғлиқ эмас, балки фақат реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг дастлабки ва охирги ҳолатига боғлиқ". Келтирилган таърифларнинг исботи мисолида CO_2 гази С ва O_2 дан икки хил йўл билан бевосита, углерод ва кислороднинг бирикиши ҳамда CO ҳосил бўлиши орқали олиниши мумкин. Бу ерда Гесс қонунига мувофиқ CO_2 ҳосил бўлиш иссиқлик эффекти ΔH_1 барча босқичларда кузатиладиган иссиқлик эффектларининг йиғиндисига тенг бўлади, яъни:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Дарҳақиқат, CO_2

$$C + O_2 = CO_2 + \Delta H_1 \ (a)$$

реакцияси ёрдамида бир босқичда ёки

$$C + 1/2\ O_2 = CO + \Delta H_2 \ (б)$$

$$CO + 1/2\ O_2 = CO_2 + \Delta H_3 \ (в)$$

реакциялари орқали икки босқичда ҳосил қилиниши мумкин. (*б*) ва (*в*) тенгламалар қўшилса, (*а*) тенглама келиб чиқади. Демак, $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ бўлади. Тажрибада $\Delta H^0_1 = -393{,}3$ кЖ/моль, $\Delta H^0_2 = -111{,}3$ кЖ/моль ва $\Delta H^0_3 = -282{,}8$ кЖ/моль эканлиги аниқланган. Шулар асосида CO_2 нинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H_1 = -\Delta H_2 + \Delta H_3 = 111{,}3 + (-282{,}8) - 394{,}1$ кЖ/моль га тенглигини топамиз. Яна бир мисол: Гесс қонунини татбиқ этиб SO_3 ва H_2O дан H_2SO_4 ҳосил бўлиш реакциясининг иссиқлик эффектини ҳисоблаймиз:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 - \Delta H \qquad (a)$$

$$S + 1{,}5O_2 = SO_3 - \Delta H_1 \qquad (б)$$

$$H_2 + 0{,}5O_2 = H_2O - \Delta H_2 \qquad (в)$$

$$H_2 + S + 2O_2 = H_2SO_4 - \Delta H_3 \quad (д)$$

Бунда: $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3$ - SO_3, H_2O, H_2SO_4ларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари. Агар (*д*) тенгламадан (б-в) ни олиб ташласак, (*а*) тенглама чиқади, демак: $\Delta H = \Delta H_3 - \Delta H_1 + \Delta H_2$, яъни $\Delta H = +\Sigma \Delta H_{х.б.}$. Юқорида келтирилганлардан кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффекти маҳсулотлар ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисини айириб ташланганига тенг деган хулоса келиб чиқади, яъни:

$$\Delta H = \Sigma\, nH_{маҳ.} - \Sigma\, p \cdot H_{даст.\ модда}$$

бунда: *n, p* - маҳсулот ва дастлабки моддаларнинг стехиометрик коэффициентлари.

Шундай қилиб, Гесс қонуни ва ундан келиб чиқадиган натижадан фойдаланиб, иссиқлик эффекти номаълум ёки ўлчаш қийин бўлган жараёнларнинг иссиқлик эффектини топиш мумкин. Гесс қонунининг натижаларидан бири маълум бир мураккаб модданинг оддий моддаларга ажралиш иссиқлиги қиймат жиҳатдан ўша модданинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлигига тенг бўлиб, ишора жиҳатдан қарама-қарши эканлигини тасдиқловчи қонундир. Бу натижани Лавуазье-Лаплас қонуни ҳам деб юритилади. Шунга кўра:

$$\Delta H_{х.б.} = -\Delta H_{ажр.}$$

Гесс қонунидан келиб чиқадиган яна бир термодинамик ҳисоблаш учун муҳим бўлган натижа қуйидагича изоҳланади: реакциянинг иссиқлик эффектини топиш учун реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан, реакцияга киришуви моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисини айириш керак. Масалан, ушбу умумий реакция учун:

$$aA + вB = cC + dД$$

реакциянинг иссиқлик эффекти қуйидагича ёзилади:

$$\Delta H_р = (c\Delta H_с + d\Delta H_д) - (a\,\Delta H_А + в\Delta H_В)$$

бунда:

$(c\Delta H_c + d\Delta H_д)$ – реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси;

$(a\Delta H_c + в\Delta H_в)$ – реакция учун олинган моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси;

a, $в$, c, ва d – моддаларнинг олдидаги стехиометрик коэффициентлар.

Шуни ҳам айтиш керакки, Гесс қонуни "реакция иссиқликлари йиғиндисининг доимий қонуни" деб ҳам юритилади:

$$\Delta H_р = \Sigma\Delta H_{мах.} - \Sigma\Delta H_{даст.\ модда}$$

Шунга кўра, Гесс қонунига яна қуйидагича таъриф ҳам берилади: *Кетма-кет борадиган бир қатор реакцияли иссиқлик эффектларининг йиғиндиси дастлабки модда ва маҳсулотларга эга бўлган бошқа реакциялар қаторининг иссиқлик эффектлари йиғиндисига тенг.* Буни яна бир мисолда кўрайлик. Метаннинг ёниш реакцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O(c) - \Delta H \text{ кЖ}.$$

Масала. Нормал шароитда 100 л метан ёндирилганда қанча иссиқлик ажралиб чиқади?

Е ч и ш. Гесс қонунига асосан реакциянинг иссиқлик эффекти $\Delta H = (\Delta H_{CO_2} + 2\Delta H_{H_2O}) - (\Delta H_{CH_4} + 2\Delta H_2O)$ га тенг бўлади. Жадвалдан CH_4, CO_2 ва $H_2O(c)$ ларнинг ҳосил бўлиш иссиқликларининг қийматларини топамиз:

$$\Delta H_{CH_4} = -74{,}85 \text{ кЖ/моль}, \quad \Delta H_{CO_2} = -393{,}51 \text{ кЖ/моль}$$

$$\Delta H_{H_2O}(c) = -285{,}84 \text{ кЖ/моль}.$$

Стандарт шароитда оддий моддаларнинг (элементларнинг) ҳосил бўлиш иссиқликларининг қиймати нолга тенг деб қабул қилинган. Шунга кўра, $\Delta HO_2 = 0$ бўлади. Жадвалда топилган қийматларни тенгламага қўйиб, реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисблаймиз:

$$\Delta Hр = [-393{,}6 + 2 \cdot (-285{,}91)] - (-74{,}87) = -890{,}57 \text{ кЖ}.$$

Реакция тенгламасига асосан пропорция тузиб, 100 л метан ёнганда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдорини ҳисоблаб топамиз:

22, 4 л CH_4 ёнганда 890, 57 кЖ иссиқлик чиқса, 100 л CH_4 ёнганда x кЖ иссиқлик чиқади, бундан:

$$x = \frac{890,57 \cdot 100}{22,4} = 3976,2 \text{кЖ}:$$

Реакция вақтида иссиқлик чиқишидан (ёки ютилишидан) ташқари система кенгайиши учун иш бажарилиши ҳам мумкин; масалан, сульфат кислотага рух таъсир эттириш реакциясида буни яққол кўриш мумкин:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 + 143 \text{ кЖ}$$

1-ҳолат U_1 2-ҳолат U_2

Баъзан реакцияда иссиқликдан ташқари электр энергияси ҳам ҳосил бўлади. Агар биз фақат реакция иссиқлигини билмоқчи бўлсак, реакция вақтида энергиянинг умумий ўзгаришидан бажарилган иш миқдорини (ёки ҳосил бўлган электр энергияни) чиқариб ташлашимиз керак. Реакция вақтида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган умумий энергия миқдоридан кенгайиш учун бажарилган иш миқдорини айириб ташлагандан кейин қоладиган максимал иссиқлик **реакциянинг иссиқлик эффекти** деб аталади. Система ички энергиясининг ўзгариши системага берилган иссиқлик ва система бажарган иш А қийматларига боғлиқ бўлади:

$$\Delta U = Q - A$$

Энди термодинамиканинг биринчи қонунини турли кимёвий жараёнларга татбиқ қиламиз.

Гесс қонуни ва ундан келиб чиқадиган натижалардан фойдаланиб турли термокимёвий ҳисоблар юритиш мумкин; термокимёвий тенгламалар реакцияларнинг иссиқлик эффектларини топишга имкон берибгина қолмай, балки улар асосида турли жараёнлар, жумладан: эриш, кристалланиш, нейтралланиш, гидратланиш, ёниш, парчаланиш ва ҳоказо каби амалда кўп учрайдиган кимёвий ва физик ҳодисаларнинг иссиқлик эффектларини келтириб чиқариш мумкин. Қуйида шу жараёнлар ва уларнинг иссиқлик эффектларини топиш усуллари билан танишиб чиқамиз.

V. 1. ЁНИШ РЕАКЦИЯСИНИНГ ИССИҚЛИК ЭФФЕКТИ

Ёниш иссиқлиги деб бир моль модда тўла ёниб, юқори оксид ҳосил бўлиши учун сарфланган иссиқлик миқдорига айтилади. Бу стандарт шароитда аниқланади ва ҳисобланади.

Масалан, NH_3 молекуласининг ёниш реакцияси тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$2NH_3 + 4O_2 = N_2O_5 + 3H_2O + 2\,\Delta H \quad (д)$$

бу ерда:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 - \Delta H \qquad (а)$$

$$N_2 + 2{,}5O_2 = N_2O_5 - \Delta H_1 \qquad (б)$$

$$3H_2 + 1{,}5O_2 = 3H_2O + \Delta H_2 \qquad (в)$$

реакцияларининг иссиқлик эффектлари ҳисобга олинган ҳолда, (*б*) ва (*в*) тенгламалардан (*д*) тенгламани айириб ташлаб (*а*) тенглама келиб чиқишини кўзда тутган ҳолда

$\Delta H = \dfrac{\Delta H_1 + 3\Delta H_2 + 2\Delta H_3}{2}$ ни келтириб чиқарамиз

1 моль-экв. кислота билан 1 моль-экв. ишқорнинг ўзаро таъсири натижасида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори **нейтралланиш реакциясининг иссиқлик эффекти** деб аталади. Нейтраллаш иссиқлиги қуйидаги формула ёрдамида ҳисоблаб топилади:

$$\Delta H_н \text{ ёки } Q_н = \frac{t(m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2 \cdot Э_{кислота}}{m_{кислота}}$$

Бунда: C_1- шишанинг солиштирма иссиқлик сиғими, 0,753 кЖ/г- град;

C_2- эритувчининг солиштирма иссиқлик сиғими, 4,184 кЖ/г-град $Э_{кислота}$ - кислота эквиваленти;

m_1 - ички стаканнинг массаси, г;

m_2 - эритманинг массаси, г.

1 моль модда эриши жараёнида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори **эриш иссиқлик эффекти**

дейилади ва у реакциянинг иссиқлик эффекти каби $Q_э$ ёки $\Delta H_э$ билан белгиланади. Эриш иссиқлиги қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$\Delta Hэ = \frac{C \cdot m \cdot \Delta t \cdot M_{модда}}{m_1 \cdot 1000}$$

бунда: С - эритувчининг солиштирма иссиқлик сиғими (сув учун С = 4,18 кЖ/г-град га тенг) m - эритма, Δt - температуралар айирмаси, $M_{модда}$ - эриган модданинг нисбий молекуляр массаси, m_1 - эриган модданинг массаси. Сувсиз туз билан сувдан 1 моль туз гидрати ҳосил бўлишида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори **гидратланиш иссиқлиги** дейилади. Гидратланиш иссиқлиги $Q_г$ $\Delta H_г$ ни топиш учун сувсиз тузнинг эриш иссиқлиги $Q_э$ дан ҳосил бўлган гидратнинг эриш иссиқлиги $Q_э^1$ айириб ташланади:

$$Q_г = Q_э - Q_э^1 \text{ ёки } \Delta H_г = \Delta H_э - \Delta H_э^1$$

Масалан. 2 г сувсиз $CuSO_4$ 50 г сувда эритилганда температура 4 градусга кўтарилади. $CuSO_4$ нинг гидратланиш иссиқлигини ҳисобланг.

Е ч и ш: а) сувсиз $CuSO_4$ нинг эриш иссиқлигини ҳисоблаймиз:

$$\Delta H_э = \frac{cm_{H_2O} \cdot M_{CuSO_4} \cdot \Delta t}{m \cdot 1000} = \frac{4,187 \cdot 50 \cdot 4 \cdot 160}{2 \cdot 1000} = 66,992 \text{ кЖ}$$

$$б)\ \Delta Hг = \Delta Hэ - \Delta Hэ^1 = -66,992 - (-11,52) =$$

$$= 73,512 \text{ кЖ/моль}$$

(гидрат-молланиш-экзотермик жараён). Моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликларини бир-бирига таққослаш натижасида қуйидагилар аниқланади:

1. Д. И. Менделеев жадвалининг маълум қаторида турган элементлардан бирикмалар ҳосил бўлишида кузатиладиган иссиқлик ўзаро бирикувчи элементларнинг тартиб рақамлари орасидаги фарқнинг ортиши билан ортиб боради. Масалан:

$$\Delta H_{NaCl} = -413,0 \text{ кЖ/моль}; \quad \frac{1}{2}\Delta H_{MgCl} = -321,0 \text{ кЖ/моль}$$

$$\frac{1}{3}\Delta H_{AlCl_3} = 231,1 \text{ кЖ/моль}.$$

Бу ерда битта кимёвий боғ учун тўғри келадиган иссиқлик миқдори берилган. Бу сонларни бир-бирига таққослаб, қуйидаги қоида аниқланган: ўхшаш бирикмалар ҳосил бўлганда оралиқ элемент бирикмасининг ҳосил бўлиш иссиқлиги унинг ёнидаги иккала элемент бирикмалари ҳосил бўлиш иссиқликларининг ўртача арифметик қийматига тенг бўлади. Масалан: $MgCl_2$ ҳосил бўлиш иссиқлиги:

$$\frac{1}{2}\Delta H_{MgCl_2} = \frac{-413{,}0 - 232{,}1}{2} = \frac{-645{,}1}{2} = -322 \text{ кЖ/моль.}$$

Бу қоида 1928 йил А. М. Беркенгейм томонидан таърифланган.

2. Бирор металл даврий жадвалнинг маълум группасидаги металлмас элемент билан бирикма ҳосил қилиш иссиқлиги унинг атом массаси ортиши билан камаяди. Масалан:

$$\Delta H^0_{AgF} = -202{,}9 \text{ кЖ/моль; } \Delta H^0_{AgCl} = -126{,}8 \text{ кЖ/моль.}$$

$$\Delta H^0_{AgBr} = -99{,}16 \text{ кЖ/моль; } \Delta H^0_{AgJ} = -64{,}2 \text{ кЖ/моль.}$$

3. Бир металл металлмас элемент билан бир неча хил бирикма ҳосил қила оладиган бўлса, уларнинг биринчи атомлари бирикканда энг кўп иссиқлик чиқади, кейинги атомлари бирикканда эса камроқ иссиқлик чиқади. Масалан: $\Delta H_{FeCl_2} = -341{,}0$ кЖ/моль, $\Delta H_{FeCl_3} = -405{,}0$ кЖ/моль. Бу қоидага асосланиб, бирикмадаги энг кейинги металл бўлмаган атомни чиқариб юбориш осон, деган хулоса чиқара оламиз.

4. Кимёвий хоссалари жиҳатдан яқин бўлган элементларнинг ўхшаш бирикмаларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари бир-бириникига яқин бўлади:

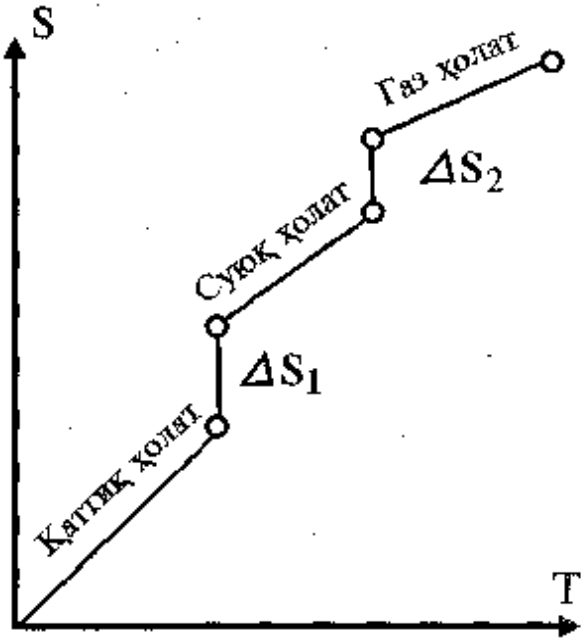
$$\Delta H_{NaOH} = -426{,}6 \text{ кЖ/моль; } \Delta H_{LiOH} = -487{,}8 \text{ кЖ/моль;}$$

$$\Delta H_{CsOH} = -406{,}5 \text{ кЖ/моль; } \Delta H_{кон} = -425{,}93 \text{ кЖ/моль.}$$

5. Кристалл модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги аморф модданинг ҳосил бўлиш иссиқлигидан ортиқдир.

6. Бирикмаларнинг атомлардан ҳосил бўлиш иссиқлиги уларнинг молекулалардан ҳосил бўлиш иссиқлигидан юқори бўлади.

Кимёвий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари билан элементларнинг даврий системада жойлашган ўрни орасида ҳам маълум боғланиш бор. Бу боғланишни абсциссалар ўқига элементларнинг Д. И. Менделеев даврий системасидаги тартиб рақамлари, ординаталар ўқига уларнинг маълум синфга оид бирикмаларининг ҳосил бўлиш иссиқликларини қўйиб, ҳар бир синфнинг ўзига хос диаграммасини хосил қилиш мумкин.



V. 1-расм. Энтропиянинг температурага боғлиқлиги.

Энтропия. Иссиқлик машиналарида иссиқликнинг анча қисми бекорга сарфланади. Бошқа турдаги энергиялардан фойдаланилганда ҳам энергиянинг маълум қисми иссиқликка айланиб, бир қисми бекорга исроф бўлади. Масалан, электр лампочкасида электр энергиясининг фақат озгина қисми ёруғликка, қолган қисми эса иссиқликка айланади. Иссиқликка айланган энергия атрофидаги муҳитга тарқалиб кетади ва ундан фойдаланиб бўлмайди; демак, энергия миқдори ўзгармаса ҳам, унинг сифати ўзгаради, яъни энергия ўз қийматини йўқотади. Қийматини йўқотган бундай энергия миқдорини ифодалаш учун термодинамикага **энтропия** тушунчаси киритилган.

Изотермик (ўзгармас температурада) жараёнда ютилган иссиқликлар йиғиндисининг мутлақ температурага нисбати системанинг энтропиясининг ўзгариши деб аталади ва қуйидаги қийматга эга бўлади:

$$\Delta S = Q/T$$

Мувозанат ҳолатидаги ҳар қандай система "энтропия" номли ўзига хос ҳолат функциясига эга бўлиб энтропиянинг қайтар жараёнларда ўзгариши $\Delta S = S_2 - S_1 = Q/T$ тенглама асосида ҳисобланади (бу ерда, Q – мазкур температура T да ютиладиган ёки ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори).

Агар жараён ўзгарувчан температурада содир бўлса, энтропия ўзгаришини ҳисоблаш учун барча температуралардаги Q/T ларнинг йиғиндисини олиш керак. Энтропиянинг ҳақиқий маъносини қуйидагича тушуниш мумкин. Энтропия моддада юз бериши мумкин бўлган ва узлуксиз ўзгариб турадиган ҳолатларини акс эттирувчи функциядир. Модданинг айни шароитдаги ҳолати жуда кўп турли-туман микроҳолатлар туфайли юзага чиқади, чунки модда зарраچалари доимо узлуксиз тўлқинсимон ҳаракатда бўлиб, бир микроҳолатдан бошқа микроҳолатга ўтиб туради.

Больцман назариясига мувофиқ ҳолатлар сони билан энтропия орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$S = R/N \cdot \ell n W$$

N – Авогадро сони, R - универсал газ доимийси, W - микроҳолатлар сони.

Узлуксиз ўзгариб турадиган микроҳолатлар сони қанча кўп бўлса, модда ҳолатининг тартибсизлик даражаси ҳам шунчалик катта бўлади. Модда тартибли ҳолатдан тартибсиз ҳолатга ўтганда унинг энтропияси ортади. Энтропия ўзгариши қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\Delta S = R\ell n \frac{\text{иккинчи ҳолатдаги тартибсизлик}}{\text{биринчи ҳолатдаги тартибсизлик}}$$

V. 1. Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши. Модда юқори температурали ҳолатда бўлса, унинг энтропияси юқори бўлади. Масалан, бир моль сувнинг энтропияси бир моль музнинг энтропиясидан 21,0 кЖ ортиқ бўлади.

Қиздирилганда моддаларнинг энтропияси ортади, ҳажм ўзгарганда газларда ҳам шундай бўлади. Босим ҳам газларнинг энтропиясига кескин таъсир этади. Босимнинг ортиши газнинг энтропиясини оширади. Модда ҳолатининг ўзгариши энтропиянинг ўзгаришига катта таъсир этади.VI - расмда келтирилган графикада температура ошганда энтропиянинг модда ҳолати ўзгаргандагига нисбатан деярли ўзгармаслиги кўрсатилган. Графикда модда ҳолатининг ўзгариши энтропиянинг кескин ўзгаришига сабаб бўлишини кўрамиз.

Демак, энтропиянинг ўзгариши модданинг тартибсизлик даражасига тўғри пропорционалдир.

Энтропия қиймати Ж/моль-град билан ўлчанади. Суюқлик буғ ҳолатига ўтганида, кристалл модда сувда эриганда, яъни модда бир агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга ўтганида система энтропияси ортади. Агар буғ конденсацияланиб, суюқ ёки кристалл ҳолатга ўтса, модда энтропияси камаяди. Шунингдек, кимёвий жараён вақтида ҳам энтропия ортиши ёки камайиши мумкин. Масалан:

$$C_{(к)} + CO_{2(г)} \rightarrow 2CO_{(г)}$$

реакциясида система энтропияси ортади.

$$3H_{2(г)} + N_{2(г)} \rightarrow 2NH_{3(г)}$$

Мисол: 1 моль сув 100^0C да буғлатилди. Сувнинг солиштирма қайнаш иссиқлиги 225,8 кЖ бўлса, 1 моль сув 100 ^{0}C да буғланганда унинг энтропияси қанчага ортади?

Е ч и ш. Сувнинг қайнаш температурасида буғланиш изотермик жараён бўлгани учун сув энтропиясининг ортиши $S = Q/T$ формула билан ҳисоблаб топилади.

$$Q = 539,8 \cdot 18 = 9716,4 \text{ кал};$$

$$T = 273,2 + 100 = 373,2^0;$$

$$\Delta S = \frac{9716,4}{373,2} = 26,04 \frac{\text{кал}}{\text{град} \cdot \text{моль}} \text{ ёки } 108,85 \frac{\text{Ж}}{\text{град.моль}}$$

Демак, энтропия 108,85 Ж/град, моль га ортар экан.

V.2. Эркин ва боғланган энергия. Термодинамика қонунига мувофиқ жисмдаги энергиянинг бир қисми ишга айланмайди, жараён мобайнида жисм ички энергиясининг фақат маълум қисмигина ишга айланиши мумкин. Жисм энергиясининг ишга айланиши мумкин бўлган қисми унинг эркин энергияси, ишга айлана олмайдиган қисми эса боғланган энергия деб аталади. Шундай қилиб:

$$U = F + Q$$

бу ерда: U – жисмнинг ички энергияси, F – эркин энергия, Q – боғланган энергия.

Жисмдаги бу энергияларнинг мутлақ қийматини ҳисоблаб бўлмайди, лекин жараён вақтида бажарилган иш ва

чиқарилган иссиқлик асосида жисмдаги энергиянинг ўзгаришини аниқлаш мумкин. Эркин энергия жисмда потенциал энергия ҳолида бўлади. Жисм иш бажарганда унинг эркин энергияси камаяди. Масалан, дастлаб жисмнинг эркин энергияси F_1, маълум ишни бажаргандан кейин унинг эркин энергияси F_2 бўлсин; у ҳолда ўзгармас жисмда бўладиган қайтар изотермик жараён натижасида ҳосил бўлган максимал иш F_1 ва F_2 орасидаги айирмага тенг бўлади:

$$A = F_2 - F_1 = -\Delta F.$$

Ўзгармас босимда содир бўладиган қайтар изотермик жараён вақтида бажариладиган максимал ишнинг қиймати дастлабки ва охирги изобарик потенциаллар G_1 ва G_2 орасидаги айирмага тенг бўлади:

$$A = G_2 - G_1 = -\Delta G$$

Амалда эркин энергиянинг ҳаммаси фойдали иш бажариш учун сарфланавермайди, балки унинг бир қисми нур, иссиқлик ва бошқа кўринишда бекорга сарф бўлади. Қайтар жараёнда эса энергия фақат иш учун сарфланади.

Демак, системадаги эркин энергиянинг камайиши изотермик қайтар жараёнда ҳосил бўлиши мумкин бўлган максимал ишнинг ўлчовидир. Бу иш эса ўз навбатида моддаларнинг кимёвий реакцияга киришиш хусусияти ўлчовидир.

Боғланган энергия $Q = T\Delta S$ формула билан ифодаланади; ΔS — жараён вақтида энтропиянинг ўзгариши.

V. 3. Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари бирлашган тенгламаси. Эркин ва боғланган энергия деган тушунчалар аниқлаб олинди; энди термодинамиканинг биринчи ҳамда иккинчи қонунларининг бирлашган тенгламасини ёзиш мумкин. Агар қайтар жараёнда иссиқликнинг ишга айлана олмайдиган энг кичик миқдорини ΔQ билан ифодаласак, бу иссиқлик боғланган энергияга тенг бўлади:

$$\Delta Q = T \Delta S$$

Демак, қайтар жараёнлар учун :

$$\Delta S = \Delta Q/T$$

формула ҳосил бўлади.

Агар боғланган энергия ифодасини термодинамиканинг биринчи қонуни формуласига, яъни:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

қўйсак,

$$T\Delta S = \Delta U + \Delta A$$

ёки $T\Delta S = \Delta U - \Delta F$ ёки $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ ўзгармас босимдаги жараён учун эса

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

тенглама келиб чиқади. Бу тенглама термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари қайтар жараёнлар учун хос бўлган умумий тенгламасидир.

Энтропия ва энтальпия факторлари $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенгламада; ΔH – энтальпия фактори, $T\Delta S$ эса – унинг энтропия фактори деб юритилади. Улар бир-бирига қарама-қарши интилишларни ифодалайди. ΔH системада тартибсизлик даражасини камайтиради ёки тартибсизлик даражасини камайтиришга интилади. $T\Delta S$ эса тартибсизлик даражасини кўпайтиришга интилади. $\Delta G = 0$ бўлганида энтальпия фактори унинг энтропия факторига тенг бўлади:

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

Бу шароитда система мувозанатда бўлади. Ўз-ўзича содир бўладиган реакциялар учун $\Delta G<0$ дир. Бу шароитда система мувозанат ҳолатга келади. Бу ерда учта муҳим ҳолат бўлиши мумкин.

1. ΔH^0 ҳам, ΔS ҳам реакциянинг боришига ёрдам беради; бунинг учун $\Delta H<O$ ва $\Delta S > O$ бўлиши керак. Бунда асосий вазифани энтальпия фактори бажаради.

2. Реакциянинг боришига фақат ΔH^0 ёрдам беради. Бу ҳолда ΔH^0 манфий қийматга эга бўлади: $\Delta H < O$. $T\Delta S < O$ энтропия қаршилик қилади.

3. $\Delta H^0 > O$ бўлиб, энтропия фактори $T\Delta S \Delta H^0$ дан катта бўлганида ҳам реакция ўз-ўзича бориши мумкин. Демак, экзотермик реакцияда энтальпия ΔH^0 нинг ортиши энтропия фактори $T\Delta S^0$ нинг ортишини "босиб кетади". Эндотермик реакцияларда (юқори температураларда) энтальпия фактори "боса олмайди". Масалан:

$$1/2\ N_2 + 1/2\ O_2 = NO$$

реакция учун $\Delta H^0 = 91{,}37$ кЖ.$T\Delta S = 298\ [210{,}6 - (1/2 \cdot 199{,}9 - 1/2 \cdot 205, 4)] = 3$кЖ.

Такрорлаш учун материаллар

Бобнинг қисқача мазмуни. Боб кимёвий реакциялар энергияси ва термодинамика қонунларини ўрганади. Жисм потенциал энергияга эга бўлади, уни бошқа элементлар ҳолатлари ёки ички тузилишига қараб аниқланади. Экзотермик ва эндитермик жараёнлар, энтальпия ва энтропия ўзгаришлари, ҳолат функциялари, Гесс қонуни, стандарт ҳосил бўлиш иссиқлиги, иссиқлик сиғими (калориялилик) ва бошқа катталиклар ўрганилади.

Бобни ўрганишдан мақсад.

Боб билан танишган талаба қуйидагиларни билиб олиши зарур бўлади:

1. Кинетик энергияни потенциал энергиядан ажрата олиш.
2. Экзотермик жараёнларни эндотермик жараёнлардан фарқлай олиш.
3. Энтальпия ва энтропия катталикларини ҳисоблаш.
4. Кимёвий материал ва хом ашёлар калорияларининг миқдорини билиш ва аниқлаш усулларини ўрганиш.
5. Бир иссиқлик бирлилигини бошқасига ўтказа олиш ҳамда моляр иссиқлик катталикларидан солиштирма катталикларга ўтишни уддалай олиши керак.

М а ш қ л а р

1. Кинетик энергия билан потенциал энергия фарқларини тушунтириб беринг. Мисоллар келтиринг.
2. Ойнинг массаси $7{,}3 \cdot 10^{22}$ кг га тенг. Ой Ер атрофида $1{,}0 \cdot 10^5$ см/с чизиқли тезлик билан ҳаракатланади. Ойнинг Ерга нисбатан кинетик энергиясини топинг.
3. Музнинг эриши, эфирнинг буғланиши, натрийнинг сув билан бирикиши, яшин разряди, буғдан иссиқликнинг ажралиши каби жараёнларнинг қайси бири эндотермик, қайси бири экзотермик жараёнларга киради.
4. Чўмилиш ҳавзаси 240 $м^3$ сувни сиғдиради. Атрофга тарқалувчи иссиқлик миқдорини ҳисобга олмаганда ҳовуздаги сув температурасини 16^0 дан 24^0 га кўтариш учун қандай миқдордаги иссиқлик керак бўлишини ҳисоблаб топинг.

5. Ўзи ўзича рўй берадиган реакцияларда эркин энергия қандай ўзгаради. Ўзи бормайдиган реакцияларни мажбуран ўтказиб бўладими? Мумкин бўлса, қай тарздалигини тушунтиринг.

6. Айтайлик, бир катта идишга 500 та оқ рангли ва 500 та кўк рангли шарчалар бараварига жойлаштирилди. Шарчалар "аралашмаси" энтропияси билан оқ ҳамда кўк шарчалар аралаштирилгунча бўлган энтропиялар йиғиндиси қай ҳолда ортиқ бўлишини тушунтиринг.

Тест саволлари

1. Стандарт ҳолатда аммоний нитратининг парчаланиши $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$ мумкинми? Жавобингизни ΔG_{298} (кЖ) ёрдамида исботланг.

а) йўқ, – 169,9. б) ҳа, – 169,9, в) йўқ, – 169,9. г) ҳа, + 169,9. д) йўқ, + 339,8.

2. Оддий моддалардан $2{,}69 \cdot 10^{-2}$ кг мис (П) - хлориднинг ҳосил бўлишида 41,17 кЖ иссиқлик ажралиб чиқди. Мис (II) - хлориднинг ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқланг.

а) - 857,7 б) - 205,9. в) - 205,9. г) - 857,2. д) - 411,8.

3. $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ м^3 водородни (н.ш) фтор билан таъсирланиши натижасида қанча миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади ёки ютилади?

а) - 67,78. б) - 135,56. в) + 135,56. г) + 67,78. д) - 0.

4. Алюминий оксидини ҳосил бўлиш иссиқлиги –1675 кЖ/моль бўлса, 10г. Алюминий оксидини ҳосил бўлишида қанча иссиқлик ажралиб чиқади?

а) - 39,2. б) - 164,2. в) - 400,3. г) - 1675. д) - 600,6.

5. Агар 140 г кальций оксидини карбонат ангидрид билан таъсирланиши натижасида 106 ккал иссиқлик ажралиб чиқади. Реакциянинг иссиқлик эффектини (кЖ) аниқланг.

а) – 393. б) – 177. в) – 37,6. г) – 37,6. д) – 177.

6. Углерод моноксиди билан $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ м^3 кислород (н.ш) таъсирланиши натижасида қанча иссиқлик (кЖ) ажралиб чиқади?

а) – 494. б) – 98,8. в) – 197,6. г) – 692. д) – 395,2.

7. Агар $3{,}04 \cdot 10^{-3}$ кг магнийни ёндириш натижасида 76,16 кЖ иссиқлик ажралиб чиқса, магний оксидининг ҳосил бўлиш иссиқлиги қанча бўлишини аниқланг.

а) – 301. б) – 601. в) 0 – 601. г) – 301. д) – 1202.

VI БОБ

КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР КИНЕТИКАСИ ВА КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТ

VI. 1. ФОРМАЛ КИНЕТИКА

Кимёвий кинетика реакциялар тезлиги ҳақидаги таълимот. Масалан, портлаш жараёнлари секунднинг ўн мингдан бир улушида борса, баъзи реакциялар соатлар ва кунлар давомида содир бўлади. Кимёвий реакциялар кинетикасини ўрганиш илмий ва амалий аҳамият касб этади. Саноатда маҳсулот олиш учун ўтказиладиган реакциянинг қандай тезликда бориши унинг иқтисодий самарасига таъсир қилади. Мазкур реакциянинг тезлигини ошириш ва халал берувчи реакциялар тезлигини камайтириш ишлаб чиқариш унумини оширишга, хомашёдан тўлароқ фойдаланиш ва кам вақт ичида кўп маҳсулот ишлаб чиқаришга имкон беради. Шунинг учун реакцияларнинг қайси шароитда тез ёки секин боришини аниқлаш ва шунга қараб, уларнинг тезликларини бошқара билиш ҳозирги илмий техника тараққиёти асрида ғоят муҳимдир.

Илмий жиҳатдан олганда эса, кимёвий реакциялар кинетикасини ўрганиш турли реакцияларнинг қандай йўллар билан боришини, яъни уларнинг механизмини ўрганишга ёрдам беради. Бу эса кимёвий реакциянинг йўналишини ва уларнинг тезлигини бошқариш имконини яратади. XIX аср охирларигача реакцияларнинг классификацияси, шу билан бир қаторда фақат оддий реакцияларнигина бошқарадиган тенгламалар билан шуғулланишган, физик-кимёнинг бу қисми **формал кинетика** деб юритилади. XX асрнинг бошларида кинетикани ўрганишда асосий эътибор кимёвий реакцияларнинг моҳияти ва механизмини ўрганишга қаратилди, реакциялар кинетикасини мумкин қадар чуқур ва тўла ўрганишга киришилди. Умуман, кимёвий реакцияларнинг тезлиги ҳақидаги тушунча кимёдаги энг муҳим тушунчалардан бўлиб, моддаларнинг ўзгариши ва уларни саноат миқёсида олишнинг иқтисодий самарадорлиги ҳақидаги тасаввурлар билан боғлиқдир. Кимёвий жараёнларни бошқарувчи энг муҳим факторлар (моддалар табиатдан ва эритувчилардан ташқари) тўрттадир: 1) температура; 2) босим; 3) реакцияга киришувчи моддалар концентрацияси; 4) катализатор.

Бу учтаси (температура, босим, моддалар концентрацияси) реакциянинг кузатиладиган тезлигига ҳам, мувозанат ҳолатига ҳам таъсир этади, тўртинчиси эса фақат реакция тезлигига таъсир эта олади. Кимёвий реакциялар тезлигига оид муаммоларни ҳал қилишда Ҳ. Р. Рустамов ва унинг шогирдлари бажарган ишлари фанга муҳим ҳисса бўлиб қўшилди.

VI.2. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР ТЕЗЛИГИ

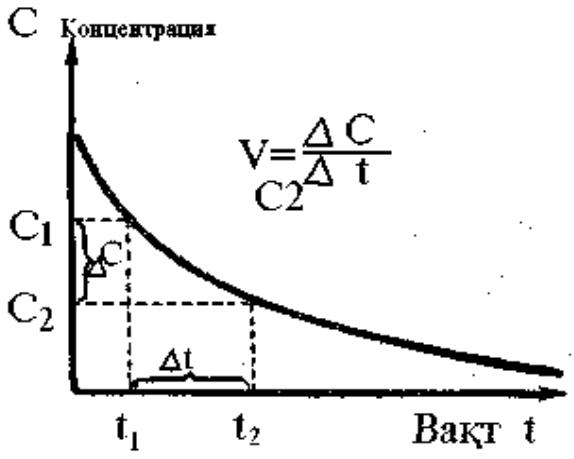
Барча реакциялар **гомоген ва гетероген** реакцияларга бўлинади. Юқорида реакциялар турли тезлик билан боради, деб айтгандик. Тез борувчи реакцияларга электролитлар орасида бўладиган реакциялар киради. Мисол тариқасида $BaSO_4$ чўкмасининг ҳосил бўлиш реакциясини кўриш мумкин:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$$

Баъзи реакциялар эса, масалан, ер қаърида борувчи реакциялар миллион йиллар давом этади. **Реакция тезлиги маълум вақт ичида ҳажм ёки юза бирлигида ўзаро таъсир этувчи моддалар миқдорининг** (концентрациянинг) ўзгаришидир.

Реакция тезлигини топишда реакцияга киришаётган моддаларни ёки реакция маҳсулотларини олишнинг аҳамияти йўқ. Одатда, қайси модданинг миқдорини ўлчаш қулай бўлса, реакция тезлиги шу модда концентрациясининг ўзгариши билан ўлчанади. Лекин реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари вақт ўтиши билан камаяди, маҳсулотларники эса, аксинча, ортиб боради. Натижада турли вақт ичида реакция тезлиги турлича боради. Шунинг учун реакциянинг "ҳақиқий тезлиги" ва "ўртача тезлиги" деган тушунчалар киритилади. Одатда концентрация молларда, вақт эса секундлар ёки минутларда ифодаланади. Масалан, реакцияга киришаётган моддалардан бирининг бошланғич концентрацияси 2 моль/л бўлиб, реакция бошланганидан кейин 8 секунд ўтгач 1,2 моль/л бўлиб қолса, реакциянинг ўртача $2-1,2/8 = 0,1$ тезлиги моль/л сек га тенг бўлади. Қуйидаги умумий тенглама билан борадиган реакциянинг тезлигини кўриб чиқамиз:

$$A + B = C + Д$$



VI. 1. - расм. Реакцияга киришаётган моддалар концентрациясининг вақт бирлигида ўзгариши.

А – модда сарфланган сари реакциянинг тезлиги VI.1 - расмда кўрсатилгандек камая боради. Бундай реакциянинг тезлиги фақат муайян вақт оралиғи учун тегишли эканлигидан келиб чиқади. Агар А модданинг концентрацияси бирор t_1 вақтда C_1 катталикка, t_2 вақтда эса C_2 катталикка тенг бўлса, $\Delta t = t_2 - t_2$ вақт бирлигида модда концентрациясининг ўзгариши $\Delta C = C_2 - C_1$ бўлади, бунда реакциянинг ўртача тезлиги қуйидагича топилади:

$$\Delta V = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Бу ерда: *А* модда концентрацияси камайиши ва бинобарин $C_2 - C_1$ айирманинг қиймати манфий бўлишига қарамай, реакциянинг тезлиги фақат мусбат катталикка эга бўлиши *мумкин, шу сабабли минус (–) ишораси қўйилмайди.* Агар реакция маҳсулотларидан бирортаси концентрациясининг ўзгаришини кузатсак, у реакция давомида ортиб боради, шу сабабли келтирилган тенгламанинг ўнг қисмига *плюс* (+) ишораси қўйиш керак. Реакциянинг тезлиги доимо ўзгариб турганлиги учун кимёвий кинетикада фақат реакциянинг ҳақиқий тезлиги "J" кўриб чиқилади; ҳақиқий тезлик деганда, маълум вақтда реакциянинг айни моментдаги тезлиги тушунилади. Бунда ишорага эътибор берилмайди. Моддалар ўзаро таъсир этишлари учун уларнинг молекулалари тўқнашиши керак. Вақт бирлигидаги тўқнашишлар сони молекулаларнинг ҳаракат тезлигига боғлиқ бўлади. Лекин ҳар қандай тўқнашиш ҳам янги модданинг ҳосил бўлишига олиб келмайди. Ўзаро эффектив таъсир фақат маълум энергия захирасига эга бўлган молекулалар ўртасида содир бўлади. Бундай молекулалар **актив** молекулалар дейилади. 1 моль моддадаги барча молекулаларни "актив" ҳолатга келтириш учун зарур бўлган энергияга **активланиш** энергияси ($E_{актив.}$) дейилади. У ккал /моль ва кЖ/моль

билан ифодаланади. Шу каби заррачаларнинг тўқнашиш сони ҳажм бирлигидаги молекулалар сонига, яъни реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига боғлиқ бўлади.

VI.3. РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИНИНГ КОНЦЕНТРАЦИЯГА БОҒЛИҚЛИГИ

Кимёвий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига боғлиқ; концентрация қанча катта бўлса, ҳажм бирлигида шунча кўп молекула бор бўлиб, уларнинг тўқнашуви ортади ва реакция маҳсулотига айланади, натижада реакция шунча тез боради. Вақт ўтиши билан кимёвий реакциянинг тезлиги камаяди. Бунга сабаб шуки, реакцияга киришувчи моддалар концентрациясининг вақт ўтиши билан камайиши молекулаларнинг бир-бири билан тўқнашув эҳтимоллигини камайтиради. Реакция тезлигининг реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига боғлиқлигини ўрганиш **массалар таъсири қонунининг** кашф этилишига (1867) сабаб бўлди. Бу қонун Гульберг ва Вааге томонидан кашф этилган бўлиб қуйидагича ифодаланади: **"Ўзгармас температурада кимёвий реакцияларининг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларининг кўпайтмасига тўғри пропорционалдир"**. Агар реакция тенгламасида стехиометрик коэффициентлар бўлса, улар ҳисобга олинади ва даража кўрсатгичида ёзилади:

Умумий кўринишда ёзилган қуйидаги реакция тенгламаси учун

$$nA + mB = pC + dD$$

массалар таъсири қонунига асосан реакция тезлиги қуйидагича ифодаланилади:

$$V = KC^{n}A \cdot C^{m}B \quad \text{ёки} \quad V = K[A]^{n} \cdot [B]^{m}$$

C_A ва C_B лар – A ва B моддаларнинг айни вақтдаги моляр концентрациялари, моль/л;

n ва m лар – реакцияга киришаётган моддаларнинг стехиометрик коэффициентлари;

K – реакциянинг тезлик константаси.

Реакция тезлик константасининг физик маъноси шундан

ибораткн, у сон жиҳатдан реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари 1 моль/л га тенг бўлгандаги реакция тезлигига тенгдир. У ўзаро таъсир этаётган моддаларнинг табиати, температура ва катализаторга боғлиқ бўлиб, концентрацияга боғлиқ эмас. Масалан,

$$Be(OH)_2 + 2HCl = BeCl_2 + 2H_2O$$

реакция тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$V = KC_{Be(он)_2} \cdot C^2 HCl \text{ ёки } V = K[HCl]^2$$

Агар кимёвий реакцияга газ ҳолатдаги моддалар киришишса, у ҳолда ҳажм бирлигидаги молекулалар сони газлар босимига пропорционал бўлади, яъни босим қанча ортса, концентрация шунча марта ошади.
Масалан,

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O_{(буғ)}$$

$$V = K \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}$$

бу ерда; P_{H_2} ва P_{O_2} водород билан кислороднинг парциал босимлари.

Мисол. $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ реакцияда аралашманинг ҳажми икки марта кичрайтирилганда тезликнинг қандай ўзгаришини аниқланг.

Е ч и ш . Ҳажмнинг ўзгаришидан олдин SO_2 ва O_2 ларнинг буғ босимлари тегишлича Pso_2 ва Po_2 га тенг бўлсин. Бу ҳолда: $Y = KP^2 so_2 \cdot Po_2$ бўлади, *ҳажмнинг икки марта кичрайтирилиши* тезлик тенгламасида қуйидагича ўз ифодасини топади:

$$V = K \cdot 2^2 P^2_{SO_2} \cdot 2P^-_{SO_2} = K \cdot 2^2 \cdot 2 = 8K$$

Демак, тезлик олдингига нисбатан 8 марта ошар экан.

Бир неча оралиқ реакциялар орқали содир бўладиган мураккаб кимёвий жараённинг тезлиги улар орасида энг секин борадиган оралиқ реакциянинг стехиометрик тенгламаси билан аниқланади. Гетероген системадаги кимёвий реакция-

ларда, яъни реакцияларда газ, эриган моддалар билан бир қаторда қаттиқ моддалар ҳам иштирок этса, у қаттиқ моддалар реакцияга чегара сирти – юзаси орқали киришади. Қаттиқ модда қанча майда бўлса, реакцияга киришувчи юза шунча катта ва кимёвий реакция тезлиги шунча юқори бўлади. Шунга кўра, қаттиқ модда юзасининг катта ёки кичиклиги тезликка таъсир этувчи омиллардан бири бўлиб ҳисобланади.

Массалар таъсири қонунини қуйидаги гетероген системадаги реакция учун қўллайлик:

$$CuO_{(к)} + H_{2(г)} \rightarrow H_2O_{(г)} + Cu_{(к)}$$

$$V = K \cdot P_{H_2}$$

Юқоридаги тенгламадан кўриниб турибдики, бу реакция тезлигининг ифодасига қаттиқ моддаларнинг концентрациялари кирмайди, чунки, улар ўзгармасдир, яъни бу реакциянинг тезлиги фақат водороднинг концентрациясига ёки босимига боғлиқ бўлади.

VI. 4. РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИГА ТЕМПЕРАТУРАНИНГ ТАЪСИРИ

Атом ва молекулаларнинг қўзғалган ҳолатларида реакцияга киришиш хусусияти кучаяди. Заррачаларни қўзғатиш учун, масалан, температурани ошириш, босимни кўпайтириш, реакцияга киришаётган моддаларга рентген нурлари, ультрабинафша нурлар, γ - нурлар таъсир эттириш керак. Температура ўзгарганда реакция тезлигининг ўзгаришига сабаб, унинг тезлик константаси "К" ни ўзгаришидир. Масалан, 0 °С да реакциянинг тезлик константаси 1 га тенг бўлса, 10 °С да 2 га тенг бўлади, 20° С да 4 га, 30° С да 8 га, 40° С да 16 га, 50° С да 32 га, 60° С да 64 га, 70° С да 128 га, 80° С да 256 га, 90° С да 512 га, 100° С да эса 1024 га тенг бўлади. Реакция тезлигининг температурага боғлиқлигини **Вант-Гофф** аниқлади ва қуйидаги қоидани таърифлади (кашф қилди) **"Температура ҳар 10 градусга кўтарилганда реакциялар тезлиги 2–4 марта ортади".** Фараз қилайлик, бирор реакциянинг тезлиги ҳар 10° С да 3 марта ортсин. У ҳолда агар 0° С да реакция тезлиги 1 га тенг бўлса, температура 100° га ортганда реакция тезлиги 1000 марта ортади.

Агар t $^0_1$C даги тезликни V t_1 билан, t $^0_2$C градусдаги тезликни Vt_2 билан белгиласак, реакция тезлигининг температура билан боғлиқлиги қуйидаги математик ифода билан ифодаланади:

$$Vt_2 = Vt_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

бу ерда: γ – температура 10^0C кўтарилганда реакция тезлигининг неча марта ортишини кўрсатувчи сон, у **реакциянинг температура коэффициенти** деб аталади. Вант-Гофф қоидасига биноан, гомоген реакциялар тезликларининг температура коэффициентлари 2–4 га тенг бўлади. Кўпчилик реакцияларнинг температура коэффициентлари бир-биридан кам фарқ қилади. Юқоридаги мисолларда температура арифметик прогрессия бўйича кўпайган ҳолатларда реакция тезлиги геометрик прогрессия бўйича ортишини кузатдик. 1889 йили Аррениус тезлик константаси билан температура ўртасида боғланиш борлигини аниқлаб, бу боғланишни қуйидаги эмпирик формула билан ифодалади:

$$lg\, K = C - \frac{B}{T}$$

бу ерда, K – реакциянинг тезлик константаси, C ва B - айни реакция учун хос константалар. T – мутлақ температура.

Бу назарияга асосан реакция тезлиги икки хил тавсифланади: 1. Актив молекулалар сонини ошириш учун температура кўтарилади. 2. Активланиш энергиясини камайтириш йўли билан реакция тезлиги ўзгартирилади. Бунга мувофиқ кимёвий реакцияга – айни реакцияни амалга ошириш учун етарли энергияси бўлган актив молекулаларгина киришади. Ноактив молекулаларга керакли қўшимча энергия бериб, уларни актив молекулаларга айлантириш мумкин, бу жараён **активланиш** дейилади. Молекулани активланиш усулларидан бири юқорида эслатиб ўтилганидек температурани ошириш йўлидир.

Температура кўтарилганда актив молекулалар сони геометрик прогрессия бўйича кўпаяди, натижада реакция тезлиги ортади. Реакция тезлиги тажриба йўли билан аниқланади ва E_a ҳарфи билан белгиланади ва кЖ/моль да ифодаланади.

Больцман назариясига кўра кимёвий реакциянинг тезлиги актив ва актив бўлмаган молекулалар орасидаги нисбатга боғлиқ бўлади. Бу нисбат Больцман қонунига биноан қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{E}{RT}$$

Бу ерда: N_1 – актив молекулалар сони, N_0 – барча молекулалар сони, Е – активланиш энергияси, Т – мутлақ температура, R – газ константаси.

1953 йили Эйринг ва Поляни таклиф этган назариялар бўйича реакциянинг активланиш энергияси дастлабки моддаларни "актив комплекс" ҳолатига ўтказиш учун зарур бўлган энергия миқдоридир. "Актив комплекс" назарияга мувофиқ дастлабки моддалар''актив комплекс'' орқали реакция маҳсулотларига ўта олади. Бу назарияга кўра дастлабки моддалар актив комплекс орқали реакцияга кириша оладиган ҳолатга ўтганда система энергетик жиҳатдан оддий ҳолатга ўтади. Масалан, реакцияга киришаётган *А* ва *В* моддалар реакция маҳсулотлари *С* ва *Д* ни ҳосил қилиш учун улар энергетик ғовни енгиб ўтиши керак. Бунга активланиш энергияси (E_a) сарфланади, яъни системанинг энергияси шу катталик қадар ортади. Бунда реакцияга киришаётган моддаларнинг заррачаларидан ўтиш ҳолати ёки активланган комплекс дейиладиган беқарор группача ҳосил бўлади, реакция мобайнида *С* ва *Д* нинг ҳосил бўлишига олиб келади. Масалан, ВС ва А моддалар реакцияга киришиб, АВ ва С моддалар ҳосил қилса, бу реакциянинг актив комплекс орқали бориши қуйидагича ифодаланади:

$$BC + A = (BC \cdot A)^* = AB + C$$

дастлабки моддалар	актив комплекс	реакция маҳсулотлари

VI.5. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИГА ЭРИТУВЧИНИНГ ТАЪСИРИ

Кимёвий реакциянинг тезлигига юқорида бир неча марта қайд этилган факторлардан ташқари эритувчилар ҳам катта таъсир кўрсатади. Кўпчилик реакциялар эритувчи

алмаштирилганда ўз тезлигини ўзгартиради. Бунга мисол қилиб қуйидаги реакцияни кўрсатиш мумкин.

$$C_2H_5J + (C_2H_5)_3N = (C_2H_5)_4NJ$$

Бу реакциянинг тезлиги эритувчи табиатига қараб, анчагина ўзгаради. Бунда реакция кинетикасини тавсифловчи асосий катталиклар Е ҳам, К ҳам ўзгаради. Реакция тезлигининг эритувчиларда газ муҳитидагига қараганда камайиши активликнинг камайиши (дезактивланиш) ҳодисасидан келиб чиқади, деган фикрлар маълум. Бу назарияга кўра актив молекулалар эритувчининг молекулалари билан тўқнашиб, ўз активлигини йўқотади. Тўқнашиш назариясига асосланган бу физик назария бир томонлама бўлиб, эритувчиларнинг турлича таъсир этиш сабабларини тушунтира олмади. Ўтказилган кўп тажрибалар эритувчиларнинг таъсири углеводородларда (айниқса, алифатик углеводородларда) ўтказилган реакцияларнинг тезлиги кам бўлишини кўрсатди. Галогенларнинг ҳосилаларида реакция тезлиги озроқ ортади, кетон ва спиртларда эса юқори бўлади. Эритувчиларнинг реакция тезлигига таъсирини уларнинг бирор физик хоссаси билан боғлашга уриниб кўрилди. Лекин бу ҳам эритувчиларнинг турлича таъсир этиш сабабини тўла-тўкис тушунтириб бера олмади.

Реакциянинг тезлигига эритувчининг реакцияга киришаётган моддалар ёки реакция маҳсулоти билан турли бирикмалар, масалан, сольватлар ҳосил қилиши катта таъсир қилади. Углеводородларнинг эриган модда (реагент) лар билан бирикма ҳосил қилиш эҳтимоллиги жуда кам. Қутбли ва айниқса, водород боғланиш мавжуд бўлган эритувчиларнинг эриган моддалар билан бирикмалар ҳосил қилиши анча осон. Эритувчини реагентларнинг бирортаси билан беқарор оралиқ бирикма ҳосил қилиши ва бунинг натижасида реакция активланиш энергиясининг камайиши мумкин. Бу эса реакцияни тезлаштиради. Агар ҳосил бўлган оралиқ бирикма барқарор бўлса, реакциянинг активланиш энергияси ортиб, реакция тезлиги камайиши мумкин.

Реакциянинг активланиш энтропияси. Реакция тезлиги фақат активланиш энергиясининг қийматигагина эмас, балки

молекулалар таркибидаги атомлар ва атом группаларининг жойланишига, уларнинг катта-кичиклиги ва шаклларига боғлиқдир. Баъзан, энергияси реакциянинг активланиш энергиясига тенг бўлган тўқнашувлар (ҳатто ундан катта қийматли энергияга эга бўлган тўқнашувлар) натижасида ҳам реакция амалга ошмаслиги мумкин. Бундан ташқари, кимёвий реакция жараёнида реакцияга киришувчи моддаларда боғлар узилиб янги боғланишлар вужудга келиши натижасида заррачаларнинг тартибсиз ҳаракати бирмунча ортиб, активланиш жараёнида системанинг энтропияси ҳам анча ўзгаради. Шу ҳолатга мос келадиган энтропия **активланиш энтропияси** дейилади. Модда ҳолатининг содир бўлиш эҳтимоллиги билан унинг энтропияси орасидаги боғланиш Больцманнинг иссиқлик **флуктуацияси назариясига** биноан тузилган формула билан ифодаланади:

$$S = K \cdot \ln W, \quad W - \text{Больцман эффекти}$$

Актив ҳолатга тўғри келадиган энтропия эса $S^*_{акт}$ га тенг бўлади:

$$S^*_{акт} = K \ln W$$

Агар $S^*_{акт}$ ни Авогадро сонига кўпайтирсак, 1 моль модда учун ҳисобланган активланиш энтропиясини топа оламиз:

$$S_{акт} = S^*_{акт} \cdot N_A = N_A \cdot K \ln W = R \ln W$$

бундан

$$\ln W = S^*_{акт}/R \text{ ёки } W = e \cdot S^*_{акт}/R$$

келиб чиқади. Кўпгина ҳолларда $S^*_{акт}$ – активланиш энтропияси тажриба йўли билан аниқланади.

VI.6. ОДДИЙ ВА МУРАККАБ РЕАКЦИЯЛАР

Агар реакция ўзининг стехиометрик тенгламасига мувофиқ биргина босқичда борса, бундай реакция оддий реакция дейилади. Оддий реакциянинг кинетик тенгламаси

фақат битта **тезлик константаси** билан тавсифланади. Кўпчилик кимёвий реакциялар анча мураккаб тарзда боради, чунки бир вақтнинг ўзида бир неча хил оддий реакциялар ёнма-ён, кетма-кет, туташ ва қайтар равишда боради. Мураккаб реакцияларнинг кинетик таълимоти реакцияни 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 $A \leftarrow \overset{B}{\underset{C}{\nwarrow\swarrow}}$ схемага мувофиқ, бир неча маҳсулот ҳосил бўлади. Масалан,

$$6KClO_3 \overset{\nearrow 2KCl + 3O_2}{\searrow 3KClO_4 + KCl}$$

Мураккаб реакциялардаги оддий реакциялар параллел равишда бораётган бўлса, бу мураккаб реакциянинг умумий тезлиги оддий реакциялар тезликларининг алгебраик йиғиндисига тенг бўлади. Параллель реакциялар шароитини (температура, эритувчи ва катализаторларини) ўзгартириш йўли билан жараённи керакли йўналишга буриш мумкин. Кетма-кет реакциялар бир неча босқичда борадиган реакциялардир. Бундай реакциялардан оралиқ моддалар ҳосил бўлади.

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

Кетма-кет тартибда борадиган реакцияларда умумий жараённинг тезлиги энг секин борувчи босқич тезлиги билан ўлчанади. Кетма-кет борадиган реакциялар жуда кўп учрайди. **Туташ (индукцияланган) реакциялар** деб бир муҳитда борадиган ва бир-бирига таъсир кўрсатадиган икки реакцияга айтилади. Булардан бири фақат иккинчиси билан биргаликда бора олади. Туташ реакциялар кинетикаси 1905 йилда Н. А. Шилов томонидан мукаммал текширилган ва бу ҳодиса **"кимёвий индукция"** деб аталади.

Қайтар реакция икки қарама-қарши йўналишда борадиган реакциялардир.

Занжир реакциялар. Оддий механизм билан борадиган бир, икки ва кўп молекуляр реакциялардан ташқари занжир механизми билан борадиган мураккаб реакциялар ҳам мавжуд.

Бундай реакцияларни дастлаб 1913 йилда Боденштейн нур таъсирида HCl нинг ҳосил бўлиши реакциясида ўрганган. Занжир реакциялар ва уларга тегишли таълимотни бойитишда академик Н. Н. Семёнов ва унинг шогирдларининг хизмати каттадир. Занжир реакциялар кенг тарқалган бўлиб, оддий портлаш (оксидланиш-ёниш), крекинг, полимерланиш реакциялари ва бошқалар занжир механизми билан боради. Занжир реакцияларнинг ўзига хос бир қанча хусусияти бор. Н. Н. Семёновнинг назариясига кўра. Занжир реакциянинг бошланиши учун актив марказ ҳосил бўлиши керак. Бундай актив марказ вазифасини валентлиги тўйинмаган атом ёки радикаллар бажаради. Масалан, $H_2 + Br_2 = 2HBr_2$ реакциясида нур таъсирида энг оддий бром молекуласи диссоциланиб, бром атомини ҳосил қилади:

$$Br_4 + h\nu \rightarrow Br_4u^{\cdot} + Bu^{*}$$

Водород бромга нисбатан қийинроқ ажралгани учун, у диссоциланмайди. Бром атоми реакцияни бошлаб берувчи актив марказ бўлади ва у водород молекуласи билан реакцияга киришади:

$$Br^{*} + H_2 = HBr + H^{\cdot}$$

Ҳосил бўлган водород атоми актив марказ бўлади ва у бром молекуласи билан реакцияга киришади. Реакция натижасида янги актив марказ – бром атоми ҳосил бўлади. Бу жараён узлуксиз давом этади:

$$1.\ Br_2 + h\nu^{*} \rightarrow Br + Br^{*}$$

$$2.\ Br^{*} + H_2 \rightarrow HBr + H^{*}$$

$$3.\ H^{*} + Br_2 \rightarrow HBr + Br^{*}$$

$$4.\ Br^{*} + H_2 \rightarrow HBr + H^{*}$$

n.....

VI.7. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР ТАРТИБИ

Вант-Гофф таълимотига биноан реакциялар кинетик жиҳатдан молекулярлиги ва тартибига кўра классификацияланади. Реакциянинг молекулярлиги бир вақтда ҳақиқатдан тўқнашиб, кимёвий реакцияга киришган молекулалар сони билан белгиланади.

Реакциялар бу жиҳатдан бир молекуляр (мономолекуляр), икки молекуляр (бимолекуляр), уч молекуляр (тримолекуляр) ва шу каби синфларга бўлинади. Одатда кўпчилик реакциялар бимолекуляр бўлади. Бир молекуляр (мономолекуляр) реакциялар қуйидаги схема билан ифодаланиши мумкин. Масалан, газ муҳитда борадиган реакция:

$$J_2^0 \rightarrow 2J \text{ ёки } CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_2 + CO + 2H_2$$

мономолекуляр реакцияга мисол бўла олади.

Бимолекуляр реакциялар деб бир модданинг молекуласи иккинчи модданинг бир молекуласи билан тўқнашувчи ёки бир тур модданинг икки молекуласи ўзаро тўқнашиши натижасида содир бўладиган реакцияларга айтилади. Биомолекуляр реакциянинг схемаси

$$A + B \rightarrow C + Д \ldots \text{ ёки } A + A \rightarrow B + C + \ldots$$

шаклида ёзилади.

Водород йодиднинг парчаланиши бимолекуляр реакция учун мисол бўла олади:

$$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$$

Тримолекуляр реакциялар бир вақтнинг ўзида бир модданинг уч молекуласини тўқнашиши натижасида содир бўлади. Бу реакциянинг схемаси: $A + B + C \rightarrow Д + E + Г + \ldots$ ёки $3A \rightarrow B + C + Д + \ldots$ Азот (II)- оксидининг водород билан қайтарилиши тримолекуляр реакция учун яққол мисолдир:

$$2NO + H_2 = N_2O + H_2O$$

Реакция тартиби. Реакция тартиби реакция тезлигининг бирикаётган моддалар концентрациясига қандай боғлиқлигини кўрсатади, яъни реакция тезлиги концентрациянинг

қандай даражада ўзгаришига боғлиқ бўлса, реакция тартиби ўша даражани кўрсатувчи сонга тенг бўлади.

Масалан, $V = KCl^{n}_{1} + C_2^{m}$ бўлса. $m + n$ йиғиндиси реакциянинг тартибини билдиради.

Реакция ноль, бир, икки, уч ва юқори тартибли бўлиши мумкин. Реакциянинг тартиби, ҳатто касрли ҳам бўла олади. Мисол учун, мураккаб эфирнинг суюлтирилган эритмада гидролизланиши қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Бунда сув кўп бўлганлигидан реакциянинг ва унда иштирок этаётган модданинг концентрацияси амалий жиҳатдан ўзгармай қолади. Шунинг учун реакциянинг тезлиги фақат эфирнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Демак, бу реакция икки молекуляр бўлиб, биринчи тартибли реакциядир.

Реакциянинг тезлиги реакция давомида ўзгармаса, бундай реакциялар *ноль тартибли* бўлади. Масалан, радиоактив моддаларнинг парчаланиши ноль тартибли реакциядир.
Реакциянинг тартиби эмпирик равишда топилади:

$$aA + вB = pC + dD$$

Реакциянинг кинетик тенгламаси: $= KC_а^{а} \cdot C_в^{в}$ бўлгани учун бу реакциянинг тартиби концентрацияларнинг даража кўрсаткичлари йиғиндисига $а + в = n$ га тенгдир.

VI.8. КАТАЛИЗ

Реакция тезлигини ўзгартириб, реакция маҳсулотлари таркибига кирмайдиган моддалар **катализаторлар** дейилади. Илгари айтилганидек, реакция тезлигини ошириш йўлларидан бири реакциянинг активланиш энергиясини камайтиришдир. Реакцияларнинг активланиш энергияси катализаторлар ёрдамида камайтирилади. Кўпчилик катализаторлар реакциянинг тезлигини минг марталаб ошириб юборади. Қайтар жараёнларда катализатор тўғри ва тескари реакциялар тезлигини бир хил даражада ўзгартиради, яъни, мувозанат константаси катталигини ўзгартирмагани ҳолда мувозанатнинг тез қарор топишига имкон беради. Реакция тезлигининг катализатор таъсирида ўзгариши **катализ** дейилади. Катализ

икки хил: **гомоген** ва **гетероген** катализга бўлинади. Агар катализатор ҳамда реакцияга киришувчи моддалар бир фазада бўлса, бу **гомоген катализ** дейилади. Гетероген катализда реакцияга киришувчи моддалар ва катализатор ҳар хил фазада бўлади. Гетероген катализда катализатор, кўпинча қаттиқ модда бўлади. Катализаторнинг реакция тезлигига таъсирининг моҳияти шундан иборатки, реакцияга киришувчи модда билан катализатор орасида оралиқ бирикма ҳосил бўлади. Секин борадиган реакция

$$A + B = AB$$

реакцияга кириша оладиган оралиқ бирикма **AKat** ҳосил қилиши натижасида тезлашади:

$$A + Kat = AKat$$

Оралиқ бирикма AKat дастлабки олинган иккинчи модда B билан реакцияга киришиб AB моддани ҳосил қилади

$$AKat + B \rightarrow AB + Kat$$

Кўриб ўтилган схемадан катализаторнинг ҳар бир заррачаси реакцияда жуда кўп марта қатнашиши мумкин эканлиги маълум бўлди. Гомоген катализга сульфит кислотанинг ҳаводаги кислород билан оксидланиши мисол бўла олади:

$$O_2 + 2H_2SO_3 = 2H_2SO_4$$

(A) (B) (A B)

Бу реакция жуда секин боради. Лекин, азот (II)-оксид иштирокида бу реакция қуйидаги жараёнларнинг содир бўлиши натижасида анча тез боради:

$$O_2 + 2NO = 2NO_2$$
(A) (Kat) (AKat)

$$2NO_2 + 2H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + 2NO$$
(AKat) (B) (AB) (Kat)

Катализатор **(Kat)** ролини ўйнаган азот (II)-оксид ўзгармай қолганлиги тенгламадан кўриниб турибди.

Гетероген катализда ўзаро таъсир этувчи моддалар катализатор сиртида реакцияга киришади. Реакцияга киришувчи

моддалар молекулалари катализ ҳодисасидан олдин, адсорбент сиртида алоҳида нуқталарга адсорбланади. Катализаторнинг актив марказлари деб аталадиган бу нуқталарда адсорбцияланган молекулалар ўзгаради, бунинг натижасида охирги маҳсулотнинг ҳосил бўлиши тезлашади.

Гетероген катализни А. С. Султонов, Ғ. Х. Хўжаев, А. Абдуқодиров ва бошқалар чуқур ўрганиб, бу соҳада анчагина янгиликлар яратдилар. Булар нефтни қайта ишлаш, иккиламчи маҳсулотларни ишга солиш ва юқори унумли катализаторлардан фойдаланишдир.

VI.9. КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТ

Маълум чегараланган ҳажмдаги жисмлар группаси **система** дейилади. Системани ташкил қилувчи моддалар бир-бирига таъсир этиб туради. Система гомоген, яъни бир жинсли (масалан, газлар аралашмаси, газлар ёки тузлар эритмаси) ва гетероген, яъни бир-биридан физик ва кимёвий хоссалари жиҳатдан фарқ қиладиган ажратиш юзаси билан чегараланган ёки бир неча қисмдан тузилган бўлади. Сув билан керосин, симоб билан сув, сув билан қаттиқ моддалар аралашмаси бунга мисол бўла олади. Гомоген система бир фазадан, гетероген система эса икки ёки ундан ортиқ фазалардан тузилган бўлади. Кўпгина кимёвий реакциялар охиригача боради. Масалан, бертоле тузи қиздирилганда калий хлорид тузига ва кислородга тўлиқ парчаланади:

$$2KClO_3 \xrightarrow{t,\,^0C} 2KCl + 3O_2$$

Лекин шу шароитда калий хлорид тузи билан кислород бирикиб, қайтадан Бертоле тузини ҳосил қилмайди. Шунинг учун бундай реакциялар амалда **қайтмас,** бошқача айтганда, **бир томонлама борувчи реакциялар** деб аталади. Темир оксид кукуни билан водород орасида бўладиган реакция эса бошқача табиатга эга:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4\,H_2O$$

Шу шароитнинг ўзида темир билан сув реакцияга киришиб, дастлабки моддаларни ҳосил қилиши мумкин:

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

Шундай қилиб бир вақтнинг ўзида айни температурада бир-бирига қарама-қарши бўлган икки йўналишдаги реакция боради. Бир шароитнинг ўзида икки томонга бора оладиган жараён қайтар, бошқача қилиб айтганда, **икки томонлама борадиган жараён** дейилади. Кимёвий жараёнларнинг қайтар эканлигини кўрсатиш учун, реакция тенгламасидаги тенглик белгиси ўрнига қарама-қарши икки йўналиши кўрсатилади:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftarrows 3Fe + 4H_2O$$

Бундай реакциялар охиригача бора олмайди, чунки бунда ҳосил бўлган реакция маҳсулотлари ўзаро реакцияга киришиб яна қайтадан реакция учун олинган моддаларни ҳосил қилади. Қайтар реакциялар умумий тарзда қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$aA + вB \rightleftarrows cC + dD$$

Массалар таъсири қонунига кўра, тўғри (чапдан ўнгга борадиган) реакциянинг тезлиги А ҳамда В моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига тўғри пропорционалдир (моддалар концентрациялари одатда моляр концентрацияда ифодаланади). Шундай қилиб тўғри реакция тезлиги:

$$V_1 = K_1 C_A^a \cdot C_B^n$$

формула билан ифодаланади.

Бу ерда: V_1 – тўғри реакциянинг тезлиги, K_1 – тўғри реакциянинг тезлик константаси, C^a_A – A модданинг концентрацияси, $C^в_в$ – B модданинг концентрацияси. Тескари реакциянинг тезлиги эса ўз навбатида қуйидагича ифодаланади:

$$V_2 = K_2 \cdot C_C^c \cdot C_Д^d$$

бу ерда: K_2 – тескари реакциянинг тезлик константаси, V_2 – тескари реакциянинг тезлиги, C_c^c – C модданинг концентрацияси, $C_d^д$ – $Д$ модданинг концентрацияси.

Вақт ўтиши билан реакцияга киришаётган моддалар концентрациялари камайиши натижасида тўғри реакциянинг тезлиги V_1 камаяди, тескари реакциянинг тезлиги V_2 эса ортади, чунки олинган моддалар концентрациялари камайиб, ҳосил бўлаётган моддалар концентрациялари ортиб боради.

Ниҳоят, маълум бир вақтдан кейин уларнинг тезлиги ўзаро тенглашиб қолади ($V_1 = V_2$) ва натижада кимёвий мувозанат қарор топади. Тўғри реакция билан тескари реакция тезликлари ўзаро тенглашган ҳолат **кимёвий мувозанат** деб аталади. Реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг мувозанат ҳолатдаги концентрациялари эса **мувозанат концентрациялари** дейилади. Юқорида қайд қилинганидек кимёвий мувозанат вақтида

$$V_1 = V_2,$$

яъни

$$K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^в = K_2 \cdot C_C^c \cdot C_Д^d$$ бўлади.

Маълум бир температурада K_1 ва K_2 ўзгармас катталиклар бўлгани учун уларнинг нисбати ҳам ўзгармас катталикдир:

$$\frac{K_1}{K_2} = K \quad \text{ёки} \quad K_c = \frac{C_C^c \cdot C_Д^d}{C_A^a \cdot C_B^в}$$

бу ерда: K_c – моляр концентрация ёрдамида ифодаланган мувозанат константаси. Кс турли реакциялар учун маълум қийматга эга бўлиб, фақат температура ўзгариши билан ўзгаради. Маълумки, доимий температурада модданинг буғ босими унинг концентрациясига пропорционал бўлади. Шунинг учун газ муҳитида борадиган реакцияларда концентрация ўрнига буғ босимидан фойдаланилади. Бу ҳолда мувозанат константаси қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$K_m = \frac{P_C^c \cdot P_Д^d}{P_A^a \cdot P_B^в}$$

$K_м$ – буғ босими билан ифодаланган мувозанат константаси.

K_c ва K_m ўртасидаги муносабатни топиш учун Менделеев–Клапейрон тенгламаси $PV = nRT$ дан фойдаланиб $P = \frac{n}{V} \cdot RT$ ни келтириб чиқарамиз.

$\frac{n}{V}$ концентрацияни ифодалагани учун $P = CRT$ деб ёзиш мумкин. Масалан, A модда учун босимни қуйидагича ифодаласак:

$$P_a = C_a \cdot RT$$

Ҳар қайси модда учун бу босимларини шу тариқа ёзиб, $K_м$ учун қуйидаги математик ифодаларни келтириб чиқарамиз:

$$K_m = \frac{P_C^c \cdot P_Д^d}{P_A^a \cdot P_B^в} = \frac{C_C^c(RT)^c \cdot C_Д^d(RT)^d}{C_A^a(RT)^a \cdot C_B^в(RT)^в} =$$

$$= \frac{C_C^c \cdot C_Д^d}{C_A^a \cdot C_B^в} \cdot (RT)^{-(a+в)+(c+d)}$$

ёки $\frac{C_C^c \cdot C_Д^d}{C_A^a \cdot C_B^в}$ ни K_C орқали ёзсак,

$K_m = K_C \cdot (RT)^n$ формула келиб чиқади, бу ерда $n = -(a + в) + (c + d)$. Кимёвий мувозанат ҳолатига қуйидаги учта қоида тааллуқли бўлади:

1. Агар система бир шароитда кимёвий мувозанат ҳолатида бўлса. вақт ўтиши билан унинг таркиби ўзгармайди.

2. Агар кимёвий мувозанатда турган система ташқи таъсир орқали мувозанат ҳолатидан чиқарилса, ташқи таъсир йўқотилганда система яна мувозанат ҳолатига қайтади.

3. Қайтар реакция маҳсулотларини ўзаро реакцияга киритиш йўли билан ёки реакция учун олинган моддаларни бир-бирига таъсир эттириш йўли билан кимёвий мувозанат ҳолатига эришиш мумкин.

Кимёвий мувозанатга концентрация, босим ва температуранинг таъсири Ле-Шателье принципи асосида тушунтирилади. Ле-Шателье принципи қуйидагича таърифланади: *Кимёвий мувозанат ҳолатидаги системага ташқаридан таъсир этилиб, унинг бирор шароити ўзгартирилса, системада ўша ташқи таъсирини камайтиришга интиладиган жараён кучаяди.*

Кимёвий мувозанатга концентрация, температура ва босимнинг таъсирини Ле-Шателье принципи асосида кўриб чиқамиз.

Кимёвий мувозанат ҳолатига температуранинг таъсири. Ле-Шателье принципига мувофиқ, кимёвий мувозанатдаги системанинг температураси оширилганда кимёвий мувозанат температура пасаядиган, яъни иссиқлик ютиладиган реакция томонига силжийди. Аксинча, температуранинг пасайтирили-

ши кимёвий мувозанатни иссиқлик ажралиб чиқадиган реакция томонига силжитади. Демак, температуранинг кўтарилиши эндотермик реакциянинг боришига, пасайиши эса, экзотермик реакциянинг боришига ёрдам беради. Масалан:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 19{,}6\ кЖ$$

тенглама билан ифодаланган мувозанат системасини олсак, SO_3 нинг ҳосил бўлиши экзотермик реакция бўлганлиги учун Ле-Шателье принципига кўра, температура оширилганда O_2 ажралади, яъни мувозанат ўнгдан чапга қуйидаги йўналишда силжийди :

$$2SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2$$

Аксинча, температура пасайтирилганда SO_2 билан O_2 бирикиб SO_3 ҳосил қилади, яъни мувозанат $2SO_2 + O_2 \rightarrow 250_3$ реакция томонга силжийди.

Кимёвий мувозанатга концентрациянинг таъсири. Кимёвий мувозанат ҳолатидаги системада моддалардан бирининг концентрацияси оширилса, системада мумкин бўлган реакциялар шундай кучаядики, натижада концентрацияси оширилган модда сарф бўлади. Масалан, бизга

$$FeCl_3 + 3K\ C\ N\ S \rightleftarrows Fe\ (C\ N\ S)_3 + 3\ K\ Cl$$

тенгламаси билан ифодаланган мувозанат система берилган бўлсин.Бу реакцияда $FeCl_3$ нинг концентрацияси оширилса, мувозанат тўғри реакциянинг тезлиги ортадиган томонга, яъни ўнг томонга силжийди. KCl нинг концентрацияси оширилса, мувозанат тескари реакциянинг тезлиги ортадиган томонга, яъни чапга силжийди.

Кимёвий мувозанат ҳолатига босимнинг таъсири. Газсимон моддалар иштирок этадиган ва ҳажм ўзгарадиган системаларда кимёвий мувозанат босим ўзгариши билан ўзгаради. Ле-Шателье принципига мувофиқ агар мувозанат ҳолатида турган системанинг босими оширилса, кимёвий мувозанат босимни камайтирувчи реакция томонига силжийди: аксинча босим камайтирилса, мувозанат босимни оширувчи реакция томонига силжийди. Лекин шуни ҳам эсда тутиш керакки, ўзгармас температурада ва реакция олиб борилаётган берк идишда босим ўзгариши учун молекулаларнинг умумий сони кимёвий реакция натижасида ўзгариши лозим. Мисол

тариқасида NO ва O_2 дан NO_2 ҳосил бўлиш реакциясини кўриб чиқамиз:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

Реакция тенгламасидан икки молекула азот (II) -оксид бир молекула кислород билан бирикиб, икки молекула азот (IV)-оксид ҳосил бўлиши кўриниб турибди. Масалан, шундай мувозанатда турган системанинг босимини оширсак, мувозанат ҳажми камайиши билан борадиган реакция томонига силжийди. Аксинча босим пасайтирилса, мувозанат молекулалар сони кўпаядиган реакция томонига силжийди. Кимёвий кинетика таълимотига кўра, кимёвий мувозанат $= V_2$ бўлгандагина амалга ошади. Термодинамика таъл эса бу ҳолатга системанинг эркин энергияси (G) ни кичик қиймати тўғри келади деб таъкидлайди. Юқ айтилган фикрни "изотермик-изобарик" жараёнл қуйидагича ёзсак бўлади:

$$\Delta G < 0$$

Термодинамик мувозанат вақтида система эр энергиясининг қиймати ўзгармайди, яъни $\Delta G = 0$.

Δ G-реакцияни йўналтирувчи умумий энергия-изобари потенциал бўлиб, 1961 йилдаги халқаро келишувга мувофиқ Гиббснинг эркин энергияси номи билан аталади. Гиббснинг эркин энергиясини моддадаги энергия ва энтропияни ифодаловчи катталик деб таърифлаш мумкин.

Термодинамиканинг иккинчи қонунидан маълумки, ўз ихтиёрига ташлаб қўйилган ажратилган системаларда унинг эркин энергияси камая оладиган жараёнларгина ўз-ўзидан содир бўлиши мумкин. Агар термодинамик мувозанатда турган системанинг шароити ўзгарса, система термодинамик мувозанат ҳолатидан чиқади. Айни вақтда системанинг эркин энергиясини ўзгартирадиган жараёнлар содир бўлади. Бу жараёнлар система янги шароитда бошқа мувозанат ҳолатга ўтгунча, яъни системанинг эркин энергияси айни шароитда минимум қийматни олгунча давом этади. Демак, ажратилган системада эркин энергияни камайтирувчи жараёнларгина ўз-ўзидан содир бўлади ва унинг

натижасида система мувозанат ҳолатига ўтади. Эркин энергиянинг камайиши ҳисобига эса система маълум иш бажаради. Бажариладиган ишнинг миқдори системада қайтар жараён рўй бергандагина максимал қийматга эга бўлади. Кимёвий реакция жараёнида бажариладиган максимал ишнинг ишораси эса, реакциянинг ўз-ўзидан бориши ёки бормаслигини кўрсатади.

Ўзгармас босим ва ўзгармас температурада содир бўладиган жараёнлар учун (яъни изобарик ва изотермик) эркин энергиянинг камайиши максимал ишга тенг бўлади:

$$\Delta G = Ap$$

Изотермик-изобарик жараёнларда реакциянинг максимал [illegible]рган иши. Агар қайтар реакция натижасида система [illegible]вий мувозанат ҳолатига келадиган бўлса, унинг эркин [illegible]яси минимал қийматга эга бўлади ва бундай система [illegible] ҳеч қандай иш бажара олмайди:

$$Ap = 0$$

Агар система мувозанат ҳолатида бўлмаса, унинг эркин энергиясини камайтиришга қаратилган жараёнлар рўй беради. Система натижада мувозанат ҳолатига ўтади. Мувозанат ҳолатида турган системанинг мувозанат константасининг моддаларнинг концентрациялари орасидаги муносабат катталигига боғлиқ. Демак, реакциянинг максимал иши билан мувозанат константаси орасида маълум боғланиш бўлиши керак.

Агар қайтар реакция:

$$aA + вB \rightleftarrows cC + dД$$

тенглама билан ифодаланса, бу реакциянинг максимал иши А билан мувозанат константаси Кс орасида қуйидаги боғланиш бўлиши назарий усулда аниқланган.

Агар реакция ўзгармас босимда ва ўзгармас температурада содир бўлса, унинг изотермик тенгламаси қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$-\Delta G = Ap = RT(\ln Km - \ln \cdot \frac{P_C^c \cdot P_Д^d}{P_A^a \cdot P_B^в})$$

бу ерда: Ар -изобарик -изотермик жараённинг максимал иши. P_C. $P_Д$ P_A. P_B жараёнда қатнашаётган С, Д, А. В моддаларнинг буғ босими. Реакция учун олинган моддалардан ҳар бирининг дастлабки концентрацияси (ёки буғ босими) 1 га тенг бўлса, натурал логарифмни ўнлик логарифмга айлантириб, юқорида келтирилган формуладан қуйидаги ифодани ҳосил қиламиз:

$$-\Delta G = 2{,}3 \cdot RT \ln Km$$

Бу формуладан фойдаланиб, реакциянинг айни температурадаги максимал ишини мувозанат константаси катталигидан ҳисоблаб топиш мумкин. Максимал ишнинг ишорасига қараб айни шароитда (берилган температура ва концентрацияда) қайтар реакция қайси томонга боришини олдиндан айтса бўлади:

1. Агар $\Delta V > 0$ бўлса, реакция чапдан ўнгга, яъни тўғри йўналишда боради.

2. Агар $\Delta V < 0$ бўлса, реакция тескари йўналишда бўлади:

3. Агар $\Delta V = 0$ бўлса, система кимёвий мувозанат ҳолатида қолади. $Ар = -\Delta G$ бўлганлиги учун бу муносабатларни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$\Delta G = 0$ бўлса, система мувозанат ҳолатида турган бўлади.

$\Delta G < 0$ бўлса, реакция тўғри йўналишда боради.

$\Delta G > 0$ бўлса, реакция тескари йўналишда боради.

Кимёвий жараёнларнинг йўналиши. 1. Агар бирор системада энергия ўзгармаса, яъни системага ташқаридан энергия берилмаса ёки системадан энергия чиқмаса, жараён фақат энтропия кўпаядиган йўналишда амалга ошади. ΔS максимумга интилади.

2. Агар системада энтропия ўзгармаса, яъни заррачаларнинг жойлашиш тартиби бир хил қолса жараён фақат энергия камаядиган йўналишда амалга ошади. Ўзгармас ҳажм ва ўзгармас температурада ички энергия $-\Delta U$ минимумга интилади. Ўзгармас босим ва ўзгармас температурада эса "энтальпия" ΔH минимумга интилади.

3. Ўзгармас босим ва ўзгармас температурада содир бўладиган кимёвий жараёнларда бир вақтнинг ўзида ҳам энергия, ҳам энтропия ўзгариши мумкин. Бундай ҳолларда реакцияни ҳаракатлантирувчи умумий куч қайси йўналишда

минимумга интилса, кимёвий жараён ҳам ана шу йўналишда амалга ошади. Ўзгармас босим ва ўзгармас температурада содир бўладиган изобар потенциалнинг ўзгариши:

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

эканлиги ҳисобга олинган ҳолда қуйидагича ифодани ёзишимиз мумкин:

$$-2{,}3 \cdot RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

бундан,

$\frac{-2{,}3 \cdot RT\ln K}{T^{c}} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{T^{c}}$ ҳосил бўлади

ва ниҳоят $-2{,}3\ RT\ln K = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S$ ни келтириб чиқарамиз.

$\Delta H = -Q$ бўлганлиги сабабли экзотермик ва эндотермик жараёнлар учун қуйидагиларни ҳосил қиламиз.

Экзотермик жараёнлар учун:

$$-2{,}3\ RT\ln K = \Delta S + Q/T$$

Эндотермик жараёнлар учун $92{,}3\ R\ \ln K = \Delta S - Q/T$. Келтирилган ифодалардан экзотермик реакцияларда температура кўтарилиши билан мувозанат константасининг камайишини кўриш мумкин. Аксинча, эндотермик реакцияларда температура кўтарилиши билан мувозанат константасининг ортишини кузатиш мумкин. Масалан:

$$C + CO_2 = 2CO - Q\ кЖ$$

Юқоридаги қайтар реакцияда температура кўтарилиши билан мувозанат константаси ортади:

$$K^{0}_{298} = 3{,}2 \cdot 10^{-10}, K_{982} = 1{,}0,\ K_{1200} = 199.$$

Реакциянинг изобар тенгламасини анализ қилиш натижасида қуйидаги математик ифодаларни келтириб чиқарамиз.

$$RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

$$RT \ln K = \Delta S - \Delta H/\Delta T$$

Бу ерда ΔH реакциянинг энтальпия фактори, $T\Delta S$ эса – реакциянинг энтропия фактори деб юритилади. ΔH – системада тартибсизлик даражасини камайтирса, $T\Delta S$ – тартибсизлик даражасини кўпайтиришга интилади. $\Delta G = 0$ бўлганда энтальпия фактори реакциянинг энтропия факторига тенг бўлади:

$$\Delta H = T\Delta S$$

Бу шароитда система мувозанат ҳолатига келади. Ўз-ўзича содир бўладиган реакциялар учун $\Delta G < 0$. Реакциянинг иссиқлик эффекти стандарт шароит (298^0 К ёки $25\ ^0$С) да ва 1 атм. босимда кЖ ёки Ж ўлчов бирлигида беради, уни ΔH^0_{298} ишора билан ёзилади. ΔH^0 – реакция вақтидаги энтальпия ўзгариши деб қабул қилинади. ΔH^0 билан ΔS^0 – температура ўзгариши билан ўзгармайди деб фараз қилсак, ΔG^0 температура ўзгариши билан $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ тенгламага мувофиқ ўзгаради. ΔG^0 ва ΔS^0 ҳам стандарт ҳолат учун олинган катталиклардир. Бу ерда учта муҳим вариант бўлиши мумкин.

1. ΔH^0 ҳам, ΔS ҳам реакциянинг боришига ёрдам беради, бунинг учун $\Delta H < 0$ ва $\Delta S > 0$ бўлиши керак. Бунда асосий вазифани энтальпия фактори бажаради.

2. Реакциянинг боришига фақат ΔH^0 ёрдам беради. Бу ҳолда ΔH^0 катта манфий қийматга эга бўлади: $\Delta H^0 < 0$.

3. $\Delta H^0 > 0$ бўлиб, энтальпия факторининг ΔH^0 ортиши энтропия фактори $T\Delta S$ нинг ортувини "босиб кетади". Эндотермик реакцияларда $T\Delta S$ энтальпия факторини "боса олмайди".Масалан:

$$1/2\ N_2 + 1/2\ O_2 = NO$$

реакция учун $\Delta H^0 = 91{,}37$ кЖ.

$$T\Delta S = 298 \cdot [210{,}6\ (1/2 \cdot 199{,}9 + 1/2 \cdot 205{,}04)] = 3\text{кЖ}$$

Реакциянинг изобар потенциали:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 91{,}37 - 3 = 88{,}37\ \text{кЖ}$$

Демак, стандарт ҳолатда бу реакция ўз-ўзича содир бўлмайди.

Қайтариш учун материал

Бобнинг қисқача мазмуни. *Бу ерда кимёвий реакциялар тезлиги ўрганилади. Ҳар бир реакция ўз тезлигига эга бўладики, бунда реакцияга киришаётган ва ҳосил бўлаётган маҳсулотлар табиати аҳамиятга эга. Бирор реакциянинг тезлигини ошириш ёки камайтириш мақсадида катализатор қўлланилади, зарур пайтларда босим ва температурадан фойдаланилади. Реакциялар механизмини ўрганишда кинетик маълумотлар асосий омил бўлиб хизмат қилади.*

Бобни ўрганишдан мақсад

1. Реакция тезлигини аниқлаш йўлларини билиб олиш.
2. Реакцияга киришаётган моддалар концентрациясининг вақт оралиғида ўлчай олиш ва кинетик эгри чизиқларни чиза олиш.
3. Олинган тажриба маълумотларига асосланиб кинетик тенгламалар тузишни ўрганиш.

Машқ ва масалалар

1. Реакцион аралашмадаги водород бромид концентрацияси ўлчаниб қуйидаги натижалар олинди:

Реакция бошидан ҳисобланган вақт, с ..... о 10 20 30 40 50

Водород бромид концентрацияси, моль/л2 ....о 0,25 0,35 0,45 0,55 0,60

Вақтнинг ажратилган ҳар 10 секунддаги қисмида реакциянинг ўртача тезлигини ҳисобланг. Реакция тезлиги қандай бирликларда ўлчанади.

2. Водород бромид синтези реакциясининг биринчи ва иккинчи босқичлари учун кинетик тенглама тузинг. Ушбу реакциялар ва умумий реакция учун реакциялар тартибини топинг.

3. Реакцияларда қўлланилаётган реагентлар концентрацияси, температура ёки бир катализатор иккинчиси билан алмаштирилганда тезлик константаси катталигининг ўзгариш-ўзгармаслигини айтиб беринг.

4. Қуйидаги реакцияларнинг ҳар бири учун сарфланаётган ҳар бир реагент билан ҳосил бўлаётган маҳсулот тезлиги орасидаги нисбатни аниқланг :

а) $3H_2(г) + N_2(г) \rightarrow 2NH_3(г)$

б) $2NOCl\ (г) \rightarrow 2NO(г) + Cl_2(г)$

в) $HJ(г) + CH_3J(г) \rightarrow CH_4(г) + J_2(г)$

5. $2O_3(г) \rightarrow 3O_2$ реакциясида маълум вақт ичида сарфланган озоннинг ўртача тезлиги $9{,}0 \cdot 10^{-3}$ атм/м·с га тенглиги аниқланган. Шу вақт ичида O_2 нинг ҳосил бўлиш тезлигини топинг (ўзгармас ҳажмда).

6. $2NO(г) + 2H_2(г) \rightarrow N_2(г) + 2H_2O(г)$ реакцияси учун NO нинг сарфланиш ва N_2 нинг ҳосил бўлиш тезлигини аниқланг.

7б-масаладаги реакция H_2 бўйича биринчи тартибга ва NO бўйича иккинчи тартибга эга. Реакция учун тезлик тенгламасини ёзинг.

8. 3-масалада реакция учун реагентлар концентрацияси ҳар литр учун моль (моль/л) да ифодаланган бўлса, ушбу реакциянинг тезлик константаси К қандай бирликларда топилади?

9. Гетероген катализатор активлиги уни тайёрлаш усули ва қўллаш олдидан ўтказилган ишловга боғлиқ. Бунинг сабаблари нимада?

10. Молекулалар учрашуви кимёвий реакцияларга олиб келиши мумкин бўлган қандай факторларни биласиз?

11. Қуйидаги реакцияларнинг ҳар бири учун мувозанат константасини ифодаланг:

а) $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2SO_{3(г)}$

б) $ZnO_{(кат)} + H_{2(г)} \rightleftarrows Zn_{(кат)} + H_2O_{(г)}$

в) $H_2 + CO_{2(г)} \rightleftarrows CO_{(г)} + H_2O_{(г)}$

г) $NH_{3(г)}\ 3O_{2(г)} \rightleftarrows 2N_{2(г)} + 6H_2O_{(г)}$

д) $NH_4NO_{2\ (кат)} \rightleftarrows N_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$

12. Газ ҳолидаги водород йодид 425 ^{0}C ли идишга солинганда қисман водород ва йодга парчаланди:

$$2HJ_{(г)} \rightleftarrows H_{2(г)} + J_{2(г)}$$

Мувозанатдаги аралашма таҳлили $[H_2] = 4{,}79 \cdot 10^{-4}$ М/л, $[J_2] = 4{,}79 \cdot 10^{-4}$ М/л, $[HJ] = 3{,}53 \cdot 10^{-3}$ М/л тенглигини кўрсатди. Кўрсатилган температурадаги Кс ни топинг.

13. Берилган мувозанатдаги система $C_{(кат)} + CO_2 \rightarrow 2CO$ ($\Delta H = 119{,}8$ кЖ) га қандай ўзгаришлар ва факторлар таъсир этишини аниқланг (Ле-Шателье принципи асосида):

а) $CO_{2(г)}$ нинг қўшилиши;

б) $C_{(кат)}$ нинг қўшилиши;

в) маълум миқдордаги иссиқликнинг киритилиши;

г) системанинг сиқилиши; д) катализаторнинг киритилиши;

д) $CO_{(г)}$ нинг чиқариб юборилиши.

14. Реакцияларда ишлатилган моддалар концентрацияси моль/л да ўлчанган бўлса, қуйида келтирилган ҳар бир системада мувозанат константаси К қандай бирликларда ўлчанишини аниқланг:

а) $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$; б) $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$

с) $CO + NO_2 \rightleftarrows CO_2 + NO$; д) $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$.

15. Минерал ўғитлар ишлаб чиқарувчи корхоналарда азот оксидлари аралашмаси бўлган қизғиш-қўнғир газлар атмосферага учирилиб юборилади. Аралашма таркибини аниқланг, унинг рангини йил фаслларига қараб ўзгариб туриши сабабини тушунтиринг.

16. Аммиак синтезида босим ошса, мувозанат қай томонга сурилишини айтинг.

Тест саволлари

1. Мувозанатдаги системада $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$; $[N_2] = 0{,}9$; $[H_2] = 0{,}6$; $[NH_3] = 6$ моль/л га ўзгарса, бошланғич ҳолатга нисбатан босим қандай ўзгаради?

A. 1,8 марта ортади. B. 1,4 марта камаяди.

C. 1,8 марта камаяди. Д. 1,4 марта ортади. E. Ўзгармайди.

2. Агар $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ реакциянинг унуми 70% бўлса, 0, 42 моль/олтингугурт (VI)- оксиди ҳосил бўлган.Олтингугурт (IV)-оксидининг дастлабки миқдорини аниқланг.

A.0, 29, B. 0, 42, C. 0, 6, Д.1, 2, E.1, 6.

3. Реакциянинг температура коэффициенти 2 га тенг бўлганда, 60 ^{0}C да тезлиги 0,64 моль/л.с$^{-1}$ га тенг.Температура 10 ^{0}C бўлганда реакция тезлигини аниқланг.

A.0, 01, B.0, 02, C.20, 48, Д.40, 96, E.0, 04.

4. $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - Q$ системадаги мувозанатни ўнгга силжитиш учун қандай фактордан фойдаланиш керак?

A. Температурани ошириш. B. Температурани камайтириш.

C. Босимнинг ортиши. Д. Босимнинг камайиши.

E. Маҳсулотлар концентрациясининг камайиши.

5. $NO + O_2 = 2NO_2$ реакцияда [NO] = 0,6 моль/л, $[O_2]$ = 0,5 моль/л бўлганда, тезлик моль/л · с га тенг. Тўғри реакциянинг тезлик константасини аниқланг.

A.00,6; B.0,1; C.1,0; D.1,2; E.1,6.

6. Агар $CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$ системада $[CO]_t = 0,2$; $[COCl_2]_t = 0,8$ моль/л, мувозанат константаси 40 га тенг бўлса, хлорнинг бошланғич концентрациясини аниқланг.

A.0,1, B.0,2, C.0,8, Д.0,9 E.1,0.

7. Реакциянинг тезлик коэффициенти 5 га тенг бўлганда, тезликни 625 баробар ошириш учун температурани неча градусга ошириш керак?

A.10, B.25, C 40, Д.125, E.150.

8. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ реакцияда бошланғич $[H_2]$ = 0, 4; $[O_2]$ = 0,2 моль/л га тенг.Водороднинг моляр улуши 40% га камайганда моддалар концентрациясини аниқланг.

A.0,12 ва 0,16; B.0,24 ва 0,16; C.0,24 ва 0,12;
Д.0,12 ва 0,24; E.0,24 ва 0,32.

VII БОБ

ЭРИТМАЛАР

Эритмалар кенг тарқалган бўлиб, атрофимизни ўраб ва бизга ҳаёт бағишлаб турган ҳаво, жез, биологик суюқликлар бўлган қон, лимфа ва бошқалар уларга мисол бўла олади.

Нисбий миқдори кенг кўламда ўзгара олувчи икки ва ундан ортиқ компонент – таркибий қисмлардан ташкил топган қаттиқ ёки суюқ гомоген фаза эритма дейилади.

VII. 1.ЭРИТМАЛАРНИНГ УМУМИЙ ХОССАЛАРИ. КОНЦЕНТРАЦИЯНИ ИФОДАЛАШ УСУЛЛАРИ

Барча эритмалар **эриган моддалар** ва **эритувчидан** ташкил топган бўлади, бундай муҳитда моддалар молекула ёки ионлар ҳолида бир текис тарқалади. Эритмалар таркибининг доимий эмаслиги уларни механик аралашмаларга яқинлаштиради, аммо ўзининг бир жинслилиги билан улардан фарқланади.

Эриган модда фазаси билан мувозанатда бўлган эритма **тўйинган** хисобланади. Булар кам тарқалганлиги сабабли у қадар амалий аҳамиятга эга эмас. Амалиётда **тўйинмаган** эритмалар, яъни таркибида эриган модда концентрацияси камроқ бўлган эритмалар кўп ишлатилади.

Эритма ёки эритувчининг маълум ҳажмида эриган модданинг миқдори эритманинг концентрацияси дейилади.

Эритмада эриган модда концентрацияси юқори бўлганда концентрланган, кам бўлганда суюлтирилган эритма деб юритилади.

Концентрацияни ифодалашнинг бир неча миқдорий усуллари маълум.

1. Процент (фоиз) концентрация – бу эритманинг 100 бирлик массасида эриган модданинг массалар сони (масалан, граммлар сони) билан белгиланади.

$$\text{Процент концентрация, } C\% = \frac{\text{эриган модда массаси}}{\text{эритманинг умумий массаси}} \cdot 100.$$

Мисол: натрий хлориднинг 10% ли эритмаси дейилганда шундай эритма тушуниладики, унинг 100 граммида 10 г NaCl ва 90 г H_2O бўлади.

2. Моляр концентрация (молярлик) – 1 л эритмада эриган модда моль лари сони билан белгиланади.

Моляр концентрациянинг математик ифодаси $C_m = \frac{n}{\upsilon}$ моль/л. билан ифодаланади. Бу ерда; Cm – моляр концентрация, n – модда миқдори (мольлари сони), υ – эритма ҳажми (л).

Мисол. Нитрат кислотанинг 2 моляр эритмаси берилган t° да ҳар литрида икки моль, яъни 126 г HNO_3 бўлган эритма тушунилади.

3. Эквивалент концентрация ёки нормаллик мазкур t° да эритманинг бир литрида эриган модда эквивалентлар сони билан ифодаланади (н. ҳарфи билан белгиланади).

Мисол. Нитрат кислотанинг 2н эритмаси дейилганда ҳар литрида икки эквивалент, яъни 126 г, HNO_3 бўлган эритма тушунилади.

4. Молял концентрация (моляллик -C_m ҳарфи билан белгиланади) 1000 г да эритувчи эриган модданинг моль лар сони. Бу йўл билан аниқланган концентрация моль - масса концентрацияси (моляллик) дейилади.

Мисол. Нитрат кислотанинг 2 молял эритмаси дейилганда, 1000 г сувда 2 моль HNO_3 эритилишидан ҳосил бўлган эритма тушунилади.

5. Мазкур модда моль лар сонини эритмада мавжуд бўлган барча моддалар моль лари умумий сонига нисбати шу модда (компонент) нинг моль қисми деб аталади. Бир модда иккинчи моддада эриганда эриган модда моль қисми (N_2) қуйидагича топилади

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

бу ерда, n_1 ва n_2 – эритувчи ва эриган моддалар моль лар сони.

Концентрациялари нормаллик билан ифодаланган эритмалардан фойдаланиб, эриган моддалар қолдиқсиз реакцияга киришишлари учун улар қандай ҳажмий нисбатда аралашишини олдиндан ҳисоблаб топиш мумкин бўлади.

Нормаллиги $C_{н_1}$ бўлган А модданинг V_1 литри нормаллиги $C_{н_2}$ бўлган Б модданинг V_2 литри билан реакцияга киришди, дейлик. Бу A модданинг $C_{н_1} \cdot V_1$ эквиваленти ва $Б$ модданинг $C_{н_2}$, V_2 эквиваленти реакцияга киришганлигини билдиради. Демак, моддалар эквивалент миқдорда реакцияга киришади, шунинг учун:

$$C_{н_1} : V_1 = C_{н_2} \cdot V_2$$

ёки

$$V_1 : V_2 = C_{н_2} \cdot C_{н_1}$$

деб ёза оламиз.

Шундай қилиб, реакцияга киришаётган моддалар эритмасининг ҳажми, улар нормалликларига тескари пропорционалдир.

Бундан, реакциялар учун зарур эритмалар ҳажмини аниқлаш билан бир қаторда, аксинча, реакцияга сарфланган эритмалар ҳажми бўйича улар концентрацияларини ҳам топиш имконияти туғилади.

VII. 2. ЭРУВЧАНЛИК

Модданинг у ёки бу эритувчида эриш хусусияти эрувчанлик дейилади. Мазкур шароитда модданинг эрувчанлик ўлчови унинг 7 тўйинган эритмаси концентрацияси билан белги-ланади. Кўпинча, эрувчанлик эритувчининг 100 масса бирли-гини мазкур шароитда тўйинтирувчи сувсиз модданинг масса бирлиги сони билан белгиланади ва бу йул билан ифодаланган эрувчанликни **эрувчанлик коэффициенти** дейилади.

100 г сувда 1 г дан ортиқ модда эриса - яхши эрийдиган, 100 г сувда 1 г дан 0,001 гача модда эриса кам эрийдиган, 0,001 г дан оз эрийдиган моддаларга эримайдиган моддалар дейилади.

Қаттиқ жисмларнинг эриши аксарият ҳолларда иссиқлик ютилиши билан боради. Бунда энергиянинг кўпгина қисми кристалл панжарани парчалашга сарфланади. Бу энергия гидрат (сольват)лар ҳосил бўлишида ажраладиган энергия билан қопланади.

Ле-Шателье принципини модданинг кристалл ҳолати ва унинг тўйинган эритмасига қўллаб, модда энергия ютиш билан эриганда температуранинг кўтарилиши унинг эришини оширади деган хулосани чиқариш мумкин. Аксинча, гидратланиш энергияси эритма ҳосил бўлиши учун етарли бўлганда, яъни эриш энергия ажралиши билан борса, бундай ҳолда температура кўтарилиши эрувчанликни камайтиради. Бундай ҳодиса сувда ишқорлар, литий, магний ва алюминийнинг кўпгина тузлари эриганда рўй беради.

Суюқликларнинг бир-бирида эриши чегараланган ҳолатдан чегараланмаган ҳолатга ўтиш температураси **эрувчанликнинг критик температураси** дейилади.

Агар икки бир-бири аралашмайдиган суюқликдан иборат системага буларнинг ҳар бирида эрий оладиган учинчи модда киритилса, унда эриган модда бу суюқликларда эришига мос пропорционалликда тарқалади. Бундан **тақсимланиш қонуни** келиб чиқади, яъни икки аралашмайдиган эритувчида эрий оладиган модда ўзгармас температурада моддалар орасида шундай тақсимланадики, бу эритмалардаги унинг концентрациялар нисбати умумий эриган модда миқдорига боғлиқ бўлмаган ҳолда доимий бўлади:

$$\frac{C_1}{C_2} = K$$

Бу ерда: C_1 ва C_2 – эриган модданинг биринчи ва иккинчи эритувчидаги концентрациялари; K – тарқалиш коэффициенти.

Газларнинг сувда эриши экзотермик жараёндир. Шу сабабли газларнинг эрувчанлиги температура кўтарилиши билан пасаяди. Органик эритувчиларда газлар эриганда иссиқлик ютилиши ҳолатлари учрайди. Бундай ҳолатларда температура ортиши билан газларнинг эрувчанлиги кўпаяди.

Газ суюқликларда эриганда мувозанат вужудга келади ва бунда системанинг ҳажми бирмунча камаяди. Демак, босимнинг кўтарилиши мувозанатни ўнгга томон суради, яъни газ эрувчанлигини оширади.

Газ босими, масалан, икки баравар оширилса, унинг молекулалари концентрацияси суюқлик устида шунча марта ортади, бунда газнинг эриши ҳам тезлашади. Мувозанат бузилади. Янги босимда мувозанат вужудга келиши учун эриган молекулалар концентрацияси ҳам икки баравар ортади. Бундай ҳодиса Генри қонуни билан тушунтирилади.

Доимий температурада суюқликнинг мазкур ҳажмида эриётган газ массаси газнинг парциал босимига тўғри пропорционалдир.

Генри қонуни қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$C = kP$$

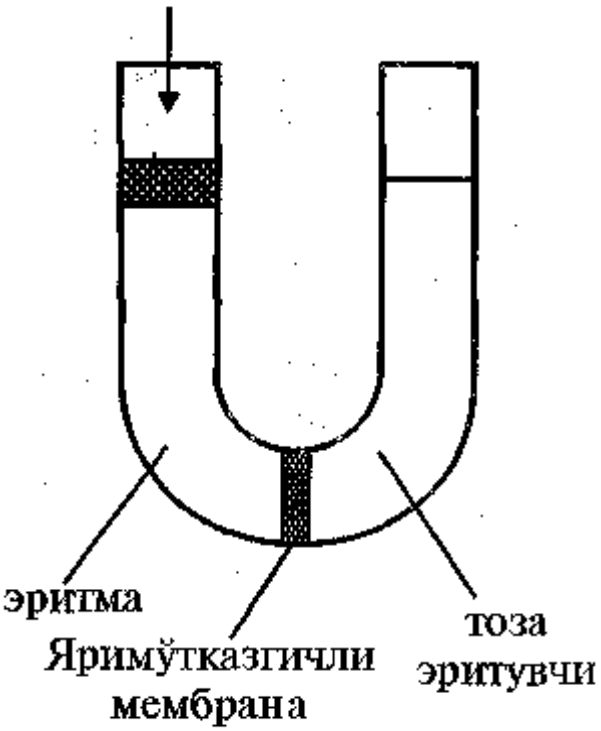
бу ерда, C – тўйинган эритмадаги газ концентрацияси; P – парциал босим; k – пропорционаллик коэффициенти, уни Генри константаси (ёки Генри коэффициенти) деб аталади.

VII. 3. ОСМОТИК БОСИМ

Эритма гомоген системадан иборат бўлиб, эриган модда ва эритувчи заррачалар тартибсиз ҳаракатда бўлади ва эритманинг бутун ҳажми бўйича баравар тарқалади.

Агар цилиндрга қандайдир модданинг, масалан, шакарнинг концентрланган эритмасини қуйиб, унинг устига шакарнинг бирмунча суюлтирилган эритмасидан солсак, бунда аввал, шакар билан сув тенг ҳажмда тарқалмаган ҳолатда бўлади. Аммо бироз вақт ўтгач, шакар билан сув молекулалари бир текис тарқалган ҳолатга ўтади. Бу шакар молекулаларининг концентрланган эритмадан суюлтирилган эритмага ва аксинча, сув молекулаларини суюлтирилган эритмадан концентрланган эритмага ўта борищи ҳисобига бўлади. Бунда концентрланган эритмадан суюлтирилган эритмага ўтувчи шакар молекулалари исталган вақт ичида кўпроқ бўлиши турган гап. Шундай қилиб, концентрланган эритмадан суюлтирилган эритмага шакарнинг йўналиши вужудга келади, сув эса суюлтирилган эритмадан концентрланган эритмага ҳаракат қилади, яъни ҳар бир заррача концентрацияси кам тарафга ҳаракат қила бошлайди. Заррачалар ҳаракатланиб кўчиб, унинг концентрациясини тенглаштиришга олиб келувчи жараён диффузия дейилади. Диффузияда системанинг энтропияси ортади. Кўрсатилган мисолда эриган модда ва эритувчи заррачалари қарама-қарши йўналишда ҳаракат қилади. Бундай ҳолат **тўқнашувчи** ёки **икки ёқлама диффузия** дейилади. Агар икки эритма эритувчини ўтказадиган ва эриган моддани ўтказмайдиган тўсиқ қўйилса, ўзгача ҳодиса кузатилади. Бундай яримўтказгичлар деб аталадиган тўсиқлар табиатда ҳам учрайди, уларни сунъий равишда тайёрласа ҳам бўлади.

Лойдан ясалган тешикчаларга эга цилиндрга бирор эритма, масалан, шакар эритмасини қуйиб, цилиндрни сувга туширсак, бунда концентрациялар тенглашуви фақат сувнинг ўтиши ҳисобига амалга ошади. Сув молекулалари кўп миқдорда эритмага ўта бошлайди, бунинг орқасида эритма



ҳажми кўпая боради, шакар концентрацияси эса камая боради. **Ярим ўтказгич тўсиқ орқали амалга ошувчи бундай бир ёқлама диффузия осмос дейилади.**

VII. 1-расмда осмотик босимни ўлчаш асбобининг схемаси келтирилган. 2-идишни шакар эритмаси билан тўлдириб, уни 1-идишдаги сувга солиб қўямиз. Осмос туфайли эритма ҳажми кўпая боради ва найни тўлдира бошлайди. Эритманинг найдаги сатҳи кўтарила бориши билан сув молекулаларининг эритмага ўтишига тўсқинлик қилувчи ортиқча босим - **(гидростатик босим)** вужудга келади. Гидростатик босим маълум бирликка етгач, мувозанатдаги эритманинг осмотик босими юзага келади. Мана шундай мувозанатдаги гидростатик босимни ўлчаш орқали осмотик босимни аниқлаш мумкин. Осмос ҳодисаси ҳайвон ва ўсимликлар ҳаётида муҳим роль ўйнайди. Осмос туфайли ўсимлик поясидан юқорига сув кўтарилади ва ҳужайраларни таъминлайди.

Турли эритмаларнинг осмотик босими ўрганилган ва унинг катталиги эритма концентрацияси билан температурага боғлиқлиги аниқланган. Бундай тажрибалар осмотик босим ҳосил бўлишида эриган модда ёки эритувчи табиати аҳамиятининг йўқлигини тасдиқлаган.

1886 йилда Вант-Гофф унча юқори концентрацияга эга бўлмаган электролитмаслар эритмалари учун осмотик босим концентрация ва температурага боғлиқлигини қуйидаги тенглама билан ифодалади:

$$P = 1000 \cdot CRT$$

бу ерда: P – осмотик босим (Па); C – унинг моляр ҳажм концентрацияси (моль/л), R – универсал газ доимийси, 8,314 (Ж/моль. К); T – мутлақ температура.

VII. 4. ТЎЙИНГАН БУҒ БОСИМИ

Рауль қонуни

Мазкур температурада ҳар бир суюқлик устидаги тўйинган буғ босими доимий қийматга эга бўлади. Бирор модданинг суюқликда эриши унинг тўйинган буғ босимининг камайишига олиб келиши тажрибалардан кўринади.

1887 йили Рауль тўйинган буғ босимига доир қонунини эълон қилди. Эритма устидаги тўйинган буғ босимининг нисбий камайиши эриган модданинг моль қисмига тенгдир.

Рауль қонунининг математик ифодаси қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$\frac{P_0 - P}{P_o} = N_2$$

бу ерда: P_0 – тоза эритувчининг тўйинган буғ босими; P – эритманинг буғ босими; N_2 – эриган модда моль қисми.

Рауль эритмаларнинг қайнаши ва музлашини ўрганиб, электролитмасларнинг суюлтирилган эритмалари учун қайнаш температурасининг ошуви ва музлаш температурасининг камайиши эритма концентрациясига пропорционаллигини топди:

$$T_{қайнаш} = \varepsilon Cm = \frac{е \cdot а \cdot 1000}{в \cdot M_т}$$

$$T_{музлаш} = к Cm = \frac{к \cdot а \cdot 1000}{в \cdot M_т}$$

бу ерда; C_m – моль-масса концентрация (моляллик), $а$ – эриган модда массаси, $в$ – эритувчининг массаси, $M_т$ – эриган модданинг моль массаси. E ва к эбулиоскопик (қайнаш) ва криоскопик (музлаш) доимийси, улар эритувчи табиатига боғлиқ бўлиб, эриган модда табиатига боғлиқ бўлмайди. Моддаларнинг молекуляр массасини аниқлашда эритмалар қайнаш ва музлаш температураларини ўлчашга мўлжалланган эбулиоскопик ва криоскопик усуллардан фойдаланилади, яъни:

$$M_T = \frac{E \cdot a \cdot 1000}{в \cdot T_{қай.}}$$ эбулиоскопик усул

$$M_T = \frac{E \cdot a \cdot 1000}{в \cdot T_{муз.}}$$ криоскопик усул

VII. 5. КИСЛОТА ВА АСОС НАЗАРИЯЛАРИ

Ҳозирги вақтда кислота ва асослар ҳақида умумлашган бир қанча назариялар маълум. Булардан сольвосистемалар назарияси, протон назарияси ва электрон назарияси кенг қўлланилади. Бу назарияларнинг ҳар бири турлича негизлар асосида келиб чиққан бўлишига қарамай, бир-бирига зид эмас ҳамда кислота – асос бирикмаларнинг ўзига хос томонларини очиб беради. Кислота ва асос ҳақидаги назарияларнинг ҳозирги ифодасини ишлаб чиқишда бошқалар билан бир қаторда Ўзбекистонлик олим М.И. Усановичнинг хизмати катта бўлди.

1. Сольвосистема назарияси

Сув диссоциланганда:

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

вужудга келган H^+ ва OH^- ионлари бошқа ионлар каби сувли эритмада гидратланади. Водород иони сув молекуласи билан осонгина бирикиб, гидроксоний ионини ҳосил қилади.

$$H^+ \cdot H_2O \rightarrow H_3O^+$$

Гидроксонийни баъзи бирикма (комплекс)ларидан кристалл ҳолда ажратиб олиш мумкинлиги аниқланган.

Шундай қилиб, сувнинг ўзи диссоциланганда ҳам гидроксоний иони вужудга келиши қуйидаги тенгламадан кўриниб турибди:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ - OH^-$$

Ўтказилган тажрибалар аминларнинг кўпгина анорганик тузларни эритиши, уларнинг эритмалари ҳам ток ўтказишини кўрсатдики, бу электролитик диссоциланишдан дарак берди. Электролитларнинг сувдаги эритмаларида ва суюқ аммиакда ўтказилган реакциялар орасида яқинлик борлиги кўринди. Аммиакнинг ўзи ҳам оз бўлсада, диссоциланиши аниқланган:

$$NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-$$

Водород иони эритмада сольватланган бўлиб, у эритувчининг бир молекуласи билан тезгина реакцияга киришади:

$$H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$$

Натижада гидроксоний ионига ўхшаш бўлган аммоний иони ҳосил бўлади. Аммиакнинг диссоциланиши ҳам сувники каби боради:

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

NH_2^- иони OH^- га ўхшаш иондир.

Аммиак билан ўтказилган илмий кузатишлар металларнинг амидларини гидроксидларга ўхшаш бирикмалар деб қарашга имкон берди.

Бу ўхшашлик OH^- ва NH_2^- ионлари ҳамда сув билан аммиак молекулаларининг изоэлектронлик хусусиятлари билан янада равшанлашади. Булар орасидаги ўхшашлик уларнинг кўпгина хоссаларида намоён бўлади. Асосларнинг сувдаги эритмалар и каби амидларнинг аммиакли эритмалари диссоциланищи туфайли электр токини ўтказади.

$$Me\,NH_2 \longrightarrow Me^+ + NH_2$$

Мана шу эритмаларда фенофталеин қизаради, кислота қўшилганда улар нейтралланади. Амидларнинг эриши гидроксидларнинг эришига мос келади. Бундан суюқ аммиак муҳитидаги металл амидлари OH^- группасига эга бўлмаслигига қарамай, ўзини кучли асослардек тутади, деган хулоса келиб чиқади.

Агар суюқ аммиакда аммоний тузи эритилиб, тегишлича кислота хусусиятга эга эритма ҳосил қилинса ва олинган маълумотлар таққосланса, буларнинг бир хиллигини, яъни ҳар иккала ҳолда ҳам аммоний тузи эритмаси ҳосил бўлиши кузатилади:

$$NH_4Cl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- + H^+ + Cl^-$$

Франклин суюқ аммиакда эритилган аммоний тузлари металларнинг амидлари билан кислоталар каби реакцияга киришишини кўрсатди. Демак, суюқ аммиакдаги аммоний тузлари ўзини кислота каби тутади. Суюқ аммиакдаги нейтралланиш реакцияси диссоциланмаган эритма молекулаларининг ҳосил бўлишига олиб келувчи жараёндан иборат бўлади. Кўрилган қонуниятлар кислота ва асосларнинг янги сольвосистемалар назариясида ўз аксини топди.

Ушбу назарияга биноан эритмада эритувчи диссоциланганда мусбат ионлар ҳосил қилувчи бирикма шартли равишда кислота

деб қаралади, асос бўлиб эса эритмада эритувчининг ўзи диссоцилланганда манфий ионлар ҳосил қилувчи бирикмалар қабул қилинади.

2. Протон назарияси. Бренстед-Лаурилар томонидан таклиф қилинган бу назарияга асосан протон бера олувчи ҳар қандай заррача (молекула ёки ион) **кислота** бўлади. Протонни бириктириб олувчи ҳар қандай заррача **асосдир.**

Протон назариясига мувофиқ кислоталар учга бўлинади:

1) нейтрал кислоталар: буларга мисол қилиб хлорид кислота ёки сульфат кислотани кўрсатиш мумкин:

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$

2) анион кислоталар: манфий ионлардан иборат бўлади:

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

ва

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

3) **катион кислоталар:** мусбат ионлардан иборат бўлади:

$$NH_4 \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

ва

$$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$$

Катион кислоталарга кўп валентли металларнинг гидратланган ионлари ҳам киради.

Кўпгина комплексларни кислоталарга қўшиш мумкинки, буларнинг ҳам протон бериши тажрибаларда исботланган.

Асосларни ҳам кислоталар каби нейтрал (сув, аминобирикмалар) анионли (Cl^-, OH^-) ва катионли (H_3O^+, NH^+_4) синфларга ажратиш мумкин.

Протон назариясига мувофиқ протон ажралишининг ҳар қандай реакцияси қуйидаги схема орқали ифодаланади:

$$\text{Кислота} \rightleftharpoons \text{Асос} + H^+$$

Бундай жараёнда иштирок этувчи асос ва кислота мужассамлашган бўлади. Масалан, гидросульфат аниони – HSO^-_4 сульфат кислота – H_2SO_4 билан мужассамлашган асос,

H_3O^+ иони эса асос бўлган H_2O билан мужассамлашган кислотадир.

Протон назарияси органик моддалар – аминлар, эфир, кетон ва тиоэфирларнинг асос хусусиятини тушунтириб беради. Бундай бирикмалар донор – акцептор боғи бўйича протонни бириктириб, мужассамлашган кислоталар бўлган **оний - катионлар** ҳосил қилади.

$$\geqslant N: + H^+ \rightleftharpoons \geqslant N:{}^+H \qquad >C=O: + H^+ \rightleftharpoons >C=O:H^+$$

$$>\ddot{O}: + H^+ \rightleftharpoons >\ddot{O}:{}^+H \qquad >\ddot{S}: + H^+ \rightleftharpoons >\ddot{S}:H$$

Протон назариясида эритувчининг протон ажралиши билан борадиган **диссоциланиши** катта аҳамиятга эгадир. Бунинг миқдорий катталиги **автопротолиз константаси (автопротолизнинг ион кўпайтмаси)** билан характерланади.

Эритувчининг ўзи қанчалик кучли диссоциланса, унинг кислоталилиги шунчалик юқори бўлади.

Эритувчининг яна бир муҳим хусусияти унинг **протонга мойиллиги** бўлиб, мазкур эритувчида протоннинг сольватланишида ажралувчи энергия билан белгиланади. Протонга мойиллик қанчалик кўп бўлса, эритувчининг асос хоссалари шунчалик кучли намоён булади. Протонга мойиллик аммиакда кучли, бундан кейинги ўринда гидразин, сув, этил спирт ва бошқалар туради.

Осонлик билан протон бириктирувчи моддалар **протофиллар** (аммиак, гидразин ва бошқалар) ва осон узатувчилар эса **протогенлар** (HF, HNO_3 ва бошқалар) дейилади. Протонни бир йўла ҳам бириктириб, ҳам узатувчилар **амфипротонлар** (сув, метил спирт ва бошқалар) деб аталади.

Кислоталар (ёки асослар) кучининг фарқини сездирмайдиган эритувчилар **нивелирловчилар** дейилади.

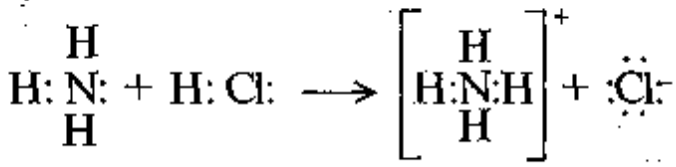
Кислоталар (ёки асослар) кучининг фарқини юқори даражада сездирадиган эритувчилар **дифференцияловчилар** дейилади. Кислоталар учун дифференцияловчи эритувчилар сифатида сувга қараганда протонга мойиллиги камроқ бўлган сирка кислота, этил спирт, ацетон ва шу каби органик эритувчиларни кўрсатиб ўтиш мумкин.

Агар сувсиз сирка кислота кислоталар учун дифференциалловчи эритувчи бўлса, асослар учун нивелирловчи эритувчи бўлади.

3. Электрон назарияси. Бу назарияни Льюис таклиф қилган бўлиб, асос сифатида кимёвий боғ ҳосил бўлиши учун электрон жуфти берувчи модда, кислота сифатида эса электрон жуфтларини қабул қилувчи модда – электрон жуфтлари акцептори қабул қилинган. Электрон назариясига кўра кислота - асос реакцияси донор-акцептор боғланишнинг ҳосил бўлишидан иборатдир. Кислота билан асоснинг бирикишидан **аддуктлар** деб аталувчи тузсимон модда ҳосил бўлади:

$$\underset{\text{асос}}{NH_3} + \underset{\text{кислота}}{HCl} \longrightarrow NH_4Cl$$

ёки



Электрон назария сувли эритмаларда борадиган нейтралланиш, комплекс ҳосил бўлиши, аминобирикмаларнинг баъзи галогенидлар билан, ангидридларнинг сув билан реакцияларини ўхшаш жараёнлар сифатида қарайди. Электрон жуфтлар донори бўлган моддалар **Льюис асослари,** электрон жуфтларнинг акцептори бўлган моддалар **Льюис кислоталари** дейилади.

Льюис асосларига баъзи аминобирикмалар (аммиак, алифатик ва ароматик аминлар, галогенид-ионлар, пиридин асослари, хинолин асослари ва хоказолар), кетонлар ёки умумий формуласи X_2CO бўлган (X-галоген атоми) бирикмалар киради.

Льюис кислоталарига мисол қилиб бир қатор элементларнинг галогенидлари (BF_3, $AlCl_3$, $SiCl_4$ ва бошқалар), кумуш, хром, платина каби ҳамда бошқа ионларни – комплекс ҳосил қилувчиларни кўрсатиш мумкин. Буларнинг баъзилари амалий аҳамиятга эгадир.

Кислота-асос назарияси доирасидаги реакциялар ўзининг тез борищи, катализатор қўллашни талаб қилмаслиги ва маҳсулот унумининг 100% га қадар етиши билан ажралиб туради. Бундай реакциялар кимёвий анализда кўп қўлланилади. Айниқса, сувсиз титрлашда жуда қўл келади. Кислота-асос назариясидан аноргаиик синтезда фойдаланиб, жуда кўплаб янги моддалар олинган. Фторлашда олинадиган синтетик материаллар, биологик актив моддалар, тиббиёт учун зарур дори-дармонлар ва бошқалар бунга мисол бўла олади. Суюқ аммиакда олиб борилувчи бир қанча реакциялар ҳам кислота-асос реакцияларидан ҳисобланади. Бошқа йўллар билан олиб бўлмайдиган моддалар – кремний, тетрамид, нитрозиламид, сульфамид ва шу каби бошқа муҳим бирикмалар шу йўл билан олинганлиги кислота-асос назариясининг фақат назарий аҳамиятга эга бўлиб қолмай, унинг улкан амалий истиқболи борлигидан далолат беради.

VII. 6. ГИДРОЛИЗ

Модда билан сув орасида содир бўладиган алмашинув реакциясига гидролиз дейилади.

Гидролизнинг мазмуни сув таъсирида парчалаш (деструкциялащ) демакдир. Масалан, фосфор (III)- фторид PF_3 сув билан осон реакцияга киришиб, фосфит кислота ва водород фторид ҳосил қилади:

$$PF_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HF$$

Турли хил синфларга кирувчи бирикмалар гидролизга учрайди. Айниқса, тузлар гидролизи муҳим аҳамиятга эга. Тузлар гидролизида кислота ва асослар ҳосил бўлади. Гидролиз реакциясига кучсиз кислота билан кучсиз асосдан, кучсиз кислота ва кучли асосдан ёки кучсиз асос билан кучли кислотадан ҳосил бўлган тузлар гидролизга учрайди, нейтралланиш бу ҳолда қуйида ифодаланган реакция билан белгиланади:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

тескари реакция, яъни сув молекуласининг ионларга диссоциланиши жуда кам даражада боради. Гидролизда эримайдиган ёки учувчан модда ҳосил бўлиши, дастлабки

модданинг охиригача парчаланганлигини билдиради. Тузлар гидролизи туфайли буфер эритмалар мавжуд бўлади.

Органик бирикмалар кислота ёки ишқорлар иштирокида гидролизланади:

$$RCOOR^1 + H_2O = RCOOH + R^1OH$$

$$RCl + H_2O = ROH + HCl$$

Аниқ мисол тариқасида бир асосли кислота билан бир валентли металлдан ташкил топган туз – натрий ацетатни олайлик. Ушбу туз кучсиз кислота билан кучли асосдан ташкил топган бўлиб, унинг гидролизи қуйидагича боради:

$$CH_3COONa + H_2O = CH_3COOH + NaOH$$

ёки ион-молекуляр ҳолда ёзсак:

$$CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-$$

Тенгламадан ушбу мисолда гидролиз туз аниони ҳисобига ва реакция OH^- иони ажралиши билан бораётганлиги кўринади. Аммо сувнинг ион кўпайтмаси $[H^+] \cdot [OH]^-$ доимий катталик бўлганлиги сабабли OH^- ионларининг кўпайиб бориши водород ионларининг камайишига олиб келади. Бундан равшанки, **кучсиз кислота билан кучли ишқордан ҳосил бўлган тузлар эритмаси ишқорий муҳитга эга бўлади.**

Шунга ўхшаш ҳолда кучсиз асос билан кучли кислотадан ташкил топган туз катиони гидролизга берилади ва натижада реакция водород ионларининг ҳосил бўлиши билан боради:

$$NH_4Cl + H_2O = NH_4OH + HCl$$

$$NH_4^+ + H_2O = NH_4OH + H^+$$

H^+ ионларининг йиғилиши OH^- ионлари концентрациясининг камайишига олиб келади. Шундай қилиб, **кучсиз асос билан кучли кислотадан ҳосил бўлган тузлар эритмаси кислотали муҳитга эга бўлади.**

Юқорида келтирган мисоллардан кўриниб турибдики, эритмада бўлган тузнинг ҳаммаси эмас, балки маълум қисми гидролизланади. Бошқача қилиб айтганда, эритмада туз билан у ҳосил қиладиган кислота ва асос орасида мувозанат вужудга келади. Гидролизланадиган модда қисми – гидролиз даражаси мувозанат константасига ҳамда температура ва туз концентрациясига боғлиқдир.

Гидролиз тенгламасини умумий ҳолда ёзамиз. *НА* – кислота, *МОН* – асос, *МА* – улар ҳосил қилган туз.

Бунда гидролиз учун қуйидаги тенгламани ёзамиз:

$$MA + H_2O = HA + MOH$$

Бунда мувозанат константаси қуйидагича ёзилади:

$$K = \frac{[HA]\cdot[MOH]}{[MA]\cdot[H_2O]}$$

Сув концентрацияси суюлтирилган эритмаларда амалий жиҳатдан олганда доимий катталикка эга. $K\,[H_2O]=K_2$ деб белгилаб мувозанат константаси K_2 ни топамиз:

$$K_2 = \frac{[HA]\cdot[MOH]}{[MA]}$$

Гидролиз константаси қиймати мазкур тузнинг гидролизга киришиш хусусиятини белгилайди.

Кучсиз кислота билан кучли асосдан ташкил топган туз учун гидролиз константаси кислотанинг диссоциланиш константаси $K_{кисл.}$ билан қуйидагича боғланади:

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{кисл.}}$$

Ушбу тенгламадан $K_{кисл.}$ қанчалик кичик бўлса, $K_г$ шунчалик катта бўлиши кўриниб турибди. Бошқача сўз билан айтганда **кислота қанчалик кучсиз бўлса, унинг тузлари шунчалик юқори даражада гидролизланади.**

Кучсиз асос билан кучли кислотадан ташкил топган тузлар учун юқоридагига ўхшаш ҳолда гидролиз константаси асоснинг диссоциланиш константаси $K_{асос}$ билан қуйидагича боғланади:

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_{асос}}$$

Бинобарин, асос қанчалик кучсиз бўлса, у ҳосил қилган тузлар шунчалик юқори даражада гидролизланади.

Кучсиз кислота билан кучсиз асосдан ташкил топган тузлар учун гидролиз константаси кислота ҳамда асосларнинг диссоциланиш константаси билан қуйидагича боғланади:

$$K = \frac{K_{H_2O}}{K_{кисл.} \cdot K_{осн.}}$$

Гидролиз саноатда ва ҳаётда муҳим аҳамиятга эга: саноатда спиртлар, феноллар, ўсимлик мойлари ва ҳайвон ёғидан юқори алифатик кислоталар олинади. Мураккаб эфирлар, гликозид ва амид боғлари гидролизи тирик организмлар ҳаёт фаолиятида муҳим роль ўйнайди.

Такрорлаш учун материаллар

Бобнинг қисқача мазмуни. Эритмалар атом, ион ёки молекулаларнинг гомоген (бир жинсли) аралашмасидир. Эриган модда билан эритувчининг нисбий миқдорини суюлтирилган ёки концентрланган эритма сифатида белгиланади. Модданинг эрувчанлигини ўзгартириш учун температура ва босимни ўзгартириш зарур бўлади. Газнинг эриши босим ортиши билан кўпаяди. Ле-Шателье принципи мана шу ҳодисани тушунтиради. Яримўтказгич мембраналар билан иш кўрилганда юзага келувчи осмотик босим устида фикр юритилади.

Бобни ўрганишдан мақсад

1. Молярлик, моляллик, моль қисм, нормаллик ва процент (фоиз) концентрацияни ўрганиш.
2. Концентрланган, суюлтирилган, тўйинган ва тўйинмаган эритмаларни таснифлаш.
3. Коллоид эритмани чин эритмалардан фарқлай олиш.

Машқ ва масалалар

1. Қуйидаги тузларнинг гидролиз реакциясини тузинг:
а) CH_3COONa; б) Na_2CO_3; в) KHS.
Бу тузлар учун гидролиз константасини ҳисобланг.
2. Қуйидаги бирикмалар учун диссоциланиш тенгламаларини тузинг: а) H_2CO_3; б) H_2S; в) HCN; г) H_2SiO_3; д) NH_4OH.
3. Аммиакли буфер эритмага озроқ миқдорда кислота ёки ишқор қўшилганда унинг водород кўрсатгичи pH нинг ўзгармаслигини тушунтириб беринг.

4. Қуйида келтирилган эритмаларнинг ҳар бирида эриган модда моллар сонини ҳисобланг:

а) 0,358 М ли $Cu(NO_3)_2$ эритмасининг 256 мл да;

б) 0,0567 М ли HBr эритманинг $400 \cdot 10^4$ мл да;

в) 0,565% NaCl сақловчи NaCl сувли эритмасининг 450 г да.

5. $CuCl_2$ сувда эриганда иссиқлик ажралади (46,4 кЖ/моль $CuCl_2$). Ле-Шателье принципидан фойдаланиб, температуранинг шу туз эрувчанлигига таъсирини аниқланг.

6. Агар $HgCl_2$ нинг 0,01 М ли эритмасидан ток ўтказилса, KCl нинг шундай эритмасидагига қараганда лампочка кучсизроқ ёнади. Бунинг боиси нимада?

7. Кўрсатилган коллоидларнинг қай бири гидрофил ва қай бири гидрофоб эканлигини аниқланг:

а) гомогенлаштирилган сутдаги сариқ ёғ;

б) желе;

в) коллоидал олтиннинг сувли эритмаси;

г) гоголь-моголь.

8. Соч ювиладиган шампунлар одатда натрий лаурилсульфат $[CH_3(CH_2)_{11} OSO_3^- Na^+]$ хилидаги ювиш воситасини сақлайди. Шундай модданинг сочни тозалаш сабабини тушунтиринг. Сочдан табиий мойларнинг ювилиб кетиши нимага боғлиқ?

9. Қуйида келтирилган ионлардан қайси бири сувли эритмада кучли гидратланади: K^+; Cs^+; Cu^{2+}?

10. Музлаган йўлга NaCl ёки $CaCl_2$ каби тузлар сепилса, муз эрийди. Жараённи тушунтиринг.

Тест саволлари

1. Қўрғошин йодиднинг 0,1 $м^3$ тўйинган эритмасидаги масса миқдорини аниқланг.

А. $1,35 \cdot 10^{-3}$; В. 0,3; С. 30,0; Д. $6,5 \cdot 10^{-4}$; Е. 15,0.

2. Диссоциланиш даражаси 1,0% бўлган сирка кислотанинг pH ини ҳисобланг.

А. 0,76; В. 2,76; С. 3,76; Д. 4,76; Е. 5,76.

3. 10% ли нитрат кислота ҳосил қилиш учун $2 \cdot 10^{-3}$ $м^3$ сувга қанча ҳажм 50% ли (мл) ($d=1316$ кг/$м^3$) нитрат кислота қўшиш керак?

А. 400; В. 307, 8; С. 500; Д. 384,6; Е. 350.

4. Концентрациялари 0,02 М KOH ва 0,1 М NH_4OH ни аралаштириш натижасида ҳосил бўлган эритма pH ини ҳисобланг.

A. 1,0; B. 2,0; C. 11; Д. 12; E. 5.

5. Барий гидроксид эритмаси (Ba^{+2} иони концентрацияси $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л бўлса) pH ини аниқланг?

A. 3; B. 4; C. 5; Д. 10; E. 11.

6. Концентрациялари 3 м бўлган натрий гидроксидини 1 М хлорид кислота билан аралаштириш натижасида ҳосил бўлган эритманинг pH ни аниқланг (бир хил ҳажмда).

A. 0; B. 13,0; C. 13,7; Д. 14,0; E. 5.

7. Концентрацияси 0,25 н, 0,5 л сирка кислотасини диссоциланган молекулалари сонини 5 баробар ошириш учун қанча ҳажм (л) сув қўшиш керак?

A. 6; B. 8; C. 10; Д. 14; E. 16.

8. 298°K да ЭК $=5 \cdot 10^{-12}$. Магний гидроксиднинг тўйинган эритмаси pH ини ҳисобланг.

A. 7, 7; B. 10; C. 9,7; Д. 4,3; E. 0.

9. Концентрацияси $5 \cdot 10^{-4}$ м бўлган сульфат кислотанинг pOH ни аниқланг.

A. 3; B. 4; C. 10; Д. 11; E. 13.

10. 20% ли 3 $м^3$ аммоний хлорид ($\rho = 1060$ $кг/м^3$) эритмасидан 10% ли эритма тайёрлаш учун қанча ҳажм ($м^3$) сув қўшиш керак?

A. 2,7; B. 2,9; C. 3,18; Д. 3,4; E. 4,0.

11. Массаси $2,43 \cdot 10^{-3}$ кг бўлган олтингугурт $3 \cdot 10^{-2}$ кг бензолда эриши натижасида қайнаш температураси 0,81°C га ошган. Эритмадаги олтингугурт молекуласи нечта атомдан иборат эканлигини аниқланг.

A. 2; B. 4; C. 6; Д. 8; E. 10.

12. 0,05 кг сувда 0,006 кг электролитмас модда эритилса, эритманинг музлаш температураси $-3,72$°C га тенг бўлади. Эриган модданинг моль массасини аниқланг.

A. 40; B. 60; C. 70; Д. 80; E. 90.

VIII БОБ
ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР

Кимё технологиясида электр токи билан боғлиқ бўлган кўпгина жараёнлар учрайди. Электрокимё заводлари, электрокимё комбинатлари ва ишлаб чиқариш бирлашмаларида ана шундай жараёнлар амалга оширилади. Реакция натижасида электр токи ҳосил бўладиган жараёнлар ҳам учрайди.

Электр токи билан боғлиқ бўлган кимёвий реакциялар орасидаги боғланишларни электрокимё соҳаси ўрганади.

Электрокимёвий жараён саноатда, техника ва турмушда кенг тарқалган. Электр батареялар, аккумуляторлар тайёрлаш, металларни электр токи ёрдамида ажратиб олиш, металл қопламалар олиш учун металларни чўктириш, металлар коррозияси ва бошқа қатор электрокимёвий жараёнлар шулар жумласидандир.

Ўзбекистонда электрокимё жараёнларини А. М. Муртазаев, Ф. Қ. Қурбонов ва С. Эшонхўжаевлар ўрганишди.

Электр токи электр зарядларининг кўчиши билан боғлиқдир. Шу сабабли электрокимёда электронларнинг бир моддадан иккинчисига ўтиши билан боғлиқ бўлган реакциялар ўрганилади. Бундай реакциялар **оксидланиш-қайтарилиш реакциялари** дейилади.

XIII. 1. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Бир қатор реакцияларда иштирок этаётган элементларнинг валентликлари ўзгаргани тажрибаларда исботланган:

$$2K_{(қат)} + Cl_{2(газ)} \longrightarrow 2KCl_{(қат)} \qquad VIII.1$$

$$Fe_{(қат)} + 2HCl_{(га)} \longrightarrow FeCl_{2(қат.)} + H_2O_{(газ)} \qquad VIII.2.$$

Калий ва хлор атомлари ўзаро бирикиб KCl ҳосил бўлиш реакцияси калий атомидан хлор атомига электрон кўчиш билан боради. Ушбу реакцияни икки жараённинг амалга ошуви деб қараш мумкин:

$$K^{\circ} \longrightarrow K^{+} + \bar{e}$$

$$:\ddot{Cl}: \xrightarrow{+\bar{e}} [:\ddot{Cl}:]^{-}$$

Ушбу жараёнларнинг ҳар бири ярим реакция дейилади. Ана шу яримреакциялар йиғиндиси, яъни нейтрал атомлардан ион ҳолатдаги заррачаларнинг ҳосил бўлиши тўлиқ реакция ҳисобланади:

$$K + Cl \rightarrow K^{+} + Cl^{-}$$

Шундай қилиб, электрон йўқотиш билан борадиган реакциялар **оксидланиш,** электрон қабул қилиш билан борадиган реакциялар эса **қайтарилиш** реакциялари дейилади. Оксидланишни оксидланиш даражасининг ошуви, қайтарилишни эса оксидланиш даражасининг камайиши билан борадиган жараён деб белгиласа ҳам бўлади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида оксидланишга сабаб бўлувчи модда **оксидловчи** дейилади.

Оксидловчи электронни қўшиб олиб ўзи **қайтарилади.** Шунингдек, қайтарилишни амалга оширувчи модда **қайтарувчи** дейилади. XIII. 2. реакцияда водород хлорид – оксидловчи, темир эса қайтарувчидир. Реакцияда қайтарилувчи модда доимо оксидловчи, оксидланувчи модда эса қайтарувчи ҳисобланади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари айни бир вақтда содир бўлади. Даврий жадвалдаги элементларнинг оксидловчилик ва қайтарувчилик хоссалари ҳам даврий равишда ўзгаради.

VIII. 2. ОКСИДЛАНИШ ДАРАЖАСИ

Молекулаларда атомларнинг оксидланиш даражасини аниқлашда уларнинг тузилиш формуласидан фойдаланиш мумкин. Аммо амалда бу йўл кам қўлланади. Оксидланиш даражасини аниқлашда қуйидаги қоидаларга риоя қилиш зарур.

1. Модданинг элемент ҳолатидаги оксидланиш даражаси нолга тенг. Na, Cl_2, N_2, P да ҳар бир атомнинг оксидланиш даражаси нолга тенг, чунки боғ ҳосил бўлишида иштирок этаётган электронлар атомлар орасида баравар тарқалади.

2. Бирикмаларда, кўпроқ электроманфийликка эга элементларнинг оксидланиш даражаси манфий, камроқ электроманфийликка эга бўлганларининг оксидланиш даражаси мусбат деб қабул қилинади. Оксидланиш даражасининг мутлақ катталиги элемент валентлигига яқинроқ бўлади ёки унинг атомларини ҳосил қилувчи боғлари орасида жойлашган электрон жуфтлари сонига тенг бўлади.

3. Ҳар бир молекула ёки молекуляр ионда барча атомларнинг манфий ва мусбат оксидланиш даражалари йиғиндиси умумий зарядга тенг бўлиши керак. Элементларнинг даврий жадвалидан маълум қонуният асосида уларнинг оксидланиш даражаларини билиб олиш мумкин.

VIII.1-жадвалда баъзи элементларнинг реакцияларда кўпроқ учрайдиган оксидланиш даражалари келтирилган. Жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, элементларнинг валентликлари иккига, учга, тўртга, бешга ва ҳатто олтига ҳам тенг бўлиши мумкин. Бу жиҳатдан азот, марганец, бром ва бошқа элементлар диққатга сазовор. Элементларнинг юқори ва қуйи оксидланиш даражаси атомнинг тартиб рақами билан даврий равишда боғлиқ эканлиги ҳам яққол кўриниб турибди. Ишқорий металлар бирикмаларида оксидланиш даражалари +1 га тенг. Бу элементлар бошқа элементлар билан бирикиб кимёвий боғ ҳосил қилишида битта электрон бериб мусбат зарядланган ионга айланади. 2А группа элементлари +2 оксидланиш ҳолатида, 3А группадаги табиатда кўп учрайдиган алюминий доимо +3 га тенг бўлган оксидланиш даражасини намоён қилади.

VIII.1-жадвал

Даврий жадвалдаги дастлабки элементларнинг оксидланиш даражаси

Элемент	Атомнинг тартиб рақами	Оксидланиш даражаси
Литий	3	+1
Бериллий	4	+2
Бор	5	+3
Углерод	6	+2; +4; −4

Азот	7	+1; +2; +3; +4; +5; −3
Кислород	8	−2
Фтор	9	−1
Натрий	11	+1
Магний	12	+2
Алюминий	13	+3
Кремний	14	+4; −4
Фосфор	15	+5; −3
Олтингугурт	16	+4; +6; −2
Хлор	17	+7; −1
Калий	19	+1
Кальций	20	+2
Скандий	21	+3
Титан	22	+3; +4
Ванадий	23	+4; +5
Хром	24	+2; +3; +6
Марганец	25	+2; +3; +4; +5; +6; +7
Темир	26	+2; + 3
Кобальт	27	+2; + 3
Никель	28	+2; + 3
Мис	29	+1; + 2
Рух	30	+2
Галлий	31	+3
Германий	32	+2; +4; −4
Мишьяк	33	+3; +5; −3
Селен	34	+4; +6; −2
Бром	35	+1; +3; +5; −1
Криптон	36	+4

Кучли электроманфий элемент бўлган фтор доимо -1 га тенг оксидланиш даражасига эга бўлади. Кислород асосан -2 га тенг оксидланиш ҳолатида учрайди. Фақат пероксидларда ушбу қоидадан четга чиқилади. HO_2^--пероксид ионида ва пероксид молекулаларида кислороднинг оксидланиш даражаси - 1 га тенг бўлади.

Шундай қилиб, бирор бирикмадаги атомлар бутунлай ионларга айланган, деб фараз қилинганда модда таркибидаги

исталган элементларнинг шартли заряди айни элементнинг оксидланиш даражаси деб қабул қилинади.

Оксидланиш даражасини аниқлашда кислороднинг оксидланиш даражаси доимо - 2 га, водородники эса +1 га тенглигидан фойдаланилади. Эркин элементларнинг оксидланиш даражаси нолга тенг бўлади.

Сувда водороднинг оксидланиш даражаси +1, кислородники −2 дир. Ош тузида натрийники +1, хлорники −1 дир. Калий перманганат ($KMnO_4$) да бўлган марганец атомининг оксидланиш даражасини аниқлаш учун кислороднинг оксидланиш даражаси - 2 га тенглигини ҳисобга олиб, қуйидаги тенгламадан фойдаланиш керак: $K^{+1}\ Mn^{x}\ O_4^{-2}$

$$1 + X + 4(-2) = 0$$

$$X = +7$$

X − марганецнинг оксидланиш даражаси.

Калий перманганат $KMnO_4$ да марганецнинг оксидланиш даражаси +7 га, сульфат SO_4^{2-} ионида олтингугуртнинг оксидланиш даражаси +6 га, NO_3^- ионида азотнинг оксидланиш даражаси +5 га тенг. Метанда углероднинг оксидланиш даражаси −4 га, углерод (II)-оксид (CO_2) да +4, формальдегид (CH_2O)да нолга, чумоли кислота HCOOH да +2 га ва этиленда - 2 га тенгдир. Бунинг боиси "оксидланиш даражаси" нинг формал тушунча эканлигидир. Бунда қутбли ва ковалент бирикмалар ҳам ионли бирикмалар сифатида қаралади, яъни у ҳақиқий боғланишларни ифодаламайди. Шундай бўлсада, бу тушунча анчагина масалаларни ҳал қилишда қўл келади. Реакцияга киришган модданинг қайси бири оксидловчи, қайси бири қайтарувчи эканлигини билиб олишга ёрдам беради.

VIII.3. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ ТУРЛАРИ

Мазкур реакцияларнинг уч тури бўлиб, булар қуйидагилар:

1) молекулалараро (ионлараро) реакциялар;

2) молекула (ион) да содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари;

3) оксидловчилик ва қайтарувчилик вазифалари мазкур элемент атомларининг ўзи бажарадиган диспропорцияланиш реакциялари.

Биринчи турдаги реакцияларда оксидловчи элемент бир модда таркибида, қайтарувчи элемент эса иккинчи модда таркибида бўлади. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари бораётганда ҳар хил молекулалардаги элементларнинг оксидланиш даражаси ўзгаради:

$$NiO + CO \longrightarrow Ni + CO_2$$

Бунда никелнинг оксидланиш даражаси пасаяди, углероднинг ортади.

Иккинчи тур реакцияларда айни бир молекула таркибига кирувчи турли элементларнинг оксидланиш даражаси ўзгаради.

Қуйидаги реакцияда:

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

Хлор иони Cl^{+5} оксидловчи, кислород иони O^{-2} қайтарувчи сифатида иштирок этади.

Учинчи турга кирувчи диспропорцияланиш реакциясига мисол қилиб, лабораторияда тоза азот олишда қўлланиладиган аммоний нитритнинг парчаланишини кўрсатиш мумкин:

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Бу ерда: NH_4^+ иони оксидланиб, NO_2^- иони эса азотга айланиб қайтарилади.

VIII. 4. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ ТЕНГЛАМАЛАРИНИ ТУЗИШ

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари тенгламаларни тузишда маълум қоидаларга риоя қилинади. Йўқотилган электронлар сонини қабул қилинган электронлар сонига тенг бўлиши, элементлар сонининг реакциянинг чап ва ўнг

томонда бир-бирига тенг келиши (зарядларнинг алгебраик йиғиндиси ҳар икки томонда тенглиги) ва реакция натижасида ҳосил бўлган кислород иони O^{2-} кислотали муҳитда водород ионлари билан бирикиб сувга айланиши, ишқорий ёки нейтрал муҳитли эритмада гидроксид ионлари ҳосил бўлишини ҳисобга олиш керак бўлади. Тенгламаларни тузишда икки усул қўлланилади.

1. Электрон баланс усули. Қайтарувчи йўқотган умумий электронлар сони оксидловчи қабул қилиб олган электронлар сонига тенглаштирилади. Оксидланиш-қайтарилиш жараёнининг ҳар бир босқичи учун ионли тенгламалар тузилиб, булар тегишли коэффициентларга кўпайтирилади ва бир-бирларига қўшилган ҳолда уларнинг йиғиндиси топилади. Бу усул оксидланиш даражасини ҳисобга олиш усули деб ҳам юритилади.

Буни қуйидаги мисолда кўриб чиқамиз:

$$MnO_{4\ (сулюи)}^{-} + H^{+}_{(сулюи)} + C_2O_{4\ (сулюи)}^{-2} \longrightarrow Mn^{+2}_{(сулюи)} + H_2O_{(сулюи)} + 2CO_{2(газ)}$$

Реакция тенгламасини тузиш учун қуйидагича иш тутамиз:

а) тенгламанинг икки томонида ҳар бир элементнинг ўзгарган оксидланиш даражасини аниқлаймиз, яъни бу билан қайси элемент оксидланаётгани ёки қайтарилаётганлигини билиб оламиз. Юқоридаги мисолда тенгламанинг ҳар икки томонида водороднинг оксидланиш даражаси +1 га тенг, кислороднинг оксидланиш даражаси −2 га тенг − буларнинг иккаласи ҳам оксидланмаяпти ёки қайтарилмаяпти. Аммо марганецнинг оксидланиш даражаси MnO_4^- да +7 дан Mn^{+2} гача ўзгараяпти, углероднинг оксидланиш даражаси C_2O^{2-} да +3 дан CO_2 да +4 га кўтарилаяпти;

б) оксидланишда ёки қайтарилишда ҳар бир элементнинг оксидланиш даражаси ўзгаришини аниқлаймиз. Марганецнинг оксидланиш даражаси бешта бирликка; углероднинг эса битта бирликка ўзгараяпти. Аммо $C_2O^{2-}_4$ таркибида иккита углерод борлигидан ҳар бир углероднинг оксидланиш даражаси $C_2O_4^{2-}$ ионига ҳисобланганда углероднинг оксидланиш даражаси иккига тенг бўлади;

в) иккинчи босқичдаги оксидланиш даражаларининг ўзгаришини ҳисобга олган ҳолда оксидловчи ва қайтарувчилар оксидланиш даражаларининг баравар ортиши ва камайишини таъминловчи моль лар сонининг нисбатини аниқлаймиз. Бу $C_2O_4^{2-}$ иони томонидан чиқарилувчи ва MnO^-_4 томонидан бириктириб олинувчи электронлар сонига тенг бўлади. Шунда ионлар нисбати $5C_2O_4^{2-} : 2MnO_4^-$ каби бўлади, умумий электрон баланс коэффициентлари марганец учун 10 : 2 = 5 га ва углерод учун эса 2 · 2 =·1 га тенг бўлади;

г) оксидланаётган ва қайтарилаётган моддалар коэффициентлари аниқлангандан кейин қолган элементлар атомлари сони тенглаштирилади. Юқоридаги мисолда $5C_2O_4^{2-}$ иони 10 та углерод атомига эга, бу тенгламанинг ўнг томонида 10 та CO_2 жойлашувини тақозо этади. Тенгламанинг чап томонида 28 та кислород атоми ($2MnO^-_4$ да 8 та ва $5C_2O_4^{2-}$ да 20 та) бўлиб, унинг ўнг қисмига 8 молекула сув ўрнашганда 28 та кислород атоми ($8H_2O$ да 8 та ва 10 та CO_2 да 20 та) жойлашади. 8 молекула сувнинг тенгламанинг ўнг томонида, чап томонда эса 16 та H^+ ни жойлаштиришни тақозо қилади:

$$2MnO^-_{4\ (сувли)} + 16H^+_{(сувли)} + 5C_2O_4^{2-} \rightarrow 2Mn^{+2}_{(сувли)} + 8H_2O_{(сувли)} + 10\,CO_{2(газ)}$$

2. Яримреакциялар (ион-электрон) усули. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари тенгламаларини яримреакциялар ёрдамида тузиш усулини перманганат иони MnO_4^- билан оксалат иони $C_2O_4^{2-}$ орасида кислотали муҳитда борадиган реакция мисолида кўриб чиқамиз.

$C_2O_4^{2-}$ нинг нордон эритмасига Mn_4^- қўшилганда перманганат ионининг қўнғир-бинафша ранги йўколади. Бунда эритмадан углерод (II)-оксиди (CO_2) ажралиб чиқиб, эритма Mn^{2+} учун хос бўлган оч-қизғиш рангга ўтади.Тўлиқ бўлмаган реакция тенгламасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$MnO^-_{4\ (сувли)} + C_2O_4^{2-}{}_{сувли)} \rightarrow Mn^{2+}_{(сувли)} + CO_{2(газ)}$$

Амалда бу реакция водород ионлари (H^+) концентрациясининг камайиши ва сув ҳосил бўлиши билан бориши

аниқланган. Бунга реакция тенгламасини тузиб, тўла ишонч ҳосил қилса бўлади. Бунинг учун уч босқичдан иборат қуйидаги ишни бажаришимиз лозим.

Биринчи босқичда бирида оксидловчи, иккинчисида қайтарувчи иштирок этадиган иккита яримреакция ёзилади:

$$MnO_4^-{}_{(сувли)} \longrightarrow Mn^{2+}{}_{(сувли)}$$

$$C_2O_4^{2-}{}_{(сувли)} \longrightarrow CO_{2(газ)}$$

Иккинчи босқичда ҳар бир яримреакцияни охирига етказилиб, алоҳида-алоҳида тенгланади. Реакция кислотали муҳитда олиб борилганда водород ва кислород атомлари сонини тенглаштириш учун реагентларга ёки реакция маҳсулотларига H^+ ва H_2O, ишқорий муҳитда эса OH^- ва H_2O қўшилади. Перманганат иони иштирок этаётган яримреакцияда тенгламанинг икки томонида биттадан марганец атоми бор. Аммо тенгламанинг чап қисмида тўртта кислород атоми бўлиб, ўнг томонида битта ҳам йўқ. MnO^-_4 да бўлган тўртта кислород атомларини тенглаштириш мақсадида маҳсулотлар қатори тўртта сув молекуласи билан тўлдирилади:

$$MnO_4^-{}_{(сувли)} + H^+ \longrightarrow Mn^{2+}{}_{(сувли)} + 4H_2O_{(суюқ)}$$

Олдинги бажарган амалларимиз натижасида маҳсулотлар орасида вужудга келган саккиз водород атомини тенглаштириш учун реагентларга саккизта H^+ ионини қўшамиз:

$$8H^+{}_{(сувли)} + MnO_4^-{}_{(сувли)} \longrightarrow Mn^{2+}{}_{(сувли)} + 4H_2O_{(суюқ)}$$

Бу босқичда тенгламанинг икки қисмида ҳар бир элемент атомлари сони бир хил бўлиб, зарядларни тенглаштириш керак, холос. Реагентлар заряди $+8 - 1 = +7$ га тенг бўлган ҳолда, махсулотлар заряди $-2 + 4\ (0) = 2$ дир. Зарядларни тенглаштириш учун тенгламанинг чап қисмига бешта электрон қўшиш (марганецнинг оксидланиш даражаси +7 дан

+2 гача ўзгаради), яъни у беш электронни бирлаштириши керак:

$$MnO_4^-{}_{(сувли)} + 8H^+{}_{(сувли)} + 5\,\bar{e} \longrightarrow Mn^{2+}{}_{(сувли)} + 4\,H_2O_{(суюқ)}$$

Оксалат ион учун ҳам шундай амални бажариб, яримреакцияни ифодалаймиз:

$$C_2O_4^{2-}{}_{(сувли)} \rightarrow 2CO_{2(г)}$$

Зарядларни тенглаштириш учун сўнгги тенгламанинг ўнг қисмига икки электрон қўшамиз:

$$C_2O_4^{2-}{}_{(сувли)} \rightarrow 2CO_{2(г)} + 2\,\bar{e}$$

Учинчи босқичда ҳар бир яримреакция тенгламасини реакция бириктириб олаётган ҳамда иккинчи реакция ажратаётган электронлар сонига тенгловчи кўпайтмага кўпайтириш зарур. Юқоридаги мисолда перманганат - ионли яримреакцияни 2 га, оксалат ионли яримреакцияни 5 га кўпайтириш керак:

$$2MnO_4^-{}_{(сувли)} + 16H^+{}_{(сувли)} + 10\,\bar{e} \longrightarrow 2Mn^{2+}{}_{(сувли)} + 8H_2O_{(с)}$$

$$5C_2O_4^{2-}{}_{(сувли)} \rightarrow 10CO_{2(г)} + 10\,\bar{e}$$

Шундай қилиб, яримреакциялар тенгламалари йиғиндиси тўла тенгламани ташкил этади:

$$2MnO_4^- + 16H^+{}_{(сувли)} + 5C_2O_4^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+}{}_{(сувли)} + 8H_2O_{(суюқ)} + 10CO_{2(газ)}$$

VIII. 5. ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР

Ўз-ўзидан борадиган ҳар қандай оксидланиш-қайтарилиш реакциясида ажралиб чиқадиган энергияни электр ишини бажариш учун йуналтирса бўлади. Бу **гальваник элементларда** амалга оширилади. Электронларнинг кўчиши реагентлар орасида бормай, ташқи занжир орқали ўтувчи мослама ана шундай элемент ролини бажара олади. Агар рух пластинка

олиб уни мис иони (Cu^{2+}) бўлган эритмага солинса, юқорида айтилган ўз-ўзидан борувчи реакцияни кузатиш мумкин. Реакция сўнгида сувдаги Cu^{2+}ионлари учун хос бўлган эритманинг зангори ранги йўқолади ва рух металли юзасида металл ҳолидаги мис ажралиб чиқа бошлайди. Бир вақтнинг ўзида рух эрий бошлайди:

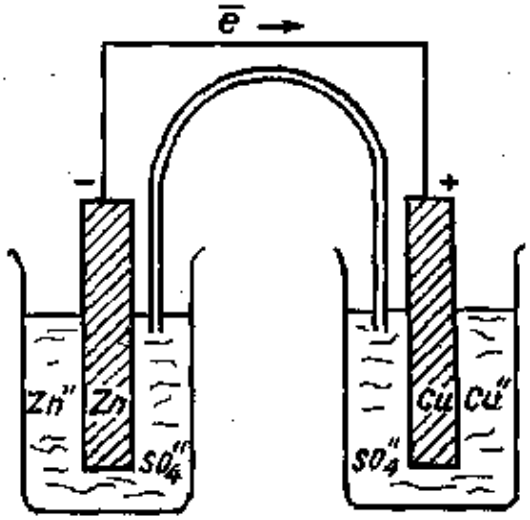
$$Zn_{(қаттиқ)} + Cu^{2+}_{(сувли)} \rightarrow Zn^{2+}_{(сувли)} + Cu_{(қаттиқ)}$$

XIII. 1-расмда Zn билан Cu^{2+} ишлатилувчи гальваник элемент схемаси кўрсатилган. Бу мосламада мис занжир орқали келаётган электронлар ҳисобига қайтарилади.

Ташқи занжир орқали боғланган ички металл ярим элементлари **электродлар** деб, оксидланиш борадиган электрод эса **анод,** қайтарилиш боридиган электрод эса **катод** дейилади. Анод манфий электрод (Эп), катод эса мусбат электрод бўлиб хизмат қилади.

Металлар сув ёки туз эритмасига туширилганда уларнинг устки қисмидаги ионларига сув молекулалари ўзининг манфий қутблари билан таъсир этиб металл ионларини ажратиб олади. Бу пайтда сувда металл ионларининг гидратлари ҳосил бўлади. Металл пластинка юзаси манфий зарядланиб қолади.

Бунинг натижасида сувга ўтган ионлар металл атрофини қуршаб, қўшэлектр зарядлари қаватини вужудга келтиради. Натижада металл билан сув чегарасида турли хил зарядли электрпотенциал пайдо бўлади. **Вужудга келган потенциаллар фарқи электрод понтенциали деб юритилади.** Металлар (ёки уларнинг пластинкалари) ўз тузлари эритмасига туширилганда ҳам потенциаллар фарқи вужудга келиши мумкин.



VIII. 1-расм.
Гальваник элементнинг ишлаш схемаси.

Активлик қаторида водороддан олдин жойлашган металлар ўз тузлари эритмасига туширилганда эритмага ионлар ажралиб чиқади. Водороддан кейин жойлашган металлар ўз тузлари эритмасида водородга нисбатан мусбат зарядга эга бўлади. Чунки металлар актив бўлмаганлиги сабабли эритмага электрон чиқара олмайди. Уларнинг эркин электронларини эритмада бўлган металл ионлари қабул қилиб нейтралланади ва металл юзасига тўпланади. Металл электронлари сони ўзидаги мусбат ионлар сонидан камайиб кетганлиги сабабли металл мусбат зарядланади, анионлар мўллиги сабабли эритма манфий зарядланади. Шу сабабли бир қанча металларнинг потенциаллари мусбат қийматга эга бўлади (яна таъкидлаймиз: водород электродининг потенциалига нисбатан).

Металл иони концентрацияси 1 н бўлган эритмага мазкур металл туширилганда вужудга келадиган потенциал нормал электрод потенциали (E°) дейилади. Потенциалларни ўлчашда бирлик сифатида нормал водород потенциали, стандарт электрод сифатида эса нормал водород электрод қабул қилинган.

Металларнинг нормал потенциалларини назарда тутиб, улар тартиб билан бир қаторга қўйилса, водороднинг бир томонида манфий потенциалга эга металлар, иккинчи томонида эса мусбат потенциалли металлар жойлашади. У **металларнинг кучланиш қаторидан иборат бўлиб, улар активлик қатори** деб ҳам аталади. Нормал потенциалларни аниқлаб, металларнинг активлигини билиб олса бўлади. Актив металлар потенциаллари манфий бўлиши билан тавсифланади. *VIII*. 2-жадвалда металларнинг нормал шароитдаги (25°С) стандарт электрод потенциаллари келтирилган. Нормал потенциаллар орқали нормал электродлардан ташкил топган турли гальваник элементларнинг электр юритувчи кучини ҳисоблаб топиш мумкин.

Гальваник элементнинг **электр юритувчи кучи** (ЭЮК) электронларни ташқи занжир бўйича ҳаракатлантирувчи кучи (электр босими) демакдир. ЭЮК – электр кучланиш бирлиги вольтда ўлчанади ва гальваник **элемент кучланиши** ёки **потенциали** деб юритилади. 1 кулонга тенг заряд 1 Ж энергия олиш учун тенг бўлган ЭЮК бўлиб, қуйидагича ифодаланади:

$$1В = 1Ж/Кл$$

Гальваник элемент стандарт шароитда ишлаганда E^o билан ифодаланадиган стандарт ЭЮК ни вужудга келтирилади:

$$Zn_{(к)} + Cu^{2+}{}_{(с)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(с)} + Cu_{(к)}$$

Н нинг концентрацияси 1 г · ион/л бўлган кислотага платина электроди туширилиб, ташқаридан водород гази берилиб турган пайтда вужудга келган потенциал стандарт шароитдаги потенциал деб юритилади ва $E_o = O$ деб қабул қилинади.

VII.2-жадвал

Металларнинг стандарт потенциаллари (E^o)
(сувли эритмада, вольт ҳисобида)

Электродлар	E^o	Электронлар	E^o	Электродлар	E^o
Ag^+	+0,799	Fe^{2+}	−0,440	Pb^{2+}	−0,126
Al^{3+}	−1,66	Fe^{3+}	+0,771	Sn^{2+}	−0,136
Ba^{2+}	−2,90	$2H^+$	+0,000	Sn^{4+}	+0,154
Ca^{2+}	−2,87	Hg^+	+0,789	In^{2+}	−0,763
Cd^{2+}	−0,403	$2Hg^{2+}$	+0,920	Au^+	+1,7
Ge^{2+}	+1,61	Hg^{2+}	+0,854		
Co^{4+}	−0,277	K^+	−2,925		
Co^{3+}	+1,842	Li^+	−3,05		
Cr^{3+}	−0,74	Mg^{2+}	−2,37		
Cu^+	+0,337	Mn^{2+}	−1,18		
Cu^{2+}	+0,521	Na^+	−2,71		
		Ni^{2+}	−0,28		

Бундай рух мис гальваник элементнинг Э Ю К ини топиш учун мусбат потенциалдан манфий потенциални айириш керак бўлади: 0,34 − (0,763В) = 1, 103В. Электр юритувчи куч иккала электрод потенциалнинг алгебраик йиғиндисидан келиб чиқади.

Кимёвий жараёнлар ҳам ўз потенциаллари билан тавсифланади. Механик гравитацион потенциал каби ўзи

борадиган жараёнларда у камаяди. Бирикишнинг ҳаракатлантирувчи кучи тамомланиши натижасида потенциал минимумга етади. *p, T = const* бўлганда кимёвий жараёнларнинг ҳаракатлантирувчи кучи бўлган потенциални **изобар-изотермик** потенциал ёки қисқача қилиб **изобар потенциал** дейиш қабул қилинган. У Гиббс энергияси (G) деб ҳам юритилади. Мана шу потенциалнинг камайиши жараёнга, унинг "кимёвий траекториясига" боғлиқ бўлмайди ва реакция ёрдамида мазкур ҳолатдан мувозонат ҳолатга ўтиш вақтида сарфланиши система томонидан бажарилган максималига тенг бўлади: $-\Delta G = A'_{макс.}$

Жараённи принципиал амалга ошиш шарти, яъни реакциянинг ўз-ўзидан рўй бериши (иш сарфланмаган ҳолда) мумкинлиги қуйидаги тенгсизлик билан ифодаланади:

$$\Delta G P,T < O$$

$\Delta G > O$ бўлган жараённи принципиал ўтказиб бўлмаслиги тушунилади.

Гиббс энергиясининг ўзгаришини тажрибалар ёрдамида аниқлаш мумкин. Гальваник элементлардан фойдаланиб, электр юритувчи кучни ўлчаш оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида G ни аниқлашнинг кенг қўлланиладиган усулларидан бири ҳисобланади. G ни аниқлаш учун мис (II)-сульфат эритмасидан рух мисни сиқиб чиқариши реакциясини кўриб чиқамиз:

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

Бу реакция термостатда, яъни доимий босим ва температура (P=1at. 3кПat=28°C) берилганда Гесс қонунига биноан қуйидагича иссиқлик эффектига эга бўлади:

$$\Delta H = \Delta H(pH)_{ZnSO_4} - \Delta Htcuso_4 = -(1065) - (844) = -221кЖ$$

Шу реакция гальваник элементда ўтказилганда рух пластикасини рух сульфат эритмасига, мис пластинкасини эса мис сульфат эритмасига тушириб қўйилади. Ҳар иккала ярим элемент ток ўтказувчи эритма билан тўлдирилган U симон най билан туташтирилса, гальваник элемент (Даниел-

Якоби элементи) вужудга келади. Биринчи ярим элементда оксидланиш реакцияси амалга ошади:

$$Zn^0 \longrightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$$

$$ZnSO_4 \rightleftharpoons Zn^{+2} + SO_4^{-2} \cdot [Zn^+]\uparrow,\ [SO_4^{-2}]\downarrow$$

Натижада мувозанат бузилади. Иккинчи ярим элементда қайтарилиш реакцияси кетади:

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow Cu^0$$

$$CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{+2} + SO_4^{-2}\ [Cu^{+2}]\downarrow [SO_4^{-2}]\uparrow$$

бунда мувозанат бузилади.

Ток ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича ифодаланади:

$$Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0$$

Бунда рух ўзининг 2та электронини мисга бериб, мусбат зарядланаётганлигини, мис эса уларни қабул қилиб нейтралланаётганини ва сульфат ионлари ташқи занжир орқали ҳаракатланаётган электронлар йўналишига қарама-қарши йўналишда кетаётганини билиб олиш мумкин.

Гальваник элементнинг электр юритувчи кучи компенсацияланганда максимал иш бажарилади. Бу ҳолатда токнинг бажарган иши учун қуйидагича тенгламани ёзсак бўлади:

$$-\Delta G = nFE \qquad \text{(VIII.3)}$$

Шундай қилиб, оксидланиш-қайтарилиш жараёнларида Гиббс энергиясининг ўзгариши гальваник элементлар электр юритувчи кучи манбаи бўлиб хизмат қилади. Е ни ўлчаб, VIII.3 тенгламадан гальваник элементда бораётган реакция учун ΔG ни ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Гальваник элемент ёрдамида реакциянинг "эркин" энергиясини назарий жиҳатдан тўла равишда электр энергияга айлантириш мумкин.

Ҳозирги вақтда электр токининг кимёвий манбаларидан бўлган ёқилғи элементларини яратиш борасида илмий ишлар

олиб борилмоқда. Тез оксидланувчи водород, гидразин ва бошқа моддалар ёқилғи сифатида амалий аҳамият касб этмоқда.

Гальваник элементлар хизматидан ҳаммамизга маълум бўлган автомобилларда, самолёт, пароход, тепловоз ва бошқа транспорт воситаларида фойдаланилади. Улар саноат корхоналарида, техника ва халқ хўжалигининг турли соҳаларида ҳам кенг қўлланилиши маълум. Электр токининг кимёвий манбаларидан бундан буён ҳам кенгроқ фойдаланиш кўзда тутилмоқда.

Оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари потенциалининг концентрацияга боғлиқлиги. Ностандарт шароитда ишловчи гальваник элемент электр юритувчи кучи Е ни температура ва маҳсулотлар концентрацияси орқали ҳисоблаб чиқариш мумкин. Бундай ҳисобларни G билан G^0 ни боғловчи қуйидаги тенглама орқали амалга ошириш мумкин:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2{,}303\ RT\ \ell q\ C \qquad \text{(VIII, 4)}$$

VII. 4 тенгламага биноан, G = −nFE сабабли қуйидагини ёза оламиз:

$$-nFE = -\ nEF^0 + 2{,}303\ RT\ \ell q\ C \qquad \text{(VIII, 5)}$$

Бу тенгламани *E* бўйича ечамиз:

$$E - E^0 - \frac{2{,}303\ RT}{nF}\ \ell q\ C \qquad \text{(VIII, 6)}$$

Бу нисбат Нернст тенгламаси номи билан маълум. 298° К да 2,303 *RT/F* катталиги 0,0591 В га тенг бўлганлиги сабабли Нернст тенгламасини оддийроқ кўринишда ифодалаш мумкин:

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{n} \cdot \ell q\ C \qquad \text{(VIII, 7)}$$

Ушбу тенгламани:

$$Zn(қ) + Cu^{2+}\ (с) \longrightarrow Zn^{2+}\ (с) + Cu(қ)$$

$E^0 = 1{,}10$ В реакцияга қўллаб кўрамиз. Бу ерда $n = 2$ тенг бўлиб, Нернст тенгламаси қуйидагича кўринишга эга бўлади:

$$E = 1{,}10В - \frac{0{,}059\ 1В}{2}\ \ell q\ \frac{[Zn^{2+}]}{[Cn^{2+}]} \qquad (VIII, 8)$$

VIII.8 тенгламадан рух билан мис орасида оксидланиш-қайтарилиш реакцияси боришига асосланган гальваник элементнинг электр юритувчи кучи $[Cu^{2+}]$ кўпайиши ва $[Zn^{2+}]$ камайиши билан ортади.Масалан, $[Cu^{2+}] = 5.0$ ва 0,5 М бўлганда

$$E = 1{,}10В - \frac{0{,}059\ 1В}{2} \cdot (-2{,}00) = 1{,}16\ В$$

га эга бўламиз.

Умумий ҳолатда, агар реагентлар концентрацияси маҳсулотлар концентрациясига нисбатан ортса, бу гальваник элементда кетадиган реакциянинг ўз-ўзидан бориш даражасини ва унинг электр юритувчи кучини оширишга олиб келади. Агар маҳсулотлар концентрацияси нисбатан ортса, электр юритувчи куч камаяди. Электрокимёвий элемент ишлаётганда реагентлар камаяди ва маҳсулотлар ҳосил бўлади. Бу билан боғлиқ бўлган реагентлар концентрациясининг камайиши ва маҳсулотлар концентрациясининг ортиши элементнинг электр юритувчи кучини аста-секин камайишига олиб келади.

VIII.6. ЭЛЕКРОЛИЗ ЖАРАЁНЛАРИ

Ўз борувчи оксидланиш-қайтарилиш реакциялари гальваник элементлар, яъни электр энергияси ишлаб чиқарувчи электрокимёвий ускуналар яратишда қўлланилади. Иккинчи томондан, электр токи ёрдамида ўз-ўзидан бормайдиган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини ҳам амалга оширса бўлади, бунга мисол қилиб суюқлантирилган калий хлоридни у таркиб топган элементларга ажралишини кўрсатиш мумкин:

$$2KCl\,(суюқ) \longrightarrow 2K(катодда) + Cl_2(анодда)$$

Ташқи электр манбаи ёрдамида амалга оширилувчи бундай реакциялар электролиз жараёни дейилади. Жараён электролитик ячейка (электролизёр) ларда олиб борилади.

Электролиз жараёни кўпинча суюқлантирилган ёки электролит эритмалар орқали электр токи ўтказилиб амалга оширилади. Иккинчи мисол тариқасида суюқлантирилган магний хлориднинг электролизини кўриб чиқамиз. Магний хлориднинг суюқланмасидан ток ўтаётганда магний катионлари электр майдони таъсирида манфий электрод-катод томон силжийди. Бунда ташқи занжир орқали келаётган электронлар билан бирикиб, улар қайтарилади:

$$Mg^{2+} + 2\,\bar{e} = Mg^0$$

Хлор анионлари мусбат электрод анодга силжийди ва ортиқча электронларни йўқотиб оксидланади. Бунда, дастлабки электрокимёвий босқичда хлор ионлари оксидланади:

$$2Cl^- = 2Cl + 2\,\bar{e}$$

бундан хлор атомлари бирикиб молекулага айланади:

$$2\,Cl = Cl_2$$

Электродларда борадиган жараёнлар тенгламаларини қўшиб, $MgCl_2$ суюқланмасининг электролизи учун оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг умумий тенгламасини ҳосил қиламиз:

$$Mg^{2+} + 2\,Cl^- = Mg + Cl_2$$

Ушбу реакция ўз-ўзидан бормайди, уни ўтказиш учун зарур бўлган электр энергияси ташқи манбадан олинади.

Электролизда катод манфий, анод эса мусбат зарядланади, электродлар заряди белгилари гальваник элемент ишидагига тескари бўлади.

Электролизда кимёвий реакция ташқаридан уланадиган электр токи энергияси ҳисобига боради, гальваник элементда эса унда ўз-ўзидан борадиган кимёвий реакция энергияси электр энергияга айланади. Электр энергияси аккумулятор батареяси ёки бошқа ток манбаидан олинади. Электр токи манбаидан қатъи назар, у электронларни бир электроддан ҳайдаб, иккинчи электроддан чиқариб юборувчи "электрон насос" ролини ўйнайди. Электронлар электроддан чиқиб кетганда унда мусбат заряд ҳосил бўлади, электронлар электродга келганда унда манфий заряд вужудга келади. NaCl суюқланмаси электролизида Na^+ ионлари концентрацияси шу электрод атрофида камайгани сари унга яна қўшимча ионлар кела бошлайди. Мусбат электродга Cl^- ионлари кўчиши ҳам худди шу тарзда рўй беради, бу ерда улар электронларни бериб оксидланади. Гальваник элементдаги каби қайтарилиш бораётган электрод катод дейилиб, оксидланиш кетаётган электрод анод номини олади. Шундай қилиб, электролитик ячейкада қуйидаги реакциялар содир бўлади:

Анодда

$$2Cl^-(c) \longrightarrow Cl_2(г)+2\bar{e}$$

Катодда

$$2Na^+_{(c)} \xrightarrow{+2\bar{e}} 2Na_{(c)}$$

$$2\,Na^+_{(c)} + 2\,Cl^-_{(c)} \longrightarrow 2\,Na_{(c)} + Cl_2(г)$$

NaCl нинг сувли эритмасини электролиз қилиб натрий олиб бўлмайди. Бунга сабаб сувнинг $Na^+_{(сувли)}$ ионига қараганда осон қайтарилишидир. Шу сабабли NaCl нинг сувли эритмаси электролизида катодда молекуляр ҳолдаги водород ажралади. Анодда эса Cl ёки H_2O оксидланиши мумкин. Буларнинг стандарт оксидланиш потенциаллари ўзаро яқин бўлганлиги сабабли сув хлор ионига нисбатан осонроқ оксидланиши керак.

Аммо баъзи пайтларда реакцияни амалга ошириш учун электрод потенциаллари кўрсатгандан юқорироқ кучланиш зарур бўлади. Электролизни ўтказиш учун зарур бўлган қўшимча кучланиш эффектив кучланиш дейилади. Эффектив кучланишли электродлардаги реакцияларнинг тезлиги анча юқори бўлади. Дарҳақиқат, кўриб ўтилган мисолда эффектив кучланиш шунчалик юқорики, Cl иони сувга қараганда енгил оксидланиб; Cl_2 ажралади. Шу сабабдан NaCl нинг сувли эритмаси электролизида катодда H_2, анодда Cl_2 ҳосил бўлади. Бу жараён ишлаб чиқаришда саноат миқёсида амалга оширилган.

Электролиз натижасида ажралган моддаларнинг миқдорини дастлаб Фарадей ўрганди. У ўзининг илмий кузатувлари асосида қуйидаги икки қонунни эълон қилди:

1. Электролиз жараёнда ҳосил бўлаётган модда массаси эритмадан ўтган электр токи миқдорига тўғри пропорционалдир. Металл билан эритма чегарасида электрокимёвий жараён амалга ошади. Электролит ионлар металл электронлари билан бирикади, яъни модданинг электролитик ҳолда ажралиб чиқиши шу жараённинг натижасидир. Электродда ҳосил бўлувчи модда миқдори занжирдан ўтган электронлар сонига, яъни электр токи миқдорига пропорционал бўлади. Электролитик ячейкадан 1 моль электронлар заряди ўтганда 2 моль натрий металли чўкади, 2 моль электронлар заряди ўтганда 2 моль натрий йиғилади.

Электролитик ячейкадан ўтаётган заряд миқдори кулонларда ўлчанади.

96500 Кулон (Кл) 1 Фарадейни ташкил қилади:

1 Ф = 96500 Кл = 1 моль электронлар заряди.

Ток кучи 1 амперга тенг бўлганда ўтказгичнинг кесими юзасидан 1 секундда ўтадиган электр заряди 1 кулон ҳисобланади.

Мисол. Ток кучи 10,0 амперга тенг бўлганда $AlCl_3$ эритмаси орқали электролитик ячейкада 1 соат давомида ҳосил бўлган алюминий миқдорини аниқланг.

Мисолни ечиш учун электр токи миқдорини аниқлаймиз. Бунинг учун ток кучини вақтга кўпайтирамиз:

электр токи миқдори =10,0 ампер $\frac{3600\text{сек} \cdot 1\text{кулон}}{1\text{ампер} \cdot \text{сек}} = 3{,}60 \cdot 10^4$ Кл

Al^{+3} нинг қайтарилиш яримреакцияси қуйидагича ифодаланади:

$$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al^0$$

Ажратиб олинган алюминий миқдори электролизёр орқали ўтган электронлар сонига боғлиқ бўлади: 1 моль Al~3*Ф*. Шунинг учун ажратиб олинган металл миқдорини қуйидагича топиш мумкин:

$$Al(\text{г}) \text{ массаси} = 3{,}60 \cdot 10^4 \text{ Кл} \frac{1\Phi}{96500\text{кл}} \cdot \frac{1\text{ моль} \cdot 27\text{г Al}}{3\ \Phi \cdot 1\text{ моль} \cdot Al} = 3{,}36\text{ г}$$

2. Турли хил кимёвий эритмалардан бир хил миқдорда электр токи ўтказилса эквивалент миқдорда моддалар ҳосил бўлади. Хлорид кислота, кумуш нитрат, мис (II)-хлорид ва қалай (IV) - хлорид эритмалари орқали электр токи ўтказилиб маълум вақтдан сўнг электролиз маҳсулотлари миқдори ўлчанган. Хлорид кислота орқали маълум вақт ичида электр токи ўтганда 1 г (0,5 моль) водород ҳосил бўлганда бошқа эритмалардан катодда ўз навбатида 107,9 г кумуш, 31,8 мис ва 29,7 г қалай ажралган. Хосил бўлган металлар миқдорини уларнинг атом массалари билан солиштирилганда кумуш 1 моль, мис 0,5 моль ва қалай ҳаммаси бўлиб 0,25 моль ажралгани маълум бўлади, яъни катодда ажралган моддалар миқдори уларнинг моль-эквивалентига тенгдир.

Электролиз металлургия, кимё саноати ва гальванотехникада кенг қўлланилади. Эритилган минераллар, тузлар ва суюқланмалардан металлар ажратиб олинади. Олтин, кумуш ва бошқа металлар ҳам электролиз йўли билан олиниши мумкин. Электролитик рафинация, электроэкстракция ва бошқа саноат усулларидан фойдаланилади. Автомобиль саноатида, машинасозлик ва халқ хўжалигининг бошқа қатор соҳаларида металларни электролитик қоплаш усулидан кенг фойдаланилади.

Гальванопластика орқали бромларнинг аниқ металл нусхалари олинади. Нашриётларда клишчелар, матрица, радиотехник схемалар тайёрланади. Пўлатни электролитик силлиқлаш алюминий ва магнийни оҳорлаш ишлари ҳам электролиз ёрдамида бажарилади. Никеллаш, хромлаш каби ва бошқа бир қанча муҳим ишлар ҳам шундай жараёнга киради. Булар металларнинг коррозияга чидамлилигини бир неча баравар оширади.

Кимё саноатида хлор, бром, йод каби кўпгина оксидловчилар ҳам электролиз ёрдамида олинади.

Такрорлаш учун материаллар

Бобнинг қисқача мазмуни. Оксидланиш-қайтариш реакциялари иккита яримреакциядан ташкил топиб, буларнинг бирида оксидланиш (электроннинг ажралиши), иккинчисида қайтарилиш (электронни бириктириш) амалга ошади. Оксидланаётган модда қайтарувчи, қайтарилаётган модда эса оксидловчи бўлиб хизмат қилади. Ўз-ўзидан борувчи реакциялардан гальваник элементларда фойдаланиб электр токи ҳосил қилинади. Гальваник элементни электронларни ташқи занжир орқали анoддан катодга томон "ҳаракатлантирувчи куч" манбаи сифатида қараш мумкин. Бу ҳаракатланувчи кучни электр юритувчи куч (ЭЮК)деб юритилади. Ионлар концентрацияси бирга тенг бўлгандаги потенциаллар фарқини стандарт электрод потенциали дейилади. У E^0 билан ифодаланади.

Оксидланиш - қайтарилиш жараёнини билиш электр батареялар яратиш ва оксидланиш-қайтарилиш реакцияларидан фойдаланиб металларни қайтариш, қоплаш ҳамда рафинациялашда фойдаланишга имкон беради.

Бобни ўрганишдан мақсад.

1.Оксидланиш - қайтарилиш реакцияларида қайси моддалар оксидловчи ёки қайтарувчи эканлигини ажрата олиш.

2. Яримреакциялар усулидан фойдаланиб оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини тузиш ва тенглаштириш.

3. Гальваник элемент ЭЮК ни ҳисоблай олиш.

4. Ўз-ўзича борувчи реакциялар учун электрод потенциалларини айтиб бериш.

5. Нернст тенгламасидан фойдаланиб E ва E^0 нинг берилган катталикларига асосан ионлар концентрациясини аниқлаб олиш.

6. Қўрғошин аккумуляторини тушунтириш ва ишлаш принципини тушунтира билиш талаб қилинади.

7. Коррозия жараёнининг моҳиятини тушуниб, металларнинг катод ҳимоясини тушунтира олиш.

Машқ ва масалалар

1. Қуйида келтирилган тенгламаларни ион-электрон баланс усули билан тенглаб, реакцияларнинг тўлиқ молекуляр тенгламаларини ёзиб ҳар бир ҳолат учун оксидланаётган ва қайтарилаётган моддаларни кўрсатинг:

а) $Fe_{(қ)} + H^+(с) + SO_4^{2-}(с) \longrightarrow Fe^{+3}(с) + SO_{2(г)} + H_2O(с)$

б) $Cl_{2(г)} + OH^-(с) \longrightarrow Cl^-(с) + ClO^-(с) + H_2O(с)$

в) $Zn_{(қ)} + NO^-(с) + H^+(с) \longrightarrow Zn^{2+}(с) + NH^{4+}(с) + H_2O(с)$

г) $MnO_4^-(с) + S^{2-}(с) + H_2O(с) \longrightarrow MnO_{2(қ)} + S_{(қ)} + OH^-(с)$

д) $H_2O_2(с) + MnO_4^-(с) + H^+(с)$ қ $O_{2(г)} + Mn^{2+}(с) + H_2O(с)$

Намуна: 1. а) Яримреакциялар қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$Fe^0 \longrightarrow Fe^{+3} + 3\,\bar{e} \qquad \Big|3\Big|2$$

$$SO_4^{-2} + 4H^+ \longrightarrow SO_2 + 2H_2O - 2\,\bar{e} \qquad \Big|2\Big|3$$

балансланган тенглама кўриниши қуйидагича бўлади:

$$2Fe_{(қ)} + 12H^+(с) + 6SO_4^{2-} \longrightarrow 2Fe^{3+}(с) + 3SO_4^{-2} + 3SO_{2(г)} + 6H_2O_{(с)}$$

$$2Fe + 6H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

Бу реакцияда Fe оксидланади, SO^{2-}_4 қайтарилади.

2. Гидразин N_2H_4 ва диазот тетроксиди N_2O_4 қўшилганда ўзи алангаланувчи аралашма ҳосил қилади, у ёқилғи сифатида қўлланилади. Реакция маҳсулотлари сифатида H_2,N_2 ва H_2O ажралади. Реакциянинг тўлиқ кимёвий тенгламасини тузинг; ушбу реакцияда қайси модда қайтарувчи ва қайси модда оксидловчи эканлигини аниқланг.

3. Қуйидаги реакция асосида гальваник элементни чизинг:

$$Fe_{(к)} + Cu^{2+}_{(с)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(с)} + Cu_{(к)}$$

Расмда анод ва катодни кўрсатинг, гальваник элементнинг мусбат ва манфий қутбларини белгиланг. Ионлар ҳамда электронлар ҳаракати йўналишини белгилаб, стандарт шароитда шу гальваник элемент ҳосил қилувчи ЭЮК ни ҳисоблаб топинг.

Ж а в о б: элементнинг стандарт потенциали 0, 44 + 0, 34 = 0,78 Вга тенг.

4. Қуйида келтирилган заррачалардан қайси бири қайтарувчи бўлиб хизмат қила олади (яъни қийин оксидланади):

а) Na^+; б) Cl^-; в) SO_4^{2-}; г) Cl_2?

Жавобингизни қисқа ва аниқ тушунтиринг.

5. Кўрсатилган заррачалардан қайси бири одатда оксидловчи бўлиб хизмат қилмайди (яъни қийинлик билан қайтарилади):

а) F^-; б) ClO_3^-; в) Na; г) Cl_2?

6. Кўрсатилган заррачаларни уларнинг оксидловчилик хусусияти орта бориши тартибида жойлаштиринг:

$Cr_2O_7^{2-}$; H_2O_2; Cu^{2+}; Cl_2; O_2.

7. Кўрсатилган заррачаларнинг қайтарувчилик хусусияти орта бориши тартибида жойлаштиринг:

$$Zn,\ J^-,\ Sn^{2+},\ H_2O_2,\ Al.$$

8. Кўрсатилган заррачалардан қайсилари нордон эритмада MnO^-_4 иони билан оксидлана олади:

а) Cl^-; б) Cl_2; в) Cz^{3+}; г) Fe^{2+}; д) Cu?

9. Суюқланма ҳолдаги $AlCl_3$ билан худди шу тузнинг сувдаги эритмаси инерт электродларда электролиз қилинганда турли маҳсулотлар ҳосил бўлишини тушунтиринг. Ҳар икки ҳолда ҳосил бўлувчи маҳсулотларни ёзинг.

10. NaCl нинг сувли эритмасидан 1 соат давомида кучи 2,00 А ток ўтказилгандаги электролиз пайтида неча литр газ ҳолдаги (нормал шароитда) хлор Cl_2 ажралади?

11. Антифризларга қўшилган оз миқдордаги амино-бирикмалар металл коррозияси ингибиторлари ролини бажаради. Металларни занглашдан сақловчи бундай бирикмалар (Бренстед асослари сифатида) хусусиятини тушунтиринг.

12. Ерда жойлашган мис қувур рух билан қопланган пўлат қувур билан уланганда коррозия жараёнининг қай хили вужудга келишини тавсифлаб беринг.

Тест саволлари

1. Cr_2O_3 иони ишқорий муҳитда қайтарилганда қандай ион ҳосил бўлади?

А. CrO_2^-, **В.** CrO_4^{-2}, **С.** $Cr(OH)_3$. **Д.** Cr^{+3}. **Е.** $Cr_2(SO_4)_3$.

2.Қуйидаги ионларнинг қайси бири фақат оксидловчи хоссасини намоён қилади?

А. CrO_2^-; **В.** CrO_4^{-2}; **С.** NO_3^-; **Д.** H^+; **Е.** S^{-2}:

3.Калий перманганатни кучли ишқорий муҳитда қайтариш натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

A. $Mn(OH)_2$; **B.** MnO_4^{2-}; **C.** MnO_2 ; **Д.** Mn^{4+}; **E.** MnO^4.

4.Темирни суюлтирилган сульфат кислотада эритиш натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

A. H_2S; **B.** S; **C.** H_2; **Д.** SO_3; **E.** SO_2.

5. Қуйидаги реакция тенгламасини тенглаштириб, коэффициентлар йиғиндисини ҳисобланг.

A.24. **B**.26. **C**.28. **Д**.30. **E**.32.

6. Қайси металл суюлтирилган нитрат кислотани азотгача қайтаради?

A. Aq, **B.** Zn, **C.** Pb , **Д.** K, **E.**Cu.

7. Қуйидаги қайси заррачалардан бири фақат қайтарувчи хоссасини намоён қилади?

A. J, **B.** Cr^{3+}, **C.** $Cr_2O_7^{2-}$, **Д.** S^{+4}, **E** S^{+6}.

8. Қайси модда ҳам оксидловчи, ҳам қайтарувчи вазифасини бажара олади?

A. H_2SO_3, **B.** H_2S, **C.** H_2SO_4, **Д.** H_2CO_3, **E.** SO_3.

9. Кальцийни концентрланган сульфат кислота билан реакцияси оқибатида қандай модда ҳосил бўлади?

A. SO_2. **B.** H_2S. **C.** H_2. **Д.** S. **E.** SO_3.

10. Нитрат кислотани тўлиқ қайтариш маҳсулотини аниқланг.

A. NO_2, **B.** NO, **C.** N_2C_3, **Д.** NH_4^+, **E.** N_2.

11. Қуйидаги реакция тенгламаси коэффициентларини танлаб, сув молекуласи олдидаги коэффициентни кўрсатинг.

$$Sb_2O^5 + HCl \longrightarrow H_3SbCl_6 + Cl_2 + H_2O$$

A.2. **B**.5. **C**. 10. **Д**.18. **E**.21.

12. Кислотали муҳитда қайси модда ва ионлар бир вақтнинг ўзида мавжуд бўла олади?

А. H_2S ва Cl_2, **В.** Fe^{+2} ва Cl^-, **С.** SO_4^{+2} ва Fe^{+2}, **Д.** SO_3^{-2} ва S^{-2}, **Е.** K_2O ва Na_2O.

13. Идишдаги $Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$ тузлари аралашмасини электролиз қилганда ажралиб чиқадиган металлар тартибини аниқланг.

А. Cu, Ag, Bi, Pb: **В.** Pb, Cu, Bi, Ag: **С.** Ag, Cu, Bi, Pb:

Д. Pb, Bi, Cu, Ag: **Е.** Bi, Pb, Ag, Cu.

14. Мис (II)-сульфат эритмасини электролиз қилганда анодда қандай модда ажралиб чиқади?

А. SO_4^{-2}, **В.** S, **С.** O_2, **Д.** SO_2, **Е.** SO_3.

15. Темир (III)-сульфат эритмаси орқали 144750 К ток ўтказилса анодда қанча ҳажм (н.ш) газ ажралиб чиқади?

А. 7,4; **В.** 8,4; **С.** 9,4; **Д.** 10,4; **Е.** 11,4.

16. Na_2SO_4 эритмасини электролиз қилиш натижасида катодда 22, 4 л (н.ш) газ ажралиб чиқиши учун қанча миқдорда ток (к) ўтказиш керак?

А. 96500; **В.** $2,93 \cdot 10^4$; **С.** $1,93 \cdot 10^5$; **Д.** $3,5 \cdot 10^5$; **Е.** $4,5 \cdot 10^5$.

17. Иккита идишдаги $FeSO_4$ ва $CuCl_2$ эритмалари орқали маълум миқдорда ток ўтказилганда 1,4 л хлор (н.ш) ажралиб чиқган бўлса, катодда ҳосил бўлган темирнинг масса миқдорини аниқланг.

А. 2,5; **В.** 3,5; **С.** 4,5; **Д.** 5,5; **Е.** 6,5.

IX БОБ

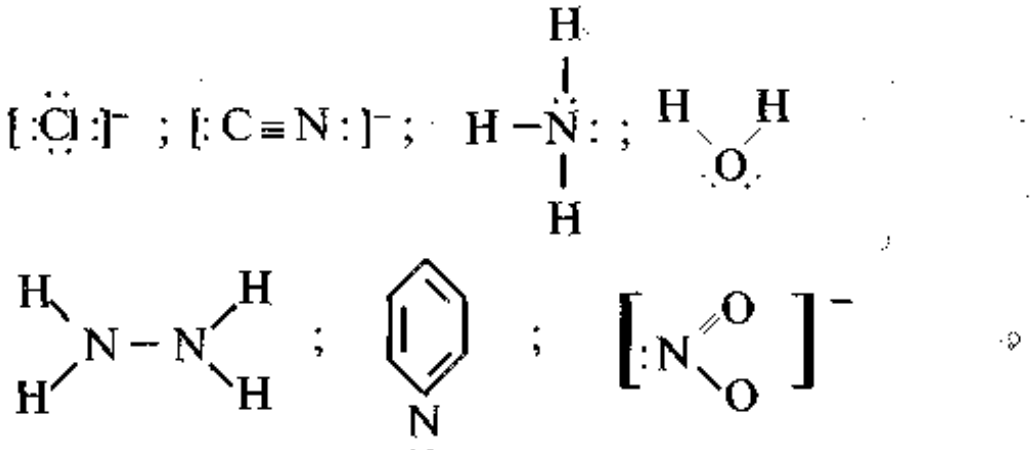
КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАР

IX.1. КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ

Металларнинг реакцияда электрон йўқотишлари улар учун алоҳида хусусият эканлиги олдинги бобларда айтиб ўтилди. Ҳосил бўлувчи мусбат зарядланган ионлар–катионлар эркин ҳолда бўлмай, уларни қуршаб турувчи анионлар билан биргаликда мавжуд бўладики, бу зарядларнинг мувозанатига олиб келади. Металларнинг катионлари–Льюис кислоталари (Г. Н. Льюис кислота сифатида электрон жуфтига эга бўлган акцепторни, асос сифатида эса шу электронлар жуфти донорини тушунтирган) хоссаларига ҳам эгадир. Уларнинг бўлинмаган электрон жуфтларига нейтрал молекула ёки анионлар билан боғланиши мумкинлигини билдиради. Шундай қисмчалар комплекс ионлар ёки комплекслар, таркибида шундай ионлар бўлган бирикмалар эса координацион бирикмалар дейилади.

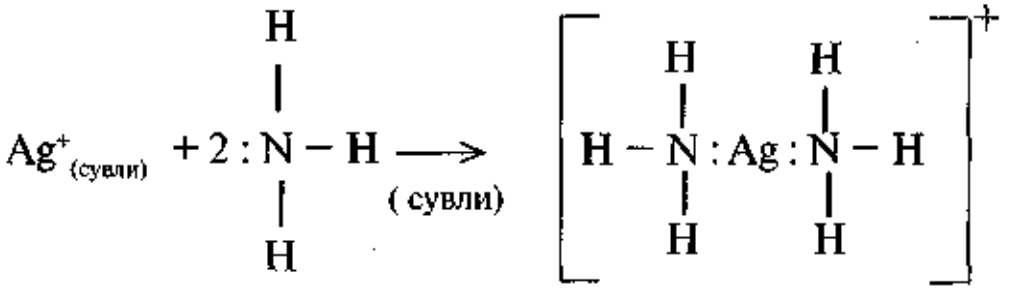
Координацион бирикмалар кимёда кенг ўрганилади. Ҳозирги вақтда кўпгина металлорганик бирикмалар, витаминлар (B_{12}), қон гемоглабини, хлорофил ва бошқалар ҳам шундай бирикмалардан ҳисобланади.

Комплекс бирикмаларда металл атомларини ўраб турувчи молекула ёки ионлар лигандлар (лотинча–Ligare–боғловчилар) деб аталади. Улар энг камида битта тақсимланмаган валент электронлар жуфтига эга бўлади:



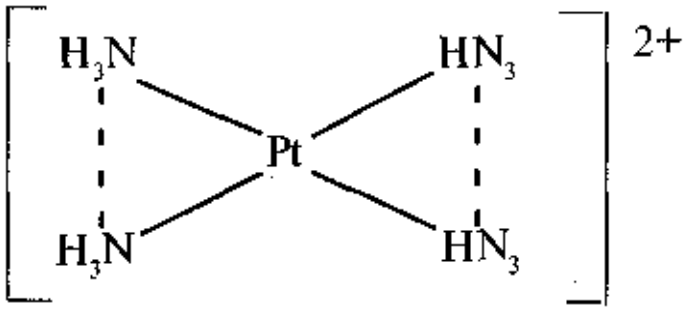
Баъзи ҳолларда металл билан унинг лигандлари орасида ҳосил бўлувчи боғларни мусбат ион билан манфий ион ёки қутбланган молекулаларнинг манфий томонлари орасида ҳосил бўлувчи электростатик тортишув билан ҳам тушунтирилади. Шунга кўра, металларнинг комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусияти металл ионининг мусбат заряди ортиши ва унинг

ион радиуси камайиши билан ортади. Ишқорий металларнинг ионлари Na^+ ва K^+ катта қийинчилик билан комплекслар ҳосил қилгани ҳолда оралиқ металларнинг кўп зарядли мусбат ионлари комплекс ҳосил қилишга мойиллиги билан ажралиб туради. Cr^{3+} ионининг Al^{3+} ионига қараганда мустаҳкамроқ комплекс ҳосил қилиши ҳам диққатга сазовор. Металл иони билан лиганд орасида ҳосил бўлувчи боғ аввал лигандга тегишли бўлган электрон жуфтининг улар ўртасида мужассамлашуви ҳисобига амалга ошиши қуйидаги мисолдан ҳам кўринади:



Комплекс ион ҳосил бўлганда, лигандлар металл атрофида йиғилаяпти, деган маъно тушунилади. Металлнинг марказий иони ва у билан боғланган лигандлар координацион сферани ташкил этади. Шунинг учун координацион бирикмаларни ифодалашда ички координацион сферани бирикманинг бошқа қисмларидан ажратиш мақсадида квадрат қавслардан фойдаланилади. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ формуласига эга бўлган моддада $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ва SO_4^{2-} ионларини ўз ичига олган координацион бирикма ифодаланган. Бу бирикмада тўрт молекула аммиак икки валентли мис билан тўғридан-тўғри боғлангандир.

Комплексдаги марказий металл атоми билан тўғридан-тўғри боғланган лиганд атоми **донор атоми** дейилади. Комплексида донор атоми азот атоми ҳисобланади.



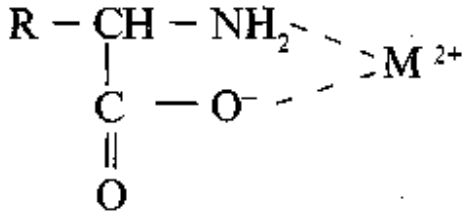
Металл иони билан боғланган донор атоми сони металлнинг **координацион сони** деб юритилади. Юқоридаги комплексда платинанинг координацион сони 4 га, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ да эса кобальтнинг координацион сони 6 га тенг. Баъзи

металларнинг ионлари доимий координацион сонга эга бўлади. Уч валентли хром билан кобальтнинг координацион сони 6 га, икки валентли платинаники 4 га тенглиги аниқланган. Координацион сон кўпинча 4 ва 6 га тенг бўлади. Бу сон металл ионининг катта-кичиклиги ва уни ўраб турган лигандларга ҳам боғлиқ бўлади. Лигандлар йирик бўлганда, улар металл иони атрофида камроқ тўпланаолади. Марказий атомига бириккан манфий заряд металл ташувчи лигандлар ҳам координацион соннинг камайишига сабаб бўлади. $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ комплексида никель (II)-иони атрофида аммиакнинг 6 та нейтрал молекуласи тўпланса $[NiCl_4]^{2-}$ комплексига тўртта манфий зарядланган хлорид ион йиғилади. Тўрт координацион сонли комплекслар **тетраэдрик** ёки **текис-квадрат**, олти координацион сонлилар эса **октаэдрик** геометрик тузилишга эга бўлади.

IX.2. ХЕЛАТЛАР ВА УЛАРНИНГ БИОЛОГИК СИСТЕМАЛАРДАГИ РОЛИ

Биометалларнинг координацион бирикмалари организмда муҳим функцияларни бажаради. Оддий шароитда молекула ёки ионлар биометалл ионни ҳамда битта донор атоми билан координацияланади. Бундай **заррачалар монодентат ("бир тишли") лигандлар** дейилади. Буларга OH^-, F^-, Cl^- каби ва бошқа оддий ионлар киради. Баъзи кўп атомли анион (NO^{3-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) ва бошқалар ҳам монодентат усулида координация-ланиши мумкинлиги аниқланган. Организмнинг 90% дан ортиқ массаси монодентат лиганд ҳисобланган ва кислород атоми орқали координациялашган сув молекуласига тўғри келади. Сув молекуласи ўзига хос бурчак структурасига (O—H боғлари орасидаги бурчак 105^0 га тенг) ва 1,87 D диполь моментига эга. Аминлар ва баъзи азотли бирикмалар ҳам шу монодентат усулида битта донор атоми орқали координацияланади. Бундай усулнинг амалга ошуви учун металл атомлари икки донор атоми, икки углерод атомларидан беш ёки олти аъзоли ҳалқа ҳосил бўлиши зарур. **Бидентант** лигандлар орқали комплекс ҳосил бўлишида ҳалқаларнинг вужудга келиши **"хелат эффекти"** деб юритилади. *Хелат* координацион бирикмалар шунга ўхшаш монодентат лигандлар билан ҳосил қилинган бирикмаларга нисбатан бирмунча барқарорлиги билан ажралиб туради (5 аъзолилар олти аъзолиларга қараганда барқарор). Баъзи пайтларда беқарор бўлган тўрт ва етти аъзоли ҳалқалар ҳосил бўлиши аниқланган.

Тирик организмда бўлган лиганд (биолиганд)лар яхши хелат ҳосил қилувчилардан ҳисобланади. Буларга - аминокислоталарнинг анионлари ($H_2NCHRCOO^-$), пиридин қаторининг баъзи азотли асослари, нуклеотидлар ва бошқалар киради. Тирик организмда ҳосил бўладиган координацион бирикмалардан металларнинг аминокислотали комплексларини кўрсатиб ўтиш зарур. Булардан бири беш аъзоли хелат ҳалқасидир:

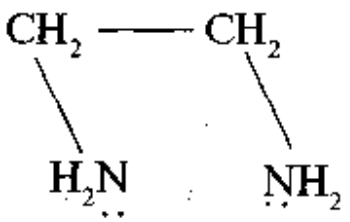


Аминокислота комплексларининг барқарорлиги қуйидаги тартибда (қатордагидек) ортади:

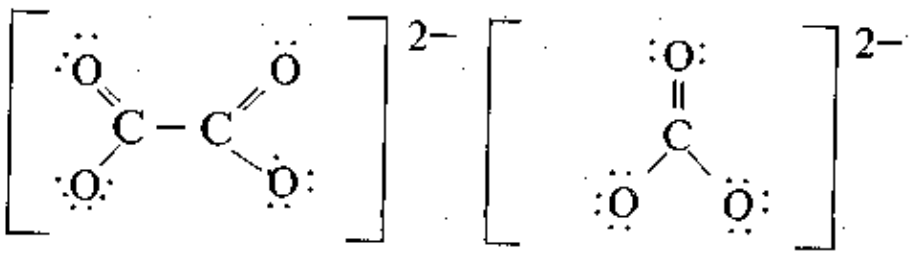
$$Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Cd^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$$

Бу ерда кислород билан амин азоти донор атомлари вазифасини бажарганда қатор ўз кучини тўла сақлайди.

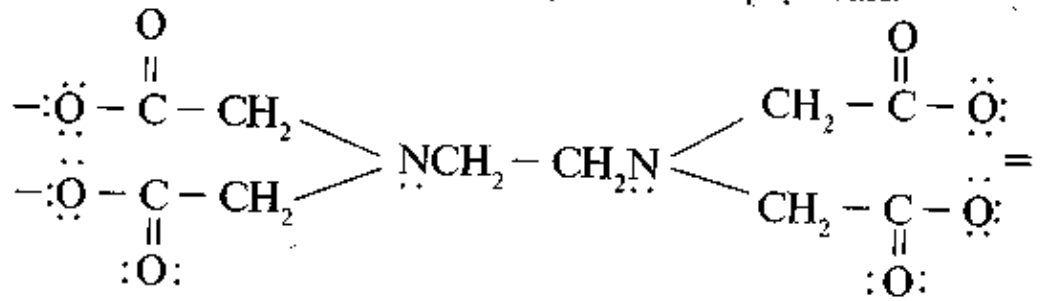
Икки ва ундан ортиқ донор атомига эга бўлган лигандлар металл ионлари атрофида координациялана олади. Булар полидентат лигандлар деб ном олган. Икки ва ундан ортиқ донор атомлари орасидаги металлни ўзига тортиш хусусиятига эга эканлиги туфайли уларни хелатловчи (грекча—қисқичбақа панжаси сўзидан олинган) агентлар ёки хелатлар дейилади. Буларнинг энг оддий вакили диаминдир:

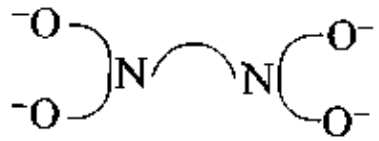


Ушбу лигандда иккита азот атомида (донор атомларида) электрон жуфтлари бир-биридан бироз узоқда жойлашган бўлиб, лиганд молекуласининг қисмлари металл иони атрофида айлана олади, натижада ҳар иккала азот атоми металл билан координацион боғ ҳосил қила олади. Этилендиамин бидентат лиганд бўлиб, оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$ ва карбонат -ион CO_3^{2-} ҳам шу қаторга киради:



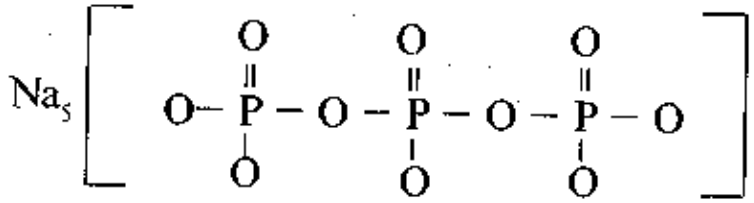
Этилендиамин тетрасирка кислота аниони бўлган қуйидаги полидентат лиганд ҳам кенг тарқалган:





Ушбу ион олтита донор атомига эга бўлиб, буларнинг ҳаммаси бир вақтнинг ўзида металл иони билан координацион боғ ҳосил қила олади, бунда лиганд металл иони атрофида буралиб қолади. Хелатловчи агентлар лигандларга қарама-қарши ўлароқ барқарорроқ комплекслар ҳосил қилади.

Комплекс ҳосил қилувчилар анализларда, реакцияни ўтказиш учун халақит берувчи металл ионларини тутиб қолишда, табиий сувларни қайта ишлашда, тозалашда ва бошқа мақсадларда қўлланилади. Сувдаги катионлар комплексга ўтиб, совун ва сунъий ювувчи воситаларнинг хоссаларига путур етказмайди. Таркибида Mg^{2+} ва Ca^{2+} ионлари бўлган қаттиқ сувларни юмшатишда ишлатиладиган натрий триполифосфат



муҳим ва арзон сунъий ювувчи восита ҳисобланади.

Углерод, водород, кислород ва азот биологик ҳужайраларнинг асосий массасини ташкил этади. Булар билан бир қаторда ҳаёт жараёнларининг тўлиқ ўтиши учун мис, темир, марганец, рух, кобальт ва молибден каби элементлар зарурлиги маълум.

Уларда турли электрон-донор группалар билан комплекс ҳосил қилиш хусусияти кучли намоён бўлади. Организмда кечадиган турли реакцияларни ўтказишга ёрдам берадиган катализаторлар – ферментлар ҳам металл ионлари туфайли мавжуд бўла олиши аниқланган. Қизиғи шундаки, организм учун зарур кимёвий элементлардан бирортаси етишмай қолганда унинг иш функцияси бузилади, киши бетоб бўлади, ўзини ёмон сезади. Бу ҳолатнинг узайиши инсонни ҳаётдан кўз юмишигача олиб келган пайтлари қайд қилинган. Организм учун натрий, магний, кальций, калий, фосфор, олтингугурт ва хлор ҳам зарурлиги илмий асосда тасдиқланган.

Биологик жараёнларда катта муҳим аҳамиятга эга бўлган кўп аъзоли гетероциклик бирикмалардан порфиринлар ҳам комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Турли порфиринлар бир-биридан таркибига кирган металлар ёки ўринбосарлар группаси билан, шунингдек, четдаги углеродга бириккан лигандлари билан фарқ қилади. Гемоглабин ана шу порфиринлар группасига киради. У қонда кислород ташувчи бўлиб хизмат қилади. Қонда темир ва магнийнинг бўлиши гемоглабин билан боғлиқ. Организмда темир етишмаганда киши анемия касаллиги билан оғрийди. Бунда у қувватсизланади ва кўп ухлайдиган бўлиб қолади. Темир ва шу каби бошқа микроэлементлар ўсимликлар учун ҳам зарур.

IX. 3. КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР НОМЕНКЛАТУРАСИ ВА ИЗОМЕРИЯСИ

Комплекс бирикмаларни номлашда эмпирик номенклатурадан фойдаланилади. Бундай номларнинг баъзилари ҳозирги кунгача сақланиб қолган. Рейнеке тузи $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ ана шундай комплекслардан биридир. Назарий ва амалий кимё Халқаро иттифоқи (ИЮПАК) қабул қилган номенклатура Ватанимизда 1963 йилдан бошлаб жорий этилган бўлиб, комплекс бирикмалар учун у қуйидагича қўлланилади:

1. Тузларда аввало катион номи, сўнгра анион номи айтилади.

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ – пентааминхлорокобальт (II)-хлорид.

$[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$ – гексаамин кобальт (III)-триоксалат хром (III).

2. Комплекс ион ёки молекулани номлашда металларга эътибор берилади. Лигандлар уларнинг зарядларидан қатъи

назар алфавит тартибида саналади. Комплекснинг формуласи ёзиб бўлингач, биринчи бўлиб металл кўрсатилади $K_2[Pt(N_2O_2)_2Cl_2]$ дихлородинитритоплатинат (II)-калий.

3. Анион лигандларга "О" қўшимчасини қўшиб, нейтрал лигандлар молекула каби ўқилади. Масалан, N_3^- – азидо, Br – бромо CN – циано, $C_2O_4^{2-}$ – оксалато ва ҳ. к.
$K_2[Ni(CN)_4]$ – тетрацианоникелат (II)-калий.
$[Al(H_2O_6)]Cl_3$ – гексааквоалюминий (III)-хлорид.

4. Лигандлар сони (1 дан ортиқ бўлганда) грек рақамлари билан белгиланади (лигандлар сони 2, 3, 4, 5 ва 6 бўлганда ди- , три- , тетра- , пента- ва гекса деб ёзилади).

Агар лиганд номининг ўзида грек қўшимчаси бўлса, масалан, моноди- ва ҳоказо, унда лиганд номи қавсга олиниб, унга бошқа қўшимча қўшиб ёзилади (бис- , трис- , тетракис- , гексакис каби ифодаланади), лигандлар тегишлича 2, 3, 4, 5 ва 6 бўлганда.

$[Co(NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2NH_2)_3]Cl$-трис (этилендиамин) кобальт (III) хлорид

5. Комплекс анионлар номига -ат қўшимчаси қўшиб ўқилади. Масалан: $K_2[Ni(CN)_4]$ - тетрацианоникелат (II) -калий.

6. Металлнинг оксидланиш даражаси унинг номи ортига қавсга олинган рим сонлари билан белгиланади. Масалан, $[Co(NH_3)_5Cl]_2^+$ да кобальтнинг оксидланиш даражаси плюс учга тенглигини кўрсатиш учун римча (III) дан фойдаланилади.

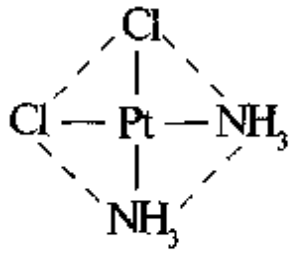
Комплекс бирикмаларда **структура** (ҳолат ва координацион) **изомерия** ва **стерео** (геометрик, оптик) **изомериялар** бор. Буларнинг биринчисида бирорта лиганд баъзи ҳолларда металл билан координацион боғ орқали тўғридан-тўғри боғланган бўлса, бошқаларида у кристалл тўрнинг координацион таъсир доирасидан ташқарида бўлади. Буни қуйидаги комплекс бирикма $[CrCl_2(H_2O)_6]$ мисолида намойиш қилиш мумкин:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_2$ – бинафша рангли модда

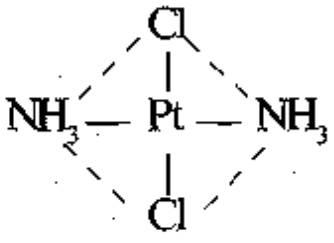
$[Cr(H_2O)_5Cl_2]Cl_2 \cdot H_2O$
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$
} кўк рангли моддалар

Стереоизомерлар бир хил кимёвий боғланишга эга, лекин бир-биридан фазодаги жойлашуви бўйича фарқ қилади. Қуйида

кўрсатилганидек, $Pt(NH_3)_2Cl_2$- комплекс бирикмада хлор – лигандлар ёнма-ён ҳолда (а) ёки қарама-қарши томонларда жойлашиши мумкин:



а.



б.

Координацион сферада донор атомларининг турлича жойлашуви ҳисобига вужудга келадиган изомерия тури **геометрик** ёки **цис- ва транс- изомерия** дейилади.

Қуйида: $Pt(NH_3)_2Cl_2$ комплекс бирикмадаги геометрик изомерларнинг кўриниши тасвирланган: а) *цис-изомер*; б) *транс-изомер*.

Бир хил группалар ёнма-ён жойлашган изомер молекулалари *цис-изомер*, бир хил группалар бир-биридан узоқда жойлашганлари эса *транс-изомер* ҳисобланади.

Кўзгуда бир-бирининг аксини ифодаловчи изомерлар **оптик изомерлар** турига киради. Инсоннинг икки қўли бир-бирига жуда ўхшагани билан улар бир-бирига барча жиҳатдан мос келади деб бўлмайди. Оптик изомерларнинг физик ва кимёвий хоссалари ўзаро ўхшаш бўлиб, кўринишлари фақат кўзгудагина акс этгандагина яқинлигини айтиб ўтамиз.

IX.4. КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ БАРҚАРОРЛИГИ ВА УЛАРДАГИ БОҒЛАНИШ ТАБИАТИ

Комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги анчагина омилларга боғлиқ. Бундай бирикмаларда ташқи ва ички доираларнинг барқарорлиги ҳар хил бўлади. Ташқи доирадаги комплекс ион электростатик кучлар орқали боғланиб, сувли эритмаларда осон ажралади. Бундай парчаланиш **бирламчи диссоциланиш** дейилади ва у кучли электролитлар каби тўлиқ ўтади. Ички сферада бўлган лигандлар марказий атом билан анча кучли боғланган бўлиб, кам даражада ажралади. Комплекс бирикманинг ички сферасидаги парчаланиш **иккиламчи диссоциланиш** деб юритилади.

$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$ – бирламчи диссоциланиш.

$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$ – иккиламчи диссоциланиш.

Иккиламчи диссоциланиш комплекс заррача, марказий ион ва лигандлар орасида мувозанат вужудга келгандагина мавжуд бўла олади. Мисол тариқасида $[Ag(NH_3)_2]^+$ ни олайлик. Унинг ионларга диссоциланиши барча кучсиз электролитлар каби массалар таъсири қонунига бўйсунади ҳамда **мувозанат комплекс константаси ёки беқарорлик константаси** дейилади:

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

Комплекснинг беқарорлик константаси турли комплекс ионлар учун ҳар хил қийматга эга бўлиб, комплекснинг қанчалик барқарорлигини билдиради.

IX.1 -жадвалда кумушнинг бир турга кирувчи комплекслари учун беқарорлик константаси кўрсатилган:

IX. 1 - жадвал

Кумуш комплекслари беқарорлик константаси

Комплекс ионлар	Беқарорлик константаси
$[Ag(NO_3)_2]^-$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-13}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$

Жадвал маълумотларидан комплекснинг барқарорлиги нитрат ион $[Ag(NO_2)_2]^-$ дан циан $[Ag(CN)_2]^-$ ионига ўтиши билан ортиб боряпти. $[Ag(CN)_2]^-$ иони жуда барқарор бўлгани учун комплекс туз эритмасига калий йодид қўшилганда ҳам кумуш йодид чўкмаси ҳосил бўлмайди. Кумуш сульфиднинг эрувчанлик кўпайтмаси жуда кичик бўлганлиги сабабли водород сульфид қўшилганда кумуш сульфид чўкмаси пайдо бўлганлиги сезилади.

Кейинги вақтларда комплекс бирикмалар мустаҳкамлигини тавсифлашда беқарорлик константасининг акси бўлган катталикни – барқарорлик константаси деб аташ таклиф қилинди. Улар орасида қуйидаги нисбат бор:

$$K_{барқар.} = 1/K_{барқар.}$$

$[Ag(NH_2)_2]^+$ иони учун барқарорлик константаси қуйидагича ифодаланади:

$$K_{барқ} = \frac{1}{K_{беқар}} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+] \cdot [NH_3]_2}$$

Эритмаларда кучсиз электролитлар, масалан, кўп негизли кислоталардаги каби комплексларнинг **босқичли** диссоциланиши учрайди.

Барқарорлик константаси марказий атом билан лигандларга кўп жиҳатдан боғлиқлиги амалда исботланган. Марказий ионлари кучсиз қутблантириш хусусиятига эга комплексларда (ишқорий ва ишқорий-ер металларда) барқарорлик марказий ион билан лигандлар орасидаги электростатик бирикишнинг кучайиши орқали ортиши аниқланган бўлиб, марказий ион ва лигандлар заряди юқори ҳамда уларнинг радиуси кам бўлганда комплекснинг барқарорлиги юқори бўлади. Бундай катионлар $[NH_4]Cl$, $K[MgCl_3]$ таркибида кичик давр элементлари кислород, азот $K[AlH_4]$, $K[AlF_4]$ ва F^- ионлари бор лигандлар билан бирмунча барқарорроқ бўлган комплекслар ҳосил қилади.

Платина оиласи металлари ҳосил қилган катионлар, симоб, кумуш ва олтин ионлари (буларда қутбланиш кучли намоён бўлади ва марказий атом билан лигандлар орасидаги боғланиш ковалент боғланишга яқин) енгил қутбланувчи лигандлар билан ҳосил қилган комплекслари бирмунча барқарор бўлади. Буларга таркибида фосфор ва олтингугурт атомлари, J^- ионлари бор лигандлари мисол бўла олади. Ўз лигандларини тез алмаштира оладиган комплекслар **лабил,** қийин алмаштирувчилари эса **инерт комплекслар** деб юритилади. Лабил ва инерт комплекслар орасидаги фарқ вужудга келувчи мувозанатнинг ҳолати билан эмас, балки аксинча, лигандлар алмашингандаги реакция натижасида ҳосил бўладиган мувозанат тезлиги билан белгиланади.

Комплекс бирикмаларнинг асосий қисми металлнинг марказий иони билан лиганд аниони ёки қутбланган молекула орасидаги электростатик тортишув ҳисобига вужудга келади деб қаралади. Тортишув кучлари билан бир қаторда бир хил зарядланган лигандлар орасида электростатик итарилиш кучлари ҳам мавжуд бўлади. Натижада минимал потенциал энергияга эга бўлган барқарор атомлар (ионлар) группачаси вужудга келади.

Комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиш назарияси дастлаб асримизнинг йигирманчи йилларида В. Коссел билан А. Магнус томонидан ишлаб чиқилган. Олимлар ионларни деформацияланмайдиган шар, зарядланган доираларга ўхшатиб, булар ўзаро Кулон қонуни бўйича бирикади, деган фикрни ўртага ташладилар. Комплекс ҳосил қилувчи ион ўзига тескари зарядланган ионни ҳам, қутбли молекулани ҳам тортаверади. Иккинчи томондан, марказий ион атрофида қанчалик кўп заррачалар тўпланса, комплекс ҳосил қилувчи заррачалар орасидаги ўзаро итарилиш кучлари ҳам шунчалик кўп бўлади. Коссел билан Магнус ўз тажрибаларига асосланиб, лигандлар билан комплекс ҳосил қилувчилар орасидаги боғланиш энергиясини ҳисоблаб чиқдилар. Шунга кўра, лигандлар сони кўпайиб бориши билан улар орасидаги ўзаро итарилиш кучлари кучаяди, бу эса комплекс мустаҳкамлигини камайишига олиб келади (IX.2-жадвал).

IX.2-жадвал

Турли зарядли ион-комплекс ҳосил қилувчиларнинг координацион сонлари

Тартиб сони	Комплекс ҳосил қилувчилар(ионлар)	Коорд.сони
1	Бир зарядлилар	2;3
2	Икки зарядлилар	4
3	Уч зарядлилар	4;6

Шундай қилиб, электростатик тушунчалар комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлишини тушунтириб, уларнинг мустаҳкамлик даражасини назарий жиҳатдан аниқлашга ёрдам беради ва маълум даражада аниқланган координацион сонларни изоҳлаб беради. Аммо комплексларни деформацияланмайдиган зарядланган доира сифатидаги агрегат деб қаралиши, қандайдир моделга ўхшатилиши уларнинг кўпгина ўзига хос хусусиятларини тушунтириб беришга ожизлик қилди. Чунончи, бу тушунчалар координацион сони тўртга тенг бўлган бир қанча комплекслар (Pd^{+2}, Pt^{+2} ва бошқалар) ясси тузилишга эгалигини изоҳлаб бера олмади. Зарядланган шар модели бўйича тушунтириладиган бўлса, бу ерда тўртта лиганд тетраэдрик, жойлашуви энергетик жиҳатдан осонроқ бўларди.

Электростатик тушунчалар комплекс бирикмаларнинг магнит хоссаларини тушунтиришга ҳам ожизлик қилди.

Ҳозирги вақтда комплекс бирикмалардаги кимёвий боғларни тушунтириш ва ҳисоблаш ишларида квант-кимё усулларидан фойдаланилмоқда. Бунда комплекс ҳосил бўлишининг валент боғлари усули ва кристалл майдон назариясидан фойдаланилади.

NH_4^+ иони аммиак молекуласида электрон жуфти борлиги туфайли ҳосил бўлиши маълум. Уни аммиак молекуласининг *водород ионига бирикиши натижасида* ҳосил бўлади деб тушунтирилади. Аммиак молекуласининг металлар билан бирикиб аммиакатлар ҳосил қилиши ҳам шу тарзда боради:

$$Cu^+ + 2NH_3 = [Cu(:NH_3)_2]^+$$

$$Zn^{+2} + 4NH_3 = [Zn(:NH_3)_4]^{2+}$$

Валент боғлар усули бўйича комплексларнинг ҳосил бўлишида лигандларнинг жуфт электронлари қатнашганда донор-акцептор боғлар вужудга келади. Электрон жуфтлар лиганд билан марказий ион орасида комплекс ҳосил бўлувчининг эркин гибрид орбиталларини эгаллаган ҳолда умумлашиб қолади.

Юқорида келтирилган мисолда Cu^{+2} ва Zn^{+2} ионлари учинчи тугалланган қаватга эга бўлиб, тўртинчи қаватда уларда бўш s- ва p - орбиталлар бор. $[Cu(NH_3)_2]^+$ комплексида аммиакнинг ўнта электрони sp-гибрид орбиталларни эгаллайди, бундай гибридланиш заррачанинг тўғри чизиқли бўлишини белгилайди. $[Zn^{2+}(NH_3)_4]^{2+}$ комплексида эса тўртта электрон жуфт sp-гибридланган орбитални эгаллайди ва бунда комплекс тетраэдрик тузилишга эга бўлади.

Донор-акцептор боғланишнинг ҳосил бўлишида комплексларда s- ва p-орбиталлар билан бир қаторда d-орбиталлар ҳам қатнашиши мумкин. Бунда валент боғлар назариясига кўра гибридланишда d-орбиталлар иштирок этади. Шундай қилиб, комплекслар ҳосил бўлишида sp, sp^2, sp^3, sp^2d ва sp^3d^2 -гибридланиш ҳоллари учрайди. Бунда комплекслар

тегишлича чизиқли, тригонал, тетраэдрик, ясси квадрат ва октаэдрик тузилишга эга бўлади.

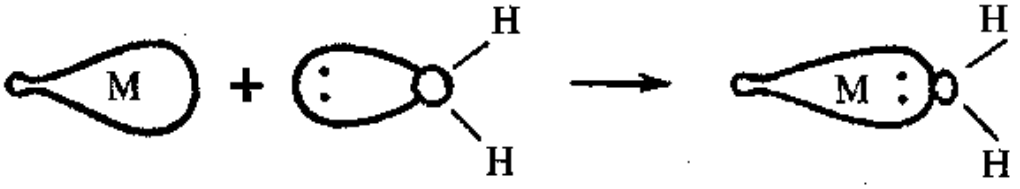
Юқорида келтирилган комплекс $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ да рух иони лигандлар учун (схемада шартли равишда нуқталар билан кўрсатилган) электрон жуфтларни битта 4s ва учта 4p орбиталлар узатади, бунда sp^3-гибридланиш (тетраэдрик координацияланиш) амалга ошади. Координацион сони иккига тенг бўлган sp- гибридланган $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплексида лигандлар чизиқли координацияланган бўлади.

Валент боғлар усули комплекс бирикмаларнинг маълум координацион сонлари ҳамда геометрик шаклларини тушунтириб беради, шунингдек, комплексларнинг реакцияга киришиш-киришмаслигини олдиндан айтиб беришга ҳам имкон беради. Бироқ валент боғлар усули комплексларнинг оптик хоссаларини, улардаги боғланишнинг барқарорлигини миқдорий жиҳатдан ифодалаш ва стереокимё масалаларини анализ қилишда бирмунча ожизлик қилади.

IX.5. КРИСТАЛЛ МАЙДОН НАЗАРИЯСИ

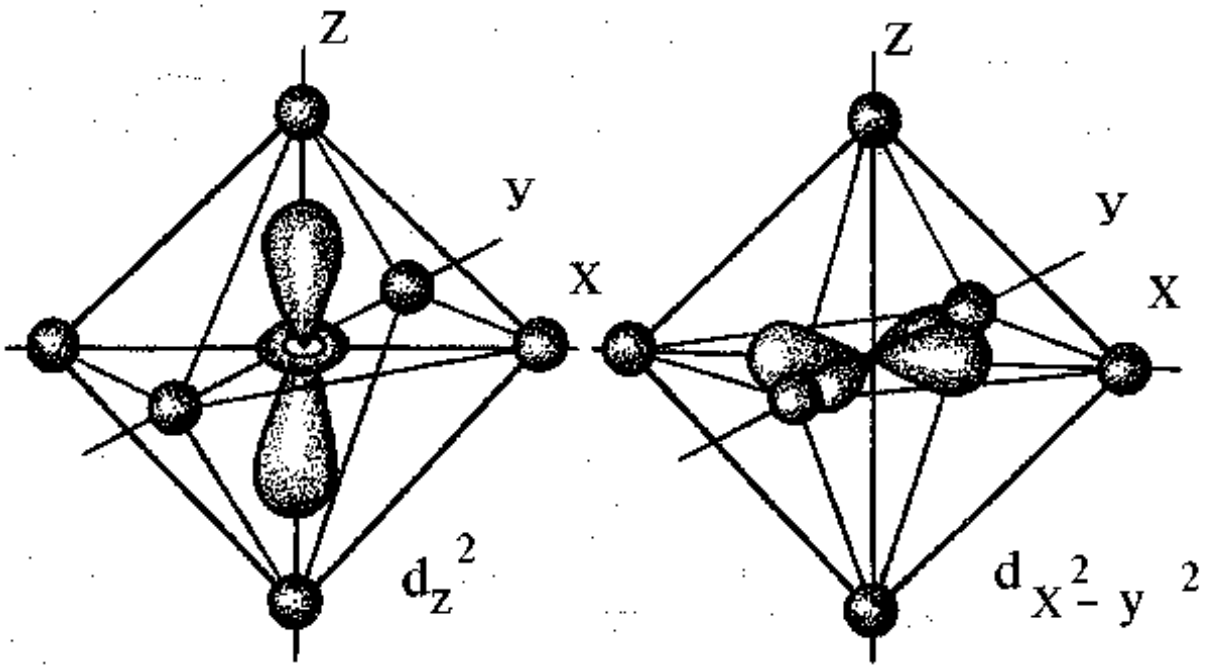
Ушбу назария қаттиқ кристалл моддалар хоссаларини изоҳлашга қаратилган. Бу назарияга мувофиқ барча металларнинг ионлари комплекс ҳосил қилиш хусусиятига эга бўлиб, бу оралиқ элементларда кучлироқ намоён бўлади. Оралиқ металлар комплексларининг магнит хоссалари ва ранги металлар атомлари орбиталларида d- электронларнинг борлиги билан изоҳланади. Оралиқ металлар комплексларидаги кимёвий боғланиш моделини ва бу моддаларга хос бўлган хоссалар **кристалл майдон назарияси** ёрдамида тушунтирилади. Бу назария марказий ионнинг d- орбиталларига лигандларнинг таъсир этишини кўрсатади. Эркин атом ёки ионнинг битта электрон қобиғига тегишли барча d-электронлар энергияси бир хил бўлиб, бу электронлар бир энергетик сатҳни эгаллайди.

Металл ионининг ўз атрофига лигандлар (масалан, сув) тўплаш хусусияти Льюиснинг кислота-асос бирикиши назарияси асосида тушунтирилади. Бунда асосни, бошқача қилиб айтганда, лигандни электрон жуфтлари донори деб қараш мумкин. Бу электронларни акцептор вазифасини ўтовчи металл ионининг вакант орбитали қабул қилади. Металл иони билан уни ўраб турувчи лигандлар орасидаги тортишиш металл ионидаги мусбат



IX.1. -расм. Металл атоми билан лиганд орасидаги Льюис кислотаси ва асоси орасида донор-акцептор бирикишнинг вужудга келиши схемаси.

заряд билан лиганддаги манфий зарядлар орасида вужудга келадиган электростатик кучлар ҳисобига амалга ошади, деб фараз қилиш мумкин. Ион ҳолатдаги лигандлар (масалан, Br^- ёки SCN^-) бўлганда электростатик бирикиш металл марказидаги мусбат заряд билан ҳар бир лиганддаги манфий заряд орасида қарор топади. Лигандлар сифатида нейтрал молекулалар намоён бўлса (масалан, сув ёки аммиак бўлганда), бу қутбли молекулаларнинг электрон жуфтлари жойлашган манфий қисми металл марказига йўналган бўлади. IX.1 -расмда кўрсатилганидек, лигандлар марказий металл билан кучли боғланади. Льюис асоси ролини бажарувчи лиганд металлнинг **гибрид** орбиталига электрон бериб, электрон донор ишини бажаради. Аммо лигандлар бир-биридан қочишга ҳам интилади. Шу сабабли, ҳар қандай комплексда ҳам лигандларнинг металлга тортишиш кучи билан лигандларнинг ўзаро итарилиш кучлари орасида мувозанат вужудга келади. Лигандларнинг металл маркази атрофида геометрик жойлашувчи металл билан лигандлар орасида максимал тортишув кучларининг вужудга келиши лигандлар орасидаги итариш кучларини минимал ҳолатга келтиради. Бу барқарор комплекс ҳосил бўлишининг асосий шарти ҳисобланади. Бир вақтнинг ўзида металл ионининг ташқи электронлари билан лигандлардаги манфий зарядлар орасида итарилиш содир бўлади. Буни кристалл майдоннинг таъсири ёки лигандлар майдони дейилади. Натижада металл ионининг d-электронлари энергияси ортади. Металл иони d-орбиталларининг ҳаммаси лигандлар майдони таъсирига бир хилда берилмаслиги мумкин, албатта. d- орбиталларнинг фазодаги йўналиши беш хил бўлиши мумкинлиги аниқланган



IX.2- расм. Октаэрик комплексда d_z^2 ва $d_{x^2-y^2}$ орбиталларининг ҳолати.

(x, y, z ўқларида). Кристалл майдон назарияси d- электрон булутлари лигандлар эгаллаган жойларни банд қилмасликка интилишини назарда тутади. Марказий ионнинг d-электронлари сони кўпайганда комплекснинг барқарорлашиш энергияси ўзгаради.

IX.2-расмда лигандлар билан $d_{x^2-y^2}$ ва d_z^2 орбитал орасида энг кўп электростатик қаршилик кучи пайдо бўлади. d_{xy} - орбиталга лигандларнинг таъсири кучсизроқ бўлади. Қолган *d*- орбиталлар эса қуйи энергетик ҳолатни эгаллайди.

Тетраэдрик комплексларда лигандлар d_{xy}, d_{yz} ва d_{zx} орбиталларга энг кўп электростатик қаршилик кўрсатади, бу ерда $d_{x^2-y^2}$ ва d_z^2 орбиталлар қуйи энергетик ҳолатни эгаллайди.

Лигандлар ҳосил қилган майдон кучининг лигандлар табиатига боғлиқлиги аниқланган. Комплекс бирикмалар спектрини ўрганиш лигандлар кристалл майдони кучининг сусайиб боришига кўра қуйидаги қаторга жойланишини кўрсатган:

$$CN^- > NO_2^- > NH_2CH_2CH_2NH_2 > NH_3 > SCN^- > H_2O > F^- >$$

$$COO^- > OH > Cl^- > Br^- > J^- \quad ,$$

Бу кетма-кетлик **спектрокимёвий қатор** дейилади.

Комплексларнинг чуқурроқ тадқиқ қилиниши натижасида оралиқ металларнинг ионлари билан лигандлар орасидаги кимёвий боғланиш қисман ковалент табиатга эга эканлиги аниқланди.

Комплекс бирикмаларни ўрганишда Республикамиз олимларининг хизмати ниҳоятда катта. А. Шамсиев, М. А. Азизов, академик Н. А. Парпиев бошчилигида арилгидразонлар комплекси кимёси ўрганилди. Координацион бирикмалар термолизи, нодир, кам тарқалган ҳамда ўткинчи металлар ҳосил қилувчи комплекслар, тиоциамат комплекслари, уларнинг кристалл-кимёси ва улар билан боғлиқ бошқа қатор масалалар тадқиқ қилинди. Координацион бирикмаларнинг ўзига хос хусусиятлари кўп тажрибалар ёрдамида аниқланди. Олинган комплексон ва комплексонатларнинг халқ хўжалигида қўлланиш соҳалари топилди. Ўсимликларнинг турли касалликларга қарши ишлатиладиган препаратларга қўшиладиган комплексонлар амалиётга татбиқ этилди; оқава сувларни тозалаш, зарарли газларни тутиб қолиш ва рангли металларни ажратиб олишда қўл келди. Бу ишларни бажаришда, А. Б. Аловитдинов, А. Қўшоқбоев, Ҳ. Икромов, Л. Толипова ва бошқаларнинг хизмати катта бўлди.

Қайтариш учун материал

Бобнинг қисқача мазмуни. Координацион (комплекс) бирикмаларда металлар ионини ўраб турувчи ва лигандлар деб аталувчи ион ёки молекулалар мавжуд бўлади. Металл иони ва лигандлар комплекснинг координацион сферасини ташкил этади. Металл ионига бириккан лиганд атоми донор атом дейилади. Металл ионига бириккан донор атомлар сони **координацион сон** деб аталади. Координацион бирикмаларда изомерия ҳодисаси намоён бўлади. Буларнинг *стереоизомерия, геометрик* ва *оптик* турлари мавжуд. Координацион бирикмаларнинг кўпгина хоссалари кристалл майдон назарияси орқали тушунтирилади.

Бобни ўрганишдан мақсад

1. Металлнинг берилган оксидланиш даражасига кўра комплекс ионнинг зарядини аниқлаш.

2. Берилган формулага кўра координацион бирикмаларни номлай олиш.

3. Берилган таркибига кўра мумкин бўлган изомерларни ёза билиш.

4. Спектрокимё қаторини тавсифлаш

Машқ ва масалалар

1. Қуйидаги комплекс бирикмаларни ИЮПАК номенклатураси бўйича номланг, ички координацион сфераси, комплекс ҳосил қилувчи ион, лигандлар ва ташқи сфера ионларини кўрсатинг: а) $K_2[PtCl_4]$; б) $K_4[Fe(CN)_6]$; в) $[Ag(NH_3)_2]_2Br$; г) $K[BF_4]$.

2. Валент боғлар усули ёрдамида аммиак молекуласининг лиганд бўла олиши, аммоний катиони NH^{+4} нинг эса лиганд бўла олмаслигини тушунтириб беринг.

3. Лабиль ("ўзгарувчан") ва инерт ("барқарор") комплекслар бир-биридан қандай фарқланади?

4. Координацион бирикмаларда қандай гибридланишларни биласиз?

5. Қуйидаги координацион бирикмаларнинг ҳар бирида металлнинг марказий атоми оксидланиш даражасини кўрсатинг:

а) $K_4[Fe(CN)_6]$; б) $Na_3[Cr(C_2O_4)_3]$;

в) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$; г) $[Cr(NH_3)_4Br_2]Br$.

6. $[Pt_{(en)}(NO_2)_2]Br_2$ бирикмаси стереоизмерларининг тузилиш шаклини ифодаланг.

7. Тажрибалар темир (II) қуйи спин ҳолатида бўлганида унинг ион радиуси юқори спин ҳолатидагига нисбатан паст бўлишини кўрсатди. Бу ҳолатни қандай изоҳлаш мумкин?

Х Б О Б

ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ УМУМИЙ ХОССАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ АСОСИЙ БИРИКМАЛАРИ. S - ЭЛЕМЕНТЛАР

Х.1. БИРИНЧИ ГРУППА АСОСИЙ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХОССАЛАРИ

Биринчи группа асосий группачаси элементлари ишқорий металлар деб аталиб, улар Li, Na, K, Rb, Cs ва Fr элементларидан иборат. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида s^1 электронлари мавжуд. Шунинг учун бу элементлар кимёвий реакция пайтида s_1 электронни осонгина йўқотиб кучли қайтарувчи хоссасини намоён қилади ва доимо +1 оксидланиш даражасига эга бўлади. Бу элементларда Li дан Fr га томон атом радиуслари катталашади, аммо ион зарядлари ўзгармайди. Шунинг учун бу элементларнинг металлик ва қайтарувчилик хоссалари ортиб боради. Бу элементларни ишқорий металлар деб аталишига сабаб, улар сув билан шиддатли реакцияга киришиб, асос ва водород ҳосил қилади. Ҳосил бўлган асослари кучли ишқорлардир.

Табиатда учраши. Ишқорий металлар соф ҳолда табиатда учрамайди. Кўпгина элементларга ўхшаб, улар алюмосиликатлар таркибида учрайди. Литийнинг энг муҳим минераллари лепидолит K_2O, $2Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot Fe(OH)_2$, сподумен $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, амблигонит $LiAlPO_4F$ ёки $LiAlPO_4OH$ ва бошқалар. Натрий минераллари тош туз NaCl, Глабуер тузи $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, криолит $Na_3 \cdot AlF_6$, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, сильвинит $NaCl \cdot KCl$, чили селитраси $NaNO_3$, дала шпати $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ҳолида урайди. Калий минераллари сильвинит $NaCl \cdot KCl$, дала шпати $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, сильвин KCl, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ва ўсимлик кули таркибида K_2CO_3 ҳолида учрайди.

Рубидий элементи табиатда кенг тарқалган бўлишига қарамай, мустақил минераллар ҳосил қилмайди. Табиатда у калийнинг йўлдоши ҳисобланиб, турли тоғ жинслари, айниқса, алюмосиликатлар таркибида учрайди. Цезий элементи рубидийга қараганда анча сийрак элемент ҳисобланади. Таркибида энг кўп цезий бўлган минерал- полуцит $4Cs_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 18SiO_2 \cdot 2H_2O$ дир.

Франций элементи минераллари табиатда учрамайди, унинг изотоплари сунъий равишда ҳосил қилинади.

Олиниши. Таркибида юқоридаги элементлар бўлган минераллар биринчи навбатда бойитилади (ортиқча жинслар чиқариб ташланади). Бойитилган рудалар таркибидаги элементларни эритмага ёки қайта ишлаш учун қулай ҳолатга келтирилиб қуйидаги усуллар билан олинади:

$$Li_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{t^o,C}$$

$$Li_2SO_4 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + H_2O$$

Ҳосил қилинган Li_2SO_4 ни карбонатлар ҳолида чўктирилади:

$$Li_2SO_4 + Na_2CO_3 \xrightarrow{-} Li_2CO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Ҳосил қилинган карбонатлар HCl иштирокида эритмага ўтказилади.

$$Li_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2LiCl + H_2O + CO_2$$

Ҳосил қилинган LiCl ни 1:1 нисбатда KCl тузи билан аралаштириб суюқлантирилади ва электролиз қилинади. Бунда анод сифатида графитдан, катод сифатида темир электродлардан фойдаланилади. Катодда Li метали қайтарилади: $Li^+ + \bar{e} \longrightarrow Li^o$.

Анодда эса хлор иони оксидланади: $2Cl^- - 2\ \bar{e} \longrightarrow Cl_2$.

$$2.\ Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaCO_3 =$$

$$= 2(Li_2O \cdot Al_2O_3) + 4\ (CaO \cdot SiO_2)_4 + CO_2$$

Ҳосил қилинган литий минерали ишқор таъсирида эритмага ўтказилади: $Li_2O \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 = 2LiOH + CaO \cdot Al_2O_3$.

Ҳосил қилинган LiOH эритмаси HCl таъсирида LiCl тузига айлантирилади, эритмани буғлатиб қолган LiCl тузи суюқлантириб электролиз қилинади.

3. Тоза ҳолдаги литий метали литий оксиди Li_2O ни кремний ёки алюминий билан қайтариб олинади:

$$2Li_2O + Si \xrightarrow{t^o,C} SiO_2 + 4Li$$

Натрий метали асосан икки хил усул билан олинади:

1. Натрий гидроксидни суюқлантириб, электролиз қи-

линади. Бунда катод темирдан, анод эса никелдан ясалади, катодда Na иони қайтарилади:

$$Na^+ + \bar{e} \longrightarrow Na^0$$

Анодда эса OH^- ионлари оксидланиб, кислород ажралиб чиқади:

$$4OH^- - 4\ \bar{e} \longrightarrow \uparrow O_2 + 2H_2O$$

Бу усул тоза натрий олиниши ва жараённинг паст температурада олиб борилиши каби афзалликларга эга. Лекин хомашё сифатидаги NaOH нинг таннархи бирмунча юқорилигини эслатиб ўтиш лозим.

2. NaCl тузи суюқлантириб, электролиз қилинади. Бу усулда хомашё сифатида тоза ҳолдаги NaCl ишлатилса, NaCl билан Na металининг суюқланиш температуралари бир-бирига яқин бўлгани учун натрий металини соф ҳолда ажратиб олиш анчагина ноқулайдир. Бундан ташқари, натрийнинг тўйинган буғ босими тахминан ҳавонинг тўйинган буғ босимига яқин қийматга эга, бу эса натрийнинг кўп йўқотилишига сабаб бўлади. Шунинг учун NaCl тузига NaF, KCl ёки $CaCl_2$ тузлари аралаштирилиб, унинг суюқланиш температурасини камайтириб, электролиз қилинади. Катодда Na ва ионлари қайтарилади. Бу аралашма буғлатилиб, ҳайдаб Na ажратиб олинади. Анодда эса Cl^- иони оксидланади:

$$2Cl^- - 2\bar{e} \longrightarrow Cl_2^0$$

Юқорида кўриб ўтилган усулларни калий металини олиш учун қўллаб бўлмайди. Чунки калийнинг реакцияга киришиш хусусияти кучли, яъни ажралиб чиқаётган кислород билан тезда оксидланиб кетади. Шунинг учун калийни олишда қуйидаги усуллардан фойдаланилади:

1. Суюқлантирилган KOH ёки KCl эритмасидан калийни натрий билан сиқиб чиқарилади:

$$KOH + Na = K + NaOH$$

$$KCl + Na = K + NaCl$$

2. KCl ва NaCl тузлари аралашмасини суюқлантириб электролиз қилинади. Катодда қайтарилган Na ва K аралашмалари вакуумда ҳайдалиб калий ажратиб олинади.

3. KCl тузи вакуумда алюминий ёки кремний билан қайтариб олинади:

$$6\ KCl + 2Al + 4CaO = 3CaCl_2 + CaO \cdot Al_2O_3 + 6K$$

$$4KCl + 4CaO + Si = 2CaCl_2 + 2CaO \cdot SiO_2 + 4K$$

Рубидий ва цезийни олишнинг энг қулай усуллари қуйидагилардан иборат:

1. Хлорли бирикмаларини қиздириб, вакуумда Ca билан қайтарилади:

$$2RbCl + Ca = CaCl_2 + 2Rb$$

$$2CsCl + Ca = CaCl_2 + 2Cs$$

2. Карбонатлари ёки хлоридлари юқори температурада Mg ёки CaC_2 иштирокида қайтарилади:

$$3Mg + Rb_2CO_3 \longrightarrow 3MgO + C + 2Rb$$

$$CaC_2 + 2CsCl \longrightarrow 2C + CaCl_2 + 2Cs$$

Li, Na, K – металлари саноатда герметик беркитилган темир идишларда, лабораторияда эса керосин остида сақланади. Rb ва Cs металлари пайвандланган шиша ампулаларда сақланади.

Хоссалари. Li, Na, K, Rb элементлари оқиш кумуш рангли ялтироқ, Cs сарғиш-тилла рангли, осон суюқланадиган металлардир. Ҳавода ўз-ўзидан оксидланади. Оксидланиш жараёни нам ҳавода шиддатли равишда рўй беради.Бу элементлар иссиқликни ва электр токини яхши ўтказади. Калий ва рубидий кучсиз радиоактив хосса намоён қилади. Францийнинг узоқ яшайдиган изотоплари йўқ. Энг узоқ яшайдиган изотопининг ярим емирилиш даври 21 минутни ташкил этади. Ҳамма ишқорий металлар кучли қайтарувчилардир. Уларнинг стандарт электрод потенциаллари манфий бўлиб, мутлақ қийматга эга. Ишқорий металлар ҳосил қилган бирикмаларда кўпинча ион боғланиш мавжуд. Бу боғланиш литийдан цезийга томон группа бўйича камайиб боради. Суюқлантирилганда элементлар ионлашган ҳолатда бўлиб, электр токини яхши ўтказади. Ишқорий металлар ионлари комплекс бирикмалар ҳосил қилмайди, чунки уларнинг мусбат зарядлари кичик, радиуслари эса каттадир. Бундан

ташқари, уларнинг ташқи электрон қаватларида d-электронлар мавжуд эмас.

Бирикмалари. Ишқорий металлар водород билан қиздирилганда бирикиб гидридлар ҳосил қилади:

$$2Э + H_2 \longrightarrow 2ЭH \ (Э = Li, Na, K, Rb, Cs)$$

Бу гидридлар ионли панжарага эга бўлган қаттиқ кристалл моддалардир. Гидридларда водород иони H^+ анион ролини бажаради. Буни суюқлантирилган ёки аммиакли эритмаларини электролиз қилиш натижасида анодда водород молекуласининг ҳосил бўлиши билан исботлаш мумкин. Гидридларнинг термик барқарорлиги LiH дан CsH га томон группа бўйича камайиб боради. Ишқорий металларнинг гидридлари кучли қайтарувчилардир. Сув билан шиддатли реакцияга киришиб водородни сиқиб чиқаради:

$$ЭH + H_2O \longrightarrow ЭOH + H_2$$

Қиздирилганда гидридлар CO_2 билан бирикиб органик бирикмалар ҳосил қилади:

$$NaH + CO_2 \xrightarrow{t^o, C} Na\,COOH$$

Ишқорий металлар гидридларининг реакцияга кириш хусусияти LiH дан CsH га ўтган сари ортиб боради. Ҳамма ишқорий металлар кислород билан осон реакцияга киришади. Ортиқча миқдорда кислород иштирокида литий Li_2O ва қисман Li_2O_2 ҳосил қилади, натрий эса Na_2O ва Na_2O_2, K, Rb, Cs лар эса $Э_2O$ ва $Э_2O_2$ таркибли оксид ва қўш пероксидлар ҳосил қилади.

Литий ва **натрий** оксидлари рангсиз, **калий** ва **рубидий** оксидлари сариқ, **цезий оксиди** эса қизғиш тусли моддалардир. Бу металларнинг пероксидлари диамагнит O_2^{-2} ионига, қўш пероксидлари эса парамагнит O_2^{-1} ионига эга бўлиб, нейтрал молекуласидан боғланиш энергияси билан қисман фарқ қилади.Пероксидлар ва қўш пероксидлар кучли оксидловчилардир. Ишқорий металларнинг пероксидлари водород пероксиднинг тузлари бўлиб, сувда эриши натижасида тўлиқ гидролизланади:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2O_2$$

Ҳосил бўлган H_2O_2 ишқорий муҳитда тезда сувга ва кислородга парчаланиб кетади. Ишқорий металларнинг қўш пероксидларига сув таъсир эттирилса, кислород ажралиб чиқади:

$$4KO_2 + 2H_2O \longrightarrow 4KOH + 2H_2O + O_2$$

Ишқорий металларнинг оксидлари сув билан яхши реакцияга киришиб, гидроксидлар ҳосил қилади:

$$Э_2O + H_2O \longrightarrow 2ЭOH$$

Ишқорий металларнинг гидроксидлари рангсиз, сувда яхши эрийдиган, осон суюқланувчи кристалл моддалардир. Саноатда энг кўп ишлатиладиган ишқорлар асосан ўювчи натрий (NaOH) ва ўювчи калий (KOH) дир. Бу ишқорлар кучли кристаллогидратлар бўлгани учун ҳаводаги намни осон ўзига бириктириб олади. Суюқлантирилган ишқорлар чинни ва шишаларни эрита олади:

$$2NaOH(қ) + SiO_2(кр) \xrightarrow{t^o,C} Na_2SiO_3(қ) + H_2O$$

Ўювчи натрий техникада асосан NaCl эритмасини электролиз қилиш усули билан олинади. Бунда катод сифатида темирдан, анод сифатида графитдан ясалган электродлар ишлатилади.

Катодда сув қайтарилади:

$$2H_2O + 2\bar{e} \longrightarrow \uparrow H_2 + 2OH^-$$

анодда хлор иони оксидланади:

$$2Cl^- - 2\bar{e} \longrightarrow Cl_2$$

Катодда қайтарилмаган Na^+ ионлари билан OH^- бирикиб NaOH ни ҳосил қилади. Бундай NaOH унча тоза бўлмайди, чунки унинг таркибида электролизга учрамаган NaCl бўлади. Тоза ҳолдаги NaOH олиш учун, катод сифатида симобдан фойдаланилади. У ҳолда катодда водород ажралиб чиқмай, натрий иони қайтарилади:

$$Na^+ + \bar{e} \longrightarrow Na^o$$

Ажралиб чиққан Na металлини симоб ўзида эритиб амальгама ҳосил қилади. Амальгама сувли идишларга солинганда таркибидаги Na эриб, NaOH ҳосил қилади.

Баъзи ҳолларда NaOH ни сода эритмасини оҳакли сув билан ишлов бериш усули орқали олиш мумкин:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2NaOH$$

Ҳамма ишқорий металлар кислоталар билан реакцияга киришиб, туз ҳосил қилади ва водородни сиқиб чиқара олади:

$$Э + 2HCl \longrightarrow 2ЭCl + H_2$$

Ишқорий металлар озгина қиздирилганда галогенлар билан бирикиб галогенидларни ҳосил қилади:

$$2Э + Г_2 = 2ЭГ + Q - (Г = F_2, Cl_2, Br_2, J_2)$$

Металларга олтингугурт таъсир эттириб ёки ишқорларни водород сульфид билан нейтраллаб ишқорий металларнинг сульфидлари ҳосил қилинади: $2Э + S \longrightarrow Э_2S$

$$2ЭOH + H_2S \longrightarrow Э_2S + 2H_2O$$

Ишқорий металлардан фақатгина Li оддий шароитда азот билан бирикиб нитрид ҳосил қилади:

$$6Li + 3N_2 \longrightarrow 2Li_3N$$

Литийнинг бу нитриди сув билан шиддатли реакцияга киришади:

$$Li_3N + 3H_2O \longrightarrow 3LiOH + NH_3$$

Бошқа ишқорий металларнинг нитридлари юқори температурада ва электр учқунлари таъсирида ҳосил қилинади, улар оддий шароитда беқарор бўлган газлардир. Ишқорий металлар кўп асосли кислоталар қолдиқлари билан ўрта $Э_2CO_3$, $Э_2SO_3$, $Э_2SO_4$, $Э_3PO_4$ ва нордон $ЭHCO_3$, $ЭHSO_3$, $3HSO_4$, $ЭH_2PO_4$, $Э_2HPO_4$, ЭHS тузлар ҳосил қилади. Бу элементларнинг нордон тузлар ҳосил қилиши ва уларнинг термик барқарорлиги группа бўйича Li дан Cs га қараб ортиб боради. Ишқорий металларнинг тузлари асосан сувда яхши эрийдиган моддалардир.

Халқ хўжалигининг кўпгина соҳаларида кенг қўлланилувчи сода ҳозирги пайтда қуйидаги уч усул билан олинади:

1. Леблан усули. Бу усулда ош тузига концентрланган сульфат кислота таъсир эттириб натрий сульфат ҳосил

қилинади. Ҳосил қилинган натрий сульфат оҳактош ва кўмир билан аралаштирилиб печда қиздирилади, яъни:

$$2NaCl + H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$Na_2SO_4 + 2C \xrightarrow{t^\circ, C} Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ, C} Na_2CO_3 + CaS$$

2. Сольвей усули. Бу усулда ош тузи аммиак ва карбонат ангидрид билан тўйинтирилиб $NaHCO_3$ чўкмага туширилади.

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Чўкмани қиздириб сода ажратиб олинади:

$$2\,NaHCO_3 \xrightarrow{t^\circ, C} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

3. Электролитик усул. Ош тузи эритмасини электролиз қилиш натижасида ҳосил бўлган ўювчи натрийни карбонат ангидрид таъсирида чўктириб, сўнгра уни қиздириб сода олинади:

$$NaOH + CO_2 \xrightarrow{t^\circ, C} NaHCO_3$$

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^\circ, C} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Ҳосил бўлган CO_2 яна қайта ишлатилади.

Ишлатилиши. Ишқорий металлар ва уларнинг бирикмалари органик моддаларни синтез қилишда, алюминий ишлаб чиқариш, шиша ва керамик моддалар олиш, сунъий тола ишлаб чиқариш ва минералитлар олишда ишлатилади. Ватанимизда қурилаётган сода заводи (Қорақалпоғистонда) 2004 йили ишга тушади.

X. 2. ИККИНЧИ ГРУППА АСОСИЙ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Иккинчи группа асосий группачаси элементларига Ba, Mg, Ca, Sz, Ra киради. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида s^2 электронлари мавжуд. Шунинг учун кимёвий реакция пайтида s^2 электронларини бериб, +2 га тенг оксидланиш даражасини намоён қиладилар.

Уларнинг қайтарувчилик хоссалари ишқорий металларникига қараганда кучсизроқ ифодаланган. Иккинчи

группа асосий группачаси элементларининг ион радиуслари ишқорий металларнинг ион радиусларидан кичик. Шунинг учун бу элементларнинг гидроксидлари ишқорий металларнинг гидроксидларига қараганда кучсиз асос хоссасини намоён қилади. Бу элементларнинг гидроксидларининг асос хоссалари группа бўйича Be дан Ra га томон ортиб боради, чунки элементларнинг ион радиуслари ортиб боради. $Be(OH)_2$ амфотер, $Mg(OH)_2$ кучсиз асос, $Ca(OH)_2$ $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ лар кучли асос хоссасига эга. Be билан Mg бир группада ёнма-ён жойлашганига қарамай, хоссалари бир-биридан кескин фарқ қилади: бериллий оксиди ва гидроксиди амфотер хоссага, Mg элементининг оксиди ва гидроксиди эса асос хоссасига эга. Бунга сабаб шуки, Be нинг ион радиуси Mg нинг ион радиусига қараганда икки марта кичик.

Бериллий. Бериллий иккинчи группа асосий группачасига жойлашган бўлиб, $1s^2$ $2s^2$ электрон конфигурациясига эга. Унинг оксидланиш даражаси +2 га тенг. Бериллийни биринчи бўлиб 1827 йилда Велёр бериллий хлоридни калий билан қайтариб олишга муваффақ бўлган.

Табиатда учраши. Бериллий табиатда асосан берилл $Al_2O_3 \cdot 3BeO \cdot 6SiO_2$, фенакит $2BeO \cdot SiO_2$, хризоберилл $Al_2O_3 \cdot BeO$ минераллари ҳолида учрайди.

Олиниши. 1. Таркибида бериллий бўлган рудалар бойитилади. Ҳосил қилинган концентрат оҳактош билан аралаштирилиб куйдирилади, сўнгра бу қотишма концентрланган H_2SO_4 билан ишланади

$$Be_{(руда)} + H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow BeSO_4 + SO_2 + H_2O$$

$$BeSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Be(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$Be(OH)_2 \xrightarrow{t^oC} BeO + H_2O$$

$$BeO + 2HCl \longrightarrow BeCl_2 + H_2O$$

Ҳосил қилинган бериллий хлорид тузини натрий хлорид билан аралаштириб (суюқланиш температурасини пасайтириш мақсадида) суюқлантирилади ва электролиз қилинади. Катодда бериллий металл ҳолида қайтарилади.

2. Бериллийнинг фторли бирикмасини индукцион электр печларда магний билан қайтариб металл ҳолида олиш мумкин:

$$BeF_2 + Mg \longrightarrow Be + MgF_2$$

Ҳосил бўлган Be металлини 1300^0 да суюқлантириб MgF_2 шлакидан ажратилади.

Хоссалари. Бериллий гексагонал кристалл тузилишга эга бўлган, кулранг-кумушсимон ялтироқ металл. У сувда ва ҳавода BeO ҳолида юпқа парда билан қопланади. Оддий шароитда хлорид ва концентрланган сульфат кислоталари, ҳамда ишқорлар билан реакцияга киришиб тузлар ҳосил қилади.

$$Be + 2HCl \longrightarrow BeCl_2 + H_2$$

$$Be + 2H_2SO_{4(конц)} \longrightarrow BeSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Be + NaOH \longrightarrow Na_2BeO_2 + H_2$$

$$Be + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2$$

Бериллий концентрланган кислота таъсирида пассивланади, суюлтирилган HNO_3 да яхши эрийди.

$$4Be + 10\ HNO_3 \longrightarrow 4Be(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Бериллий қиздирилганда N_2, P, S ва галогенлар билан Be_3N_2, Be_3P_2, Be_2C, $BeГ_2$ таркибли бирикмалар ҳосил қилади.

БЕРИЛЛИЙ БИРИКМАЛАРИ

Бериллий оксид BeO – амфотер хоссага эга бўлган, юқори температурада суюқланувчи, сувда эримайдиган оқ рангли кукун. У юқори ҳароратда суюқлантирилганда кислотали ва асосли оксидлар билан реакцияга киришиб туз ҳосил қилади:

$$BeO + SiO_2 \longrightarrow BeSiO_3$$

$$BeO + Na_2O \longrightarrow Na_2BeO_2$$

Бериллий оксиди қайноқ кислоталар ва ишқорлар билан реакцияга киришади:

$$BeO + HCl \longrightarrow BeCl_2 + H_2O$$

$$BeO + H_2SO_4 \longrightarrow BeSO_4 + H_2O$$

$$BeO + 2NaOH \longrightarrow Na_2BeO_2 + H_2O$$

$$BeO + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2[Be(OH)_4]$$

Бериллий оксиди ўтга ва иссиқликка чидамли шиша ва чинни материалларни олишда, атом техникасида, органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади. Бериллий гидроксид

$Be(OH)_2$ амфотер хоссага эга бўлган, сувда эримайдиган оқ рангли чўкма. Кислота ва асос хоссасига эга эканлигини қуйидаги схема билан тушунтириш мумкин:

$$Be^{+2} + OH^- \overset{[OH^-]}{\rightleftharpoons} Be(OH)_2 \overset{[OH^-]}{\rightleftharpoons} 2H^+ + BeO_2^{-2}$$

Шунинг учун $Be(OH)_2$ кислоталар ва ишқорлар билан реакцияга киришади:

$$Be(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + 2H_2O$$

$$Be(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BeSO_4 + 2H_2O$$

$$Be(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$$

Бериллий нитрид $-Be_3N_2$ жуда қаттиқ, юқори температурада суюқланадиган рангсиз кристалл модда. Қиздирилганда сув ва кислоталар таъсирида парчаланади:

$$Be_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Be(OH)_2 + 2NH_3$$

$$Be_3N_2 + 6HCl \longrightarrow 3BeCl_2 + 2NH_3$$

Бериллий гидрид BeH_2 – кучли қайтарувчи хоссага эга бўлган полимер модда. Уни $BeCl_2$ га эфир эритмасида LiH таъсир эттириб ҳосил қилиш мумкин:

$$BeCl_2 + 2LiH \longrightarrow BeH_2 + 2LiCl$$

BeH_2 сув таъсирида осон парчаланиб водород ажралиб чиқади.

$$BeH_2 + 2H_2O \longrightarrow Be(OH)_2 + 2H_2$$

BeH_2 амфотер хоссага эга бўлгани учун ишқорий ва кислотали гидридлар билан бирикиб комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$$BeH_2 + 2LiH \longrightarrow Li_2[BeH_4]$$

$$BeH_2 + SiH_4 \longrightarrow Be[SiH_6]$$

Бериллий карбидлар BeC_2 ва Be_2C – бериллий кукунига юқори температурада ацетилен ёки бериллий оксидига чўғлатилган кўмир таъсир эттириб ҳосил қилинади:

$$Be + C_2H_2 \xrightarrow{t,°C} BeC_2 + H_2$$

$$2BeO\ 3C \xrightarrow{t,°C} Be_2C + 2CO$$

Бериллий карбидлар сув билан шиддатли реакцияга киришади:

$$BeC_2 + 2H_2O \longrightarrow Be(OH)_2 + C_2H_2$$

$$Be_2C + 4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$$

Бериллий фторид BeF_2 - сувда осон эрийдиган, шишасимон бир неча модификацияга эга бўлган модда, у ишқорий металларнинг фторидлари билан сувда яхши эрийдиган комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$$BeF_2 + 2NaF \longrightarrow Na_2[BeF_4]$$

Бериллий хлорид $BeCl_2$ сувда яхши гидролизланади, рангсиз кристалл гидрат моддалар ҳосил бўлади:

$$BeCl_2 + H_2O \longrightarrow BeOHCl + HCl$$

$$BeOHCl + H_2O \longrightarrow Be(OH)_2 + HCl$$

Шунга кўра бериллийнинг $Be(NO_3)_2$ ва $BeSO_4$ кислородли тузлари мавжуд.

Булар кўпгина тузлар билан қўшалоқ бирикмалар ҳосил қилади:

$$BeSO_4 + Na_2SO_4 \longrightarrow Na_2[Be(SO_4)_2]$$

$$BeCO_3 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow (NH)_2[Be(CO_3)_2]$$

Бериллий тузлари мазаси ширин таъмга эга бўлишига қарамасдан заҳарли моддалардир.

Ишлатилиши. Бериллий ва унинг бирикмалари иссиқликка ва ўтга чидамли, шиша, керамик буюмлар олишда, цемент саноатида, тиббиёт, қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашишда, тўқимачилик, кондитер саноатида ва органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

Магний. Магнийнинг электрон конфигурацияси $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$ дир. Тоза ҳолатда магнийни биринчи бўлиб 1829 йили А. Бюсси ажратиб олган. Тартиб рақами 12, атом массаси 24,312. Магнийнинг учта барқарор изотопи маълум: $^{24}_{12}Mg$, $^{25}_{12}Mg$, $^{26}_{12}Mg$.

Табиатда магний асосан силикатлар Mg_2SiO_3 – оливин минерали ҳолида, карбонатлар –доломит $CaMg(CO_3)_2$ ва магнезит $MgCO_3$ минераллари ҳолида, хлоридлар –карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ минерали ҳолида учрайди. Бундан ташқари, денгиз сувлари таркибида $MgCl_2$ ҳолида учрайди.

Олиниши. 1.Тузлари $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ёки $MgCl_2$ ни суюқлантириб электролиз қилиш усули билан олинади. Бунда катодда Mg эркин ҳолда, анодда эса Cl_2 ажралиб чиқади.

2. Металлотермик усул. Бу усулда вакуум электр печларида 1200-1300^0 да қиздирилган доломитни кремний билан қайтариб олинади:

$$2(CaO \cdot MgO) + Si \xrightarrow{t,^oC} Ca_2SiO_4 + 2Mg$$

3. Углеродотермик усул. Бу усулда магний бирикмалари юқори температурада қиздирилиб, оксидларга айлантирилади ва чўғлатилган кўмир билан қайтарилади:

$$MgCO_3 \xrightarrow{t,^oC} MgO + CO_2$$

$$MgO + C \xrightarrow{t,^oC} Mg + CO$$

Хоссалари. Магний оқиш-кумушранг, ялтироқ, асос хоссасига эга бўлган металл, зичлиги 1,74 г/см^3, суюқланиш температураси 650 ^{0}C, қайнаш температураси 1103 ^{0}C. Магний ҳавода оксидланиб, хиралашади, ўз бирикмаларида ҳамма вақт икки валентли бўлади, координацион сони 6 га тенг.

Магний совуқ сув билан жуда суст, қайноқ сув билан тезда реакцияга киришади:

$$Mg + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

Магний HF ва H_3PO_4 кислоталарда кам эрийди. HCl, H_2SO_4, HNO_3 кислоталарида яхши эрийди:

$$Mg + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2$$

Магний ишқорларда эримайди. Магний қиздирилганда кўпгина металлар таъсирида Mg_3Al_2, Mg_3Sb_2, Mg_2Pb таркибли интерметалл бирикмалар ҳосил қилади. Бундан ташқари, магний қиздирилганда кўпгина металлмаслар билан бирикиб MgSi, Mg_3P_2, MgS, $MgCl_2$ таркибли бирикмалар ҳосил қилади. Магний водород билан оддий шароитда бирикмайди. Фақат 200 атмосфера босимида ва 570 ^{0}C да катализаторлар

иштирокида бирикади. Магнийнинг водородли бирикмаси асосан билвосита усул билан олинади. Масалан:

$$Mg(CH_3)_2 \xrightarrow{t,°C} MgH_2 + C_2H_4$$

Магний гидрид MgH_2 кукун ҳолидаги кумушранг қаттиқ модда, сув таъсирида осон парчаланади. Алюминий ва бериллий гидридларига қараганда термик барқарор. Бундан ташқари, магнийнинг гидрид-борат $Mg[BH_4]_2$ ва гидрид-алюминат $Mg[Al_4]_2$ бирикмалари ҳам маълум.

Магний оксид MgO – юқори температурада суюқланадиган, асос хоссасига эга бўлган оқ тусли кристалл модда. Техникада асосан магний карбонатнинг термик парчаланиши натижасида олинади:

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$$

Магний оксид қайноқ сувда жуда оз эрийди, кислоталар билан реакцияга киришиб туз ҳосил қилади:

Магний гидроксид $Mg(OH)_2$ – сувда кам эрийдиган, асос хоссасига эга бўлган кристалл модда. Магний гидроксид аммоний тузларидан аммиакни сиқиб чиқара олади:

$$2NH_4Cl + Mg(OH)_2 \longrightarrow MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Магний хлорид $MgCl_2$ – октаэдрик тузилишга эга бўлган, ион боғланишли оқ тусли кристалл модда. Магний оксид кўмир иштирокида хлорлаш усули билан олинади:

$$MgO + Cl + C \xrightarrow{t,°C} MgCl_2 + CO$$

Магний хлорид кристалл гидрати $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ денгиз сувларини қуритиш усули билан олинади.

Магний сульфат $MgSO_4$ – оқ тусли кукун. Сув таъсирида моногидрат $MgSO_4 \cdot H_2O$ ва гептагидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ҳосил қилади. Магний сульфат ишқорий металларнинг тузлари билан қуйидаги қўшалоқ тузларни ҳосил қилади:

$$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O;\ K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O;$$

$$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O;\ K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4;$$

$$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O;\ 3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4;$$

$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$; $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Магний нитрат $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – сувда яхши эрийдиган гигроскопик модда. Термик беқарор бўлгани учун қиздирганда MgO ҳосил қилиб парчаланади;

$$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \longrightarrow MgO + N_2O_5 + 6H_2O$$

Магний карбид MgC_2 – кальций карбидга магний хлорид таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади:

$$CaC_2 + MgCl_2 \xrightarrow{t^\circ C} MgC_2 + CaCl_2$$

Магний карбит сув таъсирида шиддатли парчаланиб ацетилен ҳосил қилади.

$$MgC_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + C_2H_2$$

Магний нитрид Mg_3N_2 – магнийни азот атмосферасида қиздириш натижасида ҳосил қилинади, сув таъсирида аммиак ҳосил қилиб парчаланади:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

Магнийни юқорида келтирилган бирикмаларидан ташқари, унинг сувда ёмон эрийдиган тузлари $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_3(AsO_4)_2$, $MgCO_3$, MgF_2 ҳам бор.

Ишлатилиши. Магний ва унинг бирикмалари интерметалл бирикмалар ҳосил қилишда, ракета техникасида, керамика, шиша ва цемент олишда, тўқимачиликда, аччиқтош олишда ишлатилади.

Кальций группачаси элементлари. Кальций группачаси элементларига кальций Ca, стронций Sr, барий Ba ва радий Ra киради. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида s^2 электронлар мавжуд. Группа бўйича элементларнинг атом ва ион радиуслари ортиб боради. Шунинг учун бу элементларнинг активлиги ҳам ортиб боради.

Табиатда учраши. Ер қобиғида кальцийнинг олтита, стронцийнинг тўртта, барийнинг еттита барқарор изотопи бор. Булардан энг кўп тарқалганлари Ca, S ва Ba лардир. Радий радиоактив элемент бўлгани учун унинг барқарор изотоплари йўқ. Лекин сунъий равишда ҳосил қилинган саккизта радиоактив изотоплари маълум.

Кальций ер қобиғида энг кўп тарқалган элементлардан ҳисобланади. Табиатда асосан силикатлар $CaSiO_3$ ва

алюмосиликатлар $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ҳолида учрайди. Булардан ташқари, кальций карбонат $CaCO_3$, ангидрит $CaSO_4$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, флюорит CaF_2, апатит $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$ ва фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ лар ҳолида учрайди. Барий ва стронцийлар асосан стронцит $SrCO_3$, витерит $BaCO_3$, целистин $SrSO_4$, барит $BaSO_4$ минераллари ҳолида учрайди. Радий эса уран рудаси таркибида қисман учрайди.

Олиниши. Кальций, стронций, барий металлари биринчи марта Хэви томонидан электролиз қилиб олинган. Электролиз қилиш жараёнида уларнинг тузлари юқори температурада суюқлантирилади. Катодда металлар ажралиб чиқади. Бу элементлар тузларини суюқлантиришда уларнинг суюқланиш температураларини камайтириш учун баъзи тузлардан фойдаланилади.

Бундан ташқари кальций, стронций, барий металларини вакуумда алюмотермия усули билан ҳам олиш мумкин:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t,\,^0C} CaO + CO_2$$

$$6CaO + 2Al \xrightarrow{t^0,C} 3CaO \cdot Al_2O_3 + 3Ca$$

$$BaCO_3 + C \xrightarrow{t^0,C} BaO + 2CO_2$$

$$3BaO + 2Al \xrightarrow{t^0,C} Al_2O_3 + 3Ba$$

Ҳозирги пайтда бу элемент карбидларини юқори температурада парчалаб олиш усули ҳам маълум. Бунда элементлар буғ ҳолида учиб чиқади, углерод эса қаттиқ графит ҳолида қолади. Металл ҳолидаги радийни 1910 йилда Мария Кюри ва Андрэ Дебьерну томонидан $RaCl_2$ тузи эритмасини электролиз қилиш усули билан олинган. Бунда симобдан ясалган катод ва платина билан иридий аралашмасидан тайёрланган қотишмадан ясалган аноддан фойдаланилган. Катоддаги симобни 700 ^0C да водород оқими билан ҳайдаб, радий тоза ҳолида ажратиб олинган.

Физик хоссалари. Иккинчи группанинг асосий группачаси элементлари (бериллийни истисно қилганда) металл хоссаларига эга. Эркин ҳолда кумушранг – оқ, юмшоқ модлалар бўлиб, ишқорий металларга қараганда қаттиқроқ, эриш ва қайнаш температураси анча юқоридир. Радийдан бошқа элементлар зичлиги бўйича енгил металларга киради. Бериллий ўз хоссалари билан алюминийга, магний эса

хоссалари билан тоқ группача элементлари, айниқса рухга яқин туради.

Кальций 850°С да эрийди, ҳавода оксид пардаси билан қопланади, қиздирилганда қизғиш аланга бериб ёнади. Барий 710°С да эрийди, 1638°С да қайнайди, зичлиги 3,76 г/см^3. Стронцийнинг эриш температураси 770°С , қайнаш температураси 1380°С , зичлиги 2,63г/см^3.

Кимёвий хоссалари. Бу металлар актив металлмаслар билан одатдаги шароитда бирикади. Азот, водород, углерод, кремний каби металлмаслар билан бир оз қиздирилганда реакцияга киришади. Бу реакциялар иссиқлик ажралиб чиқиш билан боради. Бу металлар қиздирилганда кўпгина металлар билан бирикиб интерметалл бирикмалар ҳосил қилади. Металларнинг реакцияга киришиш хусусияти Ca-Zr-Ba-Ra жойлашиш қаторида ортиб боради.. Бу элементлар совуқ сув билан ҳам реакцияга киришади. Реакцияга киришиш ҳусусияти Ca дан Ra га ўтган сари ортиб боради:

$$Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

Бу элементлар кислоталар билан шиддатли реакцияга киришади, ишқорлар эса таъсир этмайди.

Бирикмалари. Кальций группачаси элементлари кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлишида f—орбиталлар катта роль ўйнайди. Шунинг учун бу элементларнинг координацион сонлари 6 ва 8 га тенг бўлади.

Бу элементларни $ЭH_2$ таркибли гидридлари маълум. Бу гидридлар ташқи кўриниши ва хоссалари билан ишқорий металларнинг гидридларига ўхшаш. Лекин уларнинг парчаланиш температуралари бирмунча юқори. Бу гидридлар сув таъсирида тез парчаланади.

$$ЭH_2 + 2H_2O \rightarrow Э(OH)_2 + 2H_2 \ (Э = Ca,\ Sr,\ Ba).$$

Оксидлари ва гидроксидлари. Бу элементлар ЭО таркибли оксидлар ҳосил қилади. Элементларнинг оксидлари уларнинг карбонатларини термик парчалаш усули билан ҳосил қилинади.

$$ЭCO_3 \xrightarrow{t,\ ^\circ C} ЭO + CO_2$$

Элементларнинг оксидлари юқори температурада суюқланадиган моддалардир. Суюқланиш температуралари CaO дан

BaO га томон камайиб боради. Бу оксидлар қиздирилганда сувда эриб, $Э(OH)_2$ таркибли асос хоссасига эга бўлган гидроксидлар ҳосил қилади. Бу гидроксидларнинг сувда эриши $Ca(OH)_2$ дан $Ba(OH)_2$ га қараб ортиб боради.

Кальций группачаси элементлари ҳам ишқорий металлар каби кислород билан оқ рангли $ЭO_2$ таркибли пероксидлар, сариқ рангли $ЭO_4$ таркибли қўш пероксидлар ҳосил қилади. Бу бирикмалар элемент гидроксидларига водород пероксид таъсир эттириш билан ҳосил қилинади:

$$Э(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow ЭO_2 + 2H_2O_2$$

Уларнинг пероксидлари сув таъсирида осон гидролизланади ва кислоталар билан реакцияга киришади.

$$ЭO_2 + 2H_2O = Э(OH)_2 + H_2O_2$$

$$ЭO_2 + H_2SO_4 = ЭSO_4 + H_2O_2$$

$$ЭO_4 + H_2SO_4 = ЭSO_4 + H_2O_2 + O_2$$

Бу элементларнинг галогенидларидан кальций фторид CaF_2 ни, кристалл ҳолатидаги кальций карбонатни фторид кислота билан нейтраллаб ҳосил қилади:

$$CaCO_3 + 2HF \longrightarrow CaF_2 + H_2CO_3$$

CaF_2 сувда қийин эрийдиган осон коллоид эритма ҳосил қиладиган кукун модда. Суюлтирилган кислоталарда эримайди, лекин концентрланган кислоталарда эрийди:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

SrF_2 ва BaF_2 олиниши ва хоссалари билан CaF_2 га ўхшашдир. Уларнинг хлоридлари $ЭCl_2$ таркибга эга. Бу бирикмалар элементларнинг карбонат бирикмаларига хлорид кислота таъсир эттириб ҳосил қилинади:

$$ЭCO_3 + 2HCl \longrightarrow ЭCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Элементларнинг хлоридлари кучли кристаллгидратлар бўлгани сабабли уларнинг эритмалари буғлатилганда $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ҳолида кристалланади.

Бу элементлар $Э(NO_3)_2$ таркибли нитратлар ҳосил қилади. Уларнинг карбонатларига нитрат кислота таъсир эттириб ёки

оддий алмашиниш реакцияси натижасида нитратлари ҳосил қилинади:

$$ЭCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Э(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

ёки

$$ЭCl_2 + 2NaNO_3 \longrightarrow Э(NO_3)_2 + 2NaCl$$

Кальций карбонат $CaCO_3$– оқ тусли сувда жуда кам эрийдиган, термик парчаланадиган модда. Табиатда оҳактош ва мармар ҳолида жуда кўп учрайди. Кислоталарда ва аммоний тузларида осон парчаланади:

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

$$CaCO_3 + 2NH_4Cl \longrightarrow CaCl_2 + NH_3 + H_2O + CO_2$$

Ортиқча олинган карбонат кислота ва сувда яхши эрийдиган биокарбонат бирикмага айланади:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Стронций карбонат $SrCO_3$ табиатда ромбик тузилишга эга бўлган стронцианит минерали ҳолида учрайди. Бу минерал техникада асосан $SrSO_4$ ни махсус печларда суюқлантириб, сода таъсир эттириш йўли билан олинади:

$$SrSO_4 + Na_2CO_2 \longrightarrow SrCO_3 + Na_2SO_4$$

Тоза ҳолатдаги стронций $SrCO_3$ тузлари эритмаларидан аммоний карбонат таъсирида чўктириб олинади:

$$SrCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow SrCO_3 + 2NH_4Cl$$

Барий карбонат $BaCO_3$– табиатда асосан витерит минерали ҳолида учрайди. Техникада $BaCO_3$ икки хил усулда олинади:

1.$BaSO_4$ га юқори температурада чўғлантирилган кўмир таъсир эттириб, ҳосил бўлган BaS ва CO_2 ни сув таъсирида конденсатлаб ҳосил қилинади:

$$BaSO_4 + C \xrightarrow{t°,C} BaS + CO_2$$

$$BaS + CO_2 + H_2O \longrightarrow BaSO_4 + H_2S$$

2. Кукун ҳолатдаги $BaSO_4$ га юқори температура ва босимда калий карбонат таъсир эттириб $BaCO_3$ олинади:

$$BaSO_4 + K_2CO_3 \longrightarrow K_2SO_4 + BaCO_3$$

$BaCO_3$ жуда термик барқарор бўлиб, юқори температурада парчаланади:

$$BaCO_3 \xrightarrow{1400^oC} BaO + CO_2$$

Барий карбонат карбонат кислота таъсирида сувда осон эрийди:

$$BaCO_3 + H_2CO_3 \longrightarrow Ba(HCO_3)_2$$

Кальций сульфат $CaSO_4$—табиатда сувсиз ангидрид ҳолида ва сувли гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ҳолида учрайди. Стронций сульфат $SrSO_4$ эса табиатда целистин минерали ва барий сульфат $BaSO_4$ ҳолида учрайди. Бу бирикмалар сувда кам эрийдиган моддалардир.

Табиий сувларда кальций ва магний тузларининг бўлиши сув қаттиқлигини вужудга келтиради. Бу эса табиий сувни техникада ишлатишга кўпинча тўсқинлик қилади. Табиий сувда асосан доимий ва муваққат қаттиқликлар кузатилади. Табиий сув таркибида кальций ва магний гидрокарбонат ионлари бўлса муваққат қаттиқлик, сульфат ва хлорид ионлари бўлса доимий қаттиқликда вужудга келади.

Табиий сувларнинг қаттиқлигини икки хил: физик ва кимёвий усуллар билан йўқотиш мумкин. Таркибида гидрокарбонатлар бўлган қаттиқ сувни қайнатиш йўли билан йўқотилади. Бунда гидрокарбонатлар эримайдиган карбонатларга айланиб, чўкмага тушади:

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^o,C} CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

Сувнинг қаттиқлигини кимёвий усул билан йўқотишда таркибида CO_3^{2-} ва OH^- ионлари бўлган эритмалар билан ишланиб, кальций ва магнийда қийин эрийдиган тузлари ҳолида чўктирилади. Кўпгина ҳолларда сўндирилган оҳак ёки сода ишлатилади:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaSO_4$$

Ҳозирги даврда техникада сувнинг қаттиқлигини йўқотишда ион алмаштириш усулидан фойдаланилмоқда. Бу усул сув таркибидаги ионларни сунъий олинган кўп

молекулали ионитлар билан алмаштиришга асосланган. Ўрин алмаштирилаётган ионлар табиатига қараб ионитлар катионит ва анионитларга бўлинади. Алюмосиликатлар, масалан, $Na_2[Al_2Si_2O_8] \cdot H_2O$ катионитларга мисол бўла олади. Қаттиқ сув билан алюмосиликатлар орасидаги ионлар алмашинишини қуйидаги схема орқали кўрсатиш мумкин:

$$Na_2R + Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaR + 2NaHCO_3$$

$$Na_2R + CaSO_4 \longrightarrow CaR + Na_2SO_4$$

Бу ерда, R– мураккаб алюмосиликат аниони, яъни $([Al_2Si_2O_8] \cdot nH_2O)^{-2}$ дир.

Ишлатилиши. Бу элементлар ва уларнинг бирикмалари керамика, шиша, цемент саноатида, қурилиш материаллари олишда, бўёқчиликда, органик моддаларни синтез қилишда, катализатор тайёрлашда, металлургия ва интерметалл бирикмалар олишда ишлатилади. Кальций кўпгина қийин эрийдиган металларни қайтаришда муҳим аҳамиятга эга. Бу йўл билан торий, ванадий, цирконий, бериллий, ниобий, уран ва тантал каби металлар қайтарилади. Кальцийдан мис, никель, бронза ва махсус пўлат тайёрлашда ҳам фойдаланилади. Стронций металларни тозалашда хизмат қилади. Мисга қўшилганда унинг қаттиқлиги ортади. Радий ва унинг бирикмалари нур қайтарувчи бўёқларни тайёрлашда, тиббиётда, қишлоқ хўжалигида ва радон олишда ишлатилади.

X.3. УЧИНЧИ ГРУППА АСОСИЙ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Даврий системанинг учинчи асосий группачасига кенг тарқалган бор B, алюминий Al, бирмунча кам тарқалган галлий Ga, индий Jn, ва таллий Tl элементлар киради. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида $s^2 \cdot p^1$ электронлари мавжуд. Шунинг учун бу элементлар ўзларининг ташқи электрон қаватларидаги учта электронни йўқотиб, +3 оксидланиш даражасини намоён қила олади. Фақат таллий +3, +1 оксидланиш даражасини намоён қила олади. Бунинг сабаби элементларнинг атом радиуслари B-Al-Ga-Jn-Ta қатори бўйлаб ортиб боришидир. Атом радиус ортган сари s-электронлар билан p-электронлар орасида энергетик айирма кучая боради. Шунинг учун таллийнинг p-электрони биринчи навбатда валент электронга айланиб кетади.

Учинчи группа асосий группача элементларининг оксид ва гидроксидларининг асос хоссалари $Al(OH)_3$ - $Ga(OH)_3$ - $Jn(OH)_3$ - $Tl(OH)_3$ қаторида кучайиб, кислотали хоссалари кучсизланиб боради. Чунки Al^{+3} дан Tl^{+3} га ўтган сайин ион радиуслари катталашиб боради.

Таллийнинг TlOH таркибли гидроксиди кучли асос хоссасини намоён қилади. Чунки Tl^+ иони катта радиус ва кичик зарядга эга.

Бор. Борнинг ташқи электрон қаватида $s^2 \cdot p^1$ электронлар мавжуд. Унинг иккита табиий барқарор $^{10}_5B$, $^{11}_5B$ изотопи маълум.

Табиатда учраши. Бор табиатда эркин ҳолатда учрамайди, кўпинча унинг кислород билан ҳосил қилган бирикмалари учрайди . Бор вулқонларнинг отилиши натижасида вужудга келган иссиқ сувлар таркибида H_3BO_3 ҳолида учрайди. Табиатда эса шу кислота ҳосил қилган минераллар ҳолида кенг тарқалган. Бундай бирикмаларга бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, боратцит $Mg_3B_3O_{15} \cdot MgCl_2$, пардермит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$, колеманит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, кернит $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ва бошқалар мисол бўла олади.

Олиниши. Тоза бўлмаган борни биринчи бўлиб 1908 йили Гей -Люссак ва Тенарлар бор ангидридини юқори температурада калий билан қайтариб олишга муваффақ бўлишган. Ҳозирги пайтда бор асосан **металлотермия** усули билан олинади:

$$B_2O_3 + 3Mg \longrightarrow 3MgO + 2B$$

ёки

$$K[BF_4] + 3Na \longrightarrow 3NaF + KF + B$$

Бу реакцияларда ажралиб чиққан аморф бор термик ишлов бериш натижасида кристалл борга айлантирилади. Металлотермик усул билан олинган бор унча тоза бўлмайди. Тоза ҳолатдаги бор унинг бирикмаларини суюқлантириб электролиз қилиш усули билан олинади. Жуда тоза ҳолдаги борни, буғ ҳолатдаги бор бромидни чўғлатилган танталдан ясалган сим иштирокида водород билан қайтариб ҳосил қилиш мумкин:

$$2BBr_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^\circ,C} 2B + 6HBr$$

Шунингдек, бор унинг водородли бирикмаларини термик парчалаб ҳосил қилиш ҳам мумкин:

$$B_2H_6 \xrightarrow{t^\circ,C} 2B + 3H_2$$

Хоссалари. Тоза ҳолдаги бор икки хил—аморф ва кристалл модификацияга эга. Аморф бор қўнғир тусли, ҳидсиз, мазасиз кукун. Кристалл бор қорамтир-кулранг тусли қаттиқ модда. Тоза ҳолда бор инерт модда. Оддий шароитда фақатгина фтор билан бирика олади. Қиздирилганда бор хлор, бром ва олтингугурт билан реакцияга киришади. Борга суюлтирилган кислоталар таъсир этмайди. Қиздирилганда концентрланган H_2SO_4 ва HNO_3 кислоталарда , зар сувида эрийди:

$$2B + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3BO_3 + 3SO_2$$

$$B + 3HNO_3 \longrightarrow H_3BO_3 + 3NO_2$$

Бор ишқорлар билан яхши реакцияга киришади:

$$2B + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow 2NaBO_2 + 3H_2$$

Юқори температурада бор кучли қайтарувчи хоссасига эга.

$$3SiO_2 + 4B \xrightarrow{t^\circ,C} 2B_2O_3 + 3Si$$

$$3CO_2 + 4B \xrightarrow{t^\circ,C} 2B_2O_3 + 3C$$

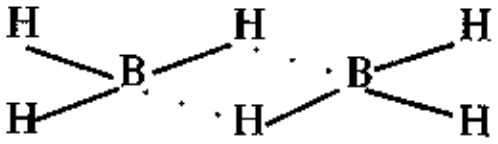
Юқори температурада бор кўпгина металлар билан бирикиб Me_3B_2, MeB, Me_3B_4, MeB_2, MeB_6 таркибли иссиқликка ва кислоталарга чидамли интерметалл бирикмалар ҳосил қилади. Айниқса борнинг d- оиласи элементлари билан ҳосил қилган бирикмалари қотишмалари юқори температурада суюқланадиган қаттиқ моддалардир.

Бирикмалари. Бор $B_n H_{n+4}$ ва $B_n H_{n+6}$ таркибли водородли бирикмаларга эга. Борнинг водородли бирикмалари боранлар деб аталади. Булар ичида халқ хўжалигида кенг ишлатиладигани диборан B_2H_4 дир. Диборан электр заряди таъсирида бор галогенидларга водород таъсир эттириш йўли билан ҳосил қилинади. Бу реакция қуйидаги босқичларда боради:

$$2BBr_3 + 5H_2 \xrightarrow{t^\circ,C} B_2H_5Br + HBr$$

$$6B_2H_5Br \longrightarrow 5B_2H_6 + 2BBr_3$$

Борнинг водородли бирикмалари ковалент ва водород боғланиш ҳосил қилиб полимерланади:



Диборан қиздирилганда кислород таъсирида ёнади, сув билан шиддатли реакцияга киришади:

$$B_2H_6 + 3O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

$$B_2H_6 + H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3 + H_2\uparrow$$

Диборан ишқорий ва ишқорий - ер металлар ҳамда уларнинг гидроксидлари билан реакцияга киришади:

$$B_2H_6 + 2K \xrightarrow{t,\ ^0C} K_2\,[B_2H_6]$$

$$B_2H_6 + 2KOH \longrightarrow K_2\,[B_2H_4(OH_2) + H_2$$

Диборан кислоталар таъсирида босқичли алмашиниш реакцияларига киришади:

$$B_2H_6 + HCl \longrightarrow B_2H_5Cl + H_2$$

$$B_2H_5Cl + HCl \longrightarrow B_2H_4Cl_2 + H_2$$

Диборан ортиқча миқдорда олинган галогенлар билан реакцияга киришади:

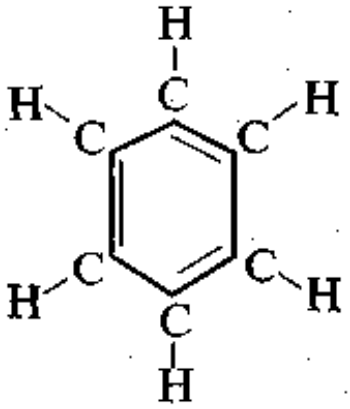
$$B_2H_6 + 6Cl_2 \longrightarrow 2BCl_3 + 6HCl$$

Диборан аммиак билан бирикиб $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ таркибли бирикма ҳосил қилади. Бу бирикма термик ишлов бериш натижасида боразолга айланади:

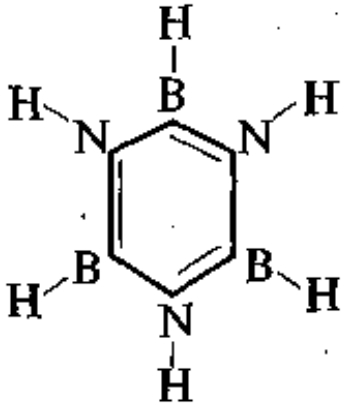
$$B_2H_6 + 2NH_3 \longrightarrow B_2H_6 \cdot 2NH_3$$

$$3B_2H_6 \cdot 2NH_3 \xrightarrow{200\ ^0C} 2B_3N_3H_6 + 12H_2O$$

Боразол структурасининг тузилиш формуласи худди бензолникига ўхшаш бўлгани учун, у "анорганик бензол" деб ҳам юритилади:



Бензол



Боразол

Бор қиздирилганда галогенлар билан бирикиб BCl_3, BBr_3 таркибли газсимон, суюқ ва қаттиқ агрегат ҳолатларга эга бўлган галогенидлар ҳосил қилади. Бор галогенидлари аммиак ва ишқорий металлар галогенидлари билан бирикиб комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$$BCl_3 + NH_3 \longrightarrow [BCl_3 \cdot NH_3]$$

$$KCl + BCl_3 \longrightarrow K[BCl_4]$$

Бор галогенидлари сув таъсирида яхши гидролизланади:

$$BCl_3 + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3HCl$$

ёки

$$BCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3HCl$$

Бор галогенидлари бирикиш ва алмашиниш реакцияларида иштирок эта олади:

$$2BCl_3 + 2SO_3 \longrightarrow B_2O_3 + 3SO_2Cl_2$$

$$BCl_3 + 3NH_3 \longrightarrow B(NH_3)_3 + 3HCl$$

$$BCl_3 + 3C_2H_5OH \xrightarrow{t,\,^{\circ}C} B(OC_2H_5)_3 + 3HCl$$

Бор оксиди B_2O_3 – рангсиз шишасимон, кислота хоссасига эга бўлган оксид, уни борат кислотани сувсизлантириш натижасида ҳосил қилинади:

$$H_3BO_3 \xrightarrow[-H_2O]{t,\,^{\circ}C} (HBO_2)_n \xrightarrow[э-H_2O]{t,\,^{\circ}C} H_2B_4O_7 \xrightarrow[э-H_2O]{t,\,^{\circ}C} B_2O_3$$

борат кислота — тетраборат кислота

B_2O_3 қиздирилганда металл таъсирида қайтарилади. **кислота,** H_3BO_3 – оқ тусли, ялтироқ кристалл модда. Бо рига кислота таъсир эттириб ёки бор галогенидла гидролиз қилиб ҳосил қилинади:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

$$BCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3\,HCl$$

Алюминий. Алюминийнинг ташқи электрон қаватида $s^2 \cdot p^1$ электронлар мавжуд. Алюминий атомининг ташқи қаватидан олдинги қаватида бўш d- орбиталлар бўлгани учун кўпгина хоссалари билан бордан фарқ қилади. Бундан ташқари, алюминий атоми sp^3d^2 ва sp^3 гибридланган ҳолатда бўла олади. Шунинг учун алюминий катион, анион, комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Алюминийнинг оксидланиш даражаси +3 га, координацион сонлари эса 4 ва 6 га тенг.

Табиатда учраши. Алюминий табиатда асосан алюмосиликатлар, ортоклаз $K_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ минераллари ҳолида учрайди. Булардан ташқари, алюминий боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, криолит Na_3AlF_6 лар ҳолида кенг тарқалган.

Олиниши. Алюминийни биринчи бўлиб Эрстедт ва Вёлер алюминий хлоридни калий металли билан қайтариб олишган. Кейинчалик Девиль алюминий қўшалоқ тузларини $AlCl_3 \cdot NaCl$ натрий металли билан қайтариб, тоза алюминий олишга эришган. Алюминий олишнинг саноатда электролиз усули кашф этилгандан сўнг уни П. Т. Федотов назарияси асосида олиш одат бўлди. Бу усул термик ишлов берилган бокситни суюқлантириб, графитдан ясалган электродлар ёрдамида электролиз қилишга асосланган. Бунда бокситнинг суюқланиш температурасини пасайтириш мақсадида фторид (CaF_2, MgF_2, AlF_3) лар қўшилади. Бунда электролиз жараёни қуйидагича боради:

$$Al_2O_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{t,^0C} Al_2O_3 + nH_2O$$

$$Al_2O_3 \xrightarrow{t,^0C} 2Al^{+3} + 3O^{-2}$$

Катодда алюминий қайтарилади, анодда эса кислород оксидланади:

катодда $2Al^{+3} + 6\bar{e} \longrightarrow 2Al^{0}$

анодда $2O^{-2} - 4\bar{e} \longrightarrow O_2$

Хоссалари. Алюминий – оқиш кумушранг, ялтироқ, эгил, пластик, электрни ва иссиқликни яхши ўтказадиган, кучсиз парамагнит хоссасига эга бўлган амфотер металл. Кукун ҳолидаги алюминий ҳавода қиздирилганда оксидланади ва Al_2O_3 ҳосил бўлади:

$$4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3 + Q$$

У амфотер хоссасига эга бўлгани учун кислоталар, ишқорлар билан реакцияга киришади:

$$2Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

$$2Al + 5NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2$$

Алюминий юқори температурада d- оиласи элементлари билан иссиқликка чидамли қотишмалар, қиздирилганда галогенлар билан бирикиб $AlГ_3$ таркибли **галогенидлар** ҳосил қилади (Г= F_2, Cl_2, J_2 ва ҳоказо). Алюминийнинг бу галогенидлари яхши гидролизга учрайди ва ишқорий металларнинг гидридлари билан бирикиб **комплекс бирикмалар** ҳосил қилади: $AlCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$

$$AlCl_3 + 4LiH \longrightarrow Li[AlH_4] + 3LiCl$$

Алюминий тўғридан-тўғри водород билан бирикмайди. Унинг водородли бирикмалари билвосита усул билан ҳосил қилинади. LiH кўпроқ миқдорда олинса у $AlCl_3$ билан реакцияга киришиб литий альмогидрид ҳосил қилади:

$$3Li[AlH_4] + AlCl_3 \longrightarrow 4AlH_3 + 3LiCl$$

AlH_3 – алюминий гидрид термик беқарор бирикма, ишқорий металл гидридлари билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади.

$$NaH + AlH_3 = Na[AlH_4]$$

$$2NaH + Na[AlH_4] = Na_3[AlH_6]$$

$$3BH_3 + AlH_3 = Al[BH_3]_3$$

Алюминий қиздирилганда азот билан бирикиб AlN **алюминий нитрид,** олтингугурт билан бирикиб Al_2S_3 **алюминий сульфид,** углерод билан бирикиб Al_4C_3 алюминий карбид ҳосил қилади. Алюминийнинг деярли барча тузлари кристаллогидратлардир. Шунинг учун таркибига бир нечта сув молекулаларини бириктириб олади:

$$AlCl_3 \cdot 6H_2O;\ Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O;\ Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

Алюминийнинг бу бирикмалари кўпгина тузлар билан қўшалоқ туз **аччиқтош** ҳосил қилади. Алюминийнинг саноатда энг кўп ишлатиладиган бирикмалари Al_2O_3 ва $Al(OH)_3$ дир.

Алюминий оксид $-Al_2O_3$, оқ кукун, тўққиз хил модификацияга эга. Булар ичида энг беқарор модификацияси кристалл панжарасига эга бўлган ромбоэдрик d - Al_2O_3 ва кубсимон h-Al_2O_3 дир. Кристалл ҳолатидаги Al_2O_3 кимёвий барқарор сув ва кислоталар таъсирига жуда чидамли, ишқорда узоқ қиздирилганда қисман эрийди. Кукун ҳолатдаги Al_2O_3 амфотер хоссага эга бўлгани учун кислота ва ишқорларда эрийди:

$$Al_2O_3 + 6HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4]$$

Саноатда дала шпатлари махсус печларда қиздирилиб, оҳактошлар иштирокида пиширилади. Ҳосил бўлган хомашёни сувда эритиб карбонат ангидрид таъсирида $Al(OH)_3$ чўктирилади. Чўкмага термик ишлов бериш йўли билан уни Al_2O_3 га айлантирилади.

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \rightarrow 6CaCO_3 \cdot SiO_2 + 2NaAlO_2 + +6CO_2$$

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 6CaCO_3 \rightarrow 6CaO \cdot Si\,O_2 + 2KAlO_2 + 6CO_2$$

$$NaAlO_2 + 2H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4]$$

$$KAlO_2 + 2H_2O \rightarrow K[Al(OH_4)]$$

$$2Na[Al(OH)_4] + 2K[Al(OH)_4] + 2CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + K_2CO_3 + 4Al(OH)_3 + 2H_2O$$

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

Алюминий гидроксид $Al(OH)_3$ –оқ рангли, амфотер хоссасига эга бўлган чўкма. Кислота ва ишқорларда яхши эрийди.

$$Al(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$

$$Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow Na[Al(OH)_4]$$

ёки

$$Al(OH)_3 + 3NaOH \longrightarrow Na[Al(OH)_4]$$

Умуман олганда бу реакцияларни қуйидаги схема асосида тушунтириш мумкин:

$$[Al(H_2O)_6] + 3 \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} Al(OH)_3 \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} [Al(OH)_6]^{-3}$$

$Al(OH)_3$ лабораторияда билвосита усул билан олинади.

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$

Ишлатилиши. Алюминий ва унинг бирикмалари электротехникада турли хил қотишмалар олишда, кондитер ва тўқимачилик саноатида, иссиқликка ва ўтга чидамли моддалар тайёрлашда, керамика, цемент ва шиша олишда, органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

X.4. ГАЛЛИЙ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Галлий группачаси элементларига галлий Ga, индий Jn ва таллий Tl киради. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида s^2, p^1 электронлар мавжуд. Бу элементларнинг оксидланиш даражаси +3 га тенг, фақат таллий +1 оксидланиш даражасини ҳам намоён қилади. Галлий ва индий sp^3 d^2 гибридланган орбиталлар ҳосил қилганида координацион сони 6 га , таллий эса sp^3 d^2 f гибридланган орбитал ҳосил қилгани учун координацион сони 8 га тенг бўлади.

Табиатда учраши. Табиатда галлийнинг ^{6931}Ga, ^{7131}Ga, индийнинг $^{11349}Jn$, $^{11549}Jn$ ва таллийнинг $^{20381}Tl$, $^{20581}Tl$ каби изотоплари бор. Бу элементлар табиатда галлит лорандит ва авиценит минераллари ҳолида алюминий, рух, қўрғошин рудалари таркибида жуда оз миқдорда учрайди.

Олиниши. Галлийни биринчи бўлиб Лекок-дерб Уабодран 1875 йили рух рудаларини спектр нурлари билан текшириш

натижасида топган. Галлийни ажратиб олиш усули бирмунча мураккабдир. Бунинг учун лаборатория шароитида галлийни биринчи навбатда цианоферратлар ҳолида чўктириб, қиздириш натижасида Ga_2O_3 ва Fe_2O_3лар аралашмаси ҳосил қилинади. Бу аралашмани калий гидросульфат иштирокида суюқлантириб ишқорий муҳитда темир бирикмалари чўктирилади. Эритмада галлий бирикмалари қолади. Эритмадан $Ga(OH)_3$ ни хлорид кислота ва аммиак иштирокида чўктириб, қиздирилади. Ҳосил бўлган галлий оксиди Ga_2O_3 ни водородли муҳитда қайтариб тоза ҳолда галлий метали ажратиб олинади.

Индий элементини биринчи бўлиб 1863 йили Райх ва Рихтер рух рудалари таркибидан ажратиб олишга муваффақ бўлганлар. Лабораторияда индийни олишда таркибида индий элементи кўп бўлган қўрғошин ва рух рудалари хлорид кислота билан ишланади. Натижада у баъзи оғир металлар билан биргаликда қуйқа таркибида қолади. Бу қуйқадаги оғир металлар водород сульфид таъсирида чўктирилади. Эритма аммиак таъсирида ишланиб, индий кристаллгидрати ҳосил қилинади. Ҳосил бўлган кристаллгидратга термик ишлов бериб Jn_2O_3 га айлантирилади. Ҳосил бўлган индий оксиди водород билан қайтарилади ёки суюқлантирилиб электролиз қилиш натижасида тоза индий ажратиб олинади.

Таллий элементини биринчи бўлиб 1861 йили Крукс сульфат кислота ишлаб чиқарадиган заводлардаги қўрғошин камераларида тўпланган қуйқани спектр анализ қилиш жараёнида учратган. Лабораторияда таллийни олиш учун таркибида таллий мўл бўлган колчеданлар қайноқ сувда ювилиб, эритмага ўтган хлоридлар ҳолида чўктирилади. Чўкмани сульфатлар ҳолида эритмага ўтказиб, электролиз қилиш натижасида тоза таллий ажратиб олинади.

Хоссалари. Галлий – кумушранг оқиш, ялтироқ металл. Галлий даврий системада алюминий жойлашган қаторда тургани учун ўзининг кимёвий хоссалари билан алюминийга жуда ўхшаш.

Галлий қиздирилганда кислород билан бирикади.

$$4Ga + 3O_2 \longrightarrow 2Ga_2O_3$$

Галлий алюминийга ўхшаб амфотер хоссага эга бўлганлиги учун кислота ва ишқорларда эрийди:

$$2Ga + 6HCl \longrightarrow 2GaCl_3 + 3H_2$$

$$2Ga + 2NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na[Ga(OH)_4] + 3H_2$$

Галлий қиздирилганда кўпгина металлар билан паст температурада суюқланадиган қотишмалар ҳосил қилади.

Индий – оқиш кумушранг, ялтироқ, юмшоқ, паст температурада суюқланадиган металл. Оддий шароитда индий кислород таъсирида ялтироқлигини ўзгартирмайди, қиздирилганда юпқа парда ҳосил қилиб оксидланади. Индий суюқланиш температурасидан юқорида жуда тез оксидланади. Индий қиздирилганда хлорда шиддатли ёнади. Индий бошқа галогенлар ва олтингугурт билан тўғридан-тўғри бирикиб , $JnBr_3$,JnJ_3,Jn_2S_3 таркибли бирикмалар ҳосил қилади. Хлорид кислотада яхши, сульфат ва нитрат кислоталарда қисман эрийди. Қиздирилганда эриш жараёни тезлашади. Индий қиздирилганда ишқорларда оз миқдорда эрийди, ҳаво ва сув таъсирида осон коррозияланади.

Тоза ҳолда таллий оқ, ялтироқ, юмшоқ, 302, 5^{0}C да суюқланадиган металл. Ҳавода жуда тез оксидланади, чунки бир валентли таллий бирикмалари ишқорий металларнинг бирикмаларига ўхшаб асос хоссага эга. Таллий хлорид ва сульфат кислоталарда ёмон, суюлтирилган нитрат кислотада яхши эрийди. Суюлтирилган ишқорлар таллийга таъсир этмайди. Оддий шароитда таллий галогенлар билан тўғридан-тўғри бирикади. Қиздирилганда олтингугурт группачаси элементлари билан реакцияга киришади. Суюқлантирилганда мишьяк ва сурма билан бирикади. Таллий бор, кремний, азот, фосфор билан реакцияга киришмайди. Таллий молекуляр водород билан бирикмайди.

Бирикмалари. *Галлий хлорид* $GaCl_3$ – оқ кристалл модда. Электр токи таъсирида галлийга хлор таъсир эттириб ёки металлни хлорид кислотада эритиб олиш мумкин:

$$2Ga + 3Cl_2 \longrightarrow 2GaCl_3$$

$$2Ga + 6HCl \longrightarrow 2GaCl_3 + 3H_2$$

Галлий хлорид сувда яхши эриши натижасида катта иссиқлик энергияси ажралиб чиқади:

$$GaCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Ga(OH)_3 + 3HCl + Q$$

Галлий бромид $GaBr_3$,– галлий йодид GaJ_3, галлий фторид GaF_3 сувда ва суюлтирилган кислоталарда қийин эрийдиган рангсиз кристалл моддалардир. Хоссалари билан $GaCl_3$ га ўхшайди.

Галлий оксид Ga_2O_3– оқ рангли кукун. Уни галлий нитрат ва галлий сульфатни термик парчалаш натижасида ҳосил қилинади. Ga_2O_3 қиздирилганда кислота ва ишқорларда эриш хоссасини йўқотади. Ga_2O_3 электр токида водород таъсирида галлий металлигача қайтарилади. Бу жараён икки босқичда боради:

$$Ga_2O_3 + 2H_2 \longrightarrow Ga_2O + 2H_2O$$

$$Ga_2O + H_2 \longrightarrow 2Ga + H_2O$$

Галлий оксид алюминий оксидга ўхшаш α - Ga_2O_3 , β- Ga_2O_3 модификацияга эга. Галлий гидроксид $Ga(OH)_3$ – оч-кулранг тусли амфотер хоссага эга бўлган аморф модда. Уч валентли галлий тузларига ишқорлар таъсир эттириш натижасида ҳосил қилинади. Галлий сульфид Ca_2S_3 оч-сарғиш кукун. Галлийга юқори температурада олтингугурт таъсир эттириш натижасида ҳосил қилинади. Сув таъсирида H_2S ажратиб парчаланади. Қиздирилганда Ca_2S_3 ҳосил қилиб қайтарилади.

Галлий сульфат $Ca_2(SO_4)_3$– сувли эритмаларни қуритиш натижасида таркибида 18 молекула сувни сақлаган ҳолда оқ рангли юмшоқ пластинкасимон кристалланади $Ca_2(SO_4)_3$ сувда яхши эрийди, қиздирилганда SO_3 ҳосил қилиб парчаланади. Булардан ташқари, $Ca(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$, $NH_4 Ca(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ таркибли кристаллгидрат бирикмалари мавжуд.

Индий хлорид $Jn Cl_3$– оч кулранг, ялтироқ кристалл, қиздирилган индий металлига ёки индий оксидига чўғлантирилган кўмир иштирокида хлор таъсир эттириб олинади. Индий хлорид сувда яхши гидролизланади. Индий хлорид эритмаси буғлатилганда $JnCl_4 \cdot 4H_2O$ ҳолида кристалланади. Ишқорий металларнинг хлоридлари билан (NH_4) $JnCl_5 \cdot H_2O$, $K_3JnCl_6 \cdot 1{,}5H_2O$ таркибли қўшалоқ тузлар ҳосил қилади. Индий йодид ва индий бромид бирикмалари хоссалари жиҳатидан индий хлорид бирикмасига ўхшайди.

Индий оксид Jn_2O_3– оч сариқ рангли амфотер хоссага эга бўлган кукун. Индийни қиздириб кислород иштирокида ёндириш ёки гидроксид сульфат ва нитрат бирикмаларини термик парчалаш натижасида Jn_2O_3 ҳосил қилинади. Jn_2O_3

қиздирилганда кислоталарда эрийди, ишқорларда кам эрийди. Узоқ вақт қиздириш натижасида кукун In_2O_3 кристалл тузилишга айланади. Индий гидроксид $In(OH)_3$ билвосита усулда, унинг тузларига ишқор таъсир эттириб олинади. Таллий ўз бирикмаларида +1 ва+3 оксидланиш даражасини намоён қилади. Лекин таллийнинг бир валентли бирикмалари барқарор моддалардир. Уч валентли таллийнинг бирикмалари бир валентли таллий бирикмасига тезда қайтарилади, шунинг учун улар кучли оксидловчи ҳисобланади. Бир валентли таллий бирикмалари хоссалари билан ишқорий металларнинг бирикмаларига, уч валентли бирикмалари эса, алюминий бирикмаларига ўхшайди. Масалан, таллий (I) гидроксид сувда яхши эриб кучли асос хоссасини намоён қилади. Таллийнинг карбонатли бирикмаси эрувчанлиги ва хоссалари билан K_2CO_3 ва Na_2CO_3 га ўхшайди. Бир валентли таллийнинг кўпгина тузлари рангсиз, қиздирилганда учувчан, эритмаларидан сувсиз кристалланадиган моддалардир. Таллийнинг кучсиз кислоталар билан ҳосил қилган тузлари гидролизга яхши учраб, ишқорий муҳит намоён қилади. Лекин бир валентли таллий бирикмалари комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хоссасига эга эмаслиги билан ажралиб туради.

Таллийнинг уч валентли бирикмалари комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хоссасига эга. Уч валентли таллийнинг сульфат ва нитрат бирикмалари, ҳатто нам ҳавода секин-аста гидроксидга айланиб қолади. Уч валентли таллий тузлари гидролиз натижасида кислотали муҳит намоён қилади.

Ишлатилиши. Галлий, индий, таллий ва уларнинг бирикмалари юқори температураларни ўлчашда ишлатиладиган термометрлар, яримўтказгичлар, паст температурада суюқланадиган қотишмалар олишда, вакуум асбоблари, электронай ва фотоэлемент тайёрлашда, тиббиётда, органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

XI БОБ

УГЛЕРОД КИМЁСИ

Углероднинг иккита барқарор изотопи ^{12}C (99, 892%) ва ^{13}C (1,108%) бор. Радиоактив изотопи муҳим аҳамиятга эга (унинг ярим емирилиш даври 5600 йил) бўлиб, изотоп индикатори сифатида қўлланилади. Углерод Қуёшда ҳам учрайди.Углерод ва унинг бирикмалари табиатда кенг тарқалган.Бунинг боиси шундаки, углерод бошқа кимёвий элементлардан фарқ қиладиган ўзига хос хусусиятларга эга.

1. Углерод кўпгина элементлар билан бирика олади. Унинг бу хусусияти даврий системадаги ўрни, электронейтраллиги ва ковалент боғ ҳосил қилиши билан боғлиқ.

2. Углерод атомлари бир-бири билан бирикиб, турли хилдаги углерод занжирларини ҳосил қила олади. Тўғри занжирли оддий углеводородлар, тармоқланган юқори молекулали бирикмалар, бир ҳалқали ва кўп ҳалқали ароматик бирикмалар шулар жумласидандир.

3. Органик бирикмаларнинг катта қисми фақат кимёвий тузилиши билан фарқ қиладиган изомерларга эга. Бу изомерия ҳодисаси билан боғлиқдир. Шунинг учун ҳам углерод ўзининг бирикмаларини кўплиги, техника, инсонлар, жониворлар оламида бениҳоя аҳамиятли бўлгани учун барча бошқа элементлардан ажралиб туради. Углерод бирикмаларисиз табиатни, ҳаётимизни ва борлиқни тасаввур қилиб бўлмайди. У ҳаётнинг асоси бўлган оқсиллар, мева, сабзавот, ўсимликлар, кўмир, нефть, газлар, оламни ўраб турган минглаб хил бойликлар таркибига киради.

Ҳозирги вақтда бир неча миллион органик бирикма маълум, буларнинг катта қисми саноат миқёсида ишлаб чиқарилмоқда. Буларга ҳар йили миллион-миллион тонна ишлаб чиқарилаётган полимерлар, спиртлар, озуқа маҳсулотлари, кислоталар, ёғлар, мойлар, ёқилғилар мисол бўлади. Бу маҳсулотларнинг асосий қисми халқ хўжалиги, тиббиёт, техника ва саноат учун зарур бўлган бирикмалардир. Агар ҳали синтез қилиб олинмаган, лекин олимлар фикрида яшаётган изомер бирикмаларни ҳисобга олсак, бу ҳали математика фанига ҳам маълум бўлмаган улкан сонларни ҳосил қилган бўларди. Буни қуйидаги мисолда исботлаш мумкин: таркибида йигирмата углероди бўлган эйкозаннинг изомерлар

сони 36 797 588 га ва 30 та углероди бўлган бирикмада изомерлар сони 4111846763 га тенгдир. Изомерлар сони шундай тез ўсиб борадиган шароитда таркибида 100 та углероди бўлган гептан номли углеводородни изомерлар сони қандай улкан бўлиб кетишини кўз олдингизга келтира оласизми?

Углерод даврий жадвалда тўртинчи группага мансуб элемент бўлиб, уни эркин ҳолатда дастлаб А. Лавуазье текширган. Углерод лотинча "carbonum" сўзидан олинган: "carbo" сўзи "кўмир" демакдир.

Углерод аллотропияси. Углерод табиатда бир неча хил кўринишда учрайди. Бу илмий адабиётда *углерод аллотропияси* деб юритилади. Углерод *графит, олмос, карбин* ва *лонсдейлит* сифатида учрайди. Графит табиий минерал бўлиб, кўп нарсалар таъсирига берилмайдиган ва жуда юқори иссиқликка чидайдиган маҳсулотдир. Сунъий графит ҳам яратилган. *Графит* – минерал бўлиб, грекча, *графо – ёзаман* сўзидан келиб чиққан. Графит кимёвий жиҳатдан жуда пишиқ бўлиб, унга қайноқ ишқор ва кислоталар таъсир этмайди (тутовчи нитрат кислота бундан мустасно). У 3700 ^{0}C да суюқликка айланмаган ҳолда буғга ўтади. Уни суюқликка айлантириш учун температурани 3800 – 3900 ^{0}C гача етказган ҳолда босимни ошириш зарур бўлади.

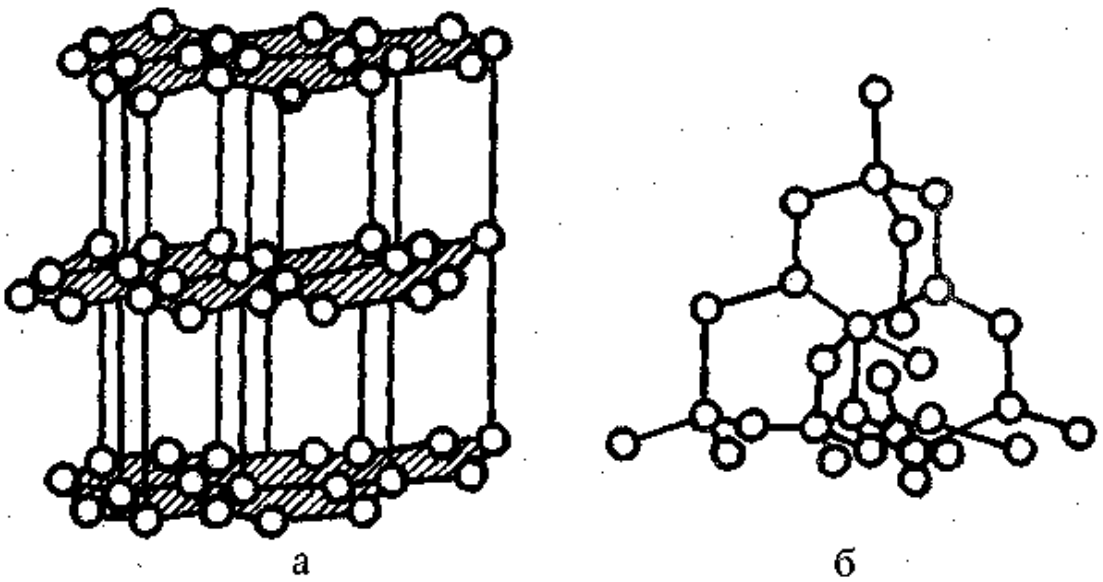
Ер юзида ишлаб чиқарилаётган графитнинг 4% и қалам тайёрлаш учун ишлатилса, қолган қисми атом реакторларида, ёниш камераларида, сопол буюмлар тайёрлашда, саноат ва техникада ишлатиладиган конуслар ишлаб чиқаришда қўлланилмоқда. Графит тигелларда рангли металлар эритилади. Графитдан сунъий олмос тайёрланади. У электродлар, қаттиқ подшипниклар материали сифатида ишлатилади. Графитдан конструкцион ва ёрдамчи материал сифатида фойдаланилаётган техниканинг соҳалари кўп.

Олмос билан графит атомларининг кристалл панжарада қандай жойлашганлиги билан бир-биридан фарқ қилади. Олмос кристалидаги ҳар бир углерод атоми ўзининг атрофида бир хил масофада жойлашган бошқа тўртта атом билан ковалент боғ орқали боғланган.

Графит кристаллари олти звеноли ҳалқаларнинг бир-бирига туташувидан ҳосил бўлган атом қатламларидан ташкил

топган.Бу қатламлар бир-биридан 0,335 нм га тенг масофада жойлашган бўлиб, ҳаракатчан электронлар воситасида боғланади. Бундай боғ туфайли графитда металлик хоссалари мавжуд. Графитнинг тиниқмаслиги, ялтироқлиги, юқори электр ўтказувчанлиги шунга боғлиқ. Алоҳида ажратиб олинган қатламда атомлар кучли боғланган, лекин қатламлар орасидаги боғлар кучсиз бўлиб, кристалл юпқа қатламларга осон ажратилади. Моддаларнинг кимёвий таркиби бир хил бўлиб, кристалл панжара тузилиши ҳар хил бўлганда полиморфизм ҳодисаси вужудга келади. Бундай моддалар *полиморф модификациялар* дейилади. Шундай қилиб, олмос билан графит (шу жумладан, карбин ҳам) углероднинг полиморф модификациялари ҳисобланади. Олмоснинг зичлиги 3,52 г/см^3 га тенг бўлиб (таркибида аралашма сифатида графит ва бошқалар бўладиган карборундники 3,0 г/см^3 атрофида), графитники 2,23 г/см^3 га тенг. Графит атом структурасининг "пўлатлиги" зичлигини деярли бир ярим марта камайтиришга олиб келади, у лонсдейлит метеоритларда топилган ва сунъий йўл билан олинган. Унинг тузилиши ва хоссалари ўрганилаяпти.

Олмос барча соҳаларга кириб бормоқда. Энди у техника ва саноатда ўзининг муносиб ўрнини эгалламоқда.



XI.1-расм. Олмос (а) ва графит (б) нинг атом структураси кўринишлари.

Активланган кўмир газларни яхши ютади (адсорбилайди), учувчан суюқликларни ҳаводан ва газлар аралашмасидан ютиб олади, противогазларда қўлланилади (буни Н. Д. Зелинский таклиф қилган) ва кўпгина кимёвий реакцияларда катализатор вазифасини бажаради. Кўмир газлар билан бир қаторда суюқликларни ҳам ютиш хусусиятига эга.

Кимёвий хоссалари. Оддий шароитда углерод (графит, кўмир, олмос) инерт бўлиб, қиздирилганда хоссалари ўзгаради. Бунда кўмир кислород билан осонгина бирикади ва қайтарувчи бўлиб ҳисобланади. Рудалардан металларни эритиб ажратиб олиш металлар оксидларини кўмир билан қайтаришга асосланган бўлиб, металлургияда кенг қўлланилади:

$$Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ,C} 2Fe + 3CO$$

$$Cr_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ,C} 2Cr + 3CO$$

Углерод кислород билан бирикиб, углерод монооксиди (ис гази) ва углерод диоксиди (карбонат ангидрид) ҳосил қилади:

$$2CO + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ,C} 2CO$$

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

Юқори температурада углерод металлмаслар билан бирикиб, турли бирикмалар ҳосил қилади:

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$$

$$C + 2\,Cl_2 \longrightarrow CCl_4$$

$$C + 2S \longrightarrow CS_2$$

УГЛЕВОДОРОДЛАР

Икки кимёвий элемент – углерод ва водороддан ташкил топган бирикмалар углеводородлар дейилади. Таркиби ҳаммаси бўлиб икки элементдан иборат бундай бирикмалар

хоссалари жиҳатидан бир-биридан унчалик фарқ қилмаслиги керак эди. Амалда эса бунинг аксини кўрамиз. Углеводородлар тузилишининг ўзига хос хусусияти уларда барқарор углерод-углерод боғларининг борлиги бўлиб, булар оддий, қўш боғ ва уч боғ билан боғланган бўлади. Бошқа бирор элемент бундай структурали бирикмаларни ҳосил қила олмайди. Шунинг учун ҳам углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари беҳад кўп ва турли-тумандир.

Углеводородлар тўрт синфга бўлинади: *алканлар* (тўйинган углеводородлар, парафинлар), *алкенлар* (олефинлар, тўйинмаган углеводородлар); *алкинлар* (ацетиленлар, уч боғли углеводородлар) ва *ароматик углеводородлар.*

Алканлар табиий газлар, нефть, кокс газлари ва бошқа бирикмалардан ажратиб олинади. Улар тўйинмаган углеводородларни каталитик гидрогенлаш, галогенли ҳосилаларни қайтариш билан ҳам синтез қилинади. Карбон кислота тузларини электролиз қилганда ҳам алканлар ҳосил бўлади. Бунда кислота анионлари анодда эркин радикалларга парчаланиб, ўзаро бирикади ва мураккаброқ углеводородлар ҳосил қилади. Бу Кольбе реакцияси номи билан маълумдир:

$$R - COONa \xrightarrow{e,C} R - COO^- + Na^+$$

кислота аниони

$$R - COO^- \xrightarrow{\bar{e}} R - CO - O^{\cdot}$$

кислота радикали

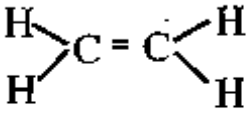
$$R - CO - O \longrightarrow R^{\cdot} + CO_2$$

углеводород радикали

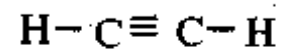
$$2R \longrightarrow R - R$$

углеводород

Молекуласида углерод атомлари орасида қўш боғ мавжуд бўлган бирикмалар **олефинлар** (тўйинмаган углеводородлар), уч боғ бўлган бирикмалар эса **ацетилен углеводородлари** дейилади. Этилен ва ацетилен буларнинг оддий вакиллари ҳисобланади:

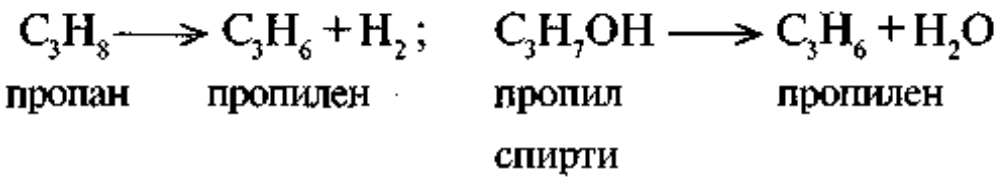


этилен



ацетилен

Этилен қатори углеводородларига пропилен C_3H_6, бутилен C_4H_8, амилен C_5H_{10} ва бошқалар киради. Олефинлар нефть маҳсулотлари, кокс газлари, тўйинган углеводородлардан ва спиртларни дегидрогенлаш ва дегидратлаш йўли билан олинади:

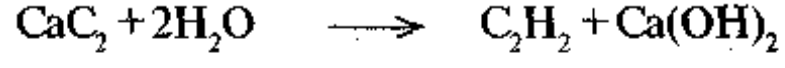


пропан пропилен пропил спирти пропилен

Ацетилен табиий газлар (метан) дан ва кальций карбиддан қуйидаги реакциялар орқали олинади:

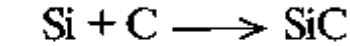


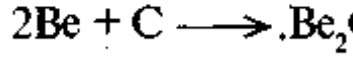
метан ацетилен

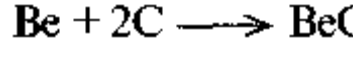


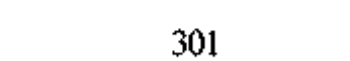
кальций карбид ацетилен

Металл карбидлари. Углероднинг унга нисбатан электромусбат бўлган металлар ва бошқа элементлар билан ҳосил қилган бирикмалари *карбидлар* дейилади. Металлар кўмир билан қиздирилганда карбидлар ҳосил бўлади.









Карбидлар кристалл тузилишга эга бўлиб, уларда кимёвий боғланишнинг уч хили маълум: тузсимон (ион боғланишли), металлсимон (интерметалл) ва ковалент карбидлар.

Тузсимон карбидлар ион ва ковалент боғлар оралиғидаги боғ табиатига эга бўлиб, буларнинг вакилларига Be_2C, Mg_2C_3, CaC_2, LaC_2, Al_4C_3 ва бошқалар киради, улар сув билан ўзаро таъсирлашганда, гидроксидлар ва тегишли углеводородлар ҳосил бўлади:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$ (Кучеров реакцияси)

Баъзи металларнинг (айниқса, миснинг) ацетилен билан ҳосил қилган карбидлари ташқи таъсир (зарба) натижасида тез парчаланади. Буларга Cu_2C, Ag_2C_2, Au_2C_2 ва Hg_2Cлар мисол бўлади. Уран карбидига сув таъсир эттирилганда газ ва суюқ ҳолдаги турли углеводородлар аралашмаси ҳосил бўлади.

Металлсимон карбидларда углерод атомлари зич жойлашган металл атомлари орасидаги октаэдрик бўшлиқларда жойлашади. Бундай бирикмалар ўта қаттиқлиги ва эриш температурасининг юқорилиги билан ажралиб туради. Масалан, ниобий карбид NbC 3500°, гафний карбид HfC 3890° ва тантал карбид TaC 3900 °C да суюқланади. Булар қийин суюқланадиган моддалардан бўлиб сув, кислота ва зар суви билан ҳам реакцияга киришмайдиган кимёвий пассив бирикмалар қаторига киради. Электр токини металлар каби яхши ўтказади.

d-қатор элементлари карбидларининг таркиби ўзгарувчан (титан карбидда углерод миқдори 0,6-1,0%, ванадийда 0,58-1,0% атрофида) бўлади. Кремний карбид SiC ва бор карбид B_4C_3 ҳам шулар жумласига киради. Бу кимёвий тоза бирикмалардаги элементлараро боғланиш ҳақиқий ковалент боғига яқин бўлади. Бунинг сабаби, кремний ва борнинг даврий системада углеродга яқин жойлашганлиги ҳамда атомлар ўлчами ва электроманфийли қиймати жиҳатидан яқинлигидадир.

Металлар карбидлари машинасозликда, шиша қирқишда, металлургия, кимё саноати ва бошқаларда қўлланилади.

Углероднинг кислородли бирикмалари. Углероднинг кислородли бирикмаларидан анчагинаси маълум бўлиб,

буларга CO, CO_2, C_3O_2, C_5O_2, C_6O_9 ва циклик бирикма (эфир) лардан $C_{12}O_{12}$ билан $(C_4O_3)_n$ лар киради. Булардан углерод моноксид – CO билан диоксид – CO_2 анорганик моддалар, қолганлари эса органик бирикмалар қаторига киритилади.

Углерод моноксид. Рангсиз, сувда кам эрувчан ҳамда ҳидсиз газ. Уни "ис гази" (кўмир чала ёнганда ёки органик бирикмалар оксидланганда ҳосил бўлади) деб ҳам юритадилар. Углерод моноксид жуда заҳарли газ бўлиб, одам қонидаги гемоглобинни бузади. Унинг ҳавода рухсат этилган концентрацияси 0,02мг/л ни ташкил этади.Углерод моноксид ёниб, диоксидга айланади:

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$$

CO лаборатория шароитида чумоли кислотага ўзига сувни тортиб олувчи реагентларни таъсир эттириб олса бўлади (H_2SO_4, P_2O_5):

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

Саноатда углерод моноксид генератор гази, сув гази ва аралаш газ ҳолида олинади. Генератор гази ҳавода кўмирни чала ёндириб олинади:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$C + CO_2 \xrightarrow{t°,C} 2CO$$

Генератор газида 25% углерод моноксид, 70% азот, 4,0% углерод диоксид, 0,3% миқдорда метан, кислород ва водород бўлади.

Агар чўғланган кўмирдан сув буғи ўтказилса, углерод моноксиднинг водород билан аралашмаси ҳосил бўлади (техникада бу аралашма сув гази номи билан маълум):

$$C + H_2O \xrightarrow{t°,C} CO + H_2$$

Сув газининг таркиби: CO –40,0%, H_2 –50,0%, CO_2–5,0%, H_2O –4,0% ва ҳоказо.

Сув гази олиш реакцияси эндотермик жараён бўлганлиги сабабли кўмир совийди. Кўмирни чўғланган ҳолда сақлаб туриш учун генератор гази ва сув гази олиш реакциялари бир вақтнинг ўзида бориши керак:

$$C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$$

Бу реакцияда мувозанат юқори температурада (> 1000^{0}C) ўнгга силжиган бўлади, пастда эса чап томонга силжийди (H^0 = 172 кЖ, s^0 = 176 Ж/к).

Чўғланган кўмирга бир вақтнинг ўзида сув буғи ва ҳаво берилганда аралаш газ ҳосил бўлади. Унинг таркиби қуйидагичадир (ўрта ҳисобда) : CO - 30,0%, H_2 - 15,0%, CO_2 - 5,0%, N - 5,0%.

Углерод моноксид – кучли қайтарувчи. Унинг молекуласидаги кимёвий боғланиш кучли бўлганлиги сабабли, углерод моноксид иштирокида борадиган оксидланиш-қайтарилиш реакциялари юқори температурадагина тез боради. Оксидларни углерод моноксид ёрдамида қайтариш металлургияда катта аҳамиятга эга.

Углерод моноксид бириктириб олиш реакцияларига киришади:

$$CO + Cl_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{t,^oc} COCl_2$$

фосген

$$CO + S \xrightarrow{t,^oc} COS$$

углерод сульфоксид

$$CO + H_2 \xrightarrow[\text{босим}]{t,^oc} CH_3OH$$

метанол

Металлар карбониллари. Углерод (II)-оксиднинг металлар билан бирикмаларининг сони мингдан ортади, ҳаммаси заҳарли моддалар ҳисобланади. Металл-лиганд боғланиши мавжудлиги сабабли улар π - комплексларга яқин туради. CO-лигандлар углерод атоми орқали металлар билан оксидланиш даражаси ноль бўлган ҳолатда ковалент боғланган d-элементлари карбониллари енгил, сувда эримайдиган, қутбланмаган эритмаларда эрийдиган, тез учувчан, кислота ва ишқорларга индефферент бўлган бирикмалардир. Металлар карбонилларини 100–200 ^{0}C юқори босимда кукунсимон металлга углерод моноксид таъсир эттириб олинади.

Айрим металларнинг карбонилларн

Темир	Никель	Кобальт	Хром	Вольфрам
$Fe(CO)_4$ $Fe(CO)_5$ $Fe(CO)_{12}$	$Ni(CO)_4$	$CO(CO)_8$ $CO(CO)_{12}$ $CO(CO)_{16}$	$Cr(CO)_6$	$W(CO)_6$

Карбониллар диамагнитлардир. СО нинг металл билан ўзаро боғи жуда мустаҳкамлиги бу ерда донор-акцептор ва датив бирикиш борлиги билан тушунтирилади. Шунга қарамай, карбониллар қиздирилганда металл ва СО га осонгина парчаланади. Никель карбонилининг парчаланиши портлаш билан боради.

Металларнинг карбониллари кимёвий реакцияларда СО группаларини бошқа лигандлар (тўйинмаган углеводородлар, фосфинлар, аминлар, изонитриллар, NO ва бошқалар) га тўла ёки қисман алмашади. Галогенлар билан реакцияга киришади, карбонил металл анионигача қайтарилади. Металларнинг карбониллари, саноатда гидроформиллаш, карбоксиллаш, гидрогенлаш ва полимерлаш каби реакцияларда катализатор сифатида ҳамда турли металл-органик бирикмалар синтезида хомашё сифатида ишлатилади.

Углерод диоксид – CO_2. Органик бирикмалар оксидланиши натижасида доимо ҳосил бўлиб туради. Нормал босимда 100 л сувда 0°С да 171 л, 10°С да 119 л ва 20°С да 88 л CO_2 эрийди. Босим ортиши билан унинг сувда эриши кўпаяди. CO_2 молекулалари орасидаги ковалент боғнинг табиати улар орасидаги донор-акцептор бирикишни йўққа чиқаради. CO_2 молекуласидаги углерод - кислород боғи орасидаги масофа (116 нм) чумоли альдегидникига қараганда 6 нм га камроқдир. Уч боғнинг мавжудлиги структура резонанси билан боғликдир:

$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}: \leftrightarrow :\ddot{O}-C\equiv O: \quad :O\equiv C-\ddot{O}:$$

Қаттиқ ҳолдаги углерод диоксиди суюқланмасдан – 78°С да буғланади. У ҳаводан бир ярим баравар оғир, ҳаводаги 10% ли миқдори нафас олишни тўхтатганлиги сабабли ҳаёт учун хавфли ҳисобланади.

Саноатда CO_2 оҳактошни қиздириб олинади:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

Лабораторияда CO_2 Кипп аппаратида қуйидаги реакция билан синтез қилинади:

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Углерод диоксид сода, карбамид, карбонат кислота олишда, сув ва мева шарбатларини газлаштиришда қўлланилади. "Қуруқ муз" музқаймоқ тайёрлашда ҳамда озиқ-овқат маҳсулотларини сақлашда, совитиш зарур бўлган ишларда кенг ишлатилади.

Карбонат кислота $-H_2CO_3$ сувли эритмадагина мавжуд бўла олади. Қиздирилганда углерод диоксид учиб кетади. H_2CO_3 нинг ҳосил бўлиш мувозанати чапга сурилади ва охирида сув қолади. У кучсиз кислоталардан бўлиб, $K_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$ ва $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$ га тенг. CO_3^{2-} иони ясси учбурчак тузилишига эга (sp^2- гибридланган ҳолат ва делокалланган π – боғ), d (C- O) = 129 нм га тенг.

Икки асосли карбонат кислота ўрта ва нордон тузлар ҳосил қилади. Ўрта тузлар **карбонатлар,** нордонлари эса **гидрокарбонатлар** дейилади. Карбонатлар одатда сувда кам эрийди. Натрий, калий, рубидий ва цезий ва аммоний карбонатлар сувда яхши эрийди. Карбонатлар қиздирилганда металл оксиди ва CO_2 ҳосил қилиб парчаланади. Элементнинг металлик хоссаси кучли намоён бўлиши билан карбонат тузларининг барқарорлиги ҳам ортиб боради. Натрий карбонат парчаланмасдан суюқланади, кальций карбонат 825°С да, кумуш карбонат эса 100 °С да парчаланади.

Ишқорий металлар учун нордон карбонат (гидрокарбонат) лар маълум. Секин қиздирилганда улар осон парчаланади. Гидрокарбонатлар $NaHCO_3$ дан $CsHCO_3$га ўтганда барқарорлиги ортади.

Карбонат кислота тузлари углерод диоксидга ишқор таъсир эттириш орқали олиниши мумкин:

$$CO_2 + NaOH \longrightarrow NaHCO_3$$

Гидрокарбонатлар қиздирилганда карбонатларга ўтиши мумкин:

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Сувда эримайдиган карбонатлар тегишли тузлар билан алмашиниш реакцияларида ҳосил қилинади. Сувда эрийдиган карбонатлар таъсирида гидролизланадиган катионлар (Be^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} ва бошқалар) асос карбонатларни, кучли гидролизланадиган карбонатлар эса (Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+} ва бошқалар) гидроксид қолдиқларини беради.

Карбонат кислота тузларидан кальций карбонат $CaCO_3$ табиатда оҳактош, бўр ва мармар кўринишида кенг тарқалган. Магний карбонат $MgCO_3$ **магнезит** номи билан маълум бўлган минералдир.

Мис гидроксокарбонат $(CaOH)_2\ CO_3$ табиатда учрайдиган **малахит** минералидир. Баъзи карбонатлар, шу жумладан, темир шпати $FeCO_3$ ва гальмей $ZnCO_3$ қимматли руда ҳисобланиб, асосан металл олишда ишлатилади.

Натрий карбонат Na_2CO_3. У сода номи билан юритилиб, унинг бир неча хили маълум:

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ – кристаллгидрат

$Na_2CO_3 \cdot H_2O$ – кристалл-карбонат

Na_2CO_3 – кальцийланган сода

$NaHCO_3$ – ичимлик сода

Энг кўп ишлатиладиган кальцинациланган (кристаллизация суви бўлмаган) содадир. Шиша, совун, тўқимачилик, бўёқчилик, сувни юмшатиш ва бошқа қатор соҳаларда ишлатилади.

Ичимлик содадан тиббиёт, озиқ-овқат саноати, фармацевтика ва бошқа тармоқларда кенг фойдаланилади.

Углероднинг галогенли бирикмалари. Углерод галогенлар билан кўпгина бирикмалар ҳосил қилади. Фақат фтор углерод билан тўғридан-тўғри бирикиб, CF_4 – тетрафтор ҳосил қилади. Графит билан хлорнинг реакциясини паст температурада ўтказиш термодинамик жиҳатдан мумкин бўлсада, амалда

углерод (IV) - хлорид – CCl_4 ҳосил бўлмайди, лекин CCl_4 метанга хлор таъсир эттириб олинади.

Фреонлар. Углероднинг галогенли ҳосилаларидан CF_4 билан CCl_4 амалий аҳамиятга эга. Углерод (IV)- фторид–CF_4 газ бўлиб, –128 °С қайнайди, –184 °С да қотади. Жуда инерт модда бўлиб, ўзи ва унинг хлорли ҳосилалари *фреонлар* номи билан маълум. Булар совитиш техникасида қўлланилади.

Ф р е о н – 12 деб аталувчи дифтордихлорметан – CF_2Cl_2 совитиш машинасининг ишчи суюқлиги (хладоагент) ҳисобланади. Фреонлар жуда барқарор моддалар бўлиб гидролизланмайди, шу сабабли металларни коррозияга учратмайди. Улар инсектофунгицидлардан аэрозоллар тайёрлашда эритувчи ва фторли ҳосилалар олишда оралиқ модда сифатида қўлланилади. Кенг тарқалган фреон–12 углерод (IV)-хлорид CCl_4 билан HF дан олинади (катализатор сифатида SiF_5 ишлатилади):

$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{[SiF]} 2HCl + CF_2Cl_2$$

Ф о с г е н – $COCl_2$. Карбонат кислотанинг дихлорангидриди, қўнғир газ, – 118°С да қотади, 8,2 °С да қайнайди. $d = 1, 420$. Сувда ёмон, органик эритувчиларда яхши эрийди.

У углерод оксид билан хлордан активланган кўмир иштирокида олинади. Фосген баъзи эритмалар (масалан, диэтилкарбонат), дифенилметан бўёқлари, даволаш препаратлари, поликарбонатлар ва бошқа моддалар олишда ишлатилади. У ўта заҳарли модда. Биринчи жаҳон уруши йилларида (1914–1918) заҳарловчи модда сифатида қўлланилган. Ундан противогаз ёрдамида сақланиш мумкин.

Углероднинг олтингугуртли бирикмалари. Углерод дисульфид – CS_2. –111,9°С да қотадиган, 46,2°С да қайнайдиган суюқлик. У сувда ёмон, органик эритмаларда яхши эрийди, 150°С атрофида сув таъсирида ажратиб олинади. Уни чўғланган циста кўмирга олтингугурт таъсир эттириб олинади. Углерод дисульфид вискоза саноатида целлюлоза ксантогенатини олишда, CCl_4 синтезида ва бошқа реакцияларда ишлатилади. Ундан қишлоқ хўжалиги зараркунандаларига ва бегона ўтларга қарши курашда кенг фойдаланилади.

Углерод сульфоксид –COS. Углерод (II)-оксидни олтингугурт билан юқори температурада қиздириб ёки 400° С да углерод дисульфидга сув таъсир эттириб олинади:

$$CO + S \longrightarrow COS$$

$$CS_2 + H_2O \longrightarrow COS + H_2S$$

Изотиоциан кислота эфирига (хантал мойига) сульфат кислота иштирокида сув таъсир эттириб олса ҳам бўлади:

$$R - N = O = S + H_2O \longrightarrow R - NH_2 + COS$$

Углерод сульфоксид кучсиз қўланса ҳидли рангсиз газ бўлиб, асабга таъсир этади. Ишқорга ютдирилганда KO – CO – SK таркибли монотиокарбонат кислота тузи ҳосил бўлади. Алкоголятор билан шу кислотанинг нордан тузларини ҳосил қилади:

$$C_2H_5O - K + COS \longrightarrow C_2H_5 - O - \uparrow COSK$$

COS баъзи синтезларда ҳамда сифат реакцияларида ишлатилади.

Тиокарбонат кислоталар. Буларга мисол қилиб умумий кўринишда қуйидагиларни кўрсатиш мумкин:

$$CnH_2n + COSH;\ CnH_2n + CSSH$$

Тиокарбонат кислоталарнинг барқарор тузлари маълум бўлиб, пестицидлар, флотореантлар, вулканизация тезлаткичлари сифатида ишлатилади. Тиомочевина, тиокарбамин кислоталар, тиофосген, дитиокарбамин кислоталар, тритиокарбонат кислоталар эфирлари ва тузлари ҳам амалий аҳамиятга эга.

Углероднинг азотли бирикмалари. Дициан – C_2N_2. Электр ёйи таъсирида юқори температурада углерод тўғридан-тўғри азот билан бирикиб дициан ҳосил қилади. Дициан – 28 °С да қотади, – 21 °С да қайнайди, заҳарли газ, тез алангаланади, унинг киелород билан аралашмаси ёнганда температура 4500 °С гача кўтарилади. Дициан молекуласи чизиқли тузилишга эга: N ≡ C – C ≡ N: атомлари орасидаги масофа $d_{(c\text{-}c)} = 137$ нм, $d_{(\epsilon N)} = 113$ нм.

Дициан қиздирилганда (500°С) полимерланиб қорамтир-жигарранг тусли суюқланмайдиган парацианга айланади:

Ҳавосиз жойда парацианн 860°С гача қиздирилганда яна дицианга айланади. HCN ни кислород, NO_2 ёки H_2O_2 билан каталитик оксидлаб парацианн олинади. Оз миқдордаги дицианн KCN нинг сувдаги эритмаси ва мис (II)- сульфатнинг ўзаро таъсиридан ҳосил қилиниши мумкин.

Парацианн кимёвий хоссалари жиҳатдан галогенларга яқин туради. Шунинг учун ҳам реакцияга жуда осон киришадиган модда ҳисобланади. Бунда ҳосил бўладиган бирикмалар ўз таркиби билан галогенлардан олинадиган моддаларникига ўхшаб кетади (унинг таркибида 2 та уч боғ ва азот атомларида электрон жуфтлар бор):

$$H_2 + C_2N_2 \longrightarrow 2HCN$$

$$C_2N_2 + 2KOH \longrightarrow KCN + KCNO + H_2O$$

$$C_2N_2 + Br_2 \longrightarrow 2CNBr$$

Дицианн этилендиамин ишлаб чиқаришда, металларни қирқишда ва пайвандлашда ёқилғи сифатида ишлатилади.

Д и ц и а н д и а м и д HN - $C(NH_2)$, NHCN дицианн ҳосилаларидан ҳисобланади. У медамин саноатида, дициандиамид – формальдегид смолалари тайёрлашда, барбитурат кислота ва унинг тузларини олишда ҳамда эпоксид смоллари қотиргичлари сифатида ишлатилади.

1, 4-дицианбутен – 2 – $NCH_2CH = CHCH_2CHN$ ҳам дицианнинг ҳосиласи бўлиб, адиподинитрилни олишда ишлатилади.

Ц и а н и д к и с л о т а HCN. Рангсиз, енгил, учувчан суюқлик, 26,5°С да қайнайди, аччиқ бодом ҳидига эга. Энг кучли заҳарли моддалардан бири. Сувли эритмасида кучсиз кислота хоссаларини намоён қилади ($K = 2{,}1 \cdot 10^{-9}$).

Сувсиз суюқ цианид кислота кучли ионловчи эритувчи бўлиб, унда эриган электролитлар ионларга диссоциланади. Цианид кислота икки хил кўринишга эга бўлиб, таутомер мувозанатда бўлади:

$$H - C \equiv N: \rightleftarrows H - N \equiv C:$$

Саноатда цианид кислота қуйидаги каталитик реакциялар билан олинади:

$$CO + NH_3 \xrightarrow{Ge_{2n},\ 600^{\circ}C} HCN + H_2O$$

$$2CH_4 + 3O_2 + 2NH_3 \xrightarrow{Pt,\ 1000^{\circ}C} 2HCN + 6\,H_2O$$

Цианид кислота қишлоқ хўжалигида, баъзи синтезларда ва комплекс бирикмалар олишда ишлатилади.

HCN тузлари ц и а н и д л а р дейилади.Булардан RCN ва NaCN амалий аҳамиятга эга. Улар сувда яхши эрийдиган заҳарли моддалардир. Саноатда металларнинг амидларини юқори температурада кўмир билан қиздириб олинади. Сувда гидролизланади:

$$CN^- + H_2O \longrightarrow HCN + OH^-$$

Цианид кислота тузлари эритмалари ишқорий реакцияга эга бўлиб, уларнинг ҳиди цианид кислотани эслатади.

KCN билан NaCN кислород иштирокида олтин ва кумушни эритишга қодирлиги сабабли бу металларни рудалардан ажратиб олишда қўлланилади. Бу тузлар органик синтезларда, гальванопластика ва гальваностегияда ишлатилади.

Таркибида циан группа бор комплекслар ҳам анчагина учрайди: $K_4[Fe(CN)_6]$, $Fe(CN)_4 \cdot 4KCN$, $K_3[Fe(CN)_6]$ шулар жумласидандир.

Р о д а н и д к и с л о т а – HSCN. Т и о ц и а н а т к и с л о т а ҳам деб аталади. У икки таутомер ҳолда бўлади:

$H - S - C \equiv N$	$H - N = C = S$
Тиоцианат кислота	Изотиоцианат кислота

У мойсимон, учувчан ўткир ҳидли суюқлик, осонгина парчаланади. Роданид кислотанинг сувли эритмаси кучли кислота бўлиб, K = 0,14, шу сабабли ишқорий металларнинг тузлари бўлган роданидлар гидролизга учрамайди. Роданид кислотанинг алкил ҳосилалари маълум, унинг ўзидан тиоцианатларни олишда қўлланилади.

Роданид кислота тузлари (роданидлар) кристаллар бўлиб, кўплари сувда, спиртда, эфир ва ацетонда эрийди. Сувдаги

эритмаларида кислород билан сульфатлар ва HCN гача оксидланади, хлор ва бром билан бирикиб, циангалогенли ҳосилалар беради. Темир билан металлар роданидларигача, рух билан (HCl эритмасида) эса CH_3NH_2 ва H_2S гача қайтарилади.

Роданидлар металл цианидлари билан олтингугуртнинг ўзаро таъсири натижасида олинади. Металл сульфатлари ёки нитратларининг барий ва натрий тиоцианатларига алмаштирилиши ҳамда металлар гидроксидлари ёки карбонатлари роданид кислота билан реакцияга киритилганда ҳам роданидлар ҳосил бўлади.

Роданидлар гафний билан цирконий экстракциясида реагент сифатида, темир ва пўлатни тоблашда, газламалар ишлаб чиқаришда, гальванотехника, совитувчи эритмаларни тайёрлашда, фотографияда, металларни фотометрик усул билан аниқлашда ва шу каби бошқа ишларда кенг қўлланилади.

XII БОБ

КРЕМНИЙ ВА УНИНГ БИРИКМАЛАРИ

Табиатда тарқалиши, олиниши ва физик хоссалари. Кремнийнинг табиатда 3 та барқарор изотопи бор: ^{28}Si, ^{29}Si ва ^{30}Si. Ер қаърида масса бўйича 27,6% ни ташкил этади (кислороддан кейин иккинчи ўринда туради). Кремний табиатда SiO_2 кремний (IV)- оксид, силикат ангидрид, қумтупроқ ва силикат кислота тузлари (силикатлар) ҳолида учрайди. Унинг бирикмаларидан алюмосиликат (дала шпати, слюда, каолин ва бошқа) лар айниқса кенг тарқалган. Кремний минераллар ва тоғ жинслари таркибидаги бош элемент ҳисобланади. Ўсимлик ва ҳайвонлар организмида ҳам учрайди.

Кремнийнинг электрон конфигурацияси $KL-3S^2\ 3p^2$. Дастлаб 1811 йилда Ж.Л. Гей-Люссак ва Л.Ж. Тенар томонидан олинган. Эркин ҳолдаги кремний майда оқ қум-кремний (II)-оксидни магний билан қиздириб олинади:

$$SiO_2 + 2Mg \longrightarrow 2MgO + Si$$

аморф кукун

Техникада тетрахлорсилан – $SiCl_4$ дан ажратиб олинади:

$$SiCl_4 + 2H_2 \longrightarrow 4HCl + Si$$

Кристалл ҳолдаги кремний қўнғир-кулранг бўлиб, смоласимон ялтироқ. Унинг кристалл тўри томонлари марказлашган куб шаклида (олмосники каби) бўлади.

Кремний яримўтказгич бўлиб, ИҚ - нурларни ўтказади (қайтариш хусусияти 0,3, синдириш кўрсаткичи 3.87). Ундан фотоэлемент, кучайтиргич ва ток тўғрилагичлар тайёрланади. Кремний асосида тайёрланган элементларнинг 250°С гача ишлай олиши ундан фойдаланиш соҳаларини кенгайтиради.

Кимёвий хоссалари. Кремний суюқлантирилган металларда эрийди, аста-секин совитилганда, октаэдрик панжара ҳосил қилиб кристалланади, оксидланиш даражаси –3, +2 ва +4. Паст температурада у кимёвий жиҳатдан инерт ҳисобланади. Кислород атмосферасида 400°С дан юқорида оксидланади. Газ ҳолдаги водород фторид билан оддий шароитда, водород хлорид ва водород бромидлар билан эса 400 – 500°С да реакцияга киришади. Кремний галогенлар, водород ва углерод билан бирикиб тегишлича кремний галогенидлар, силанлар ва карбид (карборунд) ҳосил қилади. Олтингугурт ва азот билан (600 – 1000°С да) ҳам бирикади. Бор билан SiB_4 ва Si_2B_6 каби бирикмалари маълум.

Кремний водород фторид билан нитрат кислота аралашмасида, ишқор ва кўпгина металларнинг суюқлантирилган эритмаларида эрийди. Ишқорлар кремний билан реакцияга киришиб, водород ва силикат кислота тузларини ҳосил қилади:

$$Si + 2KOH + H_2O \longrightarrow KSiO_3 + 2H_2$$

$$Si + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Кремнийнинг кўпгина металлар билан ҳосил қилган силицидлари (Mg_2Si, FeSi, Cr_3Si ва ҳоказо) қийин эрийдиган, электр токини ўтказувчи материаллардан ҳисобланади. Булар хоссалари жиҳатдан интерметалл бирикмаларини эслатади.

Кварцнинг тузилиши ва хоссалари. Кварц кристалл ҳолдаги кремний(II)-оксиддан иборат, табиатда учрайди. Кварцнинг тиниқ,

рангсиз кристаллари олти қиррали пирамидада жойлашган олти қиррали призма шаклига эга бўлиб, тоғ биллури дейилади. Аралашмалар таъсирида бинафша рангга бўялган тоғ биллури *аметист*, қўнғир ранглиси тутунсимон топаз деб ном олган. Кварц кўринишларидан бири чақмоқ тошдир. Майда кристалл ҳолдаги *агат* ва *яшма* ҳам кенг тарқалган. Кварц кўпгина мураккаб тоғ жинслари (гранит, гнейс) таркибига киради. Оддий қум кварцнинг майда қисмидир.

Кварц оддий шароитда сувда деярли эримайди, лекин босим остида қиздирилган сувда 100°С дан юқорида эрийди. Мана шу усулдан фойдаланиб, сунъий кварцнинг йирик монокристаллари (30 см ва ундан юқори) ўстирилади. Кварц кислоталарда эримайди, бундан фақат водород фторид мустасноди р. Кварц билан НА бирикканда қуйидагича реакция боради:

$$4HF + SiO_2 \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

$$SiF_4 + 2HF \longrightarrow H_2[SiF_6]$$

Кварц ишқорлар билан реакцияга киришиб силикатлар ҳосил қилади. Бундай моддалар кварц билан металл оксидларини аралаштириб қиздирилганда ҳам ҳосил бўлади.

Кварц тоза кремний, кварц шиша, силикальцит абразив материаллари қимматбаҳо тошлар тайёрлашда хомашё ҳисобланади.

Кварц шиша. Кварц шиша ультрабинафша нурларни ўтказади, юқори температура таъсирига чидамли. Унинг термик кенгайиш коэффициенти жуда кичик бўлиб, иситилганда ёки совитилганда ҳажми ўзгармайди. Кварц шишани 1500°С гача қиздириб совуқ сувга туширилганда унга ҳеч нима қилмайди. Ваҳоланки, оддий шишадан ясалган турли буюмлар бир оз қиздирилганда сув томчилари таъсиридан дарз кетади. Кварц шиша кимё саноатида, лаборатория асбобларини ясашда, ўтга ва кучли реагентларга чидамли идишлар, қувур (найча) ва реакторлар тайёрлашда қўлланилади. Тиббиётда, кино, илмий ишлар ва бошқа қатор соҳаларда кенг қўлланиладиган симоб лампалари ҳам кварц шишадан тайёрланади.

Силикат кислоталар ва уларнинг тузлари. Умумий формуласи $n\,SiO_2 \cdot m H_2O$ бўлиб, бу ерда; $n = 1 - 2$, $m = 1 \cdot 2$ га тенг. Эркин ҳолда метасиликат кислота – H_2SiO_3, ортосиликат кислота – H_4SiO_4 ва диметасиликат кислота – H_2SiO_5 ажратиб олинган. Булар икки негизли кучсиз кислоталар ҳисобланади. Тўйинган сувли эритмаларида золлар ҳосил қилади, pH > 5–6 да булар гелларга айланади, қуриганда силикагеллар вужудга келади. Янги олинган гель сув, кислота ва ишқорда маълум даражада эрийди. Силикат кислота сувда коллоид эритма ҳосил қилади. Силикат кислота таркибидаги сувнинг камая бориши унинг сувда кислота ва ишқорларда эрувчанлигини пасайтира боради. У қиздирилганда сув билан силикат ангидридга ажратилади. Силикат кислота силикатларга *HCl* ёки аммоний хлорид таъсир эттириб олинади. Кремнийнинг полигалогенли бирикмалари ($SiCl_4$) гидролизланганда ҳам силикат кислота ҳосил бўлади. Ишқорий металлар силикатлари сувда эрийди. Булар *эрувчан шишалар* дейилади. Эрувчан шишалар кремний (II)- оксид – кварцни ишқорий металлар карбонатлари ёки гидроксидлари билан қиздириб олинади:

$$SiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + K_2CO_3 \longrightarrow K_2SiO_3 + CO_2$$

Молекуласида икки ва ундан ортиқ кремний атомлари бўлган кислоталар *полисиликат кислоталар* дейилади. Булар оддий силикат кислоталарнинг конденсатланишидан ҳосил бўлади ва бошқалар шулар жумласидандир. Бундай кислота тузлари **полисиликатлар** деб юритилади. Силикат ва полисиликатларнинг тузилиши рентген нурлари орқали текширилганда кристалл панжараларда тетраэдр шаклидаги SiO_4^{-4} анионлари бир-бири билан кислород атомлари орқали бирикканлигини кўрсатди. Тетраэдр марказида кремний атоми жойлашган бўлиб, унинг чўққиларида кислород атомлари туради. Кристалл тузилишига қараб силикатлар олтита синфга бўлинади (якка-якка ортосиликатлар, пиросиликатлар, циклик силикатлар, чексиз занжирлардан ташкил топган пироксин ва амфиболлар ҳамда бошқалар).

Фазовий тўрлардаги кремний атомлари алюминий атомларига алмашиниши натижасида алюмосиликатлар ҳосил бўлади. Табиий силикатларда кремний билан алюминий атомлари ўзаро кислород билан боғланади. Алюмосиликатларнинг муҳим ва кўп тарқалган вакиллари *дала шпатларидир.* Булар таркибига кремний ва алюминий оксидлари билан бир қаторда калий, натрий ёки кальций оксидлари киради. Пластинкасимон тузилишга эга бўлган слюда алюмосиликат ҳисобланади. Унинг таркиби бирмунча мураккаб бўлади.

Турли тупроқларнинг асосини каолин ташкил қилади. У оддий дала шпати (ортоклаз) дан қуйидаги реакция натижасида ҳосил бўлади:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + nH_2O =$$

$$= K_2CO_3 + 4SiO_2 \cdot (n-2)\,H_2O + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$$

Тоза каолин кам учрайди. Оқ рангли каолин тоза ҳисобланади ва озгина кварц – қум аралашмасига эга бўлади. Тоза каолин чинни ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Ситаллар. Бир гуруҳ олимлар саноат миқёсида металлургия саноати ташландиқлари ҳисобланган шлакдан ажойиб хоссаларни ўзида мужассамлаштирган янги материал – ситаллни яратди. Қисман кристалланган шишасимон фазодан иборат ситалл жуда юқори механик пишиқлик ва кимёвий чидамлиликка эгадир. Техникада ситаллар *пирокерам, девитрокерам* номи билан ҳам маълум. Микрокристаллар катталиги 1 мкм дан кичик бўлади. $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ асосида тайёрланган ситаллар оптик тиниқ бўлади. $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ асосидаги радиотиниқликка, $Cs_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ асосидагиси эса иссиқликка чидамли бўлиб, эритилган металларга нисбатан инерт радиация таъсирига бефарқ бўлади.

Ситаллардан трубопроводлар, кимёвий реакторлар, насос деталлари, фильералар, телескоплар учун астрокўзгулар, электролиз ванналари учун футеровка материаллари, электроизоляторлар, коррозияга чидамли қурилиш конструкциялари ва бошқалар тайёрланади. Фотоситаллар эса микромодел плиталари, матбуот схемалари панеллари ва фотоэлектрон кўпайтиргичлар тайёрлашда ишлатилади.

Цеолитлар. Умумий формуласи $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot y H_2O$ бўлган алюмосиликатлар бўлиб, М – ишқорий ёки ишқорий-ер металл, *n*–унинг оксидланиш даражаси. Оддий шароитда бир хил тузилишли бўшлиқлари сув молекулалари билан тўлган бўлади. Сув бўшлиқдан чиқарилиб, яна тўлдирилиши мумкин.

Цеолитлар бошқа моддаларни ютиш (адсорбциялаш) хусусиятига эга. Буларнинг баъзилари эритмалардаги ионларни ўз таркибидаги ионларнинг эквивалент миқдорига алмаштириш хусусиятига эга бўлади. Цеолитлар турли катталикдаги молекулаларни ажратиш хусусиятига эгалиги туфайли молекуляр элаклар сифатида қўлланилади. Муҳим цеолитлардан бири **натролит** – $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ бўлиб, саноат ва халқ хўжалигининг кенг соҳаларида ишлатилади.

Синтетик цеолитлар олиш мақсадида натрий силикат ва алюминат аралашмаси 80–100°С да кристалланади. Кристалитга 15–20% ёпишқоқ лой қўшилади ва диаметри 2–4 мм бўлган цеолит доналари тайёрланади. Катион алмашиниши натижасида ($CaCl_2$ эритмасида) натрийли бирикмасидан калийли бирикмасига ўтиши мумкин бўлади. Пермутит номли алюмосиликатлар буғ қозонларида ишлатиладиган сувни юмшатиш мақсадида қўлланилади (сувдаги кальций ўрнини натрий эгаллайди):

$$2Na[AlSi_2O_6] + Ca^{2+} \longrightarrow Ca[AlSi_2O_6] + 2Na^+$$

Ҳосил бўлган кальцийли пермутитни NaCl эритмасига туширсак, у қайтадан ўзининг дастлабки натрийли формасига ўтади:

$$Ca[AlSi_2O_6] + 2NaCl \longrightarrow 2Na[AlSi_2O_6] + CaCl_2$$

Цеолитларга ион алмаштиргичлар деб қараш мумкин. Оддий цеолитларда SiO_2 нинг Al_2O_3 га моль нисбати 1 дан 2 гача бўлади. Бу нисбат кислоталарга цеолитларда (эрионит, морденит, клиноптилолитда) 6 дан 10 гача бўлади. Цеолитлар моддаларни қуритишда, аралашмаларни ажратиш, ион аралаштиргичлар, катализатор сифатида қўлланилади.

Кремнийнинг водородли бирикмалари (силанлар). Умумий формуласи Si_nH_{2n+2} бўлиб, $n = 1 - 8$. Булар **кремневодород** деб

ҳам аталади (углеводородларга ўхшаш): SiH_4 – моносилан, Si_2H_6 – дисилан, Si_3H_8 – трисилан, Si_4H_{10} – тетрасилан боғи C – C боғига нисбатан анча кучсизлиги сабабли кремний атомлари ўзаро узун занжирли (-Si – Si – Si–) бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятига эга эмас. Силанлар углеводородларга қараганда бирмунча беқарор. Дастлабки икки вакили газ, қолганлари енгил учувчан заҳарли суюқликлар бўлиб, сув таъсирида парчаланади. Спирт, бензин, олтингугурт ва водородда эрийди, кислоталар билан (HCl бундан мустасно) реакцияга киришмайди, галогенлар билан портлаб реакцияга киришади, ишқорлар билан бирикади.

М о н о с и л а н – SiH_4 триэтоксиланни 20 – 80 ^{0}C да натрий иштирокида парчалаб олиниши мумкин. Уни металлар силицидларига кислота ёки ишқорлар таъсир эттириб олиш ҳам мумкин:

$$Mg_2Si + 4HCl \longrightarrow SiH_4 + 2MgCl_2$$

Моносилан ҳавода ўз-ўзидан оксидланиб (ёниб), кремний диоксид билан сувга айланади:

$$SiH_4 + 2O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2H_2O$$

Сув таъсирида эса кремний диоксид билан водород ҳосил бўлади:

$$SiH_2 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 3H_2$$

Ушбу реакция ишқорий муҳитда яна ҳам тезроқ боради:

$$Si_4 + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 4H_2$$

Кремнийнинг электромусбат элементлар, асосан металлар билан ҳосил қилган бирикмалари **силицидлар** дейилади. Ишқорий ва ишқорий-ер металлар, мис ва рух группачалари металлари билан берган силицидлари сув билан парчаланади, кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади. Ҳавода қиздирилганда ва галоген буғлари таъсирида алангаланади. Буғ ёки эритилган олтингугурт, фосфор, селен ва теллур билан реакцияга киришади.

Металларнинг силицидлари кремний ва металлар аралашмаларини қиздириш (500-1200^{0}C), металлар оксидларини Si ёки SiO_2 билан аралаштириб қиздириш, металларни $SiCl_4$ ва H_2 билан реакцияга киритиш ёки K_2SiF_6 ҳамда металл оксидлари аралашмасини электролиз қилиш йўли билан олинади. Темир,

марганец, бор силицидлари, вольфрам ва молибден дисилицидлари ана шундай усул билан тайёрланади ва кўплаб ишлатилади.

Силицидлар керметлар компоненти, иссиқлик ва коррозияга чидамли футеровкалар тайёрлаш учун хомашё ҳисобланади.

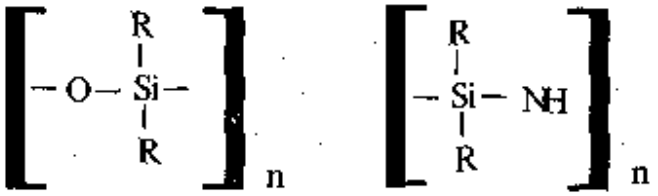
Кремнийорганик бирикмалар. Силиконлар. Молекуласида битта ёки бир нечта кремний атоми углерод атоми билан тўғридан-тўғри ёки бошқа элементлар атомлари орқали боғланган бирикмалар бўлиб, моносилан ҳосилалари сифатида қаралади. Кремнийорганик бирикмаларда барча ўринбосарлар кўрсатилади:

$(CH_3)_2$ SiClH- диметилхлорсилан,

Cl_2SiCH_2 $SiCl_3$- бис-(трихлорсилил) метилен.

Мономер ҳолдаги кремнийорганик бирикмалар элемент ҳолатидаги кремнийни ёки $SiCl_4$, $HSiCl_3$ ёки Si_2Cl_6 ни органик бирикмалар билан реакцияга киритиш асосида ҳосил қилинади. Булар кремнийорганик полимерлар (силиконлар) олишда хомашё бўлиб хизмат қилади.

Кремнийорганик полимерлар макромолекула звеносида кремний атомлари бўлади. Асосий занжирнинг тузилишига қараб булар 3 группага бўлинади. Биринчи группага анорганик занжирда кетма-кет келувчи Si ва органоген элементлар, O ёки N ёки S атомлари бўлган полиорганосилоксанлар (полиорганосилазанлар, полиорганосилоксанлар) киради:



Уларда углерод кремний атомлари билан боғланган ён группаларда жойлашади. Иккинчи группага С атомлари кетма-кет жойлашган органоанорганик занжирли бирикмалар, чунончи, полиорганоалкилен (фенилен) силанлар киради:



Сўнгги учинчи группага эса Si атомлари ён занжирда жойлашган органик занжирли бирикмалар (полиалкилен-силанлар) киради:

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle SiR_3}{\underset{|}{CH}}- \right]_n$$

Кўрсатилган кремнийорганик полимерларда R=CH_3, C_2H_5 ва C_6H_5 ва бошқа группалар бўлиши мумкин.

Кремнийорганик полимерлар мономерларни полимерлаб (масалан, анион полимерланиш йўли билан) гидролитик поликонденсациялаб ёки шунга ўхшаш бошқа йўллар билан олинади.

Молекуляр массалари юқори бўлади. Кремнийорганик бирикмалардан бўлган полидиметилсилоксаннинг молекуляр массаси 2 800000 га боради.

Кремнийорганик бирикмалар ниҳоятда қимматли ва ўзига хос хоссаларга эгалиги билан ажралади. Ўта паст температура таъсирига ҳам, юқори температурага ҳам бардош бера олувчи полимерлар кремнийорганика маҳсулидир. Кейинги йилларгача табиий каучук резина саноати учун энг яхши хомашё ҳисобланарди. Лекин ҳозир табиий каучук техника талабларига тўлиқ жавоб бера олмай қолди. −60°С да табиий каучук мўрт бўлиб қолади - сал букилса синиб кетаверади. Ваҳоланки, кремнийорганик силикон, каучук 70−80° С иссиқликкача чидайди.

Кремнийорганик бирикмалар фақат қаттиқ ҳолда эмас, балки суюқ ҳолда ҳам ишлатилиши мумкин. Суюқ ҳолдаги бирикмалар ҳам кўпгина қимматли хоссаларга Масалан, махсус кремнийорганик суюқлик билан ишла автомобиль ойнаси сув юқтирмайди, доимо тоза турадига бўлиб қолади. Маълумки, чинни, ойна, ёғоч, керамикадан ясалган буюмлар нам ҳолида электр токини ўтказиш хоссасига эга. Агар улар юпқа кремнийорганик плёнка билан қопланса, изоляторлик хоссаси ҳар қандай шароитда ҳам ўзгармайдиган бўлиб қолади. Масалан, пальто материаллари кремнийорганик суюқликлар билан ишланганда кўриниши ўзгармайди.

Этилсилоксан суюқлиги қоғоз, картон, газмол ва бошқа нарсаларга юпқа плёнка сифатида қопланганда уларга сув таъсир этмайдиган бўлади. Шу йўл билан нодир китоблар, қўлёзма ва ҳужжатларни абадий сақлаш мумкин. Бу суюқликларнинг яна бир ажойиб хусусияти шундан иборатки, улар буюмларда майда тешикчаларни беркитмайди. Шундай қилиб, кремнийорганик полимерлар билан қопланган буюмлардан ҳаво бемалол ўта-

веради, сув эса асло ўтмайди. Бу суюқлик билан ишланган газмол ва бошқа буюмлар жуда майин ва ялтироқ бўлади. Кремнийорганик полимерлар нонвойчиликда ҳам кенг қўлланилмоқда. Кремнийорганик полимер материалларга қуёш нури, озон ва жуда кучли кислота ҳамда ишқор таъсир этмайди. Кремнийорганик полимерларнинг хизмат даври органик полимерлар хизмат давридан камида беш-ўн баравар кўпдир. Кремнийорганик полимерларнинг кўплари очиқ алангада ёнмайди. Улардан ўт ўчирувчилар, металлурглар,кимё саноати ходимлари учун кийим-кечаклар, кабеллар, электрогенераторлар, трансформатор ва электротехника асбоб-ускуналарини тайёрлашда муваффақият билан фойдаланилмоқда. Кремнийорганик бирикмалар билан қопланган металл зангламайди, унинг хизмат даври бир неча ўн баравар ортади. Кремнийорганик бирикмалар асосида яратилган лаклар жуда юқори температура таъсирига чидамли бўлиб, об-ҳаво ўзгаришлари, намлик ва турли реагентларга бардош бера олади.

Кремнийорганик бирикмалар тиббиёт ва фармацевтика саноатида кўплаб қўлланила бошланди. Улардан ясалган тиш протезлари нам тортмайди ва овқат қолдиқларини тутмайди.

Кремнийорганик бирикмалар энг қимматли яримўтказгич ани сабабли радиотехника саноатида ҳам кенг ишлатилади. урт қутичасидек келадиган чўнтак радиоприёмникларидан б, космик кемаларда қўлланилаётган радиоприёмникларда ана шу яримўтказгичлардан фойдаланилмоқда.

Кремнийорганик бирикмаларни (улар полимероргано силоксанлар деб ҳам аталади)яратиш ва улардан амалда фойдаланишда академик К. А. Андрианов бошлиқ бир группа олимлар иши ниҳоятда аҳамиятлидир.

К р е м н и й н и н г г а л о г е н л и б и р и к м а л а р и. Кремний галогенлар билан осон реакцияга киришади. Кремний галогенидлардан $SiCl_4$ билан SiF_4 муҳим аҳамиятга эга. $SiCi_4$ қуйидаги реакциялар асосида олинади:

$$а)\ 2FeSi+Cl_2 \xrightarrow{180\text{-}200\ ^0C} 2SiCl_4 + 2FeCl_3$$

Ушбу реакцияда Si_2Cl_6 ва Si_3H_8 лар ҳам ҳосил бўлади:

$$б)\ SiO_2+2Cl_2+2C \longrightarrow SiCl_4+2CO$$

$SiCl_4$ -57^0C да қайнаб, -68^0C да қотадиган рангсиз суюқлик, зичлиги -1,5237 (0^0C). Сувда тез гидролизланади:

$$SiCl_4 + 3H_2O \longrightarrow SiO_2 \cdot H_2O + 4HCl$$

асосан кремнийорганик бирикмалар синтезида қўлланилади. SiF_4 – флюорит H_2SO_4 билан кремний диоксиднинг ўзаро таъсиридан ҳосил бўлади:

$$SiO_2 + CaF_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow SiF_4 + 2\,CaSO_4 + 2H_2O$$

SiF_4 – ўткир ҳидли рангсиз газ бўлиб, сувда гидролизланади. Спирт ва ацетонда эрийди. Фторсиликатларни термик парчалаб олинади. SiF_4 – гексафторсиликат кислота $H_2[SiF_6]$ ва анорганик фторидларни олишда асосий хомашёдир.

Гексафторсиликат кислота SiF_4 нинг гидролизидан ҳосил бўлади. Бу кислота эркин ҳолда турганда HF билан SiF_4 га парчаланади. Сувли эритмасида барқарор икки негизли кучли кислота ҳисобланади (0,1 эритманинг диссоциланиш даражаси 76,0 % га тенг). SiF_6^{2-}- октаэдрик тузилишга (sp^3d^2-гибридланишга) эга.

Гексафторсиликат кислота тузлари (фторсиликатлар) маълум. Буларнинг кўплари сувда яхши эрийди, фақат натрий, калий, рубидий, цезий ва барий фторсиликатлари нисбатан кам эрийди.

Гексафторсиликат кислота ва унинг баъзи бирикмалари дезинфекциялаш ишларида ёғоч консерванти ўрнида, шиша тайёрлашда, тупроқларни мустаҳкамловчи реагент сифатида ва бошқа соҳаларда қўлланилади.

Кремний карбид (карборунд) SiC - қаттиқ, қийин эрувчан модда. Унинг кристалл панжараси олмосникига ўхшаш. Кремний карбид электр печларида кремний диоксидни углерод билан юқори температурада қиздириб олинади:

$$3C + SiO_2 \xrightarrow{2300\ ^\circ C} SiC + 2CO$$

У кислород иштирокида эритилган ишқорлар билан тез реакцияга киришади. 600 °С дан юқори температурада хлор билан реакцияга киришади, 1300 °С дан юқорида эса гидролизланади.

Унинг қаттиқлиги олмосникига яқин. Карборунд ярим ўтказгич хоссага эга. Тоза карборунд электр токини яхши ўтказади.

Абразив материал сифатида электр печларида, матрицалар тайёрлашда, ўтга чидамли буюмлар ишлаб чиқаришда, диод ва фотодиодларда кенг қўлланилади.

Кремний ва унинг бирикмаларини қўлланилиши. Кремний техникада пўлат ва рангли металлар саноатида легирловчи қў-

шимча материал сифатида кенг ишлатилади. Тоза кремний электротехника ва электроникада диодлар, транзисторлар, юқори вольтли тиристорлар фотоўзгарткичлар сифатида қўлланилади. Қотишмалар тайёрлашда ҳам кремний хизматидан фойдаланилади.

Шиша толалар, ситаллар, чинни, цемент, керамика буюмлар ва бошқа хил материаллар дунёда йилига миллион тонналаб ишлаб чиқарилади. Алюмосиликатлар, кремний оксидлари, цеолитлар ва бошқа ўнлаб хил мураккаб таркибли бирикмалар турли саноат реакцияларида катализатор бўлиб хизмат қилмоқда. Кремний органик бирикмалардан сув ости кабелларида, кимёвий реакторларни ҳайдовчи насос ва қувурлар тайёрлашда, сунъий қон томирлари ва клапанлар ясашда кенг фойдаланилаётганлиги маълум. Кремний карбид бурғулаш ишлари, станоксозлик, ойнасозлик, дурадгорлик ва бошқа соҳаларда ишлатилмоқда.

Кремнийнинг кўп бирикмалари минерал хомашёдир. Улар йилига миллион тонналаб қазиб олинмоқда. Бўёқлар, пигмент ва бошқа шу каби маҳсулотлар ҳам халқ хўжалигида кенг ишлатилади. Тарихий обидаларимиздаги архитектура безаклари, бўёқларни минг йиллар давомида ўзгартирмай сақлаб келаётган глазур қопламалари ҳам кремний бирикмалари асосида тайёрланган.

Кремний ва унинг бирикмалари асосида силикат саноатини ривожлантиришда республикамиз олимларининг ҳиссалари каттадир. Жумладан, проф. А. Ҳ. Исмоилов шогирдлари билан биргаликда маҳаллий хомашё минерал бойликлари асосида нафис, мустаҳкам ва нисбатан пастроқ температурада пишадиган чинни буюмлар олиш технологиясини яратиб, ишлаб чиқаришга жорий қилинди. Халқ хўжалигининг турли соҳаларида ишлатиладиган янги сопол ва керамика маҳсулотлари олиш технологиясини яратишда эса олимлардан Ф. Х. Тожиев ва Н. А. Сирожиддиновнинг олиб борган илмий изланишлари таҳсинга лойиқдир. Республикамизда ишлаб чиқариш саноатини ривожлантиришда ҳамда турли хил чиқиндилардан рангли, оқ, декоратив ва махсус цемент ишлаб чиқаришда Й. Тошпўлатов, И.С. Канцепольский ва Т. А. Отақўзиев олиб борган илмий ишлар катта аҳамиятга эга. Шиша ва шиша маҳсулотлари рангли ва техник шиша олиш технологиясини яратишда А. А. Исматов, С. Қосимова ва бошқаларнинг илмий-тадқиқотлари саноатда қўлланила бошланди. Ўзбек олимларининг илмий изланишлари натижаси лазер техникаси учун зарур бўлган шишанинг янги тури билан бойитилди.

XIII БОБ

ГЕРМАНИЙ, ҚАЛАЙ, ҚЎРҒОШИН

Элементларнинг умумий тавсифи, табиатда учраши. Германийдан қўрғошинга ўтган сари бу элементларнинг металлик хоссалари ортиб боради. Ушбу қонуният элементларнинг физик ва кимё хоссаларида ҳам намоён бўлади. Германийнинг ўзи кўпроқ қўлланилади, бирикмалари эса унчалик кўп ишлатилмайди. Қалай ва қўрғошин бирикмаларидан $SnCl_2$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, SnO_2, $SnCl_2 \cdot 5H_2O$, $SnSO_4$, PbO, Pb_3O_4, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, $Pb(C_2H_5)_4$ саноат аҳамиятига эга.

Ер қобиғида германий $1{,}0 \cdot 10^{-4}$%, қалай $4 \cdot 10^{-3}$% ва қўрғошин $10 \cdot 10^{-4}$% миқдорда учрайди. Булар нисбатан кам тарқалган элементлардан ҳисобланади. Д. И. Менделеев германий элементи хоссаларини у ҳали очилмасданоқ айтиб берган эди (1871 й.). Германий манбаи сифатида унинг сульфиди GeS_2- ва тошкўмирнинг кулидан фойдаланилади. Қалай ва қўрғошиннинг касситерит (қалайтош) - SnO_2, галенит (қўрғошин ялтироғи) - PbS, англезит- $PbSO_4$, церуссит -$PbCO_3$ ва крокоит - $PbCrO_4$ лари табиатда учрайди.

Олиниши. $GeCl_4$ ни гидролизлаб GeO_2 ҳосил қилинади, кейин у қуритилади ва водород билан қайтарилади:

$$GeO_2 + 2H_2 \xrightarrow{650-700\ ^\circ C} Ge + 2H_2O$$

Германий концентрати хлорид кислота билан оксидланувчи иштирокида парчаланганда ҳам германий ҳосил бўлади. Тоза германий зоналаб эритиш йўли билан (1000 ^{0}C атрофида) вакуумда монокристалларни ўстириб ҳосил қилинади.

Қалай билан қўрғошин олишда аввал табиий рудалар флотация усули билан бойитилади. Сўнгра металлар қуйидаги реакциялар ёрдамида ажратиб олинади:

$$SnO_2 + 2C \xrightarrow{t^0,\ C} Sn + 2CO$$

$$3PbS + 3O_2 \xrightarrow{\text{қиздириш}} 2PbO + 2SO_2$$

$$PbO + CO \xrightarrow{\text{қайтариш}} Pb + CO_2$$

Кўп миқдордаги қалай ишлатиб бўлган консерва банкаларини хлор билан қайта ишлаб олинади.

Хоссалари. Германий металл ялтироқлигига эга мўрт модда. Қалай билан қўрғошин эса осон суюқланувчан юмшоқ

металлдир. Қўрғошин зангори бўлиб товланади, қалай оқ ва кулранг бўлади. Оқ рангли қалай олмос каби тузилишга эга, кулранг қалай эса 13,2 ^{0}C дан паст температурада барқарор бўлиб, яримўтказгич хоссасини намоён қилади. Кулранг қалай оқ ранглигидан фарқ қилиб, қаттиқ ва мўртдир. Қалайнинг учинчи шакли 161^{0}C дан юқорида мавжуд бўлади. Суюқлантирилган қалай совутилаётганда металлнинг силлиқ юзаси маълум бир пайтдан сўнг хиралашиб қолиши унинг шакл ўзгаришига хос белгидир. Озгина миқдордаги кулранг қалай тоза металл устига қўйиб қўйилганда, у тезда кулранг кукунсимон қалайга айланиб қолади. Бу ҳодисани илгари "қалай вабоси" дейишган. Бу ердаги озгина миқдордаги кулранг қалай кристалл "хамиртуруш" ролини ўйнайди. Қалай идишларнинг кукунга айланиб қолиши ҳаммани ҳайратга соларди. Бу қаттиқ орқасида рўй берувчи ҳодисадир.

Элемент атомларининг электрон қобиқлари асосий ҳолатда қуйидаги конфигурацияга эга бўлади:

Ge - $3d^{10} \cdot 4s^2 \cdot 4p^2$; Sn - $4d^{10} \cdot 5s^2 \cdot 5p^2$; Pb - $5d^{10} \cdot 6s^2 \cdot 6p^2$.

Ушбу элементларнинг +4 га тенг юқори оксидланиш даражасига эга бўлиши кимёвий боғларнинг вужудга келишида ташқи қаватдаги барча электронларнинг иштирок этаётганлигини билдиради.

Ge^{+2} кучли қайтарувчи бўлса, Pb^{+4} кучли оксидловчи. PbJ_4 ёки $PbBr_4$ каби бирикмалар бўлмайди. $PbCl_4$- жуда ҳам беқарор бирикма. Pb^{+4} нинг оксидловчилик хусусиятининг юқорилиги қўрғошин аккумулятори ишида яққол намоён бўлади:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Бу ерда қўрғошин анод, қўрғошин диоксид катод бўлиб хизмат қилади. Оксидловчи бўлмаган кислоталар билан германий реакцияга киришмайди, қалай ва қўрғошин эса реакцияга киришади, бунда водород ажралиб чиқади. Германий, қалай ва қўрғошин оддий шароитда, оксидловчилар йўқлигида ишқор эритмалари билан реакцияга киришмайди. Аммо шу пайтда реакцион муҳитга бироз H_2O_2 киритилса, уларнинг эриб комплексларга айланганлигини аниқлаш мумкин. Бунда қуйидагилар ҳосил бўлади:

$K_2[Ge(OH)_6]$, $K_2[Sn(OH)_6]$ ва $K_2[Pb(OH)]$

Бирикмалари. Германий, қалай ва қўрғошин водород билан бирикмайди. Элементлар гидридлари билвосита йўллар билан олинади. Германоводород (герман) қуйидаги реакция ёрдамида олинади:

$$Mg_2Ge + 4HCl \rightarrow GeH_4 + 2MgCl_2$$

GeH_4 - газ, - 88,5°С да суюқланади, -165°С да қотади. Ge_2H_8 ва Ge_3H_8 суюқлик бўлиб, уларнинг полимерлари германий гидридлари: $(GeH)_x$ ва $(GeH_2)_x$ ҳам маълум.

Қалай гидрид SnH_4 газсимон беқарор модда. Қўрғошин гидрид жуда беқарор бўлганлиги сабабли уни эркин ҳолда олиб бўлмайди.

Оксидлари GeO_2, SnO_2 ва PbO_2 турли йўллар билан ҳосил қилинади. Дастлабки икки оксид элементларни кислород билан оксидлаб олинади. Қўрғошин диоксид- PbO_2 қўрғошин ацетат ёки сурик (Pb_3O_4) дан турли реагентлар ёрдамида синтез қилинади.

PbO_2 - қорамтир-жигарранг кукун бўлиб, кучли оксидловчилар қаторига киради. У олтингугурт билан реакцияга киритилганда ёниб кетади, натижада PbS ва $PbSO_4$ аралашмаси ҳосил бўлади. Pb_3O_4 сувсиз сирка кислота билан реакцияга киришганда қўрғошин диацетат - $Pb(CH_3COO)_2$ ва тетраацетат - $Pb(CH_3COO)_4$ ҳосил бўлади.

Германий (қалай, қўрғошин) оксид ишқорлар билан реакцияга киришиб, гидроксогерманат (гидроксостаннат, гидроксоплюмбат) ҳосил қилади:

$$GeO_2 + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Ge(OH)_6]$$

Бу элементларнинг оксидларига мос келадиган кучсиз германий, қалай ва қўрғошин кислоталари маълум. Оксидларда доимо боғланган сув молекулалари бўлгани учун ($ЭO_2 \times H_2O$), буларни бир вақтнинг ўзида кислоталар деб ҳисоблаш ҳам мумкин. Одатда, $GeO_2 \cdot x\,H_2O$ ни германий кислотаси, $PbO_2 \cdot xH_2O$ ни эса қўрғошин диоксиди деб белгилаш қабул қилинган. $SnO_2 \cdot x\,H_2O$ учун α- ва β-шакллар маълум α-$SnO_2 \cdot x\,H_2O$ ишқор ва кислоталарда эрийди, β $\cdot SnO_2 \cdot x\,H_2O$ эса уларда эримайди. Маълум вақт ўтиши билан α - кислота зарралар агрегатланиши ҳисобига β - кислотага ўтади.

Германий ва қалай галогенидлари оддий моддаларнинг ўзаро таъсиридан олинади. $GeCl_4$ билан $SnCl_4$ - оддий шароитда суюқликлар бўлиб, сувли эритмаларида гидролизланади. $SnCl_4$ гидролизида кўп ядроли гидрокомплекслар ҳосил бўлади. Сувсиз $SnCl_4$ ҳавода парчаланиши ҳисобига тутунланади ва кристаллогидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ҳосил қилади. Эркин орбиталарга эга бўлган $SnCl_4$ Льюис кислотаси ҳисобланиб, аддуктлар ҳосил қилади. $GeCl_2$ бирикмаси $GeCl_4$ дан олинади. SnCl ва $PbCl_2$ металл ёки унинг оксидини қайноқ HCl да эритиш йўли билан олинади. $SnCl_2$ кучли қайтарувчи бўлиб, олтин ва симобни ажратиш жараёнида, $SnCl_4$ олишда, ацидокомплекслар ҳосил қилишда ишлатилади.

Германий гидроксид $Ge(OH)_4$ ва қалай гидроксид $Sn(OH)_4$ амфотер гидроксидлар, аммо уларда кислотали хоссалар равшан намоён бўлади. $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ ва $Pb(OH)_2$ - асосан амфотер хоссали моддалардир.

Германий, қалай ва қўрғошин сульфидлар (ёки дисульфидлар) элементларнинг олтингугурт билан тўғридан-тўғри бирикишидан ёки галогенли бирикмаларга H_2S таъсир эттириш йўли билан олинади:

$$Sn + S: \rightarrow SnS: SnCl_2 + H_2S \rightarrow SnS + 2HCl$$

$$H_2[GeCl_6] + 2H_2S \longrightarrow GeS_2 + 6HCl$$

GeS_2 - оқ ва SnS_2 - сариқ рангли модда. Майдаланган қалай, олтингугурт ва аммоний хлоридни қўшиб қиздириш натижасида ҳосил бўлган бирикма "бронза" бўёғини тайёрлашда ишлатилади. Қўрғошин дисульфид аммоний тиостаннатнинг олинишида хомашё ҳисобланади:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2SnS_2$$

Бу реакциядан аналитик кимёда баъзи катионларни ажратиш мақсадида фойдаланилади. Қалай моносульфид SnS концентрланган HCl да ва бошқа оксидловчи кислоталарда эрийди. GeS - металлсимон ялтироқ, 615^0C да эрийди, сувда эримайди. PbS - қора рангли модда, 1120^0C да эрийди, ярим ўтказгич хоссасига эга. У водород пероксид билан реакцияга киришиб, оқ рангли қўрғошин сульфатни ҳосил қилади:

$$PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

Ушбу реакциядан қадимий амалий санъат асарларини реставрация қилишда фойдаланилади. $SnSO_4$ - осон эрувчанлиги туфайли кенг қўлланилади.

IV группанинг бош группачаси элементларидан углерод билан кремний металлмаслар, қалай билан қўрғошин типик металл ҳисобланади. Буларнинг ичида германий соф металл, аммо у амфотер хоссага эга. Германий, қалай ва қўрғошин икки валентли бирикмаларини барқарорлиги германийдан қўрғошинга қараб ортиб бориши маълум. Умуман олганда, икки валентли қўрғошин бирикмалари нисбатан барқарор бўлади. Тўрт валентли қўрғошин бирикмалари кучсиз кислота хоссаларига, икки валентли бирикмалари эса асос хоссаларига эгалиги ҳам аҳамиятга эга. Шундай қилиб, германийдан қўрғошинга томон элементлар атомларининг радиуси катталаша боради, бу эса металлмас хоссаларининг камайиб, металлик хоссаларининг кучайишига олиб келади. Бу қонуният элементларнинг физик хоссаларига хос бўлиб, кимёвий хоссаларида ҳам ўз аксини топади.

Ишлатилиши. Германий яримўтказгич материал, диодлар, транзистор, термо- ва фоторезисторларда, қотишмалар тайёрлашда, линзалар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Германатлар ва германийнинг органик бирикмалари турли соҳаларда кенг қўлланилади.

Қалай кўпгина қотишмаларни, яъни латун, бронза, баббит, оқ тунука ва шу каби материалларни тайёрлашда уларга қўшилади. Электролизда, металлургияда, газларни тайёрлашда, фальга тайёрлашда, қувурлар, бадиий буюмлар, шиша идиштовоқлар ишлаб чиқаришда ва бошқа қатор соҳаларда кенг қўлланилади.

Қўрғошин электр кабелларни тайёрлашда, кимёвий аппаратларни қоплашда, ионлаштирувчи нурлардан сақловчи мосламалар ишлаб чиқаришда, босмахоналар ва аккумуляторлар саноатида кенг қўлланилади. Пигментлар (сурик Pb_3O_4, хром сариғи $PbCrO_4$ ва бошқалар) тайёрлашда, оптик шиша ва биллур ишлаб чиқаришда, яримўтказгичлар саноатида, ядро техникасида ҳамда бошқа соҳаларда қўрғошин ва унинг бирикмаларидан кенг фойдаланилади.

XIV БОБ

АЗОТ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Д. И. Менделеев даврий системасининг бешинчи группаси асосий группачаси элементларининг хоссалари кескин ўзгариши билан ажралиб туради. Масалан, азот барқарор газ бўлса, фосфор қаттиқ ҳолдаги металлмас ҳисобланади. Висмут эса металлдир. Асосий группача элементларида азотдан висмутга ўтган сари нисбий электрманфийлик бирмунча камайиб боради. Элементлар сиртқи қаватидаги беш электронини s^2p^3 берганда оксидланиш даражаси +5, элементлар билан ковалент боғланганда уч валентли ва уч электрон бириктириб олганда эса оксидланиш даражаси −3 га тенг бўлади. Бошқача қилиб айтганда, бу элементларнинг ўз бирикмаларидаги оксидланиш даражаси +5 дан −3 га қадар ўзгаради. Азотдан фосфорга ўтилганда, уларнинг +5 га тенг оксидланиш даражасига эга бўлган бирикмаларининг мустаҳкамлиги ортиши ва аксинча фосфордан висмутга ўтган сари +5 га тенг оксидланиш даражасига эга бўлган бирикмаларининг мустаҳкамлиги камайиши тажрибаларда исботланган.

Буни уларнинг оксидлари $N_2O_5 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow As_2O_5 \rightarrow Sb_2O_5 \rightarrow Bi_2O_5$ қаторида кислота хоссаларининг сусайиб, асос хоссаларининг кучайиб бориши ҳам тасдиқлайди.

XIV. 1. АЗОТ

Азот N — атом массаси 14,0067, электрон конфигурацияси KL - $2s^2 \cdot 2p^3$. Табиатда икки барқарор изотоп ^{14}N ва ^{15}N маълум. Бу элемент 1772 йилда Д. Резерфорд томонидан аниқланган бўлиб, икки йилдан кейин А. Лавуазье унга "азот" деб ном берган. Азотнинг асосий қисми атмосферада (массаси бўйича 75,6%) эркин ҳолатда бўлиб, бирикмалар ва минераллар таркибида, тирик организмларда учрайди. Унинг молекуласи иккита атомдан тузилган, N_2 — 196°С да суюқланади ва — 210° С да қотади. Ўзи рангсиз ва ҳидсиз газ, суюқ ҳаводан фракциялаб ҳайдаш (реактификация) йўли билан ажратиб олинади. Одатдаги шароитда кимёвий инерт ҳисобланади (фақат литий билан бирикади). Юқори температурада (400−500°С) ишқорий ва ишқорий-ер металлар билан нитридлар ҳосил қилади, платина иштирокида кислород билан 27-34 МПа босимда водород билан реакцияга

киришади. Электр разряди таъсирида бор, титан, магний ёки кальций нитридларнинг парчаланишидан ҳосил бўлувчи актив азот кислород ҳамда водород билан, олтингугурт, фосфор буғи ва баъзи металлар билан шиддатли реакцияга киришади.

Атмосферада бўладиган кучли электр разрядлар таъсирида (чақмоқ чаққанда) азот билан кислород бирикади:

$$N_{2(г)} + O_{2(г)} \longrightarrow 2\,NO_{(г)}$$

Бу реакция чақмоқ чаққанда ажралган иссиқлик ва ҳавонинг ионланиши таъсирида N_2 молекулалари узилиши туфайли содир бўлади. Молекуляр ҳолдаги азот (N_2) дан таркибида азот бор бирикма ҳосил бўлишини ўз ичига олувчи ушбу оддий реакция азотни боғлашга (фиксациялашга) яққол мисолдир. Саноатда азотни боғлашнинг дастлабки мисоли Габер усули (аммиак олиш) ҳисобланади. Боғланган азот тупроқ унумдорлигини сақлаш билан боғлиқ бўлганлиги учун ҳам аҳамиятга эга.

Лабораторияда азотни қуйидаги реакциялар ёрдамида олиш мумкин:

$$NH_4Cl + NaNO_2 \longrightarrow NH_4NO_2 + NaCl$$

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2 + 2H_2O$$

$$2NaN_3 \xrightarrow{t} 2Na + 3N_2$$

$$2N_2O \xrightarrow{t} 2N_2 + O_2$$

Электрманфийлиги жиҳатидан азот фтор билан кислороддан кейинда туради, шу сабабли азот атоми кислород ва фтор атомлари орасидаги боғларда мусбат қутбланган бўлади. Хлор, бром ва баъзи бошқа элементлар билан ҳосил қилган бирикмаларида қутбланмаган ковалент боғланишга яқин бўлади. Бошқа элементлар билан бириккан азот манфий қутбланади. Азотнинг кўпгина бирикмалари саноат миқёсида ишлаб чиқарилади ва халқ хўжалигининг турли соҳаларида қўлланилади.

Бирикмалари. Азот водород билан қатор бирикмалар ҳосил қилади. Булардан муҳими аммиак NH_3 ҳисобланади :

$$N + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

Лабораторияда аммиак, одатда аммоний хлоридга ишқор таъсир эттириб олинади:

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Аммиак саноатда пўлат колонкаларда 450°С 30 МПа босимда синтез қилинади. Реакцияда ғоваксимон темир катализатор бўлиб хизмат қилади. Реакция учун зарур бўлган азот-водород аралашмаси табиий газни конверсия қилиб олинади. "Чирчиқэлектркимёсаноат" бирлашмасида аммиак шу йўл билан олинади.

Нормал шароитда газ ҳолатдаги 1 л аммиакнинг массаси 0,77 граммга тенг. Аммиак + 33, 4° С да суюқланади, −77, 8°С да қотади. Сувда яхши эрийди: бир ҳажм сув 700 ҳажм аммиакни эритади. Концентрланган зритмасида массаси бўйича 25% аммиак бўлади. Бу эритма нашатир (новшадил) спирт деб аталади.

Суюқ аммиакда унинг молекулалари водород боғлари ҳисобига ассоциланади. Суюқ аммиак эритувчи хусусиятига эга бўлиб, унда қатор актив металлар (ишқорий, ишқорий-ер металлар, Al ва бошқалар) эрийди. Металларнинг аммиакдаги суюлтирилган эритмалари зангори рангга, концентрланган эритмалари металлсимон ялтироқ, ранги эса бронзани эслатади. Аммиакда эриган металл аста-секин амид бирикмага ўтади:

$$2K + 2NH_3 \longrightarrow 2KNH_2 + H_2$$

Металл аммиак эритмалари электр токини ўтказади, унда металл атомлари мусбат ионлар ва электронларга парчаланади, булар аммиак молекулалари томонидан сольватланади. Боғланмаган ("сузувчан") электронларга эга металл аммиак эритмалари кучли қайтарувчи ҳисобланади. Аммиакда азотнинг оксидлаш даражаси −3 га тенг бўлганлиги учун, аммиак қатор реакцияларда қайтарувчи вазифасини бажаради.

У кислородда оч-кўкиш ранг ҳосил қилиб ёнади:

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

Аммиак ҳавода ёнмайди, платина катализатори иштирокида эса азот (II)-оксидгача оксидланади:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt,\ 750^oC} 4NO + 6H_2O$$

Аммиак хлор билан реакцияга киришади:

$$2NH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow N_2 + 6HCl$$

Аммиак асосида амидлар (NH_2^-), имидлар (NH^{-2}) ва нитридлар N^{-3} олинади. Булар одатда қаттиқ моддалар бўлиб, сув билан реакцияга киришганда яна аммиак ва металларнинг гидроксидлари ҳосил бўлади. Баъзи нитридларда (BN, Si_3N_4 ва бошқалар) кимёвий боғланиш ковалент боғланиш табиатига яқинлашади ва р- элементлар нитридлари карбидларга ўхшайди. Бундай нитридлар қийин эрувчан, қаттиқ ва кимёвий жиҳатдан инерт бўлади. Аммиакнинг галогенли ҳосилалари ҳам маълум. Аммиакда учала водород галогенларга алмашган бирикмалар (бундан NF_3 мустасно) портлаш билан азот ва галогенларга ажраладиган беқарор моддалардир.

А з о т ф т о р и д – NF_3 рангсиз газ, оддий шароитда сув билан реакцияга киришмайди, қиздирилганда водород билан водород фторид ҳосил қилади.

Х л о р а м и н – NH_2Cl, ф т о р а м и н – NH_2F; х л о р а м и н – $NHCl_2$ ва ф т о р и м и н – NHF_2 ҳам мавжуд. Хлораминлар оқартгич, дезинфекцияловчи воситалар ва заҳарли моддаларни дегазациялашда қўлланилади.

Аммиакнинг сувдаги эритмаси *аммоний гидроксид* деб аталади. У кучсиз асос NH_4OH молекулаларининг диссоциланиши натижаси деб изоҳланади:

$$NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Аммиакнинг 18°С даги диссоциланиш константаси қуйидагича:

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$$

Аммиакнинг сув билан ўзаро таъсирида аммиак молекулаларининг озроқ қисми сувдан протон бириктириб олади, натижада аммоний катиони – NH_4^- ва гидроксид ион ҳосил

бўлади. Аммоний катионида тўртта ковалент боғланиш бор, улардан биттаси донор-акцептор механизми бўйича ҳосил бўлади:

$$H_3N: + H^+ \longrightarrow [NH_4]^+$$

Аммоний тузлари аммиак билан кислоталарнинг ўзаро таъсири натижасида ҳ о с и л бўлади. Таркибида NH_4^+ иони бўлган бу тузлар, асасан қаттиқ моддалардан иборат. Учувчан кислота тузлари қиздирилганда газсимон ҳолатга ўтиб парчаланади, совитилганда яна бирикади. Буни аммоний хлорид мисолида кўриш мумкин:

$$NH_4Cl \overset{t}{\rightleftarrows} NH_3 + HCl$$

Таркибида оксидлаш хусусияти кучлироқ бўлган аниони бор аммоний тузларининг парчаланиши қайтмас реакциядир. Бунга сабаб, бундай тузлар қиздирилганда оксидланиш-қайтарилиш реакцияси рўй бериб, аммоний иони оксидланади, анион эса қайтарилади. Бунга аммоний нитрид ёки аммоний нитратнинг парчаланиши мисол бўла олади:

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2 + 2H_2O$$

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{t} N_2O + 2H_2O$$

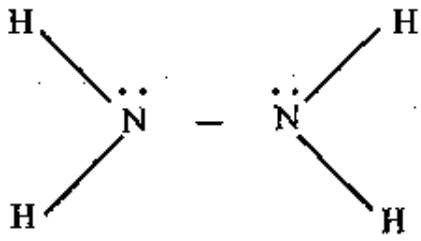
Аммиакнинг электрон донорлик хусусиятини лиганд таркибига кирувчи кўпгина комплекс бирикмаларда кўриш мумкин.

Аммиак ва унинг бирикмалари кенг қўлланилади. Унинг сувли эритмаси саноатда, қишлоқ хўжалигида, тиббиёт ва кундалик турмушда қўлланилади. У асосан минерал ўғитлар ва турли хил бирикмалар олишда ишлатилади. Совитиш техникасида аммиакдан кенг фойдаланилади. Аммоний сульфат - $(NH_4)_2SO_4$ ва аммоний нитрат - NH_4NO_3 ўғитлари кенг қўлланилади. Аммоний хлорид - NH_4Cl, чит ва газлама ишлаб чиқаришда, уларни бўяшда, гальваник элементларда, қўрғошин ва қалай билан уланадиган металлар юзасини тозалашда ишлатилади.

Суюқ аммиак (ўғит) нинг афзаллиги шундаки, унинг таркибида азот кўп. Бундай ўғитлар республикамиз кимё корхоналарида ("Чирчиқэлектркимёсаноат", "НавоийАзот" иш-

лаб чиқариш бирлашмаси ва бошқа корхоналарда) кўплаб ишлаб чиқарилмоқда ва пахта далаларида қўлланилмоқда.

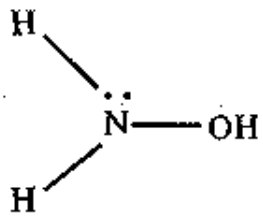
Гидразин. Гидроксиламин. Азидоводород. Аммиакнинг водородли бирикмаларидан бўлган гидразин - N_2H_4 рангсиз суюқлик бўлиб, 113,5° С да қайнайди.



Унинг тузилиш формуласидан азот атомларида бўлинмаган электрон жуфтлари борлиги кўриниб турибди. Бу гидразинни бириктириб олиш реакцияларига мойиллигидан далолат беради. Гидразин сувда яхши эрийди ва турли нисбатларда аралашади. Сувдаги эритмасида кучсиз асос хоссаларини намоён қилади, кислоталар билан донор-акцептор механизм бўйича реакцияга киришиб, битта ёки иккита водород ионини бириктиради, натижада икки қатор тузлар (гидразоний хлоридлари— $N_2H_4 \cdot HCl$ ва $N_2H_4 \cdot 2HCl$) ни ҳосил қилади. Гидразин натрий гипохлорит билан аммиакнинг ўзаро таъсири натижасида олинади. Гидразин сув молекуласини бириктириб гидрат— $N_2H_4 \cdot H_2O$ ҳосил қилади. Гидразингидрат суюқлик, 52°С да суюқланади, 119°С да қайнайди, кучсиз асос хоссасига эга.

Гидразин ва унинг ҳосилалари қайтарувчи ҳисобланади. Ҳаво атмосферасида ёки кислородда ёнганда кўп иссиқлик ажралиб чиқади, шунинг учун у ракета двигателлари ёнилғисининг таркибий қисми сифатида ишлатилади. Гидразин ва унинг бирикмалари заҳарли моддалар қаторига киради.

Гидроксиламин - NH_2OH молекуласидаги азот атоми бўлинмаган электрон жуфтига эга:



Гидроксиламин 33°С да суюқланадиган рангсиз кристалл бўлиб, сувда яхши эрийди, кислоталар билан реакцияга киришиб тузлар ҳосил қилади. У аммиакка ўхшаш бириктириб олиш реакцияларига киришади. Гидроксиламинда азотнинг

оксидланиш даражаси - 1 га тенг. Шунинг учун у бир йўла қайтарувчи ва оксидланувчи хоссаларини намоён қила олади.

Гидроксиламин нитрат кислотадан олинади:

$$HNO_3 + 6H \longrightarrow NH_2OH + 2H_2O$$

Гидроксиламин ва унинг ҳосилалари кўпроқ қайтарувчи сифатида маълум. Гидроксиламин оқсилларни олишда ва карбонил бирикмаларни титрометрик аниқлашда реагент сифатида қўлланилади.

А з и д о в о д о р о д, а з и д к и с л о т а (а з о и м и д) - HN_3 нитрат кислота билан гидразиннинг сувли эритмасидан олинади:

$$HNO_3 + N_2H_4 \rightarrow HN_3 + 2H_2O$$

Азидоводород 36°С да қайновчи, -80°С да қотадиган ўткир ҳидли рангсиз суюқлик, кучсиз кислота. Унинг натрийли тузидан саноатда кенг фойдаланилади. Азидоводород сувли эритмада H^+ ва N^{3-} ионларига диссоциланади. N^{3-} аниони чизиқли тузилишга эга бўлиб, унинг электрон тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$[\ddot{N} = N = \ddot{N}]^-$$

Азидоводороднинг ўзи ва тузлари бўлган азидлар ҳам тез портлайдиган моддалардан ҳисобланади. Қўрғошин азид $Pb(N_3)_2$ портловчи моддалар учун детонатор сифатида ишлатилади. Азидоводород билан кучли водород хлорид аралашмасидан олтин ёки платинани эритиш мақсадида фойдаланилади.

Азот оксидлари. Азот электрманфийлиги жиҳатидан фақат фтор билан кислороддан кейинда туриши маълум. Унинг оксид ва оксианионларидаги оксидланиш даражаси +1 дан +5 га боради. Азотнинг олтита оксиди маълум бўлиб, булар қуйидагилардир:

$$N_2O,\ NO,\ N_2O_3,\ NO_2,\ N_2O_4,\ N_2O_5$$

Азот оксидлари газ, суюқлик ва кристалл ҳолда учрайди, рангсиз ёки қўнғир рангга эга. Азот гипоксиди - N_2O ёқимли ҳидга эга, уни "хушнуд қилувчи газ" деб ҳам аталади.

Водород аммиак, углерод (II)-оксид ва органик бирикмалар билан портлашга мойил аралашмалар ҳосил қилади. Уни аммоний нитрат NH_4NO_3 ни термик парчалаш йўли билан олинади:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{200^\circ C} N_2O + 2N_2O$$

N_2O - ҳозирги вақтда тиббиётда, аэрозол ва кўпик ҳосил қилувчи моддалар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Азот (II)-оксид (моноксид) NO - сувда ёмон эрувчи рангсиз ва заҳарли газ (асабга салбий таъсир этади). Лабораторияда уни суюлтирилган нитрат кислотани мис ёки темир иштирокида қайтариб олинади. Азот (II)- оксид кислород билан реакцияга киришиб, азот (IV)- оксидга айланади:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

Азот (II)- оксид нитрат кислота ишлаб чиқаришда оралиқ модда бўлиб хизмат қилади. Азот (IV) оксид - NO_2 қўнғир рангли газ, заҳарли, ҳиди кишини бўғади. Паст температурада ўз-ўзидан димерига ўтади:

$$2\,NO_2 \rightarrow N_2O_4$$

N_2O_4 - шароитга қараб суюқ ва қаттиқ ҳолда ҳам бўлиши мумкин. Азот (II)- оксид моноксидни платина катализатори иштирокида оксидлаб; ёки оғир металлар нитратларини термик парчалаб олинади. У нитрат кислота хомашёси, суюқ ракета ёқилғиси учун оксидловчи сифатида, нефть маҳсулотларидан олтингугуртни ажратишда ва органик бирикмаларни каталитик оксидлашда ишлатилади.

Нитрит кислота - HNO_2 Суюлтирилган эритма ҳолида мавжуд бўла олади. Туз ва эфирлари *нитритлар* дейилади. Уни нитритларнинг сувдаги эритмасига кислота таъсир эттириш йўли билан олинади. Кучсиз кислота, беқарор, парчаланганда нитрат кислота, азот оксид ва сув ҳосил қилади. Ишқорий металлар нитритларни (C ва Fe иштирокида) қиздириб олинади:

$$2\,KNO_3 \rightarrow 2\,KNO_2 + O_2$$

Нитрат кислота – HNO_3. Рангсиз суюқлик, сувдан 1,5 баравар оғир, 86,0°C да қайнайди. Сув билан аралашади,

азеотроп ва кристаллогидратлар ҳосил қилади. Кучли оксидловчи, бошқа моддаларни оксидлаганда азотнинг оксидланиш даражаси +4, +3, +2, +1 ва - 3 гача ўзгаради.

Буни қуйидаги схема орқали ифодалаш мумкин (нордон эритмада):

$$NO_3^- \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_2 \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \rightarrow NH_4^+$$

Нитрат кислота аммиакни ҳаво кислороди ёрдамида 750° да оксидлаб олинади. Уни диазот тетраоксидан қуйидаги реакция орқали олиш усулини нитрат кислотанинг бевосита синтези дейилади:

$$2N_2O_4 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4\,HNO_3$$

Нитрат кислотанинг маълум оксидланиш даражагача қайтарилиши унинг концентрациясига ва қайтарувчи модданинг активлигига боғлиқ бўлиши кўп тажрибаларда кўрилган. Унда қўрғошин ва қалай эриганда NO_2 ажралади, кумуш эритилса NO билан NO_2 нинг аралашмаси ҳосил бўлади. Суюлтирилган нитрат кислота мис билан темирга таъсир эттирилганда NO гази ажралади. Кислотага Zn таъсир эттирилганда концентрацияга қараб N_2O, N_2 ва NH_3 ҳосил бўлади. Нитрат кислота олтингугурт, фосфор ва углерод билан ўзаро таъсир этиб, сульфат кислота, фосфат кислота ва карбонат ангидрид ҳосил қилади.

Нитрат кислота пластик массалар саноатида, дори-дармонлар ишлаб чиқаришда, бўёқчиликда, портловчи моддалар, азотли ва комплекс ўғитлар тайёрлашда кенг қўлланилади.

Нитрат кислота кўп металларни ўзида эритиш хусусиятига эгалиги туфайли ундан саноат миқёсида фойдаланилади. Сульфат кислота билан аралашмаси нитратловчи аралашма сифатида ишлатилади.

Бир ҳажм нитрат кислотанинг уч ҳажм хлорид кислота билан аралашмаси **"зар суви"** деб юритилади. У ўзида олтин, платина ва бошқа металларни эритади. Аналитик кимёда оксидловчи сифатида қўлланилади.

Нитрат кислота тузлари бўлган нитратлар, асосан, оқ рангли кристаллар бўлиб, сувда яхши эрийди. Натрий, калий, кальций, барий ва аммоний нитратлар **селитралар** деб ҳам аталади. Нитратлар металларга, оксидларга, гидроксидлар ва баъзи тузларга HNO_3 билан таъсир эттириб олинади. Нитратлар

юқори температура таъсирида парчаланади. Кумуш группаси элементлари нитратлари қиздирилганда парчаланмай суюқланиш хоссасига эга. Актив металлар нитратлари парчаланганда нитратларга айланади:

$$2NaNO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + O_2$$

Азот оксигалогенидларидан бўлган нитрозилхлорид - NOCl қизғиш-сариқ рангли газ бўлиб, - 61°С дан пастда қизил қон рангли кристаллар ҳосил қилади. Нитрозилхлорид сув таъсирида нитрат кислота ва HCl га парчаланади:

$$NOCl + H_2O \rightarrow HNO_2 + HCl$$

Нитрозилперхлорат қуйидаги усул билан олинади:

$$N_2O_3 + 2HClO_4 \rightarrow 2[NO][ClO_4] + H_2O$$

Нордон нитрозилсульфат (нитрозилсульфат кислота) ҳам N_2O_3 га сульфат кислота таъсир эттириб олинади.

Нитрозилхлорид, NOCl- беқарор модда бўлиб, бир оз иситилганда азот (II) - оксид билан хлорга парчаланади. **Нитрозилфторид - NOF** ва **нитрозилфторид - NOF** лар ҳам маълум. Азот оксигалогенидлари баъзи синтезларда қўлланилади.

Азот бирикмаларининг қўлланилиши. Азот аммиак олишда, совитиш аппаратларида, металлургияда ва кимё саноатида инерт муҳит сифатида, электр лампалари ҳамда газ термометрларида қўлланилади. Таркибида азот бўлган хилма-хил минерал ўғитлардан қишлоқ хўжалигида кенг фойдаланилади. Азот ва унинг бирикмалари қишлоқ хўжалиги учун зарурдир.

Йилига ердан олинадиган экин ҳисобига ҳар гектар тупроқдан 0,8 - 250 килограммгача азот йўқолади. Ҳаводаги электр разряди пайтида азот билан кислороддан азот оксидлари ҳосил бўлади. Улар қор ва ёмғир сувларида эриб, ҳар гектар ерни 15 кг гача азот бирикмалари билан бойитади. Тупроқда бўладиган бактериялар ҳам ер қувватини боғланган азот билан кучайтиради. Бундай бактерияларнинг маълум турлари атмосфера азотини ўзлаштириб, ҳар гектар ерда 150 килограммгача боғланган азот йиға олади.

Таркибида азот бўлган гетероциклик бирикмалар ўнлаб хил дори-дармонлар, юқори молекулали бирикма (полимер)лар, ўсимликларни ҳимоя қилувчи ва металлар коррозиясига қарши ишлатилувчи воситалар тайёрлашда кенг қўлланилади.

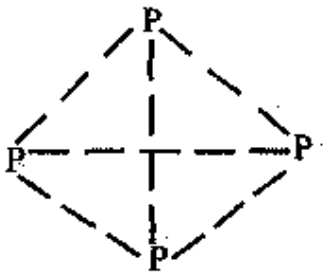
Республикамизда ўғит саноатини вужудга келтиришда марҳум академик М. Н. Набиевнинг хизмати беқиёсдир. Унинг шогирдлари билан биргаликда яратган қатор ўғит хиллари пахтачиликда, мева, сабзавот ва бошқа экинлар ҳосилини оширишда амалий аҳамият касб этди. Ўғитлар кимёси илмий-тадқиқот институти ходимлари ўғитларнинг микроэлементли хилларини яратишда диққатга сазовор ишларни бажардилар ва амалиётда татбиқ этдилар. Бундай ўғитлар нафақат Ўзбекистонда, балки бутун Марказий Осиё республикалари қишлоқ хўжалигида қўлланилмоқда. Бу соҳада Ф. М. Мирзаев, С. Т. Тўхтаев, С. Усмонов, Р. Ёқубов, Б. М. Беглов ва бошқаларнинг бажарган ишлари таҳсинга сазовордир.

XIV. 2. ФОСФОР

Фосфор P – атом массаси 30,9737, электрон конфигурацияси KL-$3s^2 \cdot 3p^3$. Табиатда фосфор ягона изотоп ^{31}P ҳолида учрайди. Фосфор ўз бирикмаларида −3 дан +5 га қадар оксидланиш даражасига эга бўлади. Электроманфийлиги азотга нисбатан пастлиги туфайли фосфор кўпроқ мусбат оксидланган ҳолатда учрайди.

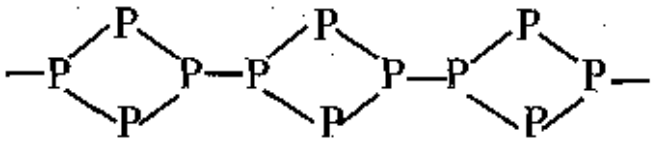
Фосфор 1669 йили Х. Бранд томонидан очилган. Ер қобиғидаги миқдори (масса бўйича) $9{,}3 \cdot 10^{-2}$%. Табиатда, асосан фосфат минераллари – апатит $Ca_5(PO_4)_3$ (F, Cl) ва фосфоритлар $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_5(PO_4)_3$ (OH, CO_3) сифатида учрайди. Унинг аллотропик модификациялари маълум. Оқ фосфор (α - ва β - шакллари бор) қаттиқ ва суюқ ҳолатда P_4 таркибли тетраэдр шаклидаги молекулалар ҳосил қилади.

Фосфор атомлари орасидаги боғ узунлиги 0,221 нм га, валент бурчаклари 60° га тенг:



Оқ фосфор ҳавода 44°C да ўзи-ўзидан аланғаланиб кетади. У жуда заҳарли. Қиздирганда платина билан реакцияга киришади. Ҳаво кислороди, олтингугурт ва металлар билан бевосита бирикади. Оқ фосфор CS_2 да эрийди. Ҳавосиз жойда

400°С да 1 соат давомида қиздирилган оқ фосфор қизил фосфорга айланади. Қизил фосфор алангаланмайди, у бирмунча заҳарсиз ҳисобланади. Қизил фосфор занжирсимон тузилишга эга:



Қизил фосфорнинг зичлиги 2, 4 г/см^3, углерод сульфид CS_2 да эримайди.

Қора фосфор оқ фосфорни 220 – 370°С да юқори босим остида саккиз кун давомида қиздириш орқали олинади. Зичлиги 2,7 г/см^3, CS_2 да эримайди, электр токини ўтказади.

Фосфор саноат миқёсида кальций фосфатни SiO_2 иштирокида кокс билан қайтариб олинади:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10\,C \xrightarrow{1500^oC} P_4 + 6CaSiO_3 + 10\,CO$$

Фосфорнинг водородли бирикмалари. *Фосфин ва унинг хоссалари.* Булар фосфор гидридлари деб ҳам юритилади. Фосфин - PH_3 (газ), дифосфин - P_2H_4 (суюқлик), P_2H ёки $P_{12}H_6$ (қаттиқ моддалар) шулар жумласига киради. Фосфин ёқимсиз ҳидга эга бўлиб, сувда, CS_2, бензол, эфир ва циклогексанолда эрийди. Кучли қайтарувчилардан ҳисобланади. Қиздирилганда парчаланади, 100°С дан юқорида ҳавода алангаланиб кетади. Фосфиннинг кислород билан аралашмаси портлайди. Фосфин қуйидаги реакция ёрдамида олинади:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O \longrightarrow 3KH_2PO_2 + PH_3$$

Фосфин кальций ёки алюминий фосфиддан ҳам олиниши мумкин. Фосфиннинг сувдаги эритмалари ўзига хос хусусиятга эга. Уларда кислота ва асос хоссалари борлиги сезилмайди. Аммо фосфин кучли кислоталар билан фосфоний тузларини ҳосил қила олади:

Фосфин тоза фосфор олиш мақсадида ҳамда фосфорорганик бирикмалар синтезида ишлатилади. Фосфиннинг ҳосилаларидан бўлган фосфиналкиленлар, фосфинатлар, фосфинитлар, фосфиноксидлар ва фосфитлар турли соҳаларда қўлланилади.

$$PH_3 + HCl \longrightarrow PH_4Cl$$

$$PH_3 + HJ \longrightarrow PH_4J$$

Фосфоний бирикмалари. Умумий формуласи: $R_4P^+ X^-$ (R=H, алкил, арил; X^-=Cl^-, Br^-, J^-, OH^-, OR^- бўлган кристаллар. Қутбли эритмаларда эрийди. Булар осон гидролизланади ва қиздирилганда диссоциланади. Тўртламчи фосфоний бирикмалари барқарор бўлиб, гидроксидлари асос хоссаларига эга. Қиздирилганда учламчи фосфинлар оксиди ҳосил бўлади:

$$R_4P^+ + OH^- \rightarrow R_3P = O + HR$$

Фосфоний литийорганик бирикмалар билан бирикканда илидлар ҳосил бўлади.

Фосфоний тузлари фосфиннинг ҳосилаларига алкил (арил) галогенидлар таъсир эттириб ёки фосфорнинг галогенидлари ($PГ_5$) га Гриньяр реактиви қўшиб олинади.

Тўртламчи фосфоний бирикмалари экстрагент, эмульгатор ва фотореагентлар сифатида қўлланилади.

Металлар фосфидлари улар нисбий электр мусбатлиги юқори бўлган элементларнинг фосфор билан бирикмалари бўлиб, 600 – 1200°C да вакуумда ёки инерт атмосферада олинади.

Ишқорий ва ишқорий-ер металлар фосфидлари осон гидролизланади ва кислоталар билан реакцияга киришади. *d* - элементлар оиласига мансуб кўпгина элементлар фосфидлари 2000°C дан юқорида эрийдиган бирикмалар бўлиб сувда эримайди, кислоталар таъсирига берилмайди. Фосфидлар яримўтказгич материаллар сифатида ва металларни оксидланишдан сақлайдиган ҳимоя қопламлари тайёрлашда ишлатилади.

Фосфорнинг кислородли бирикмалари. Фосфорнинг P_2O_3 (димери P_4O_6), P_3O_4 ва P_2O_5(димери P_4H_{10}) каби оксидлари бор. Буларда фосфорнинг оксидланиш даражаси +3 ва +5 га тенг. Субоксиди P_2O_4 ҳам маълум.

Фосфор (V)-оксид P_2O_5(P_4H_{10}) - кучсиз уч негизли фосфат кислота H_3PO_4 нинг ангидриди бўлиб, сувни шиддатли бириктириб олишга мойил бўлади. Шунинг учун ҳам у сувсизлантирувчи восита сифатида ишлатилади. Фосфор (III)-оксид P_2O_3 (P_4O_6) эса кучсиз уч асосли фосфит кислота H_3PO_3 нинг ангидриди ҳисобланади. P_2O_5 қорсимон масса бўлиб, 420°C да суюқланади, у қуруқ ҳавода фосфорни

ёндириш йўли билан олинади. Газ ва суюқликларни қуритишда, органик ва анорганик синтезда конденсацияловчи агент, изобутилен синтезида катализатор ва фосфат шишалар олишда қўшимча сифатида ишлатилади. Фосфор оксидлари кислоталар олиш учун хомашё бўлиб ҳисобланади. P_2O_5 бир молекула сув билан метафосфат кислота - HPO_3, икки молекула сув билан пирофосфат кислота - $H_4P_2O_7$ ва уч молекула сув билан бирикканда эса ортофосфат кислота - H_3PO_4 ҳосил бўлади. Булар ичида муҳими ортофосфат кислота ҳисобланади. Фосфат кислота 42°С да суюқланадиган ва ҳавода буғланувчи қаттиқ модда. Саноатда фосфат кислота суюқлик сифатида ишлаб чиқарилади. У табиий фосфоритни H_2SO_4 да эритиш йўли билан олинади. Фосфат кислотани буғ ҳолатидаги фосфорни сув иштирокида каталитик оксидлаш йўли билан ҳам олиш мумкин.

Ортофосфат кислота тузлари ф о с ф а т л а р дейилади. Буларга $K_2H_2PO_4$ (калий дигидрофосфат), K_2HPO_4 (калий гидрофосфат) ва K_3PO_4 (калий фосфат) мисол бўлади. Пирофосфатлар (NaP_2O_7 ва бошқалар) ҳам маълум. Фосфат кислота ва унинг тузлари синтетик ювувчи воситалар ва фосфорли ўғитлар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

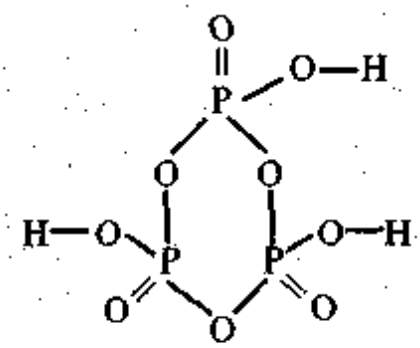
Фосфит ва фосфат кислота қиздирилганда конденсация реакцияларига киришуви ўзига хос хусусиятларидан ҳисобланади. Бу кислоталарнинг икки, уч ёки ундан ортиқ молекулалари бирикиб, йирикроқ молекулалар ҳосил қилганда сув ажралиб чиқади:

$$2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$$

Конденсация давом эттирилганда эмпирик формуласи HPO_3 бўлган фосфатлар ҳосил бўлади:

$$nHPO_4 \xrightarrow{t^oC} (HPO_3)_n + nH_2O$$

Ана шундай кислоталардан бўлган триметафосфат кислота $(HPO_3)_3$ циклик тузилишга эга:



Фосфор галогенидлари. Булар қаторига PF_3, PF_5, PCl_3, PCl_5, PBr_5, PBr_3 ва PJ_3 лар киради. P – X (X – галоген) да боғларнинг қутбланганлиги қуйидаги қаторда ўзгаради. PF > PCl > PBr > PJ.

Бу қатор фосфор билан галогенлар орасидаги электроманфийлик фарқига мос келади.

Фосфор уч фторид PF_3 қуйидаги реакция ёрдамида олинади:

$$PCl_3 + A_3F_3 \longrightarrow PF_3 + A_3Cl_3$$

PF_5 элементлардан тўғридан-тўғри олиниши ёки CaF_2 ни P_4H_{10} билан қиздириб синтез қилиниши мумкин. PCl_3 оқ ёки қизил фосфорга хлор таъсир эттириб олинади. Бошқа галогенлар ҳам шу йўл билан ҳосил қилиниши мумкин.

Фосфор галогенидлари сув билан гидролизланади. Сув мўл бўлганда реакция маҳсулотлари сифатида фосфорнинг кислородли кислоталари ва водород галогенидлар ҳосил бўлади.

$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

$$PF_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HF$$

Юқоридаги реакциялардан лабораторияда сувни камроқ ишлатиб галогеноводород олиш мақсадида фойдаланилади. Фосфор галогенидлари спиртлар ва карбон кислоталарни галогенлашда ва металлар коррозиясига қарши курашишда ишлатилади.

Фосфор окситрихлорид (фосфор хлороксид, хлорли фосфорил) $POCl_3$, 107,2°C да қайнайди. У хлороформда, углерод (IV)- хлорид ва бензолда эрийди. PCl_3 ни кислород билан 20 – 50°C да оксидлаб ёки PCl_5 ни сув етишмаган ҳолда гидролизлаб олинади. У трибутилфосфат олишда ва баъзи реакцияларда катализатор сифатида ишлатилади.

Фосфор окситрифторид POF_3 газ ҳолатдаги модда бўлиб, сув билан гидролизланади. $POCl_3$ ёки P_2O_5 га фтор таъсир эттириб олинади. Спирт ва ацетон углерод (IV)- хлоридда яхши эрийди. Фторфосфат кислоталар ва фторфосфатлар олишда оралиқ модда ҳисобланади.

Фосфор ва унинг бирикмаларини ишлатилиши. Фосфор фосфат кислоталар олишда, соатсозликда, металл қотишмаларини тайёрлашда ва гугурт саноатида кенг қўлланилади. Унинг ўнлаб хил бирикмалари минерал ва микроўғитлар ишлаб чиқаришда, полимерлар саноатида ишлатилади. Консерва ва гўшт саноатида ишлаб чиқарилувчи балиқ ва гўшт фосфорга бой маҳсулотлар ҳисобланади.

Фосфор ва унинг бирикмалари биологик системаларда катта аҳамиятга эга. Фосфор РНК ва ДНК даги фосфат группалари таркибига киради, у оқсил синтези ва насл информациясини сақлашда иштирок этади. У биологик ҳужайраларда энергия захирасини яратувчи аденозинтрифосфат молекулалари таркибига киради. Равшанки, таркибида фосфор бирикмалари бор моддалар биокимёвий жараёнларда катта аҳамият касб этади.

XIV. 3. МИШЬЯК, СУРЬМА ВА ВИСМУТ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ХОССАЛАРИ

Элементларнинг умумий тавсифи. Табиатда учраши. Инсониятга илгаридан маълум бўлган бу элементларнинг хоссаларида ўзига хос хусусиятлар билан бир қаторда кўп яқинликлар ҳам бор.

Мишьяк ўз бирикмаларида кўпроқ −3, +3, +5, сурьма +3 ва +5, висмут эса +3 оксидланганлик даражасини намоён қилади. Элементларнинг муҳим бирикмалари арсин - AsH_3, галлий арсенид - GaAs, арсин оксид − As_2O_3, арсин хлорид - $AsCl_3$, олтингугуртли бирикмаси − As_2S_5, стибин хлоридлари $SbCl_3$, $SbCl_5$, олтингугуртли бирикмаси−Sb_2S_3, оксиди Sb_2O_5, комплекс бирикмаси − $Na[Sb(OH)_6]$, висмут оксиди -Bi_2O_3, нитрати - $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ аҳамиятлидир.

Ер қобиғида мишьяк $1{,}7 \cdot 10^{-24}$%, сурьма $5 \cdot 10^{-5}$% ва висмут $2 \cdot 10^{-5}$% ни ташкил этади. Табиатда мишьяк асосан металлар ёки олтингугурт билан биргаликда учрайди, эркин ҳолда кам бўлади. Сурьма эса эркин ҳолда ва олтингугуртли бирикмаси сифатида учрайди. Висмут табиатда нисбатан кам тарқалган бўлиб, висмут охраси - Bi_2O_3 (бисмит) ва висмут ялтироғи - Bi_2S_3 сифатида учрайди. Мишьякнинг минералларидан арсенопирит - FeAsS, реальгар As_4S_4 ва аурипигмент - As_2S_3 лар маълум. Сурьманинг сульфиди бўлган антимонит - Sb_2S_3 (сурьма ялтироғи) ҳам табиатда кенг тарқалган.

Мишьяк ва унинг бирикмалари кучли заҳарли моддалар ҳисобланади.Стибин $-SbH_3$ ҳам шундай заҳарли бирикмалардан биридир.

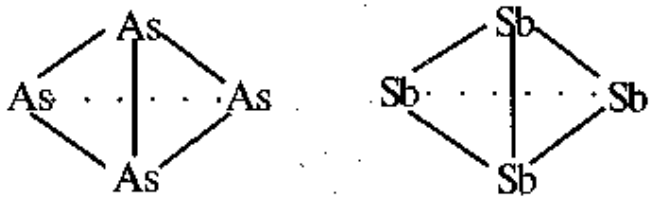
Олиниши ва хоссалари. Мишьяк арсенопирит FeAsS ни юқори температурада парчалаб олинади.

Сурьма антимонитни темир билан қиздириш орқали ҳосил қилинади:

$$Sb_2S_3 + Fe \xrightarrow{t^o} 2Sb + 3FeS$$

Кўмир билан қайтарилган оксидларидан ҳам ўз навбатида мишьяк билан сурьма ажратиб олинади. Висмут эса висмутинит Bi_2S_3 ни оксидлаб ёки висмут (III)- оксидни Bi_2O_3 ни қайтариб (углерод билан) олинади. Висмутнинг асосий қисми қўрғошин ва мис олишда қоладиган саноат чиқиндиларидан ажратиб олинади.

Мишьяк билан сурьманинг ҳам фосфор каби аллотропик ўзгаришлари маълум. Юқори температурагача қиздирилган элементлар буғлари тез совитилганда иккала элемент сариқ рангли металлмас хоссаларга эга бўлган қаттиқ моддаларга айланади. Буғ ҳолатида элементлар ҳам оқ фосфор каби тетраэдрик молекулалар As_4 ва Sb_4 қуйидагича кўринишга эга бўлади:



Булар иситилганда ёки нур таъсир эттирилганда кулранг ҳолдаги металл хоссали атомлардан тузилган қаватларга эга бўлади. Висмут буғ ҳолида Bi_2 тузилишда ҳам бўлади. Висмут кўпроқ оқиш-қизғиш рангли металл хоссасига эга элементдир. Мишьяк билан сурьма мўрт бўлиб висмутда бу хусусият нисбатан камроқ бўлади. Висмутнинг суюқ ҳолатдаги зичлиги қаттиқ ҳолатдаги зичлигидан ортиқ эканлиги маълум.

Асосий ҳолатда элементларнинг ташқи электрон қобиқлари конфигурацияси қуйидагича бўлади:

$$As - 4s^2 \cdot 4p^3;\ Sb + 5s^2 \cdot 5p^3;\ Bi - 6s^2 \cdot 6p^3$$

Оддий шароитда ҳавода мишьяк секин оксидланади, қаттиқ қиздирилганда ёниб оқ рангли оксид - As_2O_3 га

айланади. Мишьяк сувда эримайди. Юқори температурада мишьяк кўпгина элементлар билан тўғридан-тўғри бирикади:

$$2As + 5Cl_2 + 8H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 10HCl$$

Мишьяк одатдаги шароитда концентрланган HNO_3 ва H_2SO_4 билан, қиздирилганда эса зар суви ва ишқор эритмалари билан реакцияга киришади.

Сурьма одатдаги шароитда галогенлар (F бундан мустасно) билан, қиздирилганда кислород, концентрланган H_2SO_4 ва HNO_3, зар суви билан реакцияга киришади:

$$2Sb + 10\,HNO_3 \rightarrow Sb_2O_5 + 10\,NO_2 + 5H_2O$$

Висмут одатдаги шароитда сув ва кислород билан реакцияга киришмайди, қиздирилганда галоген ва халькогенлар, концентрланган H_2SO_4 ва HNO_3 билан реакцияга киришади. У ишқорий, ишқорий-ер ва нодир металлар билан реакцияга киришиб висмутидлар ҳосил қилади.

Мишьяк металлар билан ҳосил қилган бирикмалар а р с е н и д л а р дейилади. Булар юқори температурада эрийдиган зич моддалар бўлиб, баъзилари гидролизланади. Оксидловчилар таъсирида арсенитларга айланади. Арсенидлар элементларни вакуумда ёки инерт атмосферада қиздириш билан ҳосил қилинади. Стибинидлар (антимонидлар) сурьманинг металлар билан бирикмаси бўлиб, кристалл тузилишга эга. Ишқорий металларнинг стибинидлари сув билан парчаланади. Концентрланган кислоталар ва зар суви ҳам стибинидларга таъсир қилади.

Арсенидлар билан стибинидлар яримўтказувчанлик хоссасига эга. Улар қуёш батареяларида, инфрақизил - детекторларда, Холл датчиклари, туннель диодлари, нур диодлари, транзисторлар ва лазер қурилмаларида қўлланилади.

Бирикмалари ва уларнинг хоссалари. Мишьяк, сурьма ва висмут водород билан тўғридан-тўғри реакцияга киришмайди. Арсин AsH_3 ва стибин SbH_3 қўланса ҳидли газ бўлиб, сувда эримайди, тез парчаланади ва ўта заҳарли. Висмутин BiH_3 эса стибинга қараганда ҳам беқарордир. Булар элементларнинг турли бирикмаларини актив металлар билан қайтариш орқали олиниб, "кўзгу" ҳосил қилади.

Мишьяк, сурьма ва висмут оксидлари ($Э_2O_3$) тегишлича элементларнинг кислород билан реакциясидан ҳосил бўлган кристаллардан иборат. Буғ ҳолатдаги As_2O_3 ва Sb_2O_3 лар димер молекулалар (As_4O_6 ва Sb_4O_6) шаклида бўлади.

Мишьяк ангидрид, As_2O_3 маргумуш номи билан ҳам маълум. Сувда эрийди, бунда арсенит кислота ҳосил бўлади. As_2O_3 амфотер хоссага эгалиги сабабли ҳам кислота, ҳам ишқорлар билан реакцияга киришиб тузлар ҳосил қилади. Sb_2O_3 ва Bi_2O_3 лар сувда эримайди. Гидроксидлари $Sb(OH)_3$ ва $Bi(OH)_3$,,Sb ва Bi тузлари эритмасига ишқорлар таъсир эттириб олинади. Мишьяк гидроксид As_2O_3 ни сувда эритиб олинади:

$$As_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2As(OH)_3$$

Мишьяк гидроксиди ҳам амфотер хоссаларни намоён қилсада, унда кислота хоссалари устунроқ туради. $Bi(OH)_3$ асос хоссаларига эга. У концентрланган ишқор эритмаларида жуда оз эрийди, ишқорий муҳитда қалай бирикмалари $Bi(OH)_3$ ни металлгача қайтаради.

Оқ рангли гидратланган оксид модда $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ ни KOH билан қиздирилганда калийнинг гексагидроксостибинати $K[Sb(OH)_6]$ ҳосил бўлади.

Мишьяк ва сурьма кислоталари нитрат ва фосфат кислоталарига қараганда кучсиз ҳисобланади. Масалан, $HAsO_2$ ($K = 6 \cdot 10^{-10}$) эритмасида мувозанат чапга сурилган бўлади:

$$HAsO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3As_3O_3$$

H_3AsO_3 кислота фосфит кислота H_3PO_3 дан фарқли ўлароқ As - H боғига эга эмас, тузилиши $As(OH)_3$ дир. Арсенит кислота ва унинг тузлари кучли қайтарувчилардан ҳисобланади.

Арсенат кислота H_3AsO_4 ўртача кучли, аммо фосфат кислотадан кучсизроқ. Уч негизли бу кислотанинг ионланиш константаси

$$K_1 = 5 \cdot 10^{-3},\ K_2 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ ва } K_3 = 6 \cdot 10^{-10}\ (25^\circ\ C)$$

Метафосфат ва пирофосфат кислоталар каби мишьякнинг ҳам мета $HAsO_3$ ва пирокислоталари $H_4AS_2O_7$ мавжуд. H_3SbO_3 ёки $Sb(OH)_5$ - антимонат кислота ёки стибин (V)- гидроксид дейилиб, оқ аморф моддадан иборатдир. У амфотер хоссага эга. Сурьманинг пироантимонат кислота $H_4Sb_2O_7$ си ҳам

мавжуд. H_3SbO_5, $HSbO_3$ ва $H_4Sb_2O_7$ лар кучсиз кислота ҳисобланади.

Эркин ҳолда ажратиб олинмаган висмут кислотанинг тузлари ҳам бор, улар *висмутатлар* деб аталади. Буларга $NaBiO_3$ ва $AgBiO_3$ мисол бўла олади. Висмутатлар кучли оксидловчилар ҳисобланади. Арсенатлар эса фосфатларга ўхшайди.

Мишьяк (III), сурьма (III) ва висмут (III) нинг галогенли бирикмалари юқори температурада қайновчи суюқлик ёки кристалл моддалардир. Улар элементларнинг бирикишидан ёки бошқа бирикмаларидан ҳосил қилинади: $AsCl_3$, AsJ_3, AsF_3, $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbJ_3, $BiCl_3$, $BiBr_3$, BiJ_3 ва BiF_3 лар реакцияларда катализатор, аналитик реактив, яримўтказгич бирикмалар синтези, керамик буюмлар хомашёсига қўшимча сифатида, газмолларни бўяшда ва бошқа соҳаларда қўлланилади.

Пентагалогенидлардан фақат AsFS, $SbCl_5$ ва BiF_5 лар маълум. Буларнинг баъзилари гидролизланади. Пентагалогенидлар галогенловчи агент бўлиб реакцияларда катализатор, соф As, Sb ва Bi ларни олишда хомашё бўлиб хизмат қилади.

Антимонил тузлари умумий формуласи $(SbO)_nX$ бўлиб, бу ерда $X=Cl^-$, SO_4^{-2}, NO_3^- дир. Sb^{+3} тузларига $Sb_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$, $Sb(NO_3)_3$, $SbPO_4$ ва Sb_2S_3 киради. Калий антимонил тартрат $K_2[Sb(C_4H_2O_6)_2] \cdot 3H_2O$ кристалл модда бўлиб, сувда эрийди, тиббиётда "қустирадиган тош" сифатида маълум.

Висмутил тузлари $(BiO)_nX$ (бу ерда $X = F^-$, Cl^-, Br^- J^-, CO_3^{-2}, NO_3^-, SO_4^{-2}) сувда эримайди. $BiOClO_4$ - сувда эрийди. Висмутил карбонатнинг кристаллогидрати $(BiO)_2 \cdot CO_3 \cdot H_2O$ кристалл бўлиб, сув ва спиртда эримайди. У водород хлорид ва нитрат кислота таъсирида парчаланади. Сода ёки $(NH)_2CO_3$ билан висмут тузлари эритмаларининг реакцияси натижасида олинади. Бу туз сил ва ошқозон касалликларини даволашда қўлланилади.

Элемент бирикмаларининг олтингугурт билан ўзаро таъсиридан As_4S_3, As_4S_4, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_5, Sb_2S_3, Bi_2S_3 каби қатор сульфидлар ҳосил бўлади. Мишьяк сульфидлари сариқ, сурьманики зарғалдоқ ва висмутники қора бўлганлиги туфайли уларни бир-биридан осон фарқ қилиш мумкин. Аморф ҳолдаги зарғалдоқ Sb_2S_3 шаклга ўтади. Қора рангли сурьма сульфиди Sb ва S лар бирикканда ҳам ҳосил бўлади.

Юқорида формуласи келтирилган сульфидлар сувда ва оксидловчи бўлмаган кислоталарда эримайди. As_2S_5 нинг

концентрланган нитрат кислотада эриш реакцияси қуйидагича боради:

$$3As_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O \rightarrow 6\,H_3ASO_4 + 15\,H_2SO_4 + 40NO$$

Мишьякнинг As_2S_3 ва As_2S_5, ҳамда сурьманинг Sb_2S_3 каби сульфид бирикмалари бошқа сульфидлардан фарқ қилиб, аммоний сульфид $(NH_4)_2S$ эритмасида эрийди, бунда тиокислоталарнинг $(NH_4)_3AsS_3$, $(NH)_3AsS_4$, $(NH_4)_3SbS_3$ каби тузлари ҳосил бўлади. Бу реакциядан анализларда мишьяк ва сурьмани бошқа элементлардан ажратиб олиш мақсадида фойдаланилади. Тиокислота тузларининг нордон эритмасидан эркин тиокислоталар ажралади. Булар тегишли металлар сульфидлари билан H_2S га осон парчаланади.

Ишлатилиши. Мишьяк қотишмалар ва яримўтказгич материаллар таркибига киради. Мишьяк бирикмалари махсус шишалар ишлаб чиқаришда,чарм-мўйна буюмларини консервалашда, ёғоч антисептиги, физиологик актив ва заҳарли моддалар тайёрлашда ишлатилади.

Сурьма ҳам кўпинча қотишмалар таркибига киради. У яримўтказгичлар техникасида ишлатилади. Қўрғошин аккумулятори пластинкаларини тайёрлашда сурьма ва мишьякдан фойдаланилади. Сурьма бирикмалари пигмент, бўёқ, глазурь ва эмаль ишлаб чиқаришда ишлатилади. Сурьма сульфат ва сульфид (V) пиротехникада ишлатиладиган қотишмаларга қўшилади.

Висмут турли қотишмалар, шу жумладан, енгил суюқланадиган Вуд қотишмаси таркибига киради. Бундай қотишмалардан пластмасса буюмлари ва абразив материаллар учун қолиплар тайёрланади. Термоэлектрик генераторларда ва ядро реакторларида висмутдан фойдаланилади. Висмут титанат оптик модулятор ва акустик тузаткичларда ишлатилади. Висмут молибден катализаторларидан саноатда фойдаланилади. Висмуталлар бир қанча элементларни фотометрик ва экстракцион-фотометрик усул билан аниқлашда ишлатилади. Висмут бирикмаларидан тиббиётда, қишлоқ хўжалиги, косметика ва шу каби бошқа кўпгина соҳаларда фойдаланилади.

XV БОБ

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ VI ГРУППА АСОСИЙ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Умумий тавсифи. Даврий системанинг олтинчи группа асосий группача элементаларига кислород -O, олтингугурт -S, селен-Se, теллур -Te ва полоний -Po киради. Бу элементлар атомларининг ташқи электрон қаватларида s^2. p^4 электронлар мавжуд. Шунинг учун (кислороддан бошқа) бу элементларнинг валентликлари −2 дан +6 гача ўзгаради. Кислород атомининг ташқи электрон қаватида олтита электрони бўлишига қарамасдан, у ҳар доим бошқа атомлардан иккита электрон қабул қилиб, оксидланиш даражаси манфий иккига тенг бўлади. Кислород атомининг ионланиш потенциали катта қийматга эга бўлганлиги учун атомда электронлар жуда мустаҳкам жойлашгандир. Шунинг учун кислород атомидан электрон тортиб оладиган элемент фақат фтор атомидир. S, Se, Te, Po элементлари эса Коссель назариясига асосан ўз ташқи электрон қаватларидаги электронлар сонини саккизга етказиш учун бошқа элементлардан иккита электрон қабул қилиб манфий зарядланади. Бундан ташқари, бу элементлар ташқи қаватда жойлашган олтита электронини йўқотиб мусбат зарядга эга бўлади. Олтинчи группа асосий группача элементларининг металлмаслик хоссалари, группа бўйича юқоридан пастга қараб камайиб боради. Шунинг учун кислород ва олтингугурт кучли металлмас хоссасини, селен ва теллур эса металл ва металлмас хоссаларини, полоний эса кучли металл хоссасини намоён қилади.

XVI. КИСЛОРОД

Кислород атоми $1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^4$ электрон формулага эга. Кислород табиатда эркин ва кимёвий бирикма ҳолида учрайди. Унинг барқарор ^{16}O, ^{17}O ва ^{18}O изотоплари маълум. Бундан ташқари, сунъий равишда ҳосил қилинган ^{14}O, ^{15}O, ^{19}O каби беқарор изотоплари ҳам бор. Кислород эркин ҳолда ҳаво таркибида 20,9% ни ташкил этади. Кимёвий бирикма ҳолида сув ва Ер қобиғидаги кўпгина моддалар таркибида учрайди.

Олиниши. Кислородни биринчи бўлиб, бир-бирларидан бехабар ҳолда, Шееле ва Пристлилар олишга муваффақ бўлганлар. Шееле биринчи марта селитрани термик парчалаб кислород олган. Пристли эса пиролюзитга концентрланган

сульфат кислота таъсир эттириб кислород олишга эришган. Кислород лабораторияда бертолле тузини ва нитратларни термик парчалаб олинади. Бундан ташқари, лаборатория шароитида сувни, ишқорларни электролиз қилиб ҳам кислород олинади.

Ҳозирги вақтда техникада кислород Линде усулида суюқ ҳавони фракциялаб ва сувни электролиз қилиш усули билан олинади. Сувни электролиз қилиш натижасида катодда водород, анодда эса кислород ажралиб чиқади.

Хоссалари. Кислород газ ҳолатда рангсиз, мазасиз, ҳидсиз модда. Унинг молекуласи икки атомдан тузилган. Суюқ ва қаттиқ ҳолатда кислород оч-ҳаворанг, парамагнит хоссасини намоён қилиб, электр токини ўтказади.

Қаттиқ ҳолатда кислород гексогонал кристалл тузилишга эга. Жуда тез совитиш натижасида кристалл структураси ўзгариб, янги фазага ўтади. Молекула ҳолатдаги кислородда (Полинг назариясига асосан) иккита электрон жуфти ҳисобига вужудга келган иккиламчи боғланиш эмас, балки иккита уч электронли боғланиш билан ўралган битта оддий боғланиш мавжуддир. Шу нуқтаи назардан O_2 молекуласининг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин: [O --- O] Кислороднинг ўзига хос хоссаларидан бири элементлар билан бирикма ҳосил қилишда ёруғлик ва иссиқликнинг ажралиб чиқаришидир. Кислород оддий шароитда пассив модда, лекин қиздирилганда ва катализаторлар иштирокида деярли барча элементлар билан бирика олади. Элементларнинг кислородли бирикмалари о к с и д л а р деб аталади. Элементлар кислородли бирикмаларининг асосли хоссалари Д.И. Менделеевнинг кимёвий элементлар даврий системасида давр бўйича чапдан ўнгга қараб сусайиб, кислотали хоссалари ортиб боради. Чунки элементлар билан кислороднинг бирикиши натижасида кимёвий боғланиш (табиати) ҳам ўзгариб боради. Агар кислород билан элемент орасида ион боғланиш вужудга келса бирикмалар асос хоссасига, ион-ковалент боғланиш вужудга келса бирикмалар амфотер хоссага, ковалент боғланиш вужудга келса бирикмалар кислотали хоссага эга бўлади:

Na_2O, K_2O, CaO	Al_2O_3	P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7
асосли оксидлар	амфотер оксид	кислотали оксидлар

Асосли оксидлар сувда эриб ишқорлар, кислотали оксидлар сувда эриб кислоталар ҳосил қилади. Амфотер оксидлар сувда ёмон, лекин кислоталарда ва ишқорларда яхши эрийди. Кислороднинг элементлар билан ҳосил қилган бо[illegible] бирикмаларини, ҳар қайси элементнинг умумий хос[illegible] рини ўрганишда батафсил тушунтириб берилади. [illegible] лороднинг аллотропик шаклларидан бири озондир.

Озон. 1785 йилда Ван Марум электр машинала[illegible] ишлаётган вақтда ёқимсиз ҳид пайдо бўлганини пайқади. Кейинчалик 1840 йилда Шёнбайн суюлтирилган сульфат кислотани электролиз қилиш натижасида ажралиб чиққан ёқимсиз ҳидли газ озон эканлигини аниқлади. Озон сўзи грекча "ҳидли" сўзидан олинган. Озон нам оқ фосфорнинг ҳавода оксидланишидан, кислородга бой бўлган перманганат ва бихромат бирикмаларининг концентрланган сульфат кислотада парчаланишидан, шунингдек, фторга сув ва ҳаво таркибидаги кислородга ультрабинафша нурлари таъсир эттирилганда ҳам ҳосил бўлади.

Кислороддан озон ҳосил бўлиши занжир реакцияси қуйидаги схема бўйича боради:

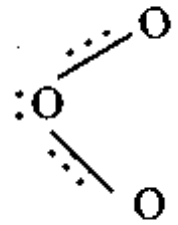
$$O_2 \longrightarrow 2O^*$$

$$2O^* + O_2 \rightarrow O_3 + O^*$$

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

Техникада озон махсус озонаторларда олинади.

Озоннинг молекуляр тузилишини қуйидагича тушунтириш мумкин. Озон молекуласидаги марказий кислород атоми sp^2 гибридланган ҳолатда бўлади. Марказий атомнинг икки sp^2 гибридланган орбитали иккита $\sigma_{боғ}$ орбиталь ҳосил қилишда иштирок этади. Учинчи гибридланган sp_2 орбиталь бўлинмаган электрон жуфтига эга бўлади. Марказий атомнинг 2p орбитали четдаги атомларнинг 2p орбиталлари билан π – боғ орбиталь ҳосил қилишда иштирок этади. Қолган электронлар эса бўшаштирувчи орбиталларга жойлашади. Олтита боғловчи электронлар ҳисобига боғланиш тартиби 1,5 га тенг бўлади. Шунинг учун озон молекуласи структура формуласини қуйидагича изоҳлаш мумкин:



Одатдаги шароитда озон ҳаворанг газ. Кислородга нисбатан молекуляр массаси, қутбланувчанлиги ва қутбловчилиги катта бўлгани учун қайнаш температураси ҳам юқори. Суюқ ҳолатда озон тўқ-ҳаворанг, қаттиқ ҳолатда тўқ-бинафша рангли кристалл модда. Озон молекуласи бир мунча беқарор, юқори концентрацияда портлаб парчаланади. Озоннинг оксидловчилик хоссаси кислородникига қараганда кучли. Шунинг учун одатдаги шароитда кўпгина кимёвий пассив элементларни оксидлай олади:

$$8Ag + 2O_3 \rightarrow Ag_2O + O_2$$

Озонни аниқлаш учун калий йодид эритмасидан фойдаланиш мумкин:

$$2KJ + O_3 + H_2O \rightarrow J_2 + 2KOH + O_2$$

Ишқорий металлар озон таъсирида озонидлар ҳосил қилади.

$$Э + O_3 \rightarrow ЭO_3 \text{ (Э = Li, K, Na ва бошқалар)}$$

Озонидлар мусбат зарядланган металл ва манфий зарядланган O_3^- ионидан ташкил топган қизил рангли моддалардир.

Озон кучли оксидловчи бўлгани учун ичимлик сувларни тозалашда қўл келади, ҳавони дезинфекция қилиш воситаси ва органик моддаларни синтез қилишда хомашё сифатида фойдаланилади.

Озоннинг қўлланилиши. Озон ёрдамида оксидлар, озонидлар ёки бошқа маҳсулотларнинг ҳосил бўлишига озонлаш реакцияси дейилади. Ушбу реакциядан карбонил бирикмаларини синтез қилишда, лабораторияда амалиётида эса қўш C = C боғларининг ҳолатини аниқлашда фойдаланилади.

Озоннинг ҳаво ёки кислород билан аралашмаси сув ва ҳавони дезинфекциялашда, газмоллар, минерал мойларни оқартиришда қўлланилади. У бактерицид хусусиятига эга бўлган моддадир. Озон таъсирида деформацияланган (чўзилган) резина буюмнинг чатнаб ёрилишига қаршилик кўрса-

тиш хусусияти резинанинг озонга бардошлиги деб аталади. Этилен ва пропилендан олинган полимерлар, хлорсульфидли полиэтилен, фторкаучук ва бошқалар озон таъсирига бардошли резиналардан ҳисобланади. Бардошлиликни ошириш мақсадида резиналар таркибига антиозонантлар қўшилади, ўта чидамли моддалар билан қопланади, буюм юзаси кимёвий ишланади.

Озон микроорганизмлар кушандаси ҳисобланганлигидан ундан техникада, шунингдек уй, ишхона, цех ва корхоналарнинг бузилган ҳавосини тозалашда, сувни зарарсизлантириш ва атроф муҳитни муҳофаза қилишда кенг фойдаланилади. Полимерларга юпқа қаватли оксид пардалари ёки ҳимоя қатлами қоплашда, юза рельефини ўзгартириш, юзидаги функционал группалар таркибини анализ қилиш, уни бўяш ёки рангсизлантиришда ҳам унинг хизмати катта.

Стерилловчи модда сифатида ичимлик сувларини тайёрлаш жараёнида ҳам ундан кенг фойдаланилади. Ҳозир Москва аҳолиси озонлаштирилган сувни истеъмол қилади. Европадаги энг йирик озонлаштирувчи асбоб Москва сув қувури станциясида жойлашгандир. Бундай озонлаштириш мосламалари шаҳарларда ҳам тез орада пайдо бўлиши кутилмоқда. Саноат чиқинди сувларни тозалашда ҳам озондан кенг фойдаланиш кўзда тутилмоқда.

Озоннинг қатор бирикмалари ҳам маълум бўлиб, улардан турли соҳаларда фойдаланилмоқда. Масалан, анорганик озонидлар қизил кристаллар бўлиб, 60^0C дан юқорида парчаланади. Озоннинг органик бирикмалари ҳам мавжуд бўлиб, улардан кимёвий реакцияларда ва баъзи бошқа мақсадларда фойдаланилади.

Озоннинг техникада қўлланилиш соҳаларидан баъзилари устида тўхталиб ўтамиз.

Озоннинг модификациялаш хусусиятлари. Полимер маҳсулотлари хоссаларини модификациялаш ва уларнинг барқарорлик хусусиятларини ошириш бугунги кунда фанимизнинг ҳал қилиб бериши зарур бўлган вазифаларидан биридир. Озоннинг полимер маҳсулотлари билан реакцияларини ўрганиш орқали уларнинг физик-кимёвий хусусиятларини мақсадли томонга қараб ўзгартиришга имкон яратилганлигини айрим мисолларда кўрсатиб ўтамиз. Баъзи маҳсулотларнинг металларга қўшилиш, бўялиш ва ёпилиш

хусусиятларини ошириш ҳамда электр ўтказувчанлигини ўзгартириш каби ишлар шулар жумласидандир.

Озон модификациялаш жараёнларида юқори разрядларнинг фаол компоненти сифатида қўлланилади. Полимер пардаларни тожли разряд ёрдамида қайта ишлаш техникасида кенг қўлланилади. Ушбу жараёнда полиэтилен пардаси ёки ўзга пластикни разрядловчи мослама электрод орасидан ўтказилади. Электродлардан бири кварц қувурчага жойлаштирилган бўлиб, улар ўзгарувчан кучли ток манбаига уланади. Разрядда ҳосил бўлган фаол зарралар, шу жумладан, озон ҳам парда хоссаларини зарур йўналишда ўзгартириб, унинг юзаси билан реакцияга киришади. Шунга ўхшаш натижаларни парда устидан озонлаштирилган ҳаво оқими ўтказилганда ҳам олиш мумкин. Қоғоз пульпаларига озон билан ишлов берилса яхши натижа (оқартирувчи) бериши маълум. Бу ҳолда қоғознинг чидамлилиги ортади. Озондан (оқартирувчи агент сифатида фойдаланиб) оқ қоғоз олиш технологияси ҳам таклиф этилган. Пульпада озон қўшбоғ билан боғланган хиноид типидаги моддаларни парчалайди. Бунда озон қўшбоғли системалар билан тез реакцияга киришиб, рангсиз маҳсулотлар ҳосил қилади. Сўнгги вақтларда функционал группалари бўлган олигомерларга талаб ортиб бормоқда. Бунда молекуляр массаси 2000 – 4000 бўлган ва углеводород занжирининг икки томони маълум функционал группалар (-OH, -COOH, $-NH_2$-Cl) дан ташкил топган моддалар назарда тутилади. Кўпинча икки томони гидроксид группалардан ташкил топган олигомерлардан фойдаланилади. Улар кўпиксимон материаллар, мотор ёғларини қуюқлаштирувчи моддалар, электр токини яхши ўтказадиган композицион материаллар, коррозияга қарши фойдаланиладиган қопламалар ишлаб чиқаришда қўлланилади. Бундай олигомерларни олиш учун ё катта макромолекулаларни майда қисмларга бўлиш ёки мономерни керак бўлган узунликдаги молекулагача узайтириш зарур. Макромолекула структурасини озон ёрдамида қирқиш усули асосида озоннинг тез реакцияга кириша олиш ва унинг қўш боғга танлаб таъсир эта олиш хусусиятлари ётади. Масалан, изобутилен сополимерлари изопрен ёки пентадиен озон ёрдамида ишланса макромолекуланинг бузилиши қўш боғ жойлашган ерда рўй беради. Бу вақтда кислород атоми ҳосил бўлган қисм таркибига кириб керак бўлган функционал группани ҳосил қилади.

Сув H_2O кислороднинг водород билан ҳосил қилган асосий бирикмаси ҳисобланади. Сув таркибида массаси жиҳатдан 11,19% водород ва 88,81% кислород бор. Сув табиатда тоза ҳолда учрамайди. Сув таркибида ҳар доим кўпгина моддалар эриган бўлади. Дарё ва булоқ сувларида асосан кальций ва магний бикарбонатлар эриган бўлиб, улар сувнинг "қаттиқлигини" ташкил этади. Баъзан сувда тоғ жинслари таркибига кирувчи моддалар ҳам эриган бўлади. Сувда темир, марганец, азот, кислород, карбонат ангидрид, водород сульфид ва бошқа моддалар эриган бўлса, бундай сувни *минерал сувлар* дейилади. Табиий сувлар ичида ёмғир, қор, кўл сувлари энг тоза ҳисобланади. Бундан ташқари, сув кўпгина кимёвий моддалар таркибида ҳам учрайди.

Бундай сувлар қуйидагилардан иборат:

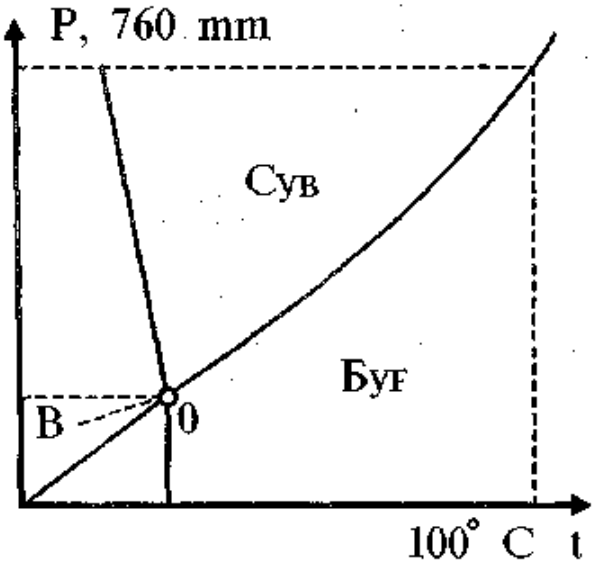
1. Гигроскопик сув – бундай сувлар кимёвий моддалар юзасига абсорбцион куч ҳисобига жойлашган бўлади. Бундай сувларни йўқотиш учун катта энергия талаб қилинмайди.

2. Кристализацион сув – бундай сув кимёвий моддалар таркибига водород боғланиш ҳисобига ёки донор-акцептор боғланиш ҳисобига стехиометрик нисбатларда жойлашган бўлади. Бундай сувни ажратиб, чиқариб юбориш учун анчагина энергия сарфланади. Бундай бирикмаларга $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $SnSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ мисол бўла олади.

3. Конституцион сув – кимёвий моддалар билан жуда мустаҳкам боғланган. Бундай сувларни ажратиш учун жуда катта энергия сарфланади ёки кимёвий жараённи вужудга келтириш керак. Бунга $Ca(HCO_3)_2$ ва $Mg(HCO_3)_2$ лар мисол бўла олади.

Сувнинг физик хоссалари. Сув ҳидсиз, мазасиз, рангсиз модда. Уч хил: газ, суюқ, қаттиқ агрегат ҳолатда бўлади. Сувнинг 4°С даги зичлиги 1 г/см^3 га тенг. Температурани 4°С дан ортиши ёки камайиши натижасида сувнинг зичлиги 1 г/см^3 дан кам қийматга эга бўлади. Бу ҳодиса сувнинг зичлик аномалияси дейилади. Тоза сувнинг солиштирма иссиқлик сиғими ҳамма суюқ ва қаттиқ моддаларникидан катта – 1 ккал/г ёки 4,18 кЖ/г. Демак, 1 г сувни 1°С иситиш учун бошқа моддаларни иситишда кетадиган иссиқликка қараганда кўпроқ иссиқлик талаб этилади. Бу сувнинг иссиқлик сиғим аномалияси деб аталади.

Сув доим буғланиб туради. Сувнинг буғланиши натижасида вужудга келган босим *буғ босими* дейилади. Сувнинг буғ босими температура ортиши билан ортади. Сув берк идишда буғлатилса – молекулаларининг буғ фазасига ўтиши ва молекулаларнинг буғ фазадан сув фазасига ўтиши жараёнлари вужудга келади. Бу икки жараён тенглашган-да вужудга келган мувозанат *динамик мувозанат* дейилади. Суюқлик билан мувозонат ҳолатда бўлган буғнинг ўзгармас температурадаги босими, ўша суюқликнинг *тўйинган буғ босими* дейилади. Маълум температурада ва босимда сув бир агрегат ҳолатдан бошқа агрегат ҳолатга ўтиши мумкин, яъни муз → суюқ → буғ. Сув, буғ, ва муздан иборат мувозанат ҳолатдаги система гетероген система учун мисол бўла олади. Гетероген система қайси фазанинг мавжуд бўла олиш шароитини ҳолат диаграмаси орқали тавсифлаши мумкин. Бундай диаграммани тузиш учун сув ва буғ босимлари, музнинг турли суюқланиш температураларини ўзгаришидан фойдаланилади (XV.1-расм).



XV.1-расм.Сувнинг ҳолат диаграмаси.

Бу диаграммадаги ОА чизиғига тўғри келадиган босим ва температураларда сув ва буғ ўзаро мувозанатда бўлади. Бу чизиқдан юқорида ётувчи босим ва температураларда сув суюқ ҳолатда бўлади, пастки нуқталарга тўғри келадиган босим ва температураларда сув фақат буғ ҳолатдагина мавжуд бўла олади. ОВ чизиғининг устидаги нуқталарга тўғри келадиган босим ва температураларда муз, бу чизиқнинг тагидаги нуқталарга тўғри келадиган босим ва температураларда буғ мавжуд бўлади. ОВ чизиғига тўғри келадиган босим ва температураларда муз билан буғ мувозанатда бўлади. Икки чизиқ кесишган О нуқтада уч фаза ўзаро мувозанатда бўлади.

Сувнинг кимёвий хоссалари. Сув молекулаларининг ҳосил бўлишида жуда катта миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади. Шунинг учун ҳам сув молекуласи иссиққа чидамлидир. Сув газ ҳолидаги фтор билан одатдаги шароитда реакцияга киришади:

$$H_2O + F_2 \rightarrow 2HF + O$$

Хлор паст температурада ҳам сувда эрийди:

$$H_2O + Cl_2 \rightarrow HCl + HClO$$

Сув турли шароитларда ишқорий ва ишқорий-ер металлар билан реакцияга киришади:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$

$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

Юқори температурада сув буғи бошқа металлар билан реакцияга киришади:

$$2Al + 3H_2O \overset{t^\circ C}{\rightarrow} Al_2O_3 + 3H_2$$

$$2Fe + 3H_2O \overset{t^\circ C}{\rightarrow} Fe_2O_3 + 3H_2$$

Сув кўпгина мураккаб моддалар билан реакцияга киришади. Асосли оксидлар билан бирикиб ищқорлар, кислотали оксидлар билан бирикиб кислоталар ҳосил қилади:

$$K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH$$

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

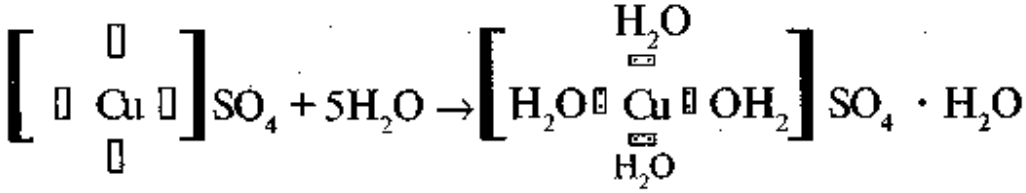
Сув кўпгина тузлар билан реакцияга киришиши натижасида гидролиз жараёни вужудга келиб кислоталар ёки асослар ҳосил бўлади. Сув кўпгина бирикмалар билан реакцияга киришганда ҳам оксидловчи, ҳам қайтарувчи вазифасини бажара олади:

$$NaH + \underbrace{H_2O}_{\text{оксидловчи}} \rightarrow NaOH + H_2$$

$$\underbrace{H_2O}_{\text{қайтарувчи}} + O \rightarrow H_2O_2$$

Кўпгина кимёвий моддалар ўзларида бир нечта молекулаларини бириктирган ҳолда мавжуд бўлади. Бундай моддалар *кристалгидратлар* деб аталади. Кристалгидратлар ҳосил бўлишида бир вақтнинг ўзида бир неча кимёвий боғланиш мавжуд бўлади. Сув молекулалари кимёвий моддалар билан донор-акцептор ва водород боғланиш натижасида бирикади:

$$CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_4]\,SO_4 \cdot H_2O$$



Сувда жуда кўп тузлар гидролизланиб кислоталар ва асослар ҳосил қилади. Сув қутбли модда бўлганлиги учун кўп моддаларни ўзида эрита олади.

Водород пероксид. Водород пероксид H_2O_2 ни 1818 йилда Тенор кашф этган. Водород пероксид атомар водородга молекуляр кислород таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади:

$$2H + O_2 \rightarrow H_2O_2$$

Агар бу жараён секинлик билан совитилса, ҳосил бўлган H_2O_2 тезда сувга ва кислородга ажралиб кетади. Шунинг учун водород ёниши натижасида ҳосил бўлган маҳсулот тезда совитилиб водород пероксид ҳосил қилинади. Водород алангасини муз сиртига юбориш натижасида ҳосил бўлган суюқлик таркибида водород пероксид ҳосил бўлишини кузатишимиз мумкин. Бундан ташқари, нам кислородни 2000°С да қиздириш натижасида, нам кислород билан водород аралашмасидан электр заряди ўтказилганда, сувга ультрабинафша нурлар ёки озон таъсир эттирилганда ҳам водород пероксид ҳосил бўлади.

Олиниши. Илгари саноатда водород пероксид, барий пероксид тузига кислота таъсир эттириб олинар эди:

$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2$$

Ҳозирги вақтда саноатда, асосан персульфат кислота ёки унинг тузларига сув таъсир эттириб олинади:

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

Хоссалари. Тоза водород пероксид қиёмсимон, рангсиз суюқлик. Одатдаги босимда қайнатиб бўлмайди, чунки осон парчаланиб кетади. Шунинг учун водород пероксид паст босимда қайнатилади. Водород пероксид музлаганда игнасимон кристаллар ҳосил қилади. Водород пероксиднинг электрон формуласи структура тузилиши H — O — O — H дир. Демак, водород пероксидда водород атомлари — O — O — кўприк орқали бирикади. Оптик усул билан водород пероксид структура тузилиши тўғри чизиқли бўлмасдан, балки — O — O боғланиш 95° бурчак остида эканлиги аниқланган. Водород пероксид структурасида боғланишлар симметрик бўлмаганлиги учун, молекулалари кучли қутблангандир. Водород пероксид молекулалари ўзаро кучли водород боғланиш орқали мустаҳкам боғланган бўлади.

Ниҳоятда тоза ҳолда водород пероксид барқарор модда, лекин озгина бошқа моддалар таъсирида осон парчаланади. Водород пероксид сувдаги эритмаларида ионларга қуйидагича диссоциланади:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + H_2O^-$$

Водород пероксид диссоцилланганда H^+ ионлари ҳосил қилгани учун кучсиз кислота ҳисобланади. Шунинг учун K_2O_2, Na_2O_2, BaO_2 каби тузларни ҳосил қила олади:

$$H_2O_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2O_2 + 2H_2O$$

Водород пероксид оксидлаш ва қайтариш хоссаларига эга.

$$O_2^- + 2\bar{e} \rightarrow 2O^{-2} \quad \text{оксидловчи}$$

$$O^- - 2\bar{e} \rightarrow O_2^0 \quad \text{қайтарувчи}$$

Бунга қуйидаги реакция тенгламалари мисол бўла олади:

$$2KJ + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow J_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

Қуйидаги реакцияда H_2O_2 оксидловчи сифатида иштирок этади:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2H_2O$$

$$KMnO_4 + SH_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + SO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Бу реакцияда H_2O_2 қайтарувчи сифатида иштирок этади:

$$H_2O_2 - 2\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H^+$$

Лекин водород пероксидда оксидлаш хоссаси унинг қайтариш хоссасига қараганда кучли намоён бўлади.

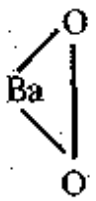
Концентрланган H_2O_2 эритмасини қоғозга, қипиқ ва бошқа моддаларга таъсир эттирилса, улар ўз-ўзидан ёниб кетади.

Водород пероксид таббиётда дезинфекция мақсадларида, тўқимачилик саноатида бўёқ олишда, ёқилғиларнинг ёнишини кучайтиришда ишлатилади.

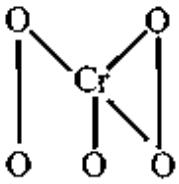
Пероксид бирикмалар. Молекулаларида пероксид боғ бўлган бирикмаларга *пероксибирикмалар* дейилади. Пероксибирикмаларни, асосан водород пероксиднинг ҳосиласи деб қараш мумкин. Водород пероксид молекуласидаги водородни металлар ёки металлмаслар билан алмаштириб пероксибирикмалар ёки кислота қолдиғи билан алмаштириб пероксикислоталар ҳосил қилинади:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow BaO_2 + 2H_2O$$

Пероксибирикмаларнинг структура тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



ёки BaO_2 – барий пероксид



ёки CrO_5 хромпероксид

Пероксибирикмалар кучли оксидловчи сифатида ишлатилади.

XV. 2. ОЛТИНГУГУРТ

Олтингугурт атомининг ташқи электрон қаватида s^2p^4 электронлар мавжуд. Олтингугуртнинг ташқи электрон қаватида кислородга ўхшаб олтита электрон бор. Лекин шунга қарамасдан хоссалари билан ундан кескин фарқ қилади. Бунинг сабаби олтингугуртда 3d- орбиталнинг мавжудлигидир. Шунинг учун олтингугуртнинг оксидланиш даражаси −2,0 +2, +4 ва +6 бўла олади. Олтингугуртнинг тўртта $^{32}_{16}S$, $^{33}_{16}S$, $^{34}_{16}S$, $^{36}_{16}S$ табиий ва иккита $^{31}_{16}S$, $^{37}_{16}S$ сунъий ҳосил қилинган радиоактив изотоплари маълум.

Табиатда учраши. Олтингугурт табиатда эркин ҳолда FeSr, ZnS, PbS, HgS, $CuFeS_2$, Cu_2S ва сульфатлар – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot H_2O$, сульфидлар $BaSO_4$, $SnSO_4$ ҳолида учрайди.

Олиниши. 1. Олтингугурт саноатда табиий манбалардан шахта усулида қазиб олинади. Агар олтингугурт тоғ жинслари билан аралашган бўлса, жойида суюқлантириб ажратиб олинади.

2. Таркибида колчеданлар ва металл ялтироқлари бўлган рудалар бойитилади. Бойитилган концентрат қайноқ хлорид кислотада ишланади. Олтингугурт водород сульфид ҳолида ажратиб ёндирилади ва олтингугурт (IV)- оксид таъсирида қайтариб, ажратиб олинади:

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$$

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$

Хоссалари. Олтингугурт кристалл ҳолатда икки хил: α-олтингугурт ва β-олтингугурт аллотропик модификацияга эга:

$$\alpha - S \overset{95^\circ C}{\rightleftharpoons} \beta - S$$

Бу аллотропик шакл ўзгаришда ҳажм ортиши кузатилади γ -S саккиз бурчакли ҳалқасимон S_8 молекулалардан тузилган. Олтингугурт қиздирилса 112,8°С да суюқланади. Агар суюқ олтингугуртни қиздириш давом этаверса, 160°С да ранги қўнғир тусга кириб қовушқоқ бўлиб қолади, чунки бу температурада саккиз бурчакли ёпиқ занжирлар узилиб, улар ўрнини очиқ занжирлар эгаллай бошлайди. Температура 250°С дан ошганда очиқ занжирлар ҳам узила бориб, 448°С да олтингугурт қайнаб, буғлана бошлайди. Олтингугурт буғлари температуранинг кўтарилишига қараб S_8, S_6, S_4, S_2 молекулалардан ташкил топган бўлади.

Лабораторияда кўпгина кимёвий реакциялар натижасида олтингугурт эритмада чўкади. Бундай олтингугурт ниҳоятда майда суспензиялардан иборат бўлиб, аморф олтингугуртни ташкил қилади. Аморф олтингугурт қиздирилиб кристалл олтингугуртга айлантирилади. Паст температурада олтингугуртнинг реакцияга киришиш хусусияти жуда суст бўлиб, қиздирилганда у активлашади. Олтингугурт қиздирилганда ҳавода ёнади:

$$S + O_2 \xrightarrow{t^o} SO_2, SO_3$$

Оддий шароитда олтингугурт ишқорий металлар, мис, кумуш ва симоб билан реакцияга киришади:

$$2Cu + S \rightarrow Cu_2S; \quad 2Ag + S \rightarrow Ag_2S; \quad Hg + S \rightarrow HgS$$

Олтингугурт углерод ва темир билан юқори температурада бирикади:

$$C + 2S \rightarrow CS_2$$

$$Fe + S \rightarrow FeS + Q$$

Олтингугурт қайноқ концентрланган кислоталар билан реакцияга киришади:

$$S + 2HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + 2NO$$

$$S + 2H_2SO_4 \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$

Олтингугурт қиздирилганда ишқор таъсирида диспропорцияланади:

$$3S + 6\,NaOH \rightarrow 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

Ишлатилиши. Олтингугурт ва унинг табиий бирикмалари табиий каучук олишда, портловчи модда тайёрлашда, тиббиётда, қишлоқ хўжалик зараркундаларига қарши курашишда, тўқимачилик саноатида ишлатилади.

Бирикмалари. Олтингугуртнинг халқ хўжалигида энг кўп ишлатиладиган бирикмаларидан бири водород сульфиддир. Табиатда водород сульфид минерал сувлар ва вулқон газлари таркибида учрайди.

Водород сульфид юқори температурада водородга олтингугурт таъсир эттириб ҳосил қилинади:

$$H_2 + S \xrightarrow{t^o} H_2S + Q$$

Лабораторияда водород сульфид Кипп аппаратида олинади:

$$FeS + 2HCl \xrightarrow{t^o} FeCl_2 + H_2S$$

Водород сульфид - рангсиз, қўланса ҳидга эга бўлган заҳарли газ, молекуласининг тузилиши сувникига ўхшашдир. Водород сульфид қаттиқ қиздирилганда парчаланади, кислород таъсирида ёнади:

$$H_2S \xrightarrow{t^\circ} H_2 + S$$

$$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2SO_2$$

Агар кислород етишмаса ёки реакция паст температурада олиб борилса олтингугурт эркин ҳолатда ажралиб чиқади:

$$2H_2S + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2S + 2H_2O$$

Водород сульфиднинг сувдаги эритмаси икки негизли кучсиз кислота хоссасига эга:

$$H_2S \rightleftarrows HS^- + H^+, \quad HS^- \rightleftarrows S^{-2} + H^+$$

Водород сульфид кучли қайтарувчи бўлганлиги учун оксидловчилар таъсирида оксидланади:

$$3H_2S + 8HNO_3 \longrightarrow 3H_2SO_4 + 8NO + 4H_2O$$

$$H_2S + 4Br_2 + 4H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 8HBr$$

Агар оксидловчилар оз миқдорда олинса, водород сульфид фақат S° гача оксидланади:

$$3K_2S + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \longrightarrow 3S + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$H_2S + Cl_2 \rightarrow S + 2HCl$$

Водород сульфид асос ва тузларнинг эритмаларига юборилганда металл сульфидлар ҳосил бўлади. Ишқорий металларнинг сульфидлари сувда эрийдиган моддалардир. Калий сульфид икки босқичда ҳосил қилинади:

$$KOH + H_2S \xrightarrow{t^\circ} KHS + H_2O$$

$$KHS + KOH \xrightarrow{t^o} K_2S + H_2O$$

Натрий сульфид натрий сульфатни кўмир ёрдамида қайтариш усули билан олинади:

$$Na_2SO_4 + 4C \xrightarrow{t^o} Na_2S + 4CO$$

Калий ва натрий сульфидларининг сувли эритмалари кучли ишқорий реакция намоён қилади:

$$Na_2S + H_2O \rightarrow Na\,HS + NaOH$$

$$NaHS + H_2O \rightarrow H_2S + NaOH \text{ ёки}$$

$$S^{-2} + 2H_2O \rightarrow H_2S + 2OH^-$$

Водород сульфид кўпгина металлар тузларининг сувдаги эритмаларига юборилса, металлар сульфидлар ҳолида тезда чўкади. Чунки бу металларнинг сульфидлари сувда ёмон эрийдиган моддалардир. Масалан: HgS, PbS, Sb_2S_3, CuS, CdS, ZnS, MnS, NiS ва ҳоказо.

Металларнинг сувда эрийдиган сульфидлари олтингугурт таъсирида полисульфидлар ҳосил қилади:

$$Na_2S + 2S \xrightarrow{t^o} Na_2S_3$$

Асосли сульфидлар кислотали ва амфотер сульфидлар билан бирикиб комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$$3Na_2S + As_2S_5 \rightarrow 2Na_3AsS_4$$

Кучсиз асосларнинг катионларини сульфидлар ҳолида чўктириш мумкин эмас, чунки реакцияда гидролиз жараёни ҳам вужудга келади:

$$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S + 6NaCl$$

Олтингугурт кислород билан, асосан SO_2 ва SO_3 оксидларини ҳосил қилади.

С у л ь ф и т а н г и д р и т - SO_2 олтингугуртни ҳавода ёндириш натижасида ҳосил бўлади:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 + Q$$

Сульфит ангидрид рангсиз, ўткир ҳидли заҳарли газ, сувда яхши эрийди, кучли қайтарувчи:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$3SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

$$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$$

Ҳатто нитрат кислотани ҳам қайтаради:

$$2HNO_3 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2NO_2$$

Сульфит ангидрид кучли қайтарувчилар таъсирида оксидловчи хоссасини намоён қилади:

$$2SO_2 + 2Na \rightarrow Na_2S_2O_4$$

$$2SO_2 + Zn \rightarrow ZnS_2O_4$$

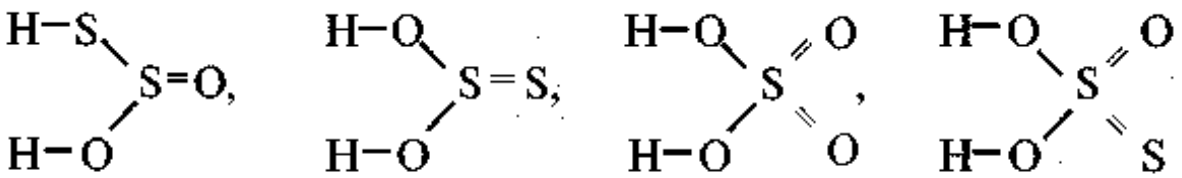
Сульфит ангидрид водород сульфидни оксидлайди:

$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$$

Бу реакция сувли эритмада олиб борилса, оралиқ маҳсулот сифатида тиосульфит $H_2S_2O_2$ ва тиосульфит $H_2S_2O_3$ кислоталар ҳосил бўлади:

$$SO_2 + H_2S \rightarrow H_2S_2O_2 \qquad SO_2 + H_2O + S \rightarrow H_2S_2O_3$$

Бу кислоталарнинг структура тузилишлари сульфит ва сульфат кислоталарининг ҳосилалари деб қаралиши мумкин



Бу кислоталар жуда беқарор бўлиб, фақат эритмалардагина мавжуддир. Лекин уларнинг тузлари барқарор моддалардир. Масалан, натрий тиосульфат тузи $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ барқарор кристалл модда.

Саноатда натрий тиосульфат тузи натрий сульфит тузининг сувли эритмасига олтингугурт аралаштириб қайнатиш ёки ишқорий муҳитда SO_2 га H_2S таъсир эттириб олинади:

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3$$

$$4SO_2 + 2H_2S + 6NaOH \xrightarrow{t^o} 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O$$

Кимёвий реакцияларда $Na_2S_2O_3$ фақат кучли қайтарувчи ҳисобланади. У ҳолда молекуладаги ҳар иккала олтингугурт атоми электрон йўқотиб, ўз оксидланиш даражаларини S^{+6} га етказади:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$$

Тиосульфат кислота тузлари кучли кислоталар таъсирида SO_2 ва S ҳосил қилиб парчаланади:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2 + S + H_2O$$

Баъзи ҳолларда тиосульфат тузларининг парчаланиши натижасида сульфид ва сульфат бирикмалар ҳосил бўлади:

$$2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow Ag_2S_2O_3 + NaNO_3$$

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow Ag_2S + H_2SO_4$$

Агар ортиқча миқдорда натрий тиосульфат олинса, эрийдиган комплекс бирикма ҳосил бўлиши ҳисобига, олтингугуртнинг оксидланиш даражаси ўзгармасдан қолади:

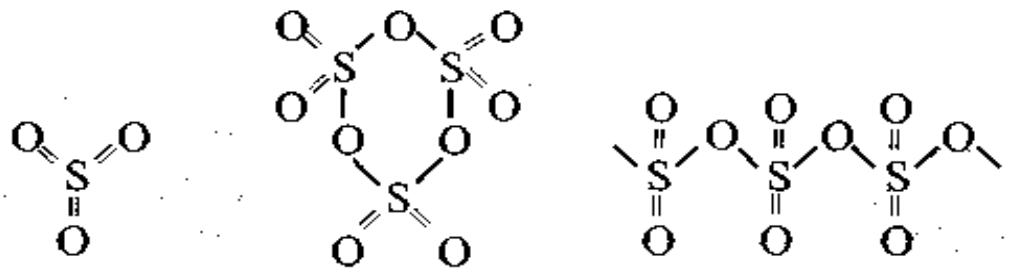
$$AgNO_3 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaNO_3$$

Бу реакция фотографияда кенг қўлланилади. Сульфат ангидрид SO_3 олтингугуртни мўл кислород иштирокида ёндириш ёки сульфит ангидриднинг ёниши натижасида ҳосил бўлади:

$$2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_3 + Q$$

$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3 + Q$$

Сульфат ангидриднинг ҳосил бўлишида $P(sp^2)$- гибридланган валент орбиталларни иштирок этиши табиийдир. Шунинг учун SO_3 молекулалари осон полимерланади. Сульфат ангидрид молекуласи буғ ҳолатда мономер, SO_2 – суюқ ҳолатда циклик тример $(SO_3)_3$, қаттиқ ҳолатда турли узунликка эга бўлган занжирсимон полимердан иборат. Бу молекулаларнинг структура тузилишларини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



SO_3 мономер $(SO_3)_3$ тример $(SO_3)n$ полимер

Сульфат ангидридни сувда бевосита эритиб бўлмайди, чунки бу жараён катта иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради.

Сульфат кислота. Сульфат кислота саноатда икки хил - нитроза ва контакт усулларда олинади.

Сульфат кислотани нитроза усули билан олиш дастлаб VIII асрда қўлланилган бўлиб, у қуйидаги реакция тенгламаларига асосланади. Дастлаб олтингугурт ёки пиритни ёндириб SO_2 ҳосил қилинади:

$$S + O_2 \rightarrow \quad SO_2 + Q$$

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow \quad 2Fe_2O_3 + 8\ SO_2$$

Ҳосил бўлган сульфит ангидридга азот (IV)-оксид таъсир эттирилади:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO$$

Реакция натижасида ҳосил бўлган азот (II)-оксид кислород таъсирида NO_2 га айлантирилади:

$$2NO + O_2 \rightarrow \quad 2NO_2$$

Ҳосил бўлган NO_2 дан яна сульфат кислота олишда фойдаланилади. Демак, сульфат кислота олишда NO кислород

ташувчи, яъни катализатор ҳисобланади. Бу усул билан олинган сульфат кислота 80% ли бўлади. Бундай таркибли сульфат кислота, асосан минерал ўғитлар чиқаришда фойдаланилади. Контакт усулда эса сульфит ангидрид катализатор таъсирида оксидланади:

$$SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} SO_3$$

Ҳосил бўлган SO_3 концентрланган сульфат кислотага ютдирилади:

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7$$

Ҳосил бўлган маҳсулот "олеум" деб аталади ва сув таъсир эттириб, сульфат кислота олинади:

$$H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + Q$$

Кимёвий тоза сульфат кислота, мойсимон, рангсиз суюқлик, икки негизли кучли кислота ҳисобланади. Сульфат кислота кучли оксидловчидир. Суюлтирилган сульфат кислота металларга таъсир эттирилганда оксидловчи ролини H^+ ионлари, концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилганда эса SO_4^{-2} ионлари бажаради:

$$H_2^{+1}SO_{4\,суюқ} + Zn^o \longrightarrow Zn^{+2}SO_4 + H_2^o$$

(қайтарилиш жараёни)

$$2H^+ \xrightarrow{+2\bar{e}} H_2^o$$

оксидловчи

$Zn^o \xrightarrow{-2\bar{e}} Zn^{+2}$ (оксидланиш жараёни)

қайтарувчи

$$2H_2^{+2\bar{e}}SO_4 + Zn^o \longrightarrow Zn^{+2}SO_4 + 4SO_2 + 2H_2O$$

$^{+2\bar{e}}S^{+6} \longrightarrow S^{+4}$ (қайтарилиш жараёни)

оксидловчи

$$Zn^{\circ} \xrightarrow{-2\bar{e}} Zn^{+2}$$ (оксидланиш жараёни)

қайтарувчи

Сульфат кислота икки негизли бўлганлиги учун ўрта ва нордон тузлар ҳосил қилади. Сульфат кислота аччиқтош олишда, аккумулятор тайёрлашда, конденсация реакцияларида, органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

Олтингугуртнинг галогенли бирикмалари. Олтингугурт фтор билан тўғридан-тўғри бирикканда, асосан SF_6 ҳосил бўлади. Лекин жуда оз миқдорда қўшимча сифатида SF_4 ва S_2F_{10} лар ҳосил бўлади. SF_6 рангсиз жуда беқарор газ, кимёвий инерт. Ҳатто суюқлантирилган KOH, сув буғи билан ҳам реакцияга киришмайди. Лекин суюқлантирилган натрий метали билан 250°C да, водород билан электр учқуни таъсирида реакцияга киришади. Олтингугурт гексафторид натрий билан диметил эфир эритмасида яхши реакцияга киришади:

$$8Na + SF_6 \rightarrow Na_2S + 6NaF$$

Олтингугурт вакуумда AgF билан бирикиб S_2F_2 ҳосил қилади. S_2F_2 рангсиз, икки хил модификацияга эга бўлган газ. SCl_2 ни NaF га ацетонитрил иштирокида 70—80° да таъсир эттирилса, олтингугурт тетрафторид SF_4 ҳосил бўлади:

$$3SCl_2 + 4NaF \rightarrow SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl$$

SF_4 — кимёвий актив, сув таъсирида тез SO_2 ҳосил қилиб гидролизланади, турли металларни фторлашда ишлатилади. Олтингугуртни суюқлантириб, хлор гази ўтказилса, S_2Cl_2 ҳосил бўлади. Олтингугурт монохлорид қовоқ рангли қўланса ҳидга эга бўлган суюқлик, сув таъсирида осон парчаланади:

$$S_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2S + SO_2 + 2HCl$$

S_2Cl_2 ўзида олтингугуртни яхши эритади, шунинг учун каучукни вулқонлашда ишлатилади. Агар олтингугуртга хлорни ортиқча миқдорда ва катализаторлар ($FeCl_3$, $SnCl_4$, J_2) иштирокида таъсир эттирилса, SCl_2 ҳосил бўлади. Олтингугурт дихлорид SCl_2 қизил тусли суюқлик, ўз-ўзидан парчаланиб кетади:

$$2SCl_2 \rightleftarrows S_2Cl_2 + Cl_2$$

Олтингугурт монохлоридга паст температурада хлор билан ишлов берилса сариқ рангли олтингугурт тетрахлорид SCl_4 кристаллари ҳосил бўлади. Олтингугурт тетрахлорид – 30° дан юқори температурада осон парчаланиб кетади.

Олтингугурт, асосан уч хил типдаги оксогалогенидлар ҳосил қилади:

1. Тионилгалогенидлар - умумий формуласи $SOГ_2$,
2. Сульфурилгалогенидлар - умумий формуласи $SO_2Г_2$,
3. Мураккаб олтингугурт оксогалогенидлар - $HSO_3Г$.

Олтингугуртнинг тионил SOF_2, $SOCl_2$, $SOBr_2$, SOFCl галогенидлари маълум. Бу тионил галогенлардан тионилфторид сув билан жуда секин реакцияга киришади, қолганлари эса шиддатли реакцияга киришади:

$$SOCl_2 + H_2O \longrightarrow SO_2 + 2HCl$$

Олтингугуртнинг тионилгалогенидлари асосан қуйидаги усуллар билан олинади:

$$PCl_5 + 3SO_2 \longrightarrow SOCl_2 + POCl_2 + POCl_3$$

$$3SOCl_2 + 2SbF_3 \longrightarrow 2SOF_2 + 2SbCl_3$$

Тионилгалогенидлар вакуумда оддий ва паст температураларда барқарор, қиздирилганда SO_2 ва эркин галогенлар ҳосил қилиб парчаланади. Тионилгалогенидлар металларнинг сувсиз галогенидларини уларни оксидларидан, кристаллгидратларидан, гидроксидларидан ажратиб олишда ишлатилади.

Олтингугуртнинг SO_2F_2, SO_2Cl_2, SO_2FCl, SOFBr таркибли сульфурилгалогенидлари ҳам маълум. Буларнинг ичида энг аҳамиятлилари SO_2F_2 ва SO_2Cl_2 дир. Сульфурилхлорид сульфит ангидридга катализатор иштирокида тўғридан-тўғри хлор таъсир эттириб ҳосил қилинади:

$$SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{kat} SO_2Cl_2$$

Сульфурилфторид эса барий фторсульфатни термик парчалаб ҳосил қилинади:

$$Ba(SO_3F)_2 \overset{500°C}{\rightleftharpoons} SO_2F_2 + BaSO_4$$

Сульфурилхлорид қиздирилганда парчаланади, сув билан осон реакцияга киришади:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$

Нам ҳаво таъсирида тутаб ёнади. Сульфурилфторид кимёвий инерт газ, сув билан реакцияга киришмайди, концентрланган ишқорларнинг сувли эритмаларида осон гидролизланади.

Олтингугуртнинг мураккаб оксохлорид $S_2O_5Cl_2$ ва оксофторид SOF_4, $S_2O_5F_2$, SO_3F_2 лари маълум. Олтингугуртнинг HSO3F ва HSO_3Cl таркибли оксогалогенид кислоталари бор. Бу кислоталарни сульфат кислотанинг ҳосилалари деб қараш мумкин. Агар сульфат кислота молекуласидаги иккита OH^- иони ўрнини галогенлар эгалласа сульфурилгалогенидлар, агар битта OH^- группаси эгалласа оксогалогенид кислоталар ҳосил бўлади. Саноатда фторсульфон кислотани KHF_2 ёки CaF_2 ларни 250° ишлаш ва сульфат ангидридни сувсиз HF билан реакцияга киритиб олиш мумкин:

$$SO_3 + HF \rightarrow HSO_3F$$

Фторсульфон кислота тузлари сульфат ангидридга CaF_2 таъсир эттириб олиниши мумкин:

$$SO_3 + CaF_2 \rightarrow Ca(SO_3F)_2$$

Фторсульфон кислота рангсиз суюқлик фторлашда қулай реагент ҳисобланади. Бундан ташқари у кўпгина барқарор тузлар ҳосил қилади. Фторсульфон жуда кучли кислота сув таъсирида қисман гидролизланади. Хлорсульфон кислота эса рангсиз ўзўзидан тутайдиган суюқлик, сув таъсирида шиддат билан гидролизланади, барқарор тузлар ҳосил қилмайди. Хлорсульфон кислотани сульфат ангидридга газсимон водород хлорид таъсир эттириб ҳосил қилинади.

XV. 3. СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ПОЛОНИЙ

Умумий тавсифи. Селен, теллур, полоний элементлари группа бўйича уларнинг хоссалари, атом ўлчамлари ўзгариши билан маълум қонуният асосида қуйидагича ўзгариб боради. Бу элементлар водородли бирикмаларининг термик барқарор-

лиги Se → Po қатори бўйича камайиб боради. Бу элементларда Se – Te – Po тартибда металлик хоссалари, $SeBr_6^{-2}$, $TeBr_6^{-2}$, PoJ_6^{-2} таркибли комплекс анионларини ҳосил қилиш хусусияти ортиб, катион хослиги камайиб боради.

Табиатда учраши. Селен табиатда, селенидлар ҳолида сульфидлар билан аралашган ҳолда бўлади. Теллур табиатда жуда оз миқдорда учрайди. Теллур ҳам сульфидлар билан аралашган ҳолда бўлиб, муҳим бирикмалари Ag_2Te - теллурид ва $AgAuTe_4$ - олтин теллуриддир. Теллур металл сульфидларини қайта ишлашда ва электролитик тоза мис олишда қўшимча маҳсулот сифатида ажралиб чиқади. Полоний радиоактив элемент, асосан уран рудаси таркибида қисман учрайди. Бу элементлардан селеннинг 6 та, теллурнинг 8 та барқарор изотоплари маълум.

Олиниши. Таркибида селен ёки теллур бўлган рудалар бойитилади. Бойитилган селен рудасига концентрланган сульфат кислота ва натрий аралашмаси билан ишлов берилади. Натижада руда таркибидаги селен оксидланиб селенит кислотага айланиб эритмага ўтади. Сўнгра бу эритма орқали сульфит ангидрид ўтказиб қизил тусли эркин селенга қадар қайтарилгач, чўкмага туширилади:

$$3H_2SeO_3 + 2SO_2 \rightarrow 3Se + 2H_2SO_4 + H_2O$$

Таркибида теллур бўлган руда, дастлаб мўл кислород таъсирида ёндирилади, натижада теллурнинг кислота ёки ишқорда эрийдиган бирикмаси ҳосил қилинади. Бу эритмага сульфит ангидрид юборилса, теллур эркин ҳолда чўкмага тушади. Полоний бирикмаларининг сувдаги эритмаларини кумуш, никель ва платинадан тайёрланган электродлар иштирокида электролиз қилиниб катодда чўктирилади.

Сўнгра вакуумда ҳайдаш йўли билан тоза полоний ажратиб олинади. Сунъий усулда полоний висмутни ядро реакторларида нурлантириш натижасида ҳосил қилинади:

$$^{209}Bi \xrightarrow{(n,\gamma)} {}^{210}Bi \rightarrow {}^{210}Po + \bar{e}$$

Хоссалари. Селен ва телур бир нечта модификацияга эга. Селеннинг иккита металлмас ва битта металлсимон модификацияси бор. Теллурнинг битта кумушсимон оқ кристалл ёки

кулранг тусли кукун модификацияси мавжуд. Суюқлантирилган селенни тез совитиш натижасида қизғиш-жигарранг ялтироқ селен олиш мумкин. Аморф селен сувда эримайди, углерод (IV)- сульфидда озроқ эрийди, қиздирилганда, ўзидан кўп иссиқлик чиқариб металлсимон селенга айланади. Селеннинг бу модификацияси барқарор бўлиб, электр токини ўтказади, ёруғлик таъсирида электр ўтказувчанлиги ортади. Теллур ҳам қиздирилганда кукун ҳолатдан кристалл ҳолатга ва кристалл ҳолатдан кукунга айланади. Теллур жуда мўрт модда бўлиб, ярим ўтказгич хоссасини намоён қилади. Селенга оддий шароитда ҳаво таъсир этмайди, теллур эса одатдаги шароитда TeO_2 ҳосил қилиб оксидланади. Селен ва теллур кучли оксидловчи хоссасига эга бўлган концентрланган кислоталарда эрийди:

$$Se + 2HNO_3 \longrightarrow H_2SeO_4 + 2NO$$

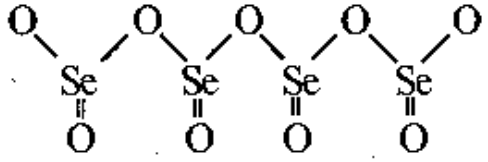
$$Te + H_2SO_4 \longrightarrow TeSO_4 + H_2O$$

Селен ва теллур ишқорларда эрийди:

$$2Se + 6NaOH \longrightarrow 2Na_2Se + Na_2SeO_3 + 3H_2O$$

$$3Te + 6NaOH \longrightarrow 2Na_2Te + Na_2TeO_3 + 3H_2O$$

Селен ва теллур галогенлар билан бирикиб галогенидлар, металлар билан эса селенид ва теллуридлар ҳосил қилади. Селен ва теллурнинг галогенли бирикмалари заҳарли моддалар. Селен ва теллур тетрафторид кучли фторлаш хоссасига эга, ишқорий ва бошқа актив металлар билан SeF_5^- ва TeF_5^- таркибли анионларга эга бўлган тузлар ҳосил қилади. Селен ва теллурнинг SeF_6 ва TeF_6 бирикмалари SF_6 га қараганда реакцияга кириш хусусияти кучли бўлиб, сув таъсирида тўлиқ гидролизланади. Селен ва теллурнинг SeO_2, TeO_2, SeO_3 ва TeO_3 таркибли оксидлари маълум. SeO_2 оқ тусли учувчан қаттиқ модда, газ ҳолатда симметрик молекулани ташкил қилади, бошқа ҳолатда занжирсимон полимерланади :



SeO_2 сувда осон эриб, селенит $OSe(OH)_2$ кислотани ҳосил қилади. Бу кислота эритмаларида $HSeO_3^-$ ва SeO_3^{-2} ионлар ҳосил қилиб босқичли диссоциланади. Бу кислота концентрланган ҳолатда бўлганида пироселенит иони ҳосил бўлади:

$$2HSeO_3^- \longrightarrow Se_2O_5^{-2} + H_2O$$

Селенит кислота ва унинг тузлари кучли оксидловчи хоссасига эга.

Шунинг учун SO_2, HJ, H_2S ва бошқа моддаларни оксидлайди.

$$H_2SeO_3 + 4HJ \longrightarrow Se^o + 2J_2 + 3H_2O$$

TeO_2 - оқ рангли қаттиқ модда, ион панжаралар ҳосил қилиб кристалланади, сувда эрийди, тўйинган эритмаси теллурит кислота бўлиб, фақат эритмаларидагина мавжуд. TeO_2 кучли асосларда эриб теллуритлар, биттеллуритлар ва полителлуритлар ҳосил қилади.

SeO_3 ни эркин ҳолатда ажратиб олиш жуда қийин. Чунки SeO_3кучли оксидловчи хоссасига эга бўлгани учун кўпгина эритувчилар билан портллаш ҳосил қилиб реакцияга киришади. Лекин вакуумда диэтил эфирда, SO_2 ва сирка ангидридда эрийди. SeO_3 гигроскопик, сувда осон эриб селенат кислота ҳосил қилади, кристалл ҳолатда шарсимон молекуладан иборат бўлади.

Селенат кислота ва унинг тузлари селенитларга кучли оксидловчилар ёки суюқлантирилган селенга калий нитрат таъсир эттириб олиш мумкин. Тоза ҳолдаги селенат кислота рангсиз кристалл гидратлар ҳосил қилади, хоссалари билан сульфат кислотага ўхшайди. Қиздирилганда кислород ажратиб парчаланади, кучли оксидловчи:

$$SeO_4^{-2} + 4H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2SeO_3 + H_2O$$

TeO_3 - теллурат кислотани сувсизлантириб ҳосил қилинади, сувда секин эрийди, кучли асослар билан бирикиб теллурат бирикмалар ҳосил қилади.

Теллурат кислота селенат ва сульфат кислоталардан кескин фарқ қилиб, таркиби $Te(OH)_6$ формула билан ифодаланади. Бу кислота ва унинг тузларини теллурни ёки TeO_2 ни кучли оксидловчилар (K_2O_2, No_2O_2, CrO_3) билан оксидлаб олиш

мумкин. Селен, теллур ва уларнинг бирикмалари яримўтказичлар тайёрлашда, металлургияда, каучукни вулқонлашда, шиша ишлаб чиқаришда, резина саноатида, органик моддаларни синтез қилишда катализатор сифатида ишлатилади.

XVI БОБ

ВОДОРОД ВА УНИНГ ХОССАЛАРИ

Водород бошқа элементларга қараганда оддий тузилишга эга. Водороднинг ядро заряди +1 га тенг бўлиб, битта S^1 электрони мавжуд. Водороднинг 3 та изотопи бор. Протий ^1H, дейтерий ^2H ва тритий ^3H. Водород изотоплари протий - бир протон ва бир электрон, дейтерий – бир протон, бир нейтрон ва бир электрондан ташкил топган. Водород табиатда эркин ҳолда сув, нефть, тошкўмир, органик бирикмалар таркибида учрайди.

Олиниши. Водород лабораторияда рух ёки алюминий металлига кислота ёки ишқорлар таъсир эттириб олинади.

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

$$Zn + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2$$

Водород саноатда қуйидаги усуллар билан ҳосил қилинади.

1. Табиий органик моддалардан олинади:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[\text{катализатор}]{} CO + 3H_2$$

$$2CH_4 \xrightarrow{t^\circ} 3H_2 + C_2H_2$$

2. Чўғлантирилган коксга сув буғи таъсир эттириб олинади:

$$C + H_2O \xrightarrow{t^\circ} CO + H_2$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2O$$

3. Сувни электролиз қилиб олинади:

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

$$2H_2O \rightleftarrows OH_3^+ + OH^-$$

K(−) A(+)

$$2H^+ + 2\bar{e} \longrightarrow H_2 \qquad 4OH^- - 4\bar{e} \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

Хоссалари. Водород атоми ўзидан бир электрон бериб, H^+ ионига айланади. Бундай мусбат зарядланган водород иони кўпгина ковалент боғланишли бирикмаларда кузатилади. Оддий шароитда бундай бирикмалар газсимон, суюқ ва қаттиқ моддалардир. Бундай бирикмаларнинг хоссалари водород билан боғланган элементларнинг табиатига боғлиқ бўлади. HF, H_2O, NH_3 лар қутбланган бўлгани учун улар суюқ ҳолатда яхши эритувчи ҳисобланади. Водород иони H^+ ҳолатда ҳеч қачон эритмада мавжуд бўла олмайди. Фақат сольватланган H_3O^+ мавжудлиги аниқланган. Маълум эритмаларда сольватланган водород иони ҳосил қилган бирикмалар *кислоталар* деб аталади.

Водород атоми ўзи билан бирикаётган элементнинг табиатга қараб битта электрон қабул қилиб H^- ионини ҳосил қилиши мумкин. Агар водород кимёвий реакцияда оксидловчи вазифасини бажарса, у худди галогенлар каби бирикма ҳосил қилади. Бундан ташқари, водород молекуласини электр разряд орқали ўтказиш натижасида атом ҳолатдаги водород ҳосил бўлади. Атомар водород - водород молекуласига қараганда бир неча марта активдир. Атомар водород битта тоқ элекктронли система бўлгани учун кўпгина бошқа элементлар билан ковалент боғланиш ҳосил қилиб осон бирикади. Атомар водород кўпгина металларда осонлик билан эрийди. Бунинг натижасида қотишмалар, интерметалл бирикмалар ва қаттиқ эритмалар ҳосил бўлади. Атомар водородлар бир-бири билан ковалент боғланиш орқали молекуляр водород ҳосил қилади. Молекуляр водород жуда мустаҳкам, кам қутбланувчан, енгил ва ҳатракатчан кичик молекуладир. Шу сабабли водород паст температурада суюқланади ва қайнайди. Молекуляр водород сувда ва органик эритувчиларда кам эрийди, юқори температурада атомларга парчаланади. Қаттиқ ҳолатда водород гексагонал кристалл панжарага эга. Водород молекуласи оксидловчи ва қайтарувчи хоссасини намоён қилади. Одатдаги шароитда водород актив эмас, у фақатгина фтор билан бирика олади. Қиздирилганда ёки ёруғлик таъсирида кўпгина металлмаслар - хлор, бром, кислород билан реакцияга киришади. Водороднинг қайтарувчи

хоссасидан фойдаланиб, уни металл оксидларидан металлни қайтаришда ишлатилади:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe + 3H_2O$$

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

Актив металлар билан водород оксидловчи сифатида реакцияга киришади:

$$2Na + H_2 \longrightarrow 2NaH$$

Водород юқори температурада кўпгина металларда эриши натижасида қотишмалар ҳосил қилади. Булардан ташқари, водород мусбат зарядли молекуляр ион H_2^+ ва манфий зарядли молекуляр H_2^- ион ҳолида ҳам мавжуд бўла олади. Лекин водороднинг бу ионлари беқарор бўлиб, жуда қисқа вақт мавжуд бўла олиши билан тавсифланади.

Таркибида бирор элемент ва водород бўлган мураккаб бирикмалар **гидридлар** деб аталади. Гидридлар водород билан элемент орасидаги боғланишнинг табиатига қараб тузсимон, учувчан ва полимер гидридларга бўлинади.

Тузсимон гидридлар. Водород ишқорий ва ишқорий-ер металлар билан MeH, MeH_2 таркибли тузсимон гидридлар ҳосил қилади. Бу гидридлар оқ кристалл моддалар бўлиб, кучли реакцияга киришиш хусусиятига эга. Тузсимон гидридлар металлар билан водородни юқори температурада тўғридан-тўғри таъсир этиши натижасида ҳосил бўлади. Тузсимон гидритлар суюқлантирилган ишқорий металларнинг галогенидларида яхши эрийди. Бундай эритмалар электролиз қилинганда анодда водород молекулалари ажралиб чиқади. Тузсимон гидридлар термик беқарор, қиздирилганда металл билан водородга осон парчаланади, сув билан шиддатли реакцияга киришади.

$$KH + H_2O \longrightarrow KOH + H_2$$

Шунинг учун тузсимон гидридлар кимёвий реакцияларда асос хоссасини намоён қилади.

Учувчан гидридлар. Водород IV, V, VI группаларга оид металлмаслар билан бирикиши натижасида ҳосил бўлган

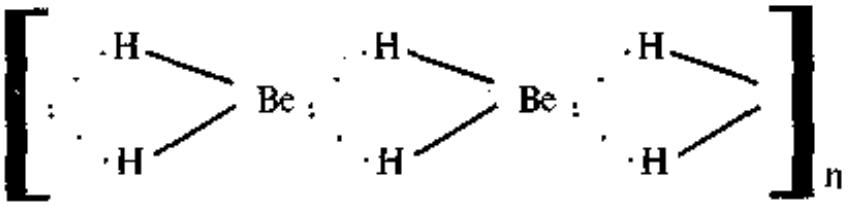
гидридлар учувчан гидридларга мисол бўла олади. Учувчан гидридларда водород билан элемент орасида ковалент боғланиш мавжуддир. Бундай гидридларнинг гидролизи натижасида кислотали муҳит намоён бўлади:

$$SiH_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4H_2$$

Учувчан гидридлар тузсимон гидридлар билан эфирлар иштирокида комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бундай гидридларнинг нисбий молекуляр массаси ортиши билан суюқланиш ва қайнаш температуралари ортиб боради. Лекин HF, H_2O, PH_3 бирикмалар бу қоидага бўйсунмайди. Чунки бу бирикмалар кучли қутбланган бўлгани учун қўшимча боғланиш ҳосил қилиб $(NH_3)_n$, $(HF)_n$, $(H_2O)_n$, $(PH_3)_n$ полимерланган бўлади. Шунинг учун NH_3 ва PH_3 бирикмаларда кучсиз асос хоссаси намоён бўлади.

Полимер гидридлар. Полимер гидридларда водород билан элемент орасида қисман ион, қисман ковалент боғланиш мавжуд бўлади. Бундай бирикмаларни асосан амфотер хоссага металлар ҳосил қилади. Бу бирикмалар оқ рангли, учмайдиган, органик эритувчиларда эримайдиган моддалардир.

Полимер гидридларнинг бундай хоссаларга эга бўлиши, водород кўприкчаси орқали бир-бирлари билан бирикиб полимерланишидандир:



Амфотер гидридлар асосли ва кислотали гидридлар билан реакцияга киришади. Алюминий гидрид реакцияга киришаётган модданинг табиатига қараб ҳам донор, ҳам акцептор вазифасини бажаради :

$$\underset{\text{асосли гидрид}}{AlH_3} + 3BH_3 \longrightarrow Al[BH_4]_3$$

$$\underset{\text{кислотали гидрид}}{AlH_3} + KH \rightarrow K[AlH_4]$$

Бундан ташқари, водород оралиқ металлар билан ҳам гидридлар ҳосил қилади.

Водороднинг оралиқ металлар билан ҳосил қилган гидридларида асосан металл боғланиш мавжуд бўлиб, улар кулранг ёки қора рангли қаттиқ мўрт моддалардир.

Водород ва унинг бирикмалари аммиакни синтез қилишда, водород хлорид олишда, синтетик суюқ ёқилғилар ишлаб чиқаришда, нефть маҳсулотларини тозалашда, ёғларни гидрогенлашда, металларни пайвандлашда, вольфрам, молибден ва бошқа элементларни оксидларидан қайтариб олишда, термоядро ёқилғи сифатида, органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

XVII БОБ

ЕТТИНЧИ ГРУППА АСОСИЙ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Еттинчи группа асосий группачаси элементларига фтор F, хлор Cl, бром Br, йод J ва астат At киради. Бу элементлар атомларининг ташқи электрон қаватларида s^2p^5 электронлари мавжуд. Бу элемент атомлари ўзига битта электрон бириктириб олиб, ўзларининг сиртқи қаватларидаги электронлар сонини саккизтага етказиб, инерт газлар конфигурациясига эга бўлишга интилади. Улар эркин ҳолатда кучли оксидловчилардир. Бу элементларни **галогенлар** деб юритилади. Галоген сўзи юнонча сўз бўлиб, туз ҳосил қилувчи деган маънога эга. У ўз бирикмаларида фақатгина − 1 оксидланиш даражасини намоён қилади. Чунки фтор атомнинг электроманфийлиги катта қийматга эга бўлгани учун, ҳатто кислороддан ҳам электронни тортиб олиб, OF_2 таркибли кимёвий бирикма ҳосил қилади. Хлор, бром ва йоднинг водородли HCl, HBr, HJ бирикмаларининг сувдаги эритмалари кучли кислоталар бўлиб, HCl дан HJ га ўтган сайин кислотали хоссалари кучайиб боради, HCl, HBr, HJ ларнинг қайтарувчанлик хоссалари ҳам HCl дан HJ га томон кучайиб боради, чунки галогенларнинг ион заряди ўзгармаган ҳолда ион радиуслари ортиб боради. Хлор, бром, йод ўзларини ташқи электрон қаватларидаги

еттита электронни бериб, оксидланиш даражаларини +1 дан +7 гача ўзгартира олади. Астат эса табиий радиоактив емирилишларнинг оралиқ маҳсулотлари сифатида, ядро реакциялари ёрдамида сунъий равишда ҳосил қилинади. Қисман радиоактив хоссасига эга.

Галогенларнинг табиатда учраши. Фторнинг битта - F, хлорнинг иккита - $_{17}^{35}Cl$, $_{17}^{37}Cl$, бромнинг иккита - $_{35}^{79}Br$, $_{35}^{81}Br$ ва йоднинг битта- $_{53}^{127}J$ барқароор изотоплари мавжуд. Бундан ташқари бу элементларнинг сунъий равишда ҳосил қилинган бир нечтадан беқарор изотоплари ҳам маълум. Бу элементларни табиатда учрайдиган асосий минераллари қуйидагилардан иборат.

CaF_2 - флюорит, $Ca_5(PO_4)_3F$ - фторапатит, Na_3AlF_6 - криолит, NaCl - ош тузи, KCl - сильвин, NaCl √KCl - сильвинит, KCl √$MgCl_2$ √$6H_2O$ - карналлит, AgBr - бром-аргирит, Ag (Cl, Br) - эмболит, $Ca(JO_3)_2$ - лаутарит, AgJ - йод аргерит ва бошқалар. Булардан ташқари, бу элементлар денгиз сувлари таркибида ҳар хил бирикмалар ҳолида учрайди.

Олиниши. Фтор элементини 1886 йилда А. Муассан, хлорни 1774 йилда К. Шееле, бромни 1826 йилда Ж. Балар, йодни 1811 йилда Б. Куртуа, астатни 1940 йилда Д. Карлсон, К. Мак-Кензи ва Э. Сегрелар ажратиб олганлар.

Ҳозирги вақтда фтор CaF_2 ёки KF , HF таркибли тузларни юқори температурада суюқлантириб электролиз қилиб олинади. Электрод сифатида графитдан фойдаланилади. Лабораторияда хлор қуйидаги усуллар билан олинади:

1.Водород хлорид эритмасига оксидловчи таъсир эттирилади:

$$4HCl + MnO_2 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

$$14HCl + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O$$

2.Табиий ош тузига концентрланган сульфат кислота иштирокида оксидловчилар таъсир эттирилади:

$$2NaCl + 2H_2SO_4 + MnO_2 \longrightarrow MnSO_4 + Cl_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Техникада хлор NaCl эритмасини электролиз қилиш натижасида олинади. Бунда катод сифатида чўян ёки симоб ишлатилади. Анодда хлор оксидланади, катодда эса водород қайтарилади.

Бром ва йод, бромид ва йодидларга хлор таъсир эттириб олинади:

$$2KBr + Cl_2 \cdot aq \longrightarrow Br_2 + 2KCl,$$

$$2KJ + Cl_2 \cdot aq \longrightarrow J_2 + 2KCl.$$

Астат металл висмутни α - заррачалари билан нурлантириб, экстрация қилиб олинади.

Хоссалари. Фтор оч-сарғиш, ўткир ҳидли газ. Эркин ҳолатда фтор молекулаларидан иборат бўлади. Паст температурада моноклиник панжара ҳосил қилиб кристалланади, юқори температурада кубсимон панжара β - F_2 модификациясига айланади. Фтор сувда яхши эрийди, водород билан жуда шиддатли реакцияга киришади.

$$F_2 + H_2O \longrightarrow HF + Q$$

$$F_2 + H_2 \longrightarrow 2HF + Q$$

Фтор инерт газлардан ташқари кўпгина кукун ҳолатидаги металлар билан ва C, Sl, P, S каби металлмаслар билан қиздирилганда реакцияга киришиб **фторидлар** ҳосил қилади. Кислород ва азот билан бевосита бирикмайди. Қўрғошин, никель ва мис металлари ва уларнинг қотишмалари фтор атмосферасида қиздирилганда, сирти барқарор фторид пардаси билан қопланади. Фтор кўпгина оксидлар, гидроксидлар ва уларнинг тузлари, углеродлар ва сув билан шиддатли реакцияга киришади. Хлор оч-сарғиш тусли ўткир ҳидга эга бўлган газ. Хлор сувда CCl_4, $TiCl_4$, $SiCl_4$ ларда эрийди. Хлорда d - орбиталлари мавжуд бўлгани учун унинг оксидланиш даражаси -1 дан +7 гача ўзгаради. Хлор кучли оксидловчи бўлгани учун кўпгина металлар ва металлоидлар билан реакцияга киришади. Водород хлор атмосферасида ёруғлик таъсирида шиддатли ёниши натижасида оқ тусли водород хлорид гази ҳосил қилади.

Бром - тўқ-қизғиш-қорамтир тусли суюқлик, буғлари ўткир ҳидли, тўқ-сарғиш рангли, бўғувчи газ. Бромнинг электронга мойиллиги хлорникидан кичик. Шунинг учун бром хлорга қараганда сустроқ реакцияга киришади.

Йод - қорамтир бинафша рангли, металлсимон ялтироқ, ромбик кристалл панжарага эга бўлган модда. Қиздирилганда тўғридан-тўғри буғланади. Буғ ҳолатда йод икки атомли молекуладан иборат. Йод сувда ёмон эрийди, CS_2, CCl_4 ларга

ўхшаш қутбланмаган эритувчиларда яхши эриб, бинафша рангли эритмалар ҳосил қилади. Тўйинмаган углеводородларда, суюқ SO_2 спирт ва кетонларда йод эриб жигарранг тусли эритмалар ҳосил қилади. Йод оддий шароитда фтор билан, қиздирилганда водород, кремний, олтингугурт ва бошқа кўпгина металлмаслар билан реакцияга киришади. Йод нам таъсирида кўпгина металлар билан бирикиб йодидлар ҳосил қилади. Йоднинг сувдаги эритмаси бошқа галогенлар билан бирикади. Йоднинг оксидловчи хоссаси хлор ва бромникига қараганда кучсизроқ намоён бўлади:

$$Br_2 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HBr + H_2SO_4$$

$$H_2S + J_2 \xrightarrow{t} 2HJ + S$$

Астат - ўз хоссалари билан бирмунча йодга ўхшаш, лекин радиоактив металл хоссасига ҳам эга. Одатдаги шароитда ўзўзидан буғланади.

Астат органик эритувчиларда яхши эрийди, унинг оксидланиш даражаси -I дан +7 гача ўзгаради. Бу элементларда группа бўйича F - Cl - Br - J - At қаторида чапдан ўнгга томон электронга мойиллик камайгани учун, молекулаларининг электрод потенциаллари ҳам камаяди, лекин қайтарувчи хоссалари кучайиб боради. Бу элементларни термик барқарорлиги фтордан хлор молекулаларига ўтган сари ортиб боради, кейин хлордан йод молекуласи томон секин-аста камайиб боради. Чунки хлордан йодга томон атом радиуслари ортиб боргани учун, атомлар бир-бири билан кучсизроқ кимёвий боғланиш ҳосил қилади. Фтордан хлор молекуласи томон мустаҳкам кимёвий боғланиш ҳосил бўлишига сабаб, фтор молекуласи фақатгина валент электронлар жуфти ҳисобига ҳосил бўлса, хлор, бром ва йод молекулаларида эса бу электрон жуфтдан ташқари донор акцептор боғланиш ҳам мавжуд бўлади. Бунга сабаб, фтор атомида бўш d - орбиталлари мавжуд эмас, хлор, бром ва йод атомларида эса бўш d-орбиталлари мавжуд.

Хлор, бром ва йод элементлари ишқор эритмаларида диспропорцияланиш хоссасини намоён қилади:

$$2F_2 + 2NaOH \longrightarrow 2NaF + OF_2 + H_2O$$

$$3J_2 + 6KOH \longrightarrow 5KJ + KJO_3 + 3H_2O$$

XVII.1. ГАЛОГЕНЛАРНИНГ ВОДОРОДЛИ БИРИКМАЛАРИ

Водород фторид. Газ ҳолдаги водород фторид саноатда CaF_2 га концентрланган сульфат кислота таъсир эттириб ёки нордон фторидларни қиздириб олинади:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

$$KF \cdot HF \xrightarrow{t} HF + KF$$

Тоза водород фторид рангсиз, ўткир ҳидли заҳарли газ. Паст температурада рангсиз, ҳавода шиддатли тутайдиган қутбли молекулалардан иборат бўлган суюқлик. Водород фторид ўртача кучдаги бир асосли кислота хоссасини намоён қилади.

$$2HF \rightleftarrows H_2F^+ + F^-; \qquad F^- + HF \rightleftarrows HF_2^-$$

Сувдаги эритмасида мувозанатда бўлади:

$$HF + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + F^-; \quad F^- + HF \rightleftarrows HF_2^-$$

Водород фторид шиша таркибидаги SiO_2 ни эритиб газсимон SiF_4 ҳосил қилади:

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

Акцептор фторид иони бўлган баъзи BF_3, AsF_5, SbF_5 ва SnF_4 таркибли моддаларнинг HF даги эритмалари жуда кучли кислота хоссасини намоён қилади. Чунки бу моддалар HF да эриши натижасида H_2F^+ ионининг концентрацияси ортади:

$$SbF_5 + 2HF \longrightarrow H_2F^+ + SbF_6^-$$

Шунинг учун бундай эритмалар кўпгина металларни эритади. Ҳатто нитрат кислота ҳам HF эритмаси билан ўзаро таъсирлашганда асос хоссасини намоён қилади:

$$HNO_3 + HF \longrightarrow H_2NO_3^+ + F^-$$

Водород фторид эритмаси сувда ёмон эрийдиган NaF, KF, CaF_2 таркибли тузларни ҳосил қилади. Темир, алюминий, хром титан ва бошқа металларнинг фторидлари билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$$KF + AlF_3 \longrightarrow K[AlF_4]$$

Водород хлорид. Водород хлорид, асосан ёруғлик нури таъсирида водородга хлор таъсир эттириб олинади. Ҳосил бўлган газ ҳолдаги водород хлоридни адсорбцион камераларда сувга ютгириб, концентрланган хлорид кислота олинади. Водород хлоридни ош тузига концентрланган сульфат кислота таъсир эттириб ҳам олиш мумкин. Бу жараён икки босқичда давом эттирилади:

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$

$$NaCl + NaHSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + HCl$$

Ҳозирги вақтда водород хлорид органик моддаларни хлорлашда ва гидрохлорлашда қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил қилинмоқда. Бундан ташқари, $MgCl_2$ нинг гидролизи натижасида ҳам водород хлорид ҳосил бўлади.

Оддий шароитда водород хлорид рангсиз, ўткир ҳидга эга бўлган газ, сувда яхши эриб, хлорид кислота ҳосил қилади. Водород хлорид эритмаси ишқорий ва ишқорий-ер металлар билан реакцияга киришиб водород ажратиб чиқаради, кислород таъсирида эркин хлор ҳосил қилиб оксидланади. Водород хлоридни турли усуллар билан ҳосил қилган $ЭCl_x$ таркибли хлорид бирикмалари маълум. Бу бирикмалар асос, амфотер ва кислота хоссасига эга. Бундай хоссаларга эга бўлиши элемент билан хлор орасида вужудга келган кимёвий боғланишнинг табиатига боғлиқ бўлади. Ионли хлоридлар асос хоссасига эга бўлиб, юқори температурада суюқланадиган, сувда яхши эрийдиган қаттиқ кристалл моддалардир. Ковалент боғланишли хлоридлар эса кислота хоссасига эга бўлган осон суюқланадиган ёки газ ва суюқ моддалардир. Ион ковалент боғланишли хлоридлар эса амфотер хоссага эга бўлиб оралиқ ҳолатни эгаллаган, сувда яхши эрувчан моддалардир. Асосли хлоридлар гидролизга учрамайди, кислотали хлоридлар тўлиқ гидролизланади:

$$SiCl_4 + 3H_2O \longrightarrow H_2SiO_3 + 4HCl$$

Асос хоссасига эга бўлган хлоридлар кислотали хлоридлар билан реакцияга киришиб, комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлишида асосли хлоридлар донор вазифасини, кислотали хлоридлар акцептор вазифасини бажаради:

$$2NaCl + TiCl_4 \longrightarrow Na_2[TiCl_6]$$

Амфотер хлоридлар кислотали ва асосли хлоридлар билан бирикиб, комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$$2KCl + ZnCl_2 \longrightarrow K_2[ZnCl_4]$$

$$TiCl_4 + ZnCl_2 \longrightarrow Zn[TiCl_6]$$

Водород бромид - ўткир ҳидга эга бўлган, ҳавода ўз-ўзидан тутайдиган газ. Водород бромид 200—300 °С да платинадан тайёрланган катализатор иштирокида водородга бром таъсир эттириб олинади:

$$H_2 + Br_2 \xrightarrow{Pt} 2HBr$$

Водород бромид PBr_3 ни гидролиз қилиб ҳам олинади:

$$PBr_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HBr$$

Водород бромид органик моддаларни бромлашда ҳам қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил қилинади. Водород бромиднинг сувдаги эритмаси кучли кислота. Водород бромид этанолда ҳам яхши эрийди. Водород бромид эритмаси металларга, металл оксидлари ва гидроксидлари билан яхши реакцияга киришади. Бромид кислотанинг тузлари - металл бромидлар сувда яхши эрийдиган моддалардир.

Водород йодид - рангсиз бўғувчи газ, ҳавода ўз-ўзидан кучли тутайди. Водород йодид юқори температурада катализатор иштирокида водородга йод таъсир эттириб ёки PJ_3 ни гидролиз қилиб олинади. Водород йодид сувда яхши эрийди. Сувдаги эритмаси кучли кислота, ёруғлик таъсирида ўз-ўзидан йод ҳосил қилиб парчаланади.

Водород йодиднинг сувдаги эритмаси ҳосил қилган тузлари - металл йодидлар кучли қайтарувчи хоссага эга:

$$2KJ + 2HNO_2 \longrightarrow J_2 + 2NO + 2KOH$$

Ишқорий ва ишқорий-ер металларининг йодидлари сувда яхши эрийдиган, қиздирилганда ва ёруғлик таъсирида осон парчаланадиган моддалардир. Галогенларнинг водородли бирикмаларини термик барқарорлиги ва ҳосил бўлиш иссиқликлари HF дан HJ га ўтган сари камайиб боради. Бунга сабаб галогенларнинг атом радиуслари ортиб, водород билан

ҳосил қилган кимёвий боғланиш энергиясининг камайиб боришидир. Галогенид кислоталарининг кучи HF −HCl −HBr −HJ қатор бўйлаб ортиб боради. Водород галогенидларнинг қайтарувчилик хоссалари HCl − HBr −HJ қатор бўйлаб кучайиб боради.

Натрий хлоридга концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилса, газ ҳолда водород хлорид ҳосил бўлади:

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$$

$$NaHSO_4 + NaCl \longrightarrow Na_2SO_4 + HCl$$

Водород бромид ва водород йодидни бу усул билан олиб бўлмайди. Чунки улар кучли қайтарувчилар учун эркин бром ва йодгача оксидланади:

$$NaBr + 2H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

Водород йодид жуда кучли қайтарувчи бўлгани сабабли ҳатто суюлтирилган сульфат кислотани водород сульфидгача қайтаради:

$$6NaJ + 4H_2SO_4 \rightarrow 3Na_2SO_4 + 3J_2 + S + 4H_2O$$

$$8NaJ + 5H_2SO_4 \rightarrow 4Na_2SO_4 + 4J_2 + H_2S + 4H_2O$$

XVII. 2. ГАЛОГЕНЛАРНИНГ КИСЛОРОДЛИ БИРИКМАЛАРИ

Галогенлар кислород билан тўғридан-тўғри бирикмайди, лекин уларнинг оксидлари, кислородли кислоталари, ҳосил қилган тузлари халқ хўжалигида катта аҳамиятга эга.

Кислород фторид. Фторнинг OF_2, O_2F_2,O_3F_2 ва O_4F_4 таркибли кислородли бирикмалари маълум. Кислород фторид OF_2 водород фторид ва калий фторид аралашмалари эритмасини электролиз қилиб олинади.

Кислород дифторид - оч сарғиш тусли, заҳарли, унча актив бўлмаган газ. Кислород дифторидни H_2,CH_4 ва CO билан аралашмаси учқун таъсирида кучли портлайди, Cl_2, Br_2 ва J_2 билан аралашмаси оддий шароитда ўз-ўзидан портлайди. OF_2 ишқорлар таъсирида парчаланади:

$$OF_2 + 2NaOH \rightarrow O_2 + 2NaF + H_2O$$

Сув билан секин реакцияга киришади, лекин сув буғи таъсирида портлайди:

$$OF_2 + H_2O \rightarrow O_2 + 2HF$$

Кислород фторид бошқа галоген кислоталар ёки тузлари эритмаларидан галогенларни сиқиб чиқаради:

$$OF_2 + 4HCl \rightarrow 2Cl_2 + 2HF + H_2O$$

Кислород дифторид таъсирида металлар ва металлмаслар оксидланади.

Диоксодифторид O_2F_2 - оч сарғиш - қизил тусли қаттиқ модда, термик барқарор, кучли оксидловчи ва фторловчи хоссага эга. Кўпгина моддалар диоксодифторид билан аралаштириш натижасида портлайди. O_3F_2 ва O_4F_2 лар ёпишқоқ, очқизғиш тусли суюқликлар бўлиб, фақат паст температурадагина мавжуд бўла оладиган, термик беқарор моддалардир. Хлорнинг Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6 ва Cl_2O_7 таркибли кислородли бирикмалари маълум.

Хлор (I)- оксид Cl_2O - янги тайёрланган симоб (II)- оксидга хлор гази юбориш билан ҳосил қилинади. Cl_2O - оддий шароитда сарғиш қизғиш тусли газ, қиздирилганда ёки элекр учқуни таъсирида Cl_2 ва O_2 ҳосил қилиб портлайди. Хлор (I)- оксиди сувда эритилганда сарғиш қизил тусли, маълум миқдорда гипохлорит кислота HClO бўлган эритма ҳосил қилади. Хлор (I)- оксиди ишқорлар таъсирида гипохлорит тузлар ҳосил қилади. Гипохлорит тузлар кучли оксидловчилардир:

$$Cl_2O + 2NaOH \rightarrow Na\,ClO + NaCl + 2H_2O$$

Хлор (I)- оксидга тўғри келадиган кислоталар гипохлорит кислота, тузлари эса **гипохлоритлар** деб аталади. Гипохлорит кислота HClO хлорнинг гидролизи натижасида ҳосил бўлади:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl$$

Гипохлорит бир негизли кучсиз кислотадир, осон парчаланади:

$$HClO \rightarrow HCl + O$$

Гипохлорит кислота тузларини ишқор эритмаларига хлор таъсир эттириш усули билан ҳосил қилинади:

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

Хлорид кислота ангидриди Cl_2O_3 олинган эмас. Лекин уни фақатгина эритмалардагина мавжуд бўлган барқарор хлорид кислотаси олинган. Хлорид кислота кучсиз кислота ва кучли оксидловчи. Унинг ҳосил қилган тузлари **хлоритлар** деб аталиб, сувда яхши эрийдиган рангсиз моддалардир. Хлоритлар кислотали муҳитда оксидловчи хоссасига эга. Қиздирилганда портлаш ҳосил қилиб парчаланади:

$$2NaClO_2 \xrightarrow{t} NaClO + NaClO_3$$

Хлор (IV)- оксиди $KClO_3$ га қайтарувчи сифатида оксалат кислота иштирокида суюлтирилган H_2SO_4 таъсир эттириб олинади. Бу реакцияда ажралиб чиқаётган SO_2 ва ClO_2 ни суюлтиришда ишлатилади.

Саноатда ClO_2 натрий хлорит тузига қайтарувчи сифатида сульфит ангидрид иштирокида сульфат кислота таъсир эттириб олинади:

$$2NaClO_3 + H_2SO_4 + SO_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaHSO_4$$

ClO_2 - сарғиш-яшил тусли, ўткир ҳидли, симметрик структурага эга бўлган газ. ClO_2 - қутбли модда бўлгани учун реакцияга киришиши кучли, ҳавода ўз-ўзидан шиддатли портлайди, кучли оксидловчи. Ишқорлар билан хлорит ва хлоратлар ҳосил қилади:

$$2ClO_2 + NaOH \rightarrow NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$$

Сув билан хлорит ва хлорат кислота эритмаларини ҳосил қилади:

$$2ClO_2 + H_2O \rightarrow HClO_2 + HClO_3$$

Хлор (IV)- оксид эритмаси қоронғида барқарор, ёруғлик таъсирида секин-аста HCl ва $HClO_3$ ҳосил қилиб парчаланади. Хлор (IV)- оксид ClO_2 га мувофиқ келадиган кислота олинган эмас.

Хлорат ангидрид Cl_2O_5 олинган эмас. Лекин унга мос келадиган хлорат кислота $HClO_3$ мавжуд. Хлорат кислотани барий хлоратга сульфат кислота таъсир эттириб олинади.

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2HClO_3$$

Хлорат кислота бир негизли кучли кислота, ўз хоссалари билан HNO_3 кислотага ўхшайди. Хлорат кислотанинг хлорид кислота билан аралашмаси худди зар суви каби кучли оксидловчидир:

$$2HClO_3 + 2HCl \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Хлорат кислота тузлари **хлоратлар** деб аталади. Улар хлорга ишқор эритмасини таъсир эттириб ёки гипохлоритларни термик парчалаб ҳосил қилинади:

$$6NaOH + 3Cl_2 \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$$

$$3KClO \xrightarrow{t} 2KCl + KClO_3$$

Хлоратлар KCl ёки NaCl эритмаларини электролиз қилиш натижасида ҳам ҳосил бўлади. Хлоратлар сувда яхши эрийдиган, рангсиз, қиздирилганда кислород ажратиб парчаланадиган моддалардир:

$$2KClO_3 \xrightarrow{t} 2KCl + 3O_2$$

Хлоратлар кучли оксидловчи бўлгани учун қайтарувчилар билан аралаштирилганда портловчи моддалар ҳосил бўлади.

Хлор (VI) - оксид паст температурада ClO_2 га озон таъсир эттириш натижасида ҳосил қилинади. Хлор (VI)- оксид оддий шароитда қизил-қорамтир тусли суюқлик, тоза ҳолда барқарор, органик моддалар таъсирида кучли портлайди, хлор (VI)-оксид сувда эриши натижасида перхлорат кислота ҳосил қилади.

Хлор (VII)- оксид Cl_2O_7 рангсиз мойсимон суюқлик, сувда яхши эрийди, қиздирилганда ва зарб таъсирида портлайди. Хлор (VII)- оксидга мос келадиган перхлорат кислота перхлорат тузларга вакуумда сульфат кислота таъсир эттириб олинади. Перхлорат кислота ҳавода ўз-ўзидан тутайдиган, термик беқарор, сувда яхши эрийдиган органик моддалар таъсирида тез парчаланадиган суюқлик. Бу кислота тузларини хлоратларни катализаторсиз парчалаб олинади. Хлорнинг кислородли кислоталари кучи хлорнинг оксидланиш даражаси ортиши билан ортади, оксидланиш хусусияти эса камаяди.

Бромнинг Br_2O, BrO_2, BrO_3 ва Br_2O_7 таркибли кислородли бирикмалари маълум.

Бром(I)- оксид Br_2O -қўнғир-қизғиш тусли суюқлик, қиздирилганда шиддатли парчаланади. Бром (IV) - оксид сариқ рангли қаттиқ модда, юқори температурада беқарор, маълум шароитда вакуумда Br_2O ҳосил қилиб парчаланади. Бром (VI)-оксид BrO_3 оқ рангли, қаттиқ беқарор модда. Бром (VII)- оксид Br_2O_7 оқ рангли, сувда яхши эрийдиган қаттиқ модда.

Бромнинг гипобромид HBrO ва бромат $HBrO_3$ кислоталари бор. Гипобромид кислота бромни симоб (II)- оксид иштирокида сувда эритиб олинади. Гипобромид кислота гипобромидлари термик беқарор бўлгани учун қиздирилганда диспропорцияланади:

$$3KBrO \rightarrow 2KBr + KBrO_3$$

Бромат кислота барий броматга суюлтирилган сульфат кислота таъсир эттириб олинади:

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HBrO_3$$

Бундан ташқари, бромли сувга хлор таъсир эттириб ҳам бромат кислота олиш мумкин:

$$Br_2 + 6H_2O + 5Cl_2 \rightarrow 2HBrO_3 + 10HCl$$

Бромат кислотага мос келадиган тузлар **броматлар** деб аталади. Броматлар бромитларни термик парчалаб ёки хлоратларга бромидлар таъсир эттириб олинади:

$$KClO_3 + KBr \rightarrow KBrO_3 + KCl$$

Техникада броматлар KBr ва NaBr эритмаларини электролиз қилиб олинади.

Йоднинг J_2O ва J_2O_5 таркибли кислородли бирикмалари маълум: J_2O_5 - оқ рангли кристалл тузилишига эга бўлган барқарор модда. Перийодат кислотани термик парчалаш натижасида ҳосил қилинади. J_2O_5- 300^0 гача барқарор, кейин йод ва кислород ҳосил қилиб суюқланади. У сув билан шиддатли реакцияга киришади:

$$J_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HJO_3$$

J_2O_5 - кучли оксидловчи бўлгани учун H_2S, HCl ва CO лар билан реакцияга киришади:

$$5H_2S + J_2O_5 \rightarrow J_2 + 5S + 5H_2O$$

$$5CO + J_2O_5 \rightarrow J_2 + 5CO_2$$

Йоднинг гипойодид HJO, йодат HJO_3 ва перйодат HJO_4 таркибли кислородли кислоталари бор. Гипойодит кислотанинг тузлари гипойодитлар жуда беқарор моддалар бўлиб, осонлик билан йодатларга айланади. Лекин гипойодитлар кислотага қараганда барқарор моддалардир. Агар йодга ишқор таъсир эттирилса, аввал гипойодатлар, сўнг улар йодатларга ва йодидларга парчаланади:

$$J_2 + 2KOH \rightarrow KJ + KJO + H_2O$$

$$3KJO \rightarrow 2KJ + KJO_3$$

Гипойодит кислота ва унинг тузлари оксидловчилардир.

Йодат кислотани HJO_3 йодга нитрат кислота ёки хлорли сув таъсир эттириб ҳосил қилинади:

$$3J_2 + 10HNO_3 \rightarrow 6HJO_3 + 10NO + 2H_2O$$

$$J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2HJO_3 + 10\ HCl$$

Йодат кислота сувда яхши эрийдиган рангсиз кристалл модда. Йодат кислотанинг тузлари йодатлар, броматлар ва хлоратлар каби нейтрал ва ишқорий эритмаларда оксидловчи хоссани намоён қилмайди, зарба таъсирида портлайди. HCl_3 - $HBrO_3$ - HJO_3 қаторда кислоталарнинг барқарорлик даражаси чапдан ўнгга томон кучаяди, оксидланиш хоссаси ва кислотанинг кучи пасайиб боради.

Галогенлар ўзаро бирикиб, асосан бирламчи ва учламчи бирикмалар ҳосил қилади. Булардан BrCl, JCl, JCl_3, JBr лардан бошқа барча бирикмалар фтор галогенлардир.

Бирламчи галогенли бирикмаларнинг реакцияга киришиши хусусияти учли бўлиб, оксидловчи хоссасига эга, кўпгина эркин ҳолатдаги элементлар билан бирикиб галогенидлар аралашмасини ҳосил қилади. Улар сув таъсирида гидролизланади:

$$BrCl + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HOBr$$

Учламчи галогенлараро бирикмалар сув таъсирида кучли портлаш ҳосил қилиб парчаланади. Галогенлараро бирикмалар ичида энг кўп тарқалганлари галогенфторидлардир. ClF ва ClF_3 ни тўғридан-тўғри мис идишда 250°C да хлорга фтор таъсир

эттириб олиш мумкин. ClF_5 ни ClF_5 га 250 атмосфера босимда 350°C да F_2 таъсир эттириб олинади. Галогенфторидлар реакцияга киришиш хусусияти кучли бўлгани учун органикада фторлаш кенг қўлланилади. Галогенфторидларнинг активлиги ClF_3 - BrF_5 - JF_7 - ClF - BrF_3 - JF_5 - BrF қатор бўйича чапдан ўнгга ўтган сари камайиб боради. Галогенлар ва уларнинг бирикмалари тиббиётда, фотографияда, озиқ-овқат саноатида, қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашишда, дезинфекция мақсадларида, портловчи моддалар олиш, органик моддаларни синтез қилиш ва спектроскопияда ишлатилади.

Такрорлаш учун материаллар

Бобнинг асосий мазмуни. Металл ва металлмаслар ўзларининг физик ва кимёвий хоссалари билан фарқланадилар. Металлмаслар металлардан фарқли ўлароқ ялтироқ бўлмайди, ишловга яхши берилмайди, электр токи ва иссиқликни ёмон ўтказади. Бундан ташқари, металлмасларнинг юқори ионланиш энергиясига эга бўлиши уларнинг электроманфийлиги катталиги билан тавсифланади. Алоҳида группаларга кирувчи элементларда атом рақами орта бориши билан атом радиуси ҳам кўпая боради, электроманфийлиги ва ионланиш энергияси камаяди. Элементларда металл табиати уларнинг электроманфийлигига қараб ўзгаради. Асл газлар мустаҳкам ва барқарор электрон конфигурацияга эгалиги туфайли, бирикмаларнинг камлиги билан тавсифланади. Фақат ксеноннинг фторидлари ва оксидлари, ҳамда криптоннинг фториди KrF_2 олинган.

Мазкур бобда элементларнинг асосан бош группа (А) га кирадиган вакиллари қаралади. Уларнинг табиатда учраши, минераллари, олиниши, физик-кимёвий хоссалари, ишлатилиши ҳамда аҳамияти ҳақида маълумотлар берилган. Шу муносабат билан бу ерда келтирилаётган машқ ва масалалар ҳамда тест саволлари барча группа учун типик бўлишини ҳисобга олиб умумий ҳолда берилишини лозим деб топамиз.

Бобни ўрганишдан мақсад

1. Элементнинг даврий жадвалдаги ўрни ҳамда хоссаларига асосланган ҳолда мазкур элементни металл ёки металлмаслигини аниқлай олиш.

2. Металлар ва металлмасларнинг структураларини фарқлай билиш.

3. Группалар ёки даврлардаги баъзи элементларнинг электроманфийлиги ва металлик табиатини айтиб бериш.

4. Элементларни турли усулларда олишнинг кимёвий тенгламаларини тузиш.

5. Элементлар бирикмаларида оксидланиш даражаларини белгилай олиш.

6. Элементларнинг кислородли, галогенли, водородли ва олтингугуртли бирикмаларининг хоссаларини, уларни олиш йўллари ва шароитларини билиш.

Машқ ва масалалар

1. Металлни металлмасдан фарқловчи икки кимёвий ва иккита физик хоссасига мисол келтиринг.

2. Бобда келтирилган материаллардан фойдаланиб кислород билан рухнинг кимёвий ва физик хоссаларини ёнма-ён ёзиб чиқинг. Мазкур маълумотлар кислороднинг металлмас, рухнинг металл элемент эканлигини исботлашига аҳамият беринг.

3. Галогенлар (ёки бошқа элементлар) ни саноат миқёсида олинувчи усулларининг тўла кимёвий реакцияларини ифодаланг.

4. Элемент сифатидаги фторнинг нега сувли эритмадан олиш мумкин эмаслигини тушунтиринг.

5. 600 г H_2S ни 200^0 С да ва 1334 ПА босимда ёқилганида қанча ҳажмда SO_2 гази ҳосил бўлади?

6. Нима учун фосфор хона температурасида азотдан фарқли ўлароқ икки атомли молекула P_2 ҳосил қилмайди?

7. Қуйидаги кислоталарнинг ҳар бири учун ангидриди формуласини келтиринг: H_3PO_3, $HClO_4$, H_3AsO_4, H_3BO_3, H_2SO_4, H_2CO_3

XVIII БОБ

d - ЭЛЕМЕНТЛАР

XVIII. 1. ҚЎШИМЧА ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

d- элементлар ҳар қайси катта даврда s- ва p- элементлар орасидаги ўнта катакни ишғол қилади.

Бу элементларнинг умумий сони 33 та бўлиб, тўртинчи, бешинчи, олтинчи даврларда ўнтадан ва еттинчи даврда уч-тадир. Қўшимча группача элементлари *оралиқ элементлар* деб ҳам юритилади.

d-элементларда бир элементдан иккинчисига ўтилганда атомларнинг сиртқи қаватдан битта ичкари қаватига ортиб борувчи битта электрон жойлаша боради. Бу элементларнинг кимёвий хоссалари сиртқи ва ундан битта ичкариги қаватларга жойлашган электронлар сонига боғлиқ бўлади. d- элемент-ларнинг ўзига хос хусусиятлари металлар атомларининг электрон тузилишига - сиртқи электрон қаватда кўпинча иккита s- электрони (баъзан, битта s- электрон) бўлиши билан тавсифланади. Бу элементлар атомларининг ионланиш энергия миқдори камлиги сабабли сиртқи электронлар ядро билан нисбатан бўшроқ боғлангандир. Шунга кўра, оралиқ элемент-лар ҳосил қилган бирикмаларида мусбат оксидланганлик намоён қилади, бу уларнинг асосий группача металлари каби металлик хусусиятларига эга бўлишини тақозо қилади. Аммо асосий ва қўшимча группача металлари орасида маълум фарқлар ҳам мавжуд. Оралиқ элемент атомларининг сирт-қидан олдинги электрон қаватларида электронлар билан тўлмаган d- сатҳча мавжуд бўлади. Оралиқ элементлар атом-лари кимёвий боғланиш ҳосил қилганда фақат ташқи элек-тронлар эмас, балки d- электронлари ҳам иштирок этади. Шу сабабли оралиқ элементлар учун асосий группача металларига қараганда ўзгарувчан валентли бўлади. Бунинг натижасида оралиқ элементларда барқарор комплекс бирикмалар ҳосил қилишга мойиллик кўпроқ сезилади.

Ҳар бир даврда асосий группача элементлари, яъни s- ва p- элементларида уларнинг тартиб белгиси орта борган сари атомлар ташқи электрон қаватида электронлар сони кўпая боради, бу типик металлардан металлмасларга ўтишга олиб келади. Оралиқ элементларда эса тартиб сонининг ортиши билан ташқи электрон қаватларининг тузилиши деярли ўзгармайди, шунинг учун элементлар хоссалари ҳам асосий группача элементларига қараганда жуда секинлик билан ўзгаради. Скандий, титан, ванадий, хром ва марганецда юқо-ри оксидланиш даражаси гуруҳ тартиб сонига тенг бўлса, темирники олти, кобальт билан никельники уч, мис ва рух-ники икки бўлади. Шунга қараб моддалар барқарорлиги ҳам

ўзгаради. TiO ва VO оксидларидан титан билан ванадийнинг оксидланганлик даражаси + 2 бўлиб, кучли қайтарувчи ҳисобланади. Лекин уларга ўхшаш мис ва рух оксидлари қайтариш хусусиятига эга эмас.

XVIII. 2. СКАНДИЙ ГРУППАЧАСИ

III группанинг қўшимча группачасига скандий (Scandium) Sc, иттрий (ittrium), лантан (lantanium) La ва актиний (Actinium) Ac киради.

Скандийнинг мавжудлигини Д. И. Менделеев 1870 йилда олдиндан айтиб берган. Орадан тўққиз йил ўтгач, уни Л. Н. Нильсон тоза ҳолда олади.

Скандий группачаси элементлари атомлари ташқи электрон қаватларида иккитадан ва ундан кейинги қаватда эса тўққизтадан электрон сақлайди.

Қуйида группача элементлари атомларининг ташқи ва ундан олдинги электрон қаватлари тузилиши келтирилган:

Sc	$3s^2$	$3p^6$	$3d^1$	$4s^2$
V	$4s^2$	$4p^6$	$4d^1$	$5s^2$
La	$5s^2$	$5p^6$	$5d^1$	$6s^2$
Ac	$6s^2$	$6p^6$	$6d^1$	$7s^2$

Уларда тартиб белгиси ошган сари ионланиш энергияси (6,66 эВ дан 5,51 эВ гача) камайиб боради, ион радиуси эса (0,083 дан 0,11 нм гача) ортади. Группачанинг ҳар бир элементи ўзидан кейин тегишлича d- элементлар декадасини вужудга келтиради. Скандий группачаси элементларининг ўз бирикмаларидаги оксидланганлик даражаси кўпинча +3 га тенг бўлади.

Скандий, иттрий ва лантан ер қобиғида массаси бўйича 10^{-30} · % ни ташкил этади. Актиний анча кам тарқалган бўлиб, массаси бўйича $6 \cdot 10^{-10}$% атрофидадир.

Скандий группачаси элементлари уларнинг фторидларини (баъзан, хлоридларини) қайтариб олинади. Бирикмалари эса тузлари ёки оксидларидан турли йўллар билан синтез қилинади.

Скандий группачасининг элементлари эркин ҳолатда юқори температурада суюқланадиган оқ-кумуш ранг металлар бўлиб, суюлтирилган анорганик кислоталар (HCl, H_2SO_4 ва HNO_3) да эрийди. Қиздирилганда кўпгина металлмаслар билан реакцияга киришади.

Гидроксидлари асосли хоссага эга. Қиздирилганда оксидларга ўтади. Лантан гидроксиди $La(OH)_3$ кучли асос ҳисобланади. Скандий гидроксиди концентрланган ишқор эритмасида гидроксоскандиатга (масалан, $Na_3[Sc(OH)_6]$ айланади. Группача элементлари гидроксидларидан баъзилари аморф ҳолда ҳам учрайди. Гидроксидлар элементлар тузларининг сувли эритмаларидан аммиак ёки ишқорлар билан чўктириб олинади. Улар элементларнинг бошқа элементларини олишда хомашё бўлиб хизмат қилади.

Скандий группаси элементлари комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Масалан, скандий оксалат гексагидради $Sc_2(C_2O_4)_36H_2O$ ёки $MeSc(C_2O_4)_2\sqrt{2}H_2O$ ва $Me_3Sc(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$ (Металл-ишқорий металл) каби комплекслари скандийнинг галоидли бирикмалари нейтрал ёки нордон эритмаларига оксалат кислота таъсир эттириб ҳосил қилинади.

Скандий группачаси элементлари бирикмалари лазер материаллари, электрон асбобларда катодлар ва ЭҲМ ларда ишлатилувчи ферритлардан ясалувчи ёдлаб қолиш мосламаларда қўлланилади.

XVIII. 3. ТИТАН ГРУППАЧАСИ

Бу группача титан (Titanium) Ti, цирконий (Zirconium) Zr, гафний (Hafnium)Hf ва сунъий равишда олинган курчатовий (Kurchatovium) Ku ни ўз ичига олади. Тўртинчи группа асосий группачаси металлари бўлган қалай ва қўрғошинга қараганда титан группачаси элементларда металлик хусусияти кучлироқ бўлади.

Титан группачаси элементлари атомлари ташқи қаватда иккитадан, ташқаридан иккинчи қаватда 10 тадан электрон сақлайди, буларнинг иккитаси d- сатҳчада жойлашади. Шу сабабли титан группачасида металлар учун хос оксидланиш даражаси +4 га, кам ҳолларда +3 ва +2 га тенг бўлади. Цирконий +1 ҳам бўлади.

Титан группачаси элементлари эркин ҳолатда типик металлар бўлиб, кўринишидан пўлатга ўхшайди. Буларнинг ҳаммаси қийин суюқланувчан ҳаво ва сув таъсирига берилмайдиган оқ-кумушранг ялтироқ металлардир.

Титаннинг табиатда (масса сони 46–50 бўлган) бешта изотопи маълум. Асосий минераллари рутил - TiO_2, ильменит

- $FeTiO_3$, титаномагнетит - $FeTiO_4$, перовскит - $CaTiO_3$, лопарит - $(Na, Ce, Ca)\cdot(Nb, Ta)_2O_6$ ва титанит - $CaTiO(SiO_4)$ дир.

Цирконийнинг икки минерали бор, булар циркон $ZrSiO_4$ ва бадделеит ZrO_2 лардир.

Гафний изоморф аралашма сифатида цирконий минералларида учрайди.

Титан руда ёки концентратларидан унинг диоксидига ўтказилиб, кейин хлорланади ва магний билан қайтариб қайта ҳосил қилинади. Магний ўрнида баъзан натрий ҳам қўлланади. Цирконий, циркон рудасини $K_2[SiF_6]$ билан қиздириб ёки хлорлаб, кейин қайтариб олинади. Мана шу усул билан гафний ҳам ажратилади.

Хона температурасида титан HCl, H_2SO_4 иссиқ ҳолдаги CCl_3COOH. HCOOH, $(COOH)_2$ билан қиздирилганда эса кислород (400 ^{0}—500 ^{0}C), азот (600 ^{0}C дан юқори) ва галоидлар (200 ^{0}C) билан реакцияга киришади. Водород ва атмосфера газларини ютади.

Цирконий H_2O, HCl, HNO_3, H_3PO_4 ва ишқорлар таъсирига чидамли. Кислород галогенлар билан реакцияга киришади, водород ва азотни ютади. Қиздирилганда HF эритмаси, концентрланган H_2SO_4 ва зар суви билан реакцияга киришади. Гафний кимёвий хоссалари бўйича цирконийга яқин туради, курчатовий эса гафнийнинг аналогидир.

Титан группачаси элементлари антикоррозион материаллар тайёрлашда, ядро реакторларида, геттер сифатида, қотишмалар тайёрлашда, ракетасозлик ва кемасозликда, кимёвий асбоблар ишлаб чиқаришда ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилади.

Титан диоксиди TiO_2- сувда ва суюлтирилган кисоталарда эримайдиган оқ кристалл модда. Кислота ва ишқорлик хоссалари кучсиз намоён бўлувчи амфотер оксиддир. Табиатда рутил, анатаз ва брукит номида уч модификацияда учрайди. Титан белилалар, эмаллар, шиша, глазурь, тўлдиргич ва пигмент тайёрлашда кенг қўлланилади.

Цирконий диоксид ZrO_2 - кимёвий реагентлар таъсирига берилмайдиган ва термик кенгайиш коэффициенти ўта кичик бўлган бирикма. Керамика ва ўтга чидамли буюмлар, эмаллар, махсус шиша, глазурь, лазер материаллари ва қиммматбаҳо тошлар—фианитлар олишда қўлланилади. Қаттиқ ҳолдаги электролит ва пьезоэлектрик сифатида ишлатилади.

Гафний диоксид HfO_2 - 2780 ^{0}C да эрувчан ва 5400 ^{0}C да қайнайдиган бирикма. HF ва H_2SO_4 да эрийди. Ядро реактор-

ларида бошқарувчи стержень, ҳимоя экранлари, махсус шиша ва ўтга чидамли буюмлар тайёрлашда қўлланилади.

Цирконий гидроксидлари кристалл ёки гельсимон моддалар бўлиб, ўзгарувчан таркибга эга:

$$ZrO_n(OH)_{4-2n} \cdot xH_2O$$

бу ерда: $n = 0 \div 4$

Булар ZrO_2 ва тоза цирконий олишда хомашё сифатида ишлатилади.

Метатитанат кислота H_2TiO_3 ва ортотитанат кислота H_4TiO_4 тузлари титанатлар деб номланади. Ишқорий металлар титанатлари 800–1000 °С да эрийди, сувда гидролизланади. Икки валентли элементлар титанатлари янада қийинроқ эрийди, сувда эримайди ва фақат концентрланган кислоталардагина парчаланади.

Титан, цирконий ва гафний галогенидларида +2, +3 ва +4 оксидланиш даражасини намоён қилади. $MeГ_4$ ҳолатда барқарор бўлади. Бигалогенидлари беқарор бўлиб, қайтарувчи хусусиятига эга. Галогенидлар тутун шашкалари Циглер-Натта катализаторлари компоненти, махсус шишалар тайёрлашда ва пайвандлаш ишларида флюс сифатида қўлланилади.

XVIII. 4. ВАНАДИЙ ГРУППАЧАСИ

Бу группачага бешинчи группанинг қўшимча группаси элементлари бўлган ванадий (Vanadium) V, ниобий (Niobium) Nb ва тантал (Tantalum) Ta киради. Атомларининг ташқи электрон қаватларида иккита ёки битта электрон сақлаган ҳолда улар асосий группача элементларидан металлик хоссаларининг юқорилиги ҳамда водородли бирикмаларининг йўқлиги билан фарқланади.

Ванадий группачаси элементлари ўз бирикмаларида кўпинча +5 оксидланиш даражасини намоён қилади. Табиатда бу элементлар - патронит VS_2, карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, роскоэлит $KJ_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, колумбит - танталит $(Ca, Na)(Nb, Ta)_2O_6$, прохлор $(Fe, Mn)(NbTa)_2O_6$, лопарит $(Na, Ge, Co)_2(Ti, Nb, Ta)O_4$ ва микролит $(Na, Ca)_2(TaTi)_2O_6(F, OH)$ каби минераллар таркибида учрайди.

Ванадий шу элемент бўлган шакллардан, ниобий ва тантал оксидларини углерод билан қайтариб ёки электролиз қилиб олинади. Эркин ҳолдаги ванадий, ниобий ва тантал кимёвий

реагентлар таъсирига унчалик берилмайди. Уларнинг эриш температуралари юқорилиги сабабли қийин эрувчан металлар ҳисобланади.

Ванадий. Атом белгиси 23, атом массаси 50, 9414.Табиатда икки барқарор изотопи ^{50}V ва ^{51}V маълум. 1869 йилда Г. Э. Роско томонидан олинган. Ер пўстлоғидаги массаси бўйича миқдори 0, 015 % ни ташкил этади.

Ванадий таркибида ванадий бўлган темир ва полиметалл рудалардан олинади. У одатда, рудалардан ванадийнинг темир билан қотишмаси—феррованадий ёки ванадий ангидриди V_2O_5 ҳолида олинади. Тоза ванадий металини V_2O_5 ёки VCl_3 ни қайтариб ёки VCl_3 ни термик диссоциациялаб ҳосил қилинади.

Тоза ҳолда ванадий кумушсимон кулранг пластик металл, 1900 ^0C да эрийди. Унга сув, денгиз суви, ишқор эритмалари таъсир қилмайди. Туз ва суюлтирилган кислота эритмалари (HCl, HNO_3, H_2SO_4)га ҳам бефарқдир. 300 ^0C дан юқорида ванадий ҳаво кислороди, галогенлар, водород билан, 700 ^0C дан юқорида эса азот ва углерод билан реакцияга киришади. Ванадий фторид кислота, нитрат кислота ва зар сувида эрийди. У ўз бирикмаларида икки, уч ва беш валентли бўлади.

Ванадийнинг VO, V_2O_3, VO_2 ва V_2O_5 каби оксидлари маълум. Юқори оксиди бўлган V_2O_5 кислота табиатига эга, диоксиди VO_2 эса амфотердир. Қуйи оксидлари бўлган VO ва V_2O_3 лар асос хоссаларига эга. Оксидлари орасида V_2O_5 ва унинг ҳосилалари катта аҳамиятга эга.

Ванадий (V)- оксиди ёки ванадат ангидрид V_2O_5 тўқ-сариқ рангли, ишқорларда эриб, метаванадат кислотаси HVO_3 ни ҳосил қилади.

Ванадат ангидрид сульфат кислота олиш жараёнида катализатор сифатида, махсус шишалар, глазурь ва люминофорлар тайёрлашда қўлланилади.

Ванадий гидроксид $V(OH)_3$ яшил рангли ипир-ипир чўкма. Қиздирганда оксидга айланади. Тузларидан—ванадий сульфат $V_2(SO_4)_3$ сариқ рангли кукун бўлиб, сувда эримайди, ишқорий металлар сульфатлари билан қўш тузлар ҳосил қилади. Умуман, уч валентли ванадий бирикмалари тез оксидланувчи моддалар ҳисобланади.

Ванадий галогенлар билан бир қатор тузлар ҳосил қилади. Буларга VF_3, VCl_2, VCl_3, VCl_4 мисол бўла олади. Бу тузлар суюқ ёки кристалл бўлиб, элементлардан ёки уларнинг ҳосилалари-

дан олинади. Ванадий хлороксиди (окситрихлорид) $VOCl_3$ сариқ суюқлик бўлиб, -78 ^{0}C да қотади, 126,7 ^{0}C да қайнайди. Бензолда, петролей эфири, ацетон, спирт, сирка ангидридда эрийди, сувда гидролизланиб V_2O_5 ва $SOCl_2$ ҳосил қилади. Ванадий хлороксиди (окситрихлорид) эпитаксиал плёнкалар тайёрлашда қўлланилади.

Метаванадат кислота HVO_3 тузлари **ванадатлар** номи билан маълум. Пированадат, метаванадат ва ортованадатларнинг ҳосил бўлиши эритманинг водород кўрсаткичи (pH) га боғлиқ. Эритмада водород ионлари ошганда (pH камайганда) ванадатларнинг полимерланиши ва конденсатланиши натижасида уларнинг таркиби мураккаблашади.

Ванадатлар кучли ишқорий муҳитда водород пероксид билан реакцияга киришиб, пероксованадатлар ҳосил қилади.

Ванадий қуйи оксидлари кислоталар билан тузлар ҳосил қилади. Булар ванадиллар номи билан маълум. Уларнинг вакиллари сифатида ванадил сульфат $VOSO_4$ ва ванадил хлорид $VOCl_2$ ни кўрсатиш мумкин.

Ниобий ва тантал. Ниобийнинг атом рақами 41, атом массаси 92,9064. Унинг ягона табиий ^{93}Nb изотопи маълум. Ниобий Ер қобиғида массаси бўйича $2 \cdot 10^{-3}$% ни ташкил этади. Танталнинг атом рақами 73, атом массаси 180,948. Табиатда иккита изотопи бор - биринчиси ^{181}Ta барқарор ва иккинчиси ^{180}Ta радиоактив. Кейинги изотопнинг ярим емирилиш даври 10^{12} йилдан ортиқроқдир.

Танталнинг Ер қобиғидаги масса бўйича миқдори $2 \cdot 10^{-4}$ % ни ташкил қилади.

Ниобий 1801 йилда Ч. Хатчет, тантал эса бир йилдан кейин А. Г. Экеберг томонидан очилган. Аммо тоза ниобий 1903 йилда, тоза тантал эса 1907 йилда олинган. Бу элементлар табиатда колумбиттанталит группасидаги (Fe, Mn) $(Nb, Ta)_2O_6$ - пирохлор, (Ca, Na) $(Nb, Ta)O_6 \cdot (OH, F)$ - лопарит $(Na, Ge, Ca)_2 (Ti, Nb, Ta)O_3$ минераллар таркибида учрайди.

Ниобий ва тантал оксидларини юқори температурада қайтариш ёки электролиз қилиш йўли билан олинади. Бунда металларнинг комплекс фторидларидан хомашё сифатида фойдаланиш мумкин.

Ниобий билан танталнинг хоссалари ванадийга ўхшайди. Ниобий ва танталнинг атом ва ион радиусларини бир хиллиги уларнинг хоссаларидаги ўзаро ўхшашликдан дарак беради. Бу ҳар иккала элемент кулранг пластик металл бўлиб, юқори

температурада суюқланади. Механик хоссалари уларнинг тозалиги билан боғлиқ. Водород, азот ва кислород каби аралашмалар бу металларнинг мўртлигини оширади.

Ниобий билан тантал агрессив муҳит таъсирига берилмайди. Уларга HCl, H_2SO_4, $HClO_4$ ва "зар суви" таъсир қилмайди. Металлар юзасида ҳосил бўлувчи ўта пишиқ ва кимёвий мустаҳкам юпқа оксид плёнкалари уларни ҳимоя қилади. Шу сабабдан шу оксид плёнка Ta_2O_5 билан реакцияга кириша олувчи ёки унинг орасидан ўта олувчи бирикмаларгина танталга таъсир кўрсата олади. Бундай реагентларга фтор билан водород фторидлар киришади.

Ниобий ва танталнинг оксидланганлик даражаси асосан +5 га тенг, баъзан +1 дан +4 гача боради. Ҳар иккала элемент юқори температурада кислород, азот, углерод ва галоидлар билан реакцияга киришади. Ниобий ва танталнинг юқори оксидлари Nb_2O_5 ва Ta_2O_5 кислота табиатига эга. Ишқорлар билан қиздирилганда ниобат ва танталатлар ҳосил бўлади. Ушбу оксидлар сувда эримайди. Улар қотишмалар тайёрлашда ярим хомашё, ўтга чидамли буюмлар, керметлар, ИК-нурларини ўтказмайдиган юқори синдириш коэффициентига эга бўлган шишалар компоненти сифатида қўлланилади.

Ниобий ва тантал галоидлари уларнинг оксидларига $SOCl_2$, SCl_4 ва S_2Cl_2 лар таъсир эттириб олинади. Олинган галоидлар қисман гидролизланганда оксигалоидлар ҳосил бўлади (масалан, $NbOCl_3$). Галоидли бирикмалари - NbJ_5, $NbCl_5$, NbF_5, $TaCl_5$, TaF_5 ва қатор комплекс бирикмалари – $Na[NbF_6]$, $K_2[NbF_7]$, $Kr_2[NbOF_5] \cdot H_2O$, $Na[TaF_6]$, $K_2[TaF_7]$, $Na_3[TaF_8]$ маълум. Булар металларни қоплашда ва тоза металлар олишда ишлатилади.

Ниобий ва танталнинг NbS_2, NbS_4, NbN, NbC, $NbSi_2$, NbGe, NbGa, TaS_2, $TaSi_2$, TaB_2, TaC, TaN ва бошқа бирикмалари маълум. Булар юқори иссиқлик таъсирига чидамли қотишмалар, ўта сезувчан барометрлар тайёрлашда, телевизор найлари, узатувчи нишонларини ишлаб чиқаришда ва бошқа соҳаларда қўлланилади.

Ниобий ва тантал ҳамда уларнинг бирикмаларидан электротехникада, машинасозликда, ядро энергетикасида, юқори температурали печларда, сунъий толалар саноатида ва тиббиётда фойдаланилади.

XIX БОБ

ХРОМ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Хром группаси Д. И. Менделеев даврий системасининг олтинчи қўшимча группачасига жойлашган бўлиб, хром *Cr*, молибден Mo ва вольфрам W ни ўз ичига олади. Булар *d*-элементлар оиласига киради. Бу элементларнинг *Cr*-Mo-W қаторда чапдан ўнгга ўтган сари ионланиш энергияси, атом ва ион радиуслари ортиб боради. Группача элементларининг оксидланиш даражалари О дан +6 гача ўзгаради. Хромнинг оксидланиш даражаси +3, +6 бўлган бирикмалари, молибден ва вольфрамда эса +6 оксидланиш даражасига эга бўлган бирикмалари барқарор моддалардир. Хром, молибден, вольфрамнинг координацион сонлари 6 ва 4 га тенг. Бу сонлар молибден ва вольфрамда 8 гача етади. Кўпгина d-элементларига ўхшаб Cr, Mo, W паст оксидланиш даражасига эга бўлганда катион комплекс бирикмалар, юқори бўлганда эса анион комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятига эга. Шунинг учун оксидланиш даражаси ортиши билан уларнинг бирикмаларини кислотали хоссалари кучая боради.

Табиатда учраши. Cr, Mo, W табиатда, асосан $Fe(CrO_2)_2$ – хромит, $Pb(CrO_4)$ – хромат, MoS_2 – молибденит, $Pb(MoO_4)_2$ – молибдат, $CaWO_4$ – шеелит ва (Fe, Mn) WO_4 – вольфрамит минераллари ҳолида учрайди. Хромни тўртта, молибденни иккита, вольфрамни бешта табиий изотопи маълум.

Олиниши. Таркибида хромитлар бўлган рудаларни қайтариб олинади:

$$Fe(CrO_2)_2 + 4CO \longrightarrow Fe + 2Cr + 4CO_2$$

Хром тузларининг концентрланган эритмалари электролиз қилинганда катодда тоза хром ажратиб олинади. Cr_2O_3 ни водород атмосферасида алюминий билан қайтариб хром олиш мумкин:

$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t} 2Cr + Al_2O_3$$

Хром галогенидларини (CrJ_2, CrJ_3) чўғлатилган хром сими иштирокида ҳайдаш усули билан ҳам олинади. Таркибида молибден бўлган рудалар бойитилади. Ҳосил қилинган концентрат таркибида 40 - 50% молибден бўлади. Концентратлар кислород иштирокида оксидланади, натижада MoO_3 ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган MoO_3 руда билан аралашган бўлади. Бу аралашмани аммиакли сувда эритиб, $(NH_4)_2\ MoO_4$ ҳосил қилинади. Ҳосил

бўлган $(NH_4)_2\ MoO_4$ ни термик парчалаб, тоза MoO_3 ажратиб олиб, водород билан қайтарилади. Ҳосил бўлган Мо кукун ҳолда бўлади, уни юқори температурада суюқлантирилиб металлга айлантирилади. Вольфрам олиш учун бойитилган вольфрам рудаси сода билан аралаштирилиб, юқори температурада суюқлантирилади, натижада ҳосил бўлган $NaWO_4$ чўктирилади. Чўкма ажратиб олингач, кислотада эритилади ва H_2WO_4 ҳосил қилинади. Ҳосил бўлган вольфрамат кислота термик парчаланади:

$$H_2WO_4 \xrightarrow{t} WO_3 + H_2O$$

Сўнгра WO_3 га чўғлатилган кўмир иштирокида ёки водород оқимида қайтариб вольфрам ажратиб олинади.

Хоссалари. Хром группачаси элементлари қаттиқ, юқори температурада суюқланадиган металлардир. Бу элементларнинг кимёвий активлиги Cr - Mo - W қаторида чапдан ўнгга томон камайиб боради. Масалан: хром суюлтирилган HCl ва H_2SO_4 дан водородни сиқиб чиқара олади. Вольфрам эса фақатгина қайноқ фторид ва нитрат кислота аралашмасида эрийди:

$$2Cr + 6HCl \longrightarrow 2CrCl_3 + 3H_2$$

$$W + 8HF + 2HNO_3 \longrightarrow H_2[WF_8] + 2NO + 4H_2O$$

Хлор концентрланган HNO_3 ва H_2SO_4 кислотада пассивлашади.

Кукун ҳолатда хром, молибден ва вольфрам оксидловчилар иштирокида суюқлантирилган ишқорлар билан реакцияга киришади:

$$Cr + 3NaNO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + H_2O$$

Одатдаги шароитда бу группача элементлари пассив бўлиб, фақат фтор билан реакцияга киришади. Қиздирилганда кўпгина металлмаслар билан бирикади.

Бирикмалари. Хромнинг, асосан CrO, $Cr(OH)_2$ CrS, $CrCl_2$ таркибли икки валентли бирикмалари маълум. Лекин бу моддалар беқарор, кислород таъсирида тезда оксидланади:

$$4CrCl_2 + O_2 + 4HCl \longrightarrow 4CrCl_3 + 2H_2O$$

Икки валентли $Cr(OH)_2$ асосли хоссага эга бўлиб, сувни ҳам қайтаради, нам ҳавода оксидланади, фақат кислоталар билан реакцияга киришади:

$$2Cr(OH)_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Cr(OH)_3 + H_2$$

$$4Cr(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Cr(OH)_2$$

$$Cr(OH)_2 + 2HCl + 4H_2O \longrightarrow [Cr(H_2O)_6]Cl_2$$

Икки валентли хромнинг галогенли бирикмалари аммиакда эриб аммиакат комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$$CrCl_2 + 6NH_3 \longrightarrow [Cr(NH_3)_6]\,Cl_2$$

Хромнинг валентлиги учга тенг бўлган бирикмалари барқарор моддалардир. Cr(III) нинг комплекс бирикмаларида ички сферанинг алмашиниш реакцияси жуда шиддатли кузатилади.

Хром (III)-оксид-Cr_2O_3 яшил рангли, юқори температурада суюқланадиган кукун, структура тузилиши корундникига ўхшаш. Хром (III)- оксид хром металини қиздириб, кислород таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади:

$$2Cr + 3O_2 \xrightarrow{t} Cr_2O_3$$

$$(NH_4)_2\,Cr_2O_7 \xrightarrow{t} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

Хром (III) тузларига ишқор таъсир эттириб, ҳосил бўлган чўкмани қиздириш орқали ҳам Cr_2O_3 ҳосил қилиш мумкин. Юқори температурада Cr_2O_3 инерт, лекин одатдаги шароитда амфотер хоссага эга. Шунинг учун кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади:

$$Cr_2O_3 + 6HCl + 3H_2O \longrightarrow 2[Cr(H_2O)_6]Cl_3$$

$$Cr_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaCrO_2 + H_2O$$

Хром (III) тузлари эритмасига ишқор таъсир эттириб, хром (III)- гидроксидини чўктириш мумкин. $Cr(OH)_3$- амфотер хоссага эга, кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади:

$$Cr(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow CrCl_3 + 3H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + NaOH \longrightarrow NaCrO_2 + 2H_2O$$

Бу реакцияларни қуйидаги умумий тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

$$[Cr(H_2O)_6]^{+3} \underset{[OH^-]}{\overset{[OH]}{\rightleftarrows}} Cr(OH)_3 \underset{[OH^-]}{\overset{[OH^-]}{\rightleftarrows}} [Cr(OH)_6]^{-3}$$

Хром (III) тузлари рангли моддалар бўлиб, эритмалардан кристалл гидратлар ҳолида ажралиб чиқади, буларга $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$, $(NH_4)_2Cr_2(SO_4)_4$ мисол бўла олади.

Хром (III)- сульфид Cr_2S_3 хоссалари жиҳатидан алюминий сульфидга ўхшайди. Хром (III)- сульфидни сувли эритмада чўктириб ҳосил қилиш мумкин эмас, чунки у осонгина $Cr(OH)_3$ ва H_2S ҳосил қилиб гидролизга учрайди.

Хромнинг (III) валентли тузлари амин, ацидо - ва аква-комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бу бирикмалар эритмада ҳам, кристалл ҳолатда ҳам барқарор моддалардир. Аквакомплекс бирикмаларда ички сферадаги сув молекулаларининг жойланишига қараб уларнинг ранги ўзгариб боради:

$$[Cr(H_2O)]Cl_3 \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5Cl_2 \cdot H_2O \quad [Cl(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$$

кўкиш бинафша оч яшил тўқ яшил

Хром (III) аммиакат комплекс бирикмалари қаттиқ ҳолатда барқарор, сувли эритмаларда эса секин-аста парчаланади:

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Cr(OH)_3 + 3NH_4Cl + 3NH_3$$

Хром (III) нинг жуда кўп анион комплекс бирикмалари маълум бўлиб, улар х р о м и т л а р деб аталади. Хромит комплекс бирикмалар, асосан қуйидаги усуллар билан ҳосил қилинади:

$$3KOH + Cr(OH)_3 \longrightarrow K_3[Cr(OH)_6]$$

$$3KCl + CrCl_3 \longrightarrow K_3[CrCl_6]$$

$$3H_2SO_4 + Cr(SO_4)_3 \longrightarrow 2H_3[Cr(SO_4)_3]$$

Молибден (III) ва вольфрам (III) - бирикмалари беқарор моддалардир.

Хром (VI) - оксид CrO_3 - тўқ қизил тусли кристалл модда, сувда эриб фақат эритмалардагина мавжуд бўладиган хромат ва бихромат кислоталар ҳосил қилади:

$$CrO_3 + H_2O \longrightarrow H_2CrO_4$$

$$2CrO_3 + H_2O \longrightarrow H_2Cr_2O_7$$

CrO_3 -юқори температурада беқарор, кислород ажратиб Cr_2O_3 га айланади, органик бирикмаларни оксидлайди, спиртлар билан хромат кислотанинг эфирларини ҳосил қилади. Бу моддалар кучли портловчилардир.

Хромат ва биохромат кислоталар ҳосил қилган тузлари барқарор моддалар бўлиб, х р о м а т л а р ва б и о х р о м а т-л а р деб аталади.

Хром (VI) бирикмалари кучли оксидловчилар бўлиб, қайтарилганда уч валентли хром бирикмаларига айланади:

$$K_2Cr_2O_7 + 3KNO_2 + 4H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3KNO_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

Хроматлар нейтрал ва ишқорий муҳитда барқарор бўлиб, кислотали муҳитда бихроматларга айланади:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Бихроматлар ишқорий муҳитда ёки ишқорий металларнинг карбонатлари таъсирида хроматларга айланади:

$$Na_2Cr_2O_7 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + CO_2$$

Ишқорий металларнинг хромат ва биохроматлари сувда яхши эрийдиган кристалл моддалардир. Лекин оғир металларнинг хроматлари ва бихроматлари сувда ёмон эрийдиган моддалар бўлгани учун улар алмашиниш реакцияси орқали ҳосил қилинади:

$$Pb(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 \longrightarrow PbCr_2O_7 + 2KNO_3$$

Агар бихроматларга ёки хром (VI)- оксидига газ ҳолдаги водород хлорид юборилса, хромил хлорид ҳосил бўлади:

$$K_2Cr_2O_7 + 6HCl \longrightarrow 2CrO_2Cl_2 + 2KCl + 3H_2O$$

$$CrO_3 + 2HCl \longrightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O$$

Х р о м и л х л о р и д хавода ўз-ўзидан тутайдиган, тўқ-қизил рангли суюқлик, сув таъсирида осон гидролизланади. Уни концентрланган сульфат кислота иштирокида бихроматларга ишқорий металлар хлоридларини таъсир эттириб ҳам олиш мумкин:

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 3H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Молибден (VI)- оксид, MoO_3, оқ-сарғиш тусли модда бўлиб, ўзининг хоссалари жиҳатидан CrO_3 дан фарқ қилади. Вольфрам (VI) оксид-WO_3 сариқ тусли кристалл модда, сувда эримайди. Шунинг учун уларнинг оксидларини ишқорларда эритиб молибден ва вольфрам тузлари ҳосил қилинади:

$$MoO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2MoO_4 + H_2O$$

$$WO_3 + 2KOH \longrightarrow K_2WO_4 + H_2O$$

Молибдат ва вольфраматларга кислота таъсир эттириб **молибдат** H_2MoO_4 ва **вольфрамат** H_2WO_4 кислоталарини ҳосил қилиш мумкин. Хромат, молибдат ва вольфраматлар, уларнинг эритмалари заҳарли моддалардир.

Хром, молибден, вольфрам ва уларнинг бирикмалари металлургияда аъло сифатли пўлат ишлаб чиқаришда, юқори температурада суюқланадиган иссиқликка ва ўтга чидамли буюмлар олишда, ракета техникасида, электр вакуум асбоблари катодини тайёрлашда, коррозияга чидамли кимёвий асбоблар олишда, бўёқчилик, тиббиёт ва органик моддаларни синтезида ишлатилади.

XX БОБ

МАРГАНЕЦ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Марганец группачасини марганец – Mn, технеций–Tc ва рений–Re ташкил қилади. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида d^5 s^2 валент электронлари мавжуд. Шунинг учун бу элементларнинг оксидланиш даражаси 0 дан +7 гача ўзгаради. Марганец учун хос оксидланиш даражаси +2, +4 ва +7 га тенг. Технеций ва ренийда оксидланиш даражаси +7 дир. Бу группача элементларининг бошқа оксидланиш даражасига эга бўлган бирикмалари беқарор моддалардир. Бу элементларнинг координацион сонлари, асосан 6 ва 4, бундан ташқари технеций ва ренийда 7, 8 ва ҳатто 9 га тенг бўлиши мумкин. Бу элементларнинг оксидланиш даражаси ортиши билан, уларнинг анион комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусияти кучаяди. Технеций ва ренийларнинг атом ва ион радиуслари бир-бирига яқин бўлиб, марганецникидан фарқ қилади.

Табиатда учраши. Бу группача элементлари табиатда, асосан MnO_2-пиролюзит, $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ - браунит, $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ –манганит, $MnCO_3$ - родохрозит, Mn_3O_4 - гаусманит, $CuReS_4$ -

жезказгенит ва бошқа минераллар ҳолида учрайди. Технецийнинг табиатда учрайдиган минераллари маълум эмас, фақат сунъий усулда ҳосил қилинади.

Олиниши. Марганец электр печларида алюмотермик ва силикотермик усуллар билан олинади:

$$3Mn_3O_4 + 8Al \xrightarrow{t} 9Mn + 4Al_2O_3 + Q$$

$$MnO_2 + Si \xrightarrow{t} Mn + SiO_2$$

Бундай усул билан олинган Mn оксидлари билан аралашган ҳолда бўлади. Лекин бундай аралашмалар саноатда ўтга ва иссиқликка чидамли материаллар олишда асосий хомашё ҳисобланади. Тоза ҳолдаги марганец унинг икки валентли тузларини электролиз қилиб олинади. Технеций элементи фақат сунъий усулда олинади. Рений эса унинг оксидларини юқори температурада водород билан қайтариб олинади:

$$Re_2O_7 + 7H_2 \longrightarrow 2Re + 7H_2O$$

Бундан ташқари, рений элементини унинг перренат тузларини электролиз қилиб ёки водород оқимида қиздириб олинади.

$$2NH_4ReO_4 + 4H_2 \longrightarrow 2Re + N_2 + 8H_2O$$

Кўп миқдорда рений олишда атом саноати чиқиндиларидан фойдаланилади.

Хоссалари. Марганец – оч-кулранг тусли мўрт металл. У тўртта кристалл тузилишли модификацияга эга. Технеций – кумушсимон ялтироқ металл, гексагонал структурада кристалланади. Рений – кулранг кумушсимон, ялтироқ эластик металл, гексагонал структурада кристалланади. Бу элементларнинг кимёвий активлиги Mn–Tc–Re қаторида чапдан ўнгга ўтган сари камайиб боради, чунки кучланишлар қаторида Mn водородгача жойлашган бўлса, Tc билан Re ундан кейин жойлашган. Марганец суюлтирилган HCl ва H_2SO_4 кислоталар билан актив реакцияга киришиб, водородни сиқиб чиқариши билан бирга катион аквакомплексларини ҳосил қилади:

$$Mn + 2HCl \longrightarrow MnCl_2 + H_2$$

$$Mn + H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow [Mn(H_2O)_6]SO_4 + H_2$$

Технеций ва рений элементлари нитрат кислотада эриб, анион комплексларини ҳосил қилади:

$$3Tc + 7HNO_3 \longrightarrow 3H[TcO_4] + 7NO + 2H_2O$$

Марганец нитрат кислота таъсирида пассивлашади, у аммоний хлорид қўшилган сувда яхши эрийди:

$$Mn + 2H_2O + 2NH_4Cl \longrightarrow MnCl_2 + 2NH_4OH + H_2$$

Марганец айниқса кукун ҳолатда кимёвий актив металл, қиздирилганда кислород, олтингугурт, фосфор, углерод, азот ва галогенлар билан реакцияга киришади. Алюминий, сурьма, мис ва бошқа металлар марганец билан ферромагнит қотишмалар ҳосил қилади.

Технеций ўзининг кимёвий хоссалари жиҳатидан ренийга кўпроқ, марганецга камроқ ўхшайди. Технеций "зар сувида" ва $HNO_3 + H_2O_2$ аралашмасида эрийди, кислород оқимида оксидланиб, Tc_2O_7 ҳосил қилади. Технеций ва рений юқори температурада қиздирилганда кислород, олтингугурт ва галогенлар билан реакцияга киришади.

Бирикмалари. Марганец ва рений элементлари карбонил бирикмаларида оксидланиш даражалари нолга тенг бўлади. Бундай бирикмалар ковалент боғланишнинг донор-акцептор механизми асосида ҳосил бўлади. Бундай кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлишида элементлар ўзларининг бўш d-орбиталларига, карбонил молекуласидаги боғланишда иштирок этмаган электрон жуфтларини жойлаштиради. Бу элементларнинг одатдаги шароитда барқарор бўлган сариқ рангли $Mn(CO)_{10}$, рангсиз $Tc_2(CO)_{10}$ ва $Re_2(CO)_{10}$ таркибли осон ҳайдаш мумкин бўлган карбонил бирикмалари маълум. Марганецни паст валентлик намоён қиладиган бирикмалари ичида икки валентли бирикмалари энг кўп тарқалган. Бирикмаларнинг кўпчилиги сувда яхши эрийдиган моддалардир. Марганец (II) тузлари сувда эриши натижасида $[Mn(H_2O)_6]^{+2}$ таркибли аквакомплекслар ҳосил қилиб диссоциланади. Марганец (II)- оксид ва марганец гидроксиди кимёвий хоссалари жиҳатидан амфотер моддалардир. Улар оксидланиш даражасини ўзгартирмасдан, кислоталар билан реакцияга киришиб комплекс бирикмалар ҳосил қилади.

$$MnO + 2HCl + 5H_2O \longrightarrow [Mn(H_2O)_6]\,Cl_2$$

Ишқорлар билан узоқ вақт қаттиқ қиздирилганда реакцияга киришиб анион комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$$Mn(OH)_2 + 4KOH \longrightarrow K_4[Mn(OH)_6]$$

Бу комплекс бирикмалар сувли эритмаларда тўлиқ диссоциланади. Шунинг учун бу реакцияни оддий шароитда вужудга келтириш мумкин эмас.

MnO—кулранг яшил тусли, яримўтказгич хоссасига эга бўлган модда. У MnO_2 ни водород атмосферасида қиздириб ёки $MnCO_3$ ни термик парчалаб ҳосил қилинади. MnO сувда эримайдиган модда бўлгани учун унинг гидроксидини билвосита усулда, яъни марганец (II) тузларига ишқор таъсир эттириб ҳосил қилинади:

$$MnSO_4 + 2KOH \longrightarrow Mn(OH)_2 + K_2SO_4$$

Ҳосил бўлган $Mn(OH)_2$ чўкмаси қайтарувчи хоссасига эга бўлгани учун ҳаводаги кислород молекуласи таъсирида тезда қорайиб қолади:

$$6Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2Mn_2MnO_4 + 6H_2O$$

Марганец (II) бирикмалари аммиак таъсирида аммиакат комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бундай комплекс бирикмалар сув таъсирида осон парчаланади:

$$[Mn(NH_3)_6]\,Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl + 4NH_3$$

Марганец (II) бирикмалари ишқорий металлар тузлари билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$$MnCl_2 + 2KCl \longrightarrow K_2\,[MnCl_4]$$

Марганец (II) бирикмалари кислотали муҳитда кучли оксидловчилар таъсирида марганец (VII) гача қайтарилади:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \longrightarrow 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + \\ + 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Технеций ва ренийнинг икки валентли бирикмалари беқарор моддалардир. Марганецнинг тўрт валентли бирикмаларидан энг барқарорлари MnO_2 ва MnF_4 дир.

Марганец (IV)- оксид —MnO_2—тўқ қорамтир тусли кукун модда, оддий шароитда сувда эримайди, жуда инерт,

қиздирилганда кислоталар ва ишқорлар билан реакцияга киришади. Марганец (IV)- оксид кучли оксидловчи хоссасига эга бўлгани учун қиздирилганда кислоталарни оксидлайди:

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Марганец (IV)- оксид ишқорлар ёки асосли оксидлар билан аралаштириб суюқлантирилганда манганитлар ҳосил қилади:

$$MnO_2 + CaO \longrightarrow CaMnO_3$$

Марганец (IV)- оксид кучли оксидловчилар билан манганатлар ва перманганатлар ҳосил қилади:

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH \rightarrow 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

Технеций ва ренийларнинг TeO_2, ReO_2, TcF_4, ReF_4, M_2TcO_3, M_2ReO_3 таркибли барқарор бирикмалари маълум. Марганецнинг (VI) валентли бирикмалари беқарор моддалардир. Лекин манганат MnO_4^{-2} иони ҳолида анчагина барқарор. Манганатларнинг сувдаги эритмалари кучли ишқорий муҳитдагина мавжуд бўла олади, лекин суюлтирилганда диспропорцияланади:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

Марганец (VI) бирикмалари кучли оксидловчи. Лекин кучли оксидловчилар таъсирида перманганатларга айланади.

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow KMnO_4 + 2KCl$$

Технеций ва ренийнинг олти валентли бирикмалари анчагина барқарор моддалардир. Уларнинг кислота хоссасига эга бўлган фторид, хлорид, оксид ва оксигалогенид бирикмалари мавжуд. Бу элементларнинг олти валентли галогенидлари ишқорий металларнинг галогенидлари билан анион комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$$ReF_6 + 2KF \rightarrow K_2[ReF_8]$$

Бу галогенидлар ҳатто ишқорий муҳитда ҳам диспропорцияланади:

$$3ReCl_6 + 20KOH \rightarrow 2KReO_4 + ReO_2 + 18KCl + 10H_2O$$

Технеций ва ренийнинг олти валентли бирикмалари марганец бирикмаларига қараганда осон оксидланадиган моддалар бўлгани учун, ҳатто нам ҳаво таъсирида ҳам оксидланади:

$$4K_2TcO_4 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4KTcO_4 + 4KOH$$

Марганецни Mn_2O_7 ва $MnOF_5$ таркибли етти валентли бирикмалари мавжуд. Технеций ва рений галогенид ва оксигалогенид бирикмалар ҳосил қилади.

Марганец (VII)- оксид Mn_2O_7, яшил-қора тусли, ёғсимон суюқлик. Марганецнинг перманганат тузлари концентрланган сульфат кислота таъсир эттириб ҳосил қилинади:

$$2KMnO_4 + N_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Бу реакцияда эҳтиёт чоралари кўрилмаса, ҳосил бўлган Mn_2O_7 кучли портлаш ҳосил қилиб парчаланади.

$$2Mn_2O_7 \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2$$

Технеций (VII)- оксид – Tc_2O_7 ва *рений (VII)- оксид* – Re_2O_7 анчагина барқарор, кристалл тузилишга эга бўлган сариқ рангли моддалардир. Уларни металларга кислород таъсир эттириб, тўғридан-тўғри олиш мумкин. Марганец, технеций ва ренийлар $MnO_3Г$, $TcO_3Г$, $ReO_3Г$ таркибли етти валентли оксигалогенид бирикмалар ҳосил қилинади. Бу бирикмалар кислота хоссасига эга бўлган моддалардир. Бу элементларнинг оксидлари ва оксигалогенидлари сув таъсирида кислоталар ҳосил қилади:

$$Mn_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HMnO_4$$

$$MnO_3F + H_2O \rightarrow HMnO_4 + HF$$

Бу элементлар кислоталарининг кучи $HMnO_4$ – $HTcO_4$ – $HReO_4$ қатор бўйича чапдан ўнгга ўтган сари кучсизланиб боради. Бу кислоталарнинг ҳосил қилган тузлари сувда эрийдиган кучли оксидловчилардир. Булардан $KMnO_4$ лабораторияда ва техникада кенг қўлланилади.

Калий перманганат -- $KMnO_4$ сувсиз ҳолатда ромбик системада кристалланади, қиздирилганда осон парчаланади:

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Калий перманганат кучли оксидловчи бўлгани учун, реакция муҳитга қараб турлича қайтарилади:

$$2KMnO_4 + KNO_2 + 2KOH \rightarrow 2K_2MNO_4 + KNO_3 + H_2O$$

$$2KMnO_4 + KNO_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + 3KNO_3 + 2KOH$$

$$2KMnO_4 + 5KNO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5KNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Ишлатилиши. Марганец, технеций, рений ва уларнинг бирикмалари олий сифатли пўлат олишда, электротехникада, тиббиётда, вакуум техникада, органик моддаларни синтез қилишда, иссиқликка ва ўтга чидамли буюмлар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

XXI БОБ

ТЕМИР ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Темир группачаси элементларига темир – Fe, кобальт – Co ва никель – Ni киради. Бу группача элементларининг ташқи электрон қаватлари қуйидагича тузилган:

$$Fe - 3d^6 \cdot 4s^2$$

$$Co - 4d^7 \cdot 5s^2$$

$$Ni - 5d^8 \cdot 6s^2$$

Бу группача элементлари ичида платина баъзи хоссалари билан қолган элементлардан фарқ қилгани сабабли уни алоҳида кўриб ўтамиз. Темир, кобальт ва никелнинг оксидланиш даражаси +2 ва +3 бўлиб, Fe–Co–Ni қаторида чапдан ўнгга томон +3 даражали бирикмаларнинг мустаҳкамлиги пасаяди. Fe^{2+} ионидан Ni^{2+} га ўтганда радиуси кичиклашади. Шунинг учун $Ni(OH)_2$ нинг асослик хоссаси $Fe(OH)_2$ га қараганда кучсиздир. $Fe(OH)_3$,$Co(OH)_3$ ва $Ni(OH)_3$ амфотер хоссага эга бўлган моддалардир. $Fe^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сари бирикмаларининг қайтарувчанлик

хоссалари камаяди. Fe^{3+} Co^{3+} Ni^{3+} қаторида чапдан ўнгга ўтган сари бирикмаларнинг оксидловчилик хоссалари кучаяди.

Табиатда учраши. Темир табиатда, асосан Fe_2O_3– гематит, Fe_3O_4 – магнетит, $HFeO_2 \cdot nH_2O$ – лимонит, $FeCO_3$– сидерит, FeS_2– пирит минераллари ҳолида учрайди.Кобальт $CuCoS_4$– корролит, Co_3O_4– линнеит, CoAsS – кобальтин минераллари ҳолида, никель эса $(Fe,Ni)_9S_8$– петландит, NiAs – никелин, $NiSi_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ – гарниерит минераллари таркибида учрайди.

Олиниши. Тоза ҳолдаги темир, унинг карбонил бирикмаларини термик парчалаб ёки тузлари эритмаларини электролиз қилиб олинади:

Кобальт ва никель уларнинг оксидларига чўғлатилган кўмир таъсир эттириш ёки хлорид ва сульфат тузларини электролиз қилиш йўли билан соф ҳолда ажратиб олиниши мумкин:

$$Co_3O_4 + 2C \xrightarrow{t} 3Co + 2CO_2$$

$$NiO + C \xrightarrow{t} Ni + CO$$

Бундан ташқари, бу элементлар гидроксидларининг аммиакли эритмаларига юқори босимда водород таъсир эттирилганда ҳам бу металлар эркин ҳолатда ажралиб чиқади.

Хоссалари. Тоза ҳолдаги темир–кумушсимон кулранг, ялтироқ металл α ва β модификацияга эга. Темир 910 ^0C гача ҳажмий марказлашган кристалл панжара тузилишига ундан юқори температурада эса ёқлари марказлашган кристалл панжара тузилишига эга.

Кобальт – оч сарғиш-кўкимтир тусли металл. Паст температурада (430 ^0C гача) гексагонал кристалл панжара тузилиши ундан юқори температурада эса ёқлари марказлашган куб системада кристалланади.

Никель – оқиш-кумушсимон, ялтироқ металл, ёқлари марказлашган куб системада кристалланади.

Тоза ҳолда темир нам ҳавода занг ҳосил қилиб оксидланади, галогенлар билан бирикиб галогенидлар ҳосил қилади. Темир концентрланган HNO_3 ва H_2SO_4 кислоталарда пассивланади. Қиздирилганда S, P, C, Si, As, NH_3 лар билан реакцияга киришади.

Кобальт – оддий шароитда ҳаво таъсирига чидамли, қиздирилганда CoO—парда ҳосил қилиб оксидланади. Кобальт кукун ҳолида суюлтирилган кислоталарда эрийди, одатдаги шароитда фтордан ташқари ҳамма галогенлар билан реакцияга киришади, қиздирилганда S, P, As била бирикмалар ҳосил қилади.

Никелнинг сирти 800 °C да оксидланади, суюлтирил HCl, H_2SO_4 кислоталарда секин эрийди, HNO_3 кислотада эрийди, концентрланган HNO_3 да пассивланади, галоген билан реакцияга киришади. Темир, кобальт ва ник элементларига ишқор таъсир этмайди.

Бирикмалари. Темир FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4 таркибли оксидла ҳосил қилади. Fe_2O_3 - одатдаги шароитда барқарор модда қиздирилганда Fe_3O_4 ва FeO га айланади. Кобальт ва никель кислород таъсирида оксидланганда CoO ва NiO таркибли барқарор оксидлар ҳосил қилади. Улар Co_2O_3 ва Ni_2O_3 таркибли оксидларга ҳам эга.

Бу элементларнинг оксидлари сувда эримайдиган модда-лар бўлгани учун уларнинг $Э(OH)_2$ ва $Э(OH)_3$ таркибли гид-роксидлари билвосита усулда олинади. Темир, кобальт ва никель элементларининг (II)- оксидлари асос хоссасига эга бўлиб, қайтарувчи хоссалари Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}- тартибида кама-йиб боради. Шунинг учун темир (II)- гидроксидни фақатгина кислородсиз муҳитда чўктириш мумкин, чунки кислород таъсирида оксидланиб, темир (III)- гидроксидга айланади:

$$FeSO_4 + 2KOH \longrightarrow Fe(OH)_2 + K_2SO_4$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$$

Кобальт (II)- гидроксиднинг ҳосил бўлиш реакцияси икки босқичда боради. Биринчи босқичда—сувда эримайдиган кўк рангли асосли туз ҳосил бўлади:

$$CoCl_2 + 2KOH \longrightarrow CoO + HCl + KCl$$

Иккинчи босқичда –тўйинган ишқор таъсирида пушти рангли кобальт (II)-гидроксид чўкмага тушади. Ҳосил бўлган чўкма ҳаво таъсирида секин-аста оксидланиб Co (III)-гидроксидга айланиши туфайли қорамтир рангга эга бўлади. Никель (II)-ва кобальт (II)-гидроксидлар кислотали муҳитда

оксидловчи таъсирига чидамли, ишқорий муҳитда галогенлар таъсирида оксидланади:

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2KOH \longrightarrow 2Ni(OH)_3 + 2KBr$$

Темир (II) бирикмалари эса кислотали муҳитда ҳам оксидланади:

$$5Fe^{2+} + MnO^-_4 + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Темир (III), кобалт (III), никель (III)- гидроксидларининг оксидлаш хоссалари $Fe^{3+} - Co^{3+} - Ni^{3+}$ қатор бўйича ортиб боради:

$$Fe(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow FeCl_3 + 3H_2O$$

$$2Ni(OH)_3 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 2NiCl_2 + Cl_2 + 6H_2O$$

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 4CoSO_4 + O_2 + 10H_2O$$

Темир (III)-гидроксидни, унинг уч валентли тузлари эритмасига ишқорлар таъсир эттириб ҳосил қилиш мумкин. Кобальт (III) ва никель (III)- гидроксидларни эса уларнинг икки валентли гидроксидларини оксидлаб ҳосил қилинади. Темир (III)-гидроксид сувда амалда эримайдиган, кислоталарда ва қайноқ концентрланган ишқорларда эрийдиган оқ рангли модда:

$$Fe(OH)_3 + 3NaOH \longrightarrow Na_3[Fe(OH)_6]$$

Темир, кобальт, никель металлари юқори температурада водородни ўзида эритади. Бу металлар таркибида водороднинг бўлиши, уларнинг механик хоссаларини сусайишига сабаб бўлади. Темир, кобальт ва никелнинг $ЭH_2$ ва $ЭH_3$ таркибли беқарор гидридлари маълум.

Темир, кобальт, никель қиздирилганда галогенлар билан бирикиб $ЭГ_2$ ва $ЭГ_3$ таркибли галогенидлар ҳосил қилади.

Темир, кобальт, никель элементларининг азот билан ҳосил қилган бирикмалари беқарор моддалардир. Булардан энг барқарори темир нитритдир. Темир, кобальт, никель юқори температурада углерод билан бирикиб Fe_3C, Co_3C, Ni_3C таркибли металл карбидлар ҳосил қилади. Булардан темир-

углерод системаси суюқланиш диаграммасида углерод массаси 5 % гача бўлади. Темирга секин-аста углерод қўшиб борилса, унинг суюқланиш температураси аввал камаяди, кейин углерод миқдори ортиши билан яна кўтарилади, натижада эвтетик қотишма ҳосил бўлади. Эвтетик қотишма таркиби 4,2 % С ва 95,8% Fe га тўғри келади. Таркибидаги углерод миқдори 4,2% дан ортиқ бўлган суюқ қотишма совитилса, цементит – Fe_3C ҳосил бўлиб, кристалланади.

Темир таркибидаги углероднинг массасига қараб ҳар хил таркибли пўлатларнинг турлича механик хоссаларига эга бўлишини изоҳлаш мумкин. Fe, Co, Ni пўлат таркибида олтингугурт ва фосфорнинг бўлиши уларнинг механик хоссаларига салбий таъсир кўрсатади. Шунинг учун металлар олтингугурт ва фосфордан яхши тозаланиши керак.

Ишлатилиши. Темир, кобальт, никель ва уларнинг бирикмалари металлургияда, ўтга ва иссиққа чидамли қотишмалар олишда, ракеталарнинг газ турбиналарини тайёрлашда, атом техникаси, лак-бўёқ саноатида, тиббиётда, қишлоқ хўжалиги, керамика, шиша ва цемент саноатида ва органик моддалар синтезида қўлланилади.

XXI. 1. ПЛАТИНА ОИЛАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Платина оиласи элементларига рутений – Ru, осмий – Os, родий – Rh, иридий – Jr, палладий – Pd ва платина – Pt киради. Бу элементларнинг ҳаммаси тарқоқ оғир металлардир. Бу элементларда қуйидаги электронлар мавжуд:

$Ru - 4d^7 \cdot 5s^1$

$Rh - 4d^8 \cdot 5s^2$

$Pd - 4d^{10} \cdot 5s^2$

$Os - 5d^6 \cdot 6s^2$

$Jr - 5d^7 \cdot 6s^2$

$Pt - 5d \cdot 6s^1$

Бу элементларнинг электрон формулаларидан кўриниб турибдики, улар ўзларининг d-орбиталларидаги электронлар сонини 10 тага етказишга интилиб боради.

Платина оиласи элементлари жуда кўп сунъий радиоактив изотоплар ҳосил қилади. Бу металлар табиатда туғма ҳолда ёки кўпгина нодир металлар билан аралашган қотишмалар ҳолида учрайди. Бундан ташқари, $PtAs_2$ (Pt,Pd,Ni)S таркибли минераллари ҳам маълум.

Олиниши. Платина оиласи элементларини олишда, асосан мис, никель, сульфид рудаларидан фойдаланилади. Бу рудалар флотация усули билан бойитилади. Ҳосил қилинган концентратдан мис ва никель ажратиб олинади. Қолган аралашма куйдирилиб, концентрланган сульфат кислота билан ишлов берилади. Ҳосил бўлган чўкмани зар сувида эритиб, қиздирилади. Натижада чўкма таркибидаги металлардан платина $H[PtCl_6]$, олтин-$H[AuCl_4]$, иридий-$H_3[JrCl_6]$, рутений-$H_2[RuCl_6]$, палладий-$H_2[PdCl_6]$, родий-$H_3[RhCl_6]$ эритмага ўтади, осмий эса оксид ҳолида чўкмада қолади. Эритма фильтрланади, чўкмага юқори температурада кучли оксидловчи таъсир эттириб OsO_4 гази ҳосил қилинади. Ҳосил бўлган газ ишқорнинг сувли эритмасида йиғилади. Эритмага аммиак ва аммоний хлорид аралашмаси таъсир эттириб, осмий $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$ ҳолида чўктирилади. Чўкмага H_2 таъсир эттириб, эркин осмий қайтарилади.

Рудага ишлов бериш натижасида ҳосил бўлган фильтратга қайтарувчи таъсир эттириб биринчи навбатда олтин ажратиб олинади. Қолган маҳсулотга NH_4Cl таъсир эттириб платинанинг $(NH_4)_2[PtCl_6]Cl_2$ таркибли, қийин эрийдиган комплекс тузи ҳосил қилинади. Сўнгра комплекс туз қиздирилиб тоза платина, ажратиб олинади:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \xrightarrow{t} Pt + 2NH_3 + 2HCl + 2Cl_2$$

Фильтратга нитрат кислота қўшиб эритма буғлатилади ва иридий хлорид ҳолида чўктирилади. Қолган эритмага қайтарувчи таъсир эттириб палладий ва родий $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$; $[Rh(NH_3)_2Cl_2]$ ҳолда ажратиб олинади. Бу комплекс бирикмалар қиздириб эркин металлар ҳосил қилинади.

Хоссалари. Платина оиласи элементлари оқ-кулранг тусли ялтироқ металлардир. Осмий ва иридий юқори температурада

суюқланади. Рутений ва осмий жуда қаттиқ, лекин мўртдир. Родий, палладий ва платина у қадар қаттиқ эмас, лекин жуда қовушқоқ, осон яссиланади. Шунинг учун улардан юпқа пластинкалар ва ингичка симлар тайёрлаш мумкин. Рутений — оддий шароитда кислота ва ишқорлар таъсирига чидамли, қиздирилганда кислоталар билан реакцияга киришади. Кукун ҳолатда NaOCl эритмаси билан реакцияга киришади. Қиздирилганда F_2, Cl_2, Br_2, S, Se, Te, Po лар билан бирикади.

Осмий қаттиқ ҳолатда кислота ва ишқор таъсирига чидамли, суюқлантирилган ишқор билан сувда эрийдиган бирикмалар ҳосил қилади. Кукун ҳолатдаги осмий қиздирилганда HNO_2, H_2SO_4, F_2, Cl_2S, Se, Te ва Po билан реакцияга киришади. Родий қаттиқ ҳолатда барча кислоталар, ишқорлар ва "зар суви" таъсирига чидамли. Кукун ҳолатда қайноқ H_2SO_4, HBr ва NaOCl билан реакцияга киришади, 600 ^{0}C дан юқори температурада F_2, Cl_2, Br_2,S ва Se билан бирикади.

Палладий — 600—800 ^{0}C да ҳавода PdO ҳосил қилиб оксидланади, H_2 ни ўзига ютиб олади. Палладий қайноқ концентрланган H_2SO_4, HNO_3 ва "зар сувида" эрийди, 400—600 ^{0}C да галогенлар, B, Si, S, P лар билан бирикади.

Иридий — ҳавода 2300 ^{0}C да ҳам барқарор, кислоталар, ишқорлар ва "зар суви" таъсирига чидамли. Кукун ҳолатда суюқлантирилган Na_2O_2 ва BaO_2 билан, қиздирилганда эса F_2,Cl_2, Br_2, O_2, S, Se, Te, Po лар билан реакцияга киришади.

Платина — ҳаво таъсирига чидамли, юқори босим ва юқори температурада қисман оксидланади, кислота ва ишқорда эримайди. Фақатгина "зар сувида" эрийди, суюқ Br_2 да секин эрийди, 400—500 ^{0}C дан юқори температурада галогенлар, P, S, C, Si ва Se билан бирикади.

Бирикмалари. Платина оиласи элементларининг қуйидаги кислородли бирикмалари маълум.

RuO_2 — кўкиш қорамтир тусли кристалл модда, рутенийга юқори температурада кислород таъсир эттириб, ёки RuS_2 ва $RuCl_3$ ни оксидлаб ҳосил қилинади. Рутений (IV)- оксид 700 ^{0}C да ўзидан кислород ажратиб парчаланади.

RuO_4 — оч-сарғиш тусли, учувчан кристалл, жуда заҳарли, ўткир ҳидли модда. Бу оксид рутений тузларига кислотали муҳитда кучли оксидловчилар (HJO_4, $KMnO_4$,$KBrO_3$)таъсир эттириб ҳосил қилинади. RuO_4 - CCl_4 ва суюлтирилган H_2SO_4 да яхши эрийди, 180 ^{0}C дан юқори температурада қиздирилганда

кучли портлаш ҳосил қилиб RuO_2 ва O_2 га парчаланади, ишқорларда қуйидаги реакция асосида эрийди:

$$4RuO_4 + 4NaOH \longrightarrow 4NaRuO_4 + O_2 + 2H_2O$$

$$4NaRuO_4 + 4NaOH \longrightarrow 4Na_2RuO_4 + O_2 + 2H_2O$$

OsO_2 – жигарранг-қорамтир тусли модда. Осмий металини NO билан ёки OsO_4 ни қиздириб ҳосил қилинади. OsO_2 қиздирилганда OsO_4 ва O_2 ҳосил қилиб диспропорцияланади.

OsO_4 – рангсиз учувчан кристалл, ўткир ҳидга эга, жуда заҳарли модда. Органик моддалар таъсирида осон қайтарилади. Бу оксид кислоталарда оз миқдорда эрийди, кучли оксидловчи, ишқорларда эриб $[OsO_4(OH_2)_3]^{-2}$ таркибли ионлар ҳосил қилади:

$$OsO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2[OsO_4(OH)_2]$$

Ru_2O_3 – жигарранг тусли корунд типидаги модда, рутений (III) нитратни қиздириш натижасида ҳосил бўлади. У кристаллогидрат, $Ru_2O_3 \cdot 5H_2O$ таркибга эга, ишқорий муҳитда кучли оксидловчилар таъсирида $RuO_2 \cdot nH_2O$ га айланади.

JrO_4–тўқ қорамтир-жигарранг тусли кукун, кристаллогидрат бўлгани учун $Jr_2O_3 \cdot nH_2O$ таркибга эга. Бу оксид иридийни $K_2[JrCl_6]$ таркибли комплекс бирикмаларини Na_2CO_3 билан аралаштириш натижасида ҳосил қилинади.

JrO_2– қора рангли кристалл, $Jr(OH)_4$ ни азот атмосферасида қиздириб ёки $Na_2[JrCl_6]$ таркибли комплекс бирикмаларига ишқор таъсир эттириб ҳосил қилинади. Бу оксид сувда, кислота ва ишқорларда, 800^0 дан юқори температурада парчаланади.

PdO – яшил-қорамтир тусли кристалл, кислота ва ишқорларда эримайди, фақат концентрланган HBr билан реакцияга киришади. Палладий металига 800–850 ^{0}C да кислород таъсир эттириб ҳосил қилинади.

PtO_2– тўқ қизғиш-қорамтир тусли кристалл, сувда, кислоталарда эримайди. Термик беқарор, 200 ^{0}C дан юқори температурада парчаланади. Бу оксид $Pt(OH)_2$ ни термик парчалаб олинади.

$Ru(OH)_4$ ва **$Os(OH)_4$** – қора рангли аморф моддалар, сувда, суюлтирилган кислота ва ишқорларда, концентрланган HNO_3, $HClO_4$, H_2O_2 да эримайди, "зар суви"да парчаланади.

$Rh(OH)_3$—сариқ рангли аморф модда, термик беқарор, 200 °С дан юқори температурада парчаланади, сувда эримайди. Родийнинг (III) валентли тузларига ишқор таъсир эттириб олинади.

$Jr(OH)_2$—қўнғир тусли, қисман кристалл хоссага эга бўлган модда, сувда эримайди, суюқлантирилганда кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади. Бу оксид палладий (II) тузларини гидролиз қилиб ёки палладийни суюқлантириб, Na_2O_2 таъсирида ҳосил қилинади.

$Pt(OH)_2$— қора рангли чўкма, сувда эримайди, кислоталар таъсирига чидамли, суюқлантирилган ишқорлар билан қисман реакцияга киришади.

$Pt(OH)_4$—тўқ-қўнғир рангли чўкма, сувда эримайди, амфотер хоссага эга. Кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришиб, анион комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$$Pt(OH)_4 + 6HCl \longrightarrow H_2[PtCl_6] + 4H_2O$$

$$Pt(OH)_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2[Pt(OH)_6]$$

RuS_2—тўқ яшил тусли кристалл, 1000^0 да парчаланади, ишқорлар ва қайноқ H_2SO_4 билан реакцияга киришмайди. Юқори температурада инерт газ атмосферасида рутенийга олтингугурт таъсир эттириб ёки $K_4[Ru_2Cl_{10}]$ ва $K_2[RuCl_6]$ таркибли комплекс бирикмаларига 80 ^{0}С да Na_2S таъсир эттириб ҳосил қилинади. Рутенийнинг $[Ru_3(CO)_{12}]_n$ таркибли зангори рангли карбонил бирикмаси маълум. Бу бирикмалари сувда эримайдиган, органик эритувчиларга яхши эрийдиган моддалар бўлиб, металлар, керамика, шиша сиртларини рутений билан қоплашда ишлатилади.

$RuCl_3$—тўқ-қорамтир тусли кристалл, сувда эримайди, карбонил атмосферасида рутенийга хлор таъсир эттириб олинади.

OsS_2—тўқ-қорамтир тусли кристалл, сувда, ишқорлар кучсиз ва концентратланган кислота (HNO_3, H_2O_2, $HClO_4$) ларда эримайди, зар сувида парчаланади. Органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

$OsCl_4$—қизғиш-қорамтир тусли кристалл, гигроскопик, сув ва водород хлоридда гидролизланиб, комплекс бирикмалар ҳосил қилади, органик эритувчиларда эримайди.

$$OsCl_4 + 2H_2O \longrightarrow OsO_2 + 2H_2[OsCl_4]$$

$PtCl_2$—қўнғир-яшил тусли кристалл, 550 ^{0}C да парчаланади, сувда ва органик эритувчиларда эримайди. Юқори температурада платинага хлор таъсир эттириб ёки $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ ни термик парчалаб ҳосил қилинади. Органик моддаларни синтез қилишда катализатор сифатида ишлатилади.

Ишлатилиши. Платина оиласи элементлари ва уларнинг бирикмалари аммиакни оксидлашда, парафин ва олефин углеводородларни гидроизомерлашда, газларни CO ва N_2 дан тозалашда, юқори температураларни ўлчайдиган термопараларни тайёрлашда, кимёвий идишлар олишда, тиббиёт асбобларини тайёрлашда, конденсатор ва резистор материалларини ясашда, металлар сиртини қоплашда ишлатилади.

XXII БОБ

МИС ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Мис группачаси элементларига Cu—мис, Ag—кумуш, Au—олтин киради. Бу группача элементлари атомларининг ташқи электрон қаватида s^1 -электронлар мавжуд бўлишига қарамасдан d- элементлар оиласига киради. Чунки бу элементларнинг валент электронлари фақатгина s- электронлар эмас, балки d- электронлари ҳамдир. Шунинг учун бу элементларнинг оксидланиш даражаси фақат +1 эмас, масалан, мисники +1, +2, олтинники +3, кумушники эса +1 га тенг барқарор бирикмалар. +1 валентли кумуш бирикмаларининг барқарор бўлишига сабаб, мис ва олтин элементлариникига қараганда электрон конфигурациясининг анча мустаҳкам бўлганлигидир.

Табиатда учраши. Мис табиатда, асосан Cu_2S - мис ялтироғи, $CuFeS_2$ - колчедан, Cu_2O - куприт, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ - малахит, соф кумуш, қўрғошин, рух, кадмий ва бошқа металларнинг сульфидли минераллари билан аралашган ҳолда ёки Ag_2S -аргенит, $AgCl$ - кумуш хлорид, Ag_3SbS_3 - пираргирит, Ag_3AsS_3 - прустит минераллари ҳолида учрайди. Олтин бу группача элементлари ичида энг тарқоқ ва нодир металл ҳисобланади. Шунинг учун олтин, асосан туғма ҳолда ёки AuTe - калаверит минерали ҳолида учрайди.

Олиниши. Таркибида мис бўлган рудалар флотация қилиб бойитилади. Ҳосил бўлган концентрат кислород атмосферасида

куйдирилади. Концентрат таркибидаги темир оксидлари ва кераксиз жинслар шлак ҳолида ажратиб олинади. Таркибида мис кўп бўлган аралашма кислородли атмосферада қайтадан суюқлантирилади. Натижада мис рудасининг оксидланган қисми билан оксидланмаган қисми реакцияга киришиб хомаки мис қайтарилади. Ҳосил бўлган хомаки мис рафинация қилиниб, электролиз натижасида мис метали ажратиб олинади:

$$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2$$

Бундан ташқари, мис гидрометаллургия усулида ҳам олинади. Бу усулда таркибида мис бўлган руда қайноқ сульфат кислота ёки аммиакли аралашма билан ишланади. Натижада руда таркибидаги мис $CuSO_4$ ёки $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ҳолида эритмага ўтади. Эритмага темир таъсир эттириб ёки уни электролиз қилиб, эркин ҳолда мис метали ажратиб олинади.

Кумуш рудаси, асосан қўрғошин рудалар билан аралашган ҳолда бўлади. Шунинг учун таркибида кумуш бўлган рудалар суюқлантирилиб, усти очиқ ванналарда кислород таъсирида оксидланади. Натижада, қўрғошин PbO ҳолида суюқлантирилган арлашма юзига қалқиб чиқади, кумуш эса оксидланмай металл ҳолида чўкмага тушади. Бундан ташқари, суюқлантирилган рудаларга руҳ таъсир эттирилади. Кумуш рухда қўрғошиндагига қараганда яхши эриб, чўкмага тушади. Ҳосил бўлган чўкмадан дистилляция ёрдамида кумуш ажратиб олинади. Сульфидли рудалардан кумуш ажратиб олишда, суюқлантирилган массага натрий цианид таъсир эттириб, ҳосил бўлган кумушнинг комплекс бирикмаси рух билан қайтарилиб металл ажратиб олинади:

$$Ag_2S + 4NaCN \rightarrow 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$

$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn \rightarrow Ag + Na_2[Zn(CN)_4]$$

Олтин, асосан қуйидаги усуллар билан олинади:

1. Таркибида олтин бўлган қумдан олтинни ажратиб олиш учун қум бир неча босқичда ювилади. Натижада солиштирма массаси кам бўлган қум ювилиб кетади ва олтин чўкмада қолади.

2. Таркибида олтин бўлган руда суюқлантирилиб, симоб билан аралаштирилади. Симоб ўзида фақат олтинни эритиб, амальгама ҳосил қилади. Ҳосил бўлган амальгама термик парчаланиб, соф ҳолида олтин ажратиб олинади.

3. Таркибида олтин бўлган рудалар бойитилади. Ҳосил бўлган концентрат KCN ёки NaCN эритмаси билан ишланади. Натижада руда таркибидаги олтин комплекс бирикмага айланади. Унга рух таъсир эттириб, ҳосил бўлган олтин рафинация қилиниб металл ҳолида ажратиб олинади:

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

$$2Na[Au(CN)_2]Zn \longrightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

Хоссалари. М и с – қизғиш тусли эластик металл, ёқлари марказлашган куб системадаги кристалл панжарага эга. Оддий шароитда қуруқ ҳавода оксидланмайди. Лекин нам ҳавода, CO_2 иштирокида юзаси кўкариб қолади:

$$2Cu + H_2O + CO_2 + O_2 \longrightarrow (CuOH)_2CO_3$$

Мис қиздирилганда кислород таъсирида оксидланиб, Cu_2O, CuO таркибли бирикмалар ҳосил қилади, галогенлар, олтингугурт ва селен билан реакцияга киришади. Мис HNO_3 ва H_2SO_4 кислотада эрийди:

$$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

К у м у ш – оқ рангли, ялтироқ юмшоқ металл, оддий шароитда ҳавода оксидланмайди, озон ва водород сульфид эритмаси билан реакцияга киришади. Кумуш қиздирилганда концентрланган H_2SO_4, HNO_3, KCN ва H_2O_2 аралашмаси ҳамда суюқлантирилган KOH ва KNO_3 аралашмалари билан реакцияга киришади, галогенлар, олтингугурт, селен, теллур буғлари билан бирикади.

О л т и н – сарғиш рангли юмшоқ металл, одатдаги шароитда оксидланмайди. Қиздирилганда галогенлар билан реакцияга киришади. Олтин $H_2SO_4 - HNO_3$ ва $HNO_3 - NaCl$ аралашмаларида, "зар суви"да , селенат кислотада эрийди:

$$Au + 4HCl + HNO_3 \longrightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

$$2Au + 6H_2SeO_4 \longrightarrow Au_2(SeO_4)_2 + SeO_2 + 6H_2O$$

Бирикмалари. *Мис бромид – CuBr,* рангсиз кристалл, нам таъсирида яшил рангга бўялади, сувда эримайди. Қайноқ $CuSO_4$

ва KBr ёки NaBr эритмасига SO_2 таъсир эттириб ҳосил қилинади. Органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

Мис (I) оксид – Cu_2O, қизил рангли кристалл, сувда эримайди. Чўғлатилган мис металига кислород таъсир эттириб ёки миснинг бир валентли тузларига ишқор эритмасини таъсир эттириб ҳосил қилинади. Cu_2O – мис купороси олишда, шиша, керамика ва глазурлар тайёрлашда пигмент сифатида ишлатилади.

Мис (I) сульфид – Cu_2S, қора рангли кристалл, сувда эримайди, юқори температурада суюқланади. Металлургияда ишлатилади.

Мис (II)-гидроксид – $Cu(OH)_2$, кўкиш-яшил тусли аморф модда, қиздирилганда парчаланади, сувда эримайди. Мис тузларига ишқор эритмаси таъсир эттириб ҳосил қилинади. Шиша, керамика, эмаль, глазурь таркибида пигмент сифатида ишлатилади.

Мис (II)-бромид – $CuBr_2$, қора рангли кристалл, сувда, ацетонда яхши эрийдиган гигроскопик модда. Водород бромид эритмасига CuO ёки $CuCO_3$ таъсир эттириб олинади. Фотографияда, органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

Мис (II)-хлорид – $CuCl_2$, жигарранг-сарғиш тусли, сувда, спиртда, ацетонда яхши эрийдиган кристалл модда. Мис (II) - оксидга хлорид кислота ёки $CuSO_4$ ва $BaCl_2$ таъсир эттириб ҳосил қилинади. Органик моддаларни синтез қилишда, газламаларни бўяшда ишлатилади.

Мис (II) -оксид – CuO, қора рангли кристалл, сувда эримайди, электролитларни тайёрлашда пигмент сифатида ишлатилади.

Мис (II)-сульфид – CuS, қора рангли кристалл, сувда эримайди. Мис тузлари эритмасига водород сульфид таъсир эттириб ҳосил қилинади. Бўёқлар таркибида пигмент сифатида ишлатилади.

Мис (II)-сульфат – $CuSO_4$, кўкиш тусли кристалл, сувда яхши эрийди. Мис (II) - оксид ёки мис (II)- гидроксидга сульфат кислота таъсир эттириб ёки CuS ни кислород иштирокида пиширish натижасида ҳосил қилинади. $CuSO_4$ гальванотехникада, газламаларга ва терига ишлов беришда, бўёқчиликда, электролитлар тайёрлашда, фотографияда ишлатилади.

Кумуш бромид – AgBr, оч-сарғиш тусли кристалл, сувда эримайди. Кумушга бром таъсир эттириб ёки $AgNO_3$ га KBr нинг сувли эритмасини аралаштириб олинади. Фотографияда ёруғликка сезгир қоғозлар олишда ишлатилади.

Кумуш (I) -оксид – Ag_2O, жигарранг-қорамтир тусли кристалл, сувда эримайди, ёруғлик таъсирида тезда парчаланади. Кумуш нитратга суюлтирилган ишқор таъсир эттириб чўктирилади. Органик моддаларни синтез қилишда, газларни CO дан тозалашда фойдаланилади.

Кумуш нитрат – $AgNO_3$, оқ рангли, сувда, спиртда яхши эримайдиган кристалл, органик бирикмалар таъсирида кумуш металига осон қайтарилади. Кумуш нитрат фотографияда, тиббиётда ва аналитик кимёда ишлатилади.

Кумуш хлорид – AgCl, оқ рангли чўкма, сувда эримайди, ишқорий металларнинг цианидларида, тиосульфат ва NH_4OH эритмаларида, концентрланган нитрат кислотада яхши эрийди. Кумуш хлорид фотографияда, детекторлар олишда, спектрометрияда ишлатилади.

Олтин (III)-хлорид – $AlCl_3$, қизил рангли кристалл, термик беқарор, сувда, хлорид кислотада яхши эрийди, эфирларда ёмон эрийди. Металларнинг сиртини олтин билан қоплашда, керамика ва шишаларга пардоз беришда қўлланилади.

XXIII БОБ

РУХ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Рух группачаси элементларига рух – Zn, кадмий – Cd ва симоб – Hg киради. Бу элементлар атомларининг ташқи электрон қаватида s^2 электронлари мавжуд. Шунинг учун бу элементларнинг оксидланиш даражаси +2 га тенг. Симобнинг оксидланиш даражаси +2 га тенг бўлган жуда кўп бирикмалари маълум. Бундай бирикмалар димерланган бўлиб, Hg - Hg - боғланишнинг мавжудлиги исботланган. Рух, кадмий ва симоб атомлари ўзларининг сиртқи электрон қаватидан олдингисидаги электронларини бермайди. Бу жиҳатдан мис группачаси элементларидан фарқ қилади. Рух, кадмий ва симоб II группанинг асосий группача элементлари каби актив, фаол эмас. Бунга сабаб, асосий группача элементлари билан қўшимча группача элементларининг ионланиш потенциали ва ион радиусларининг бир-биридан кескин фарқ қилишидир. Металларнинг кучланишлар қаторида рух билан кадмий водороддан олдинда турган бўлишига қарамасдан, сувдан водородни сиқиб чиқара олмайди, чунки бу металларнинг сиртида мустаҳкам

оксид парда мавжуд. Бу элементларнинг рух-кадмий-симоб қаторида металлик хоссалари камайиб боради.

Табиатда учраши. Рух табиатда, асосан вюрцит-ZnS, смитсонит- $ZnCO_3$, каламин-Zn $[Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$, цинкит - ZnO, кадмий гриконит-CdS, отавит-$CdCO_3$, симоб эса туғма ҳолда ва киноварь HgS, ливинготонит-$HgS \cdot 2Pb_2S_3$ ва колорадоит минераллари ҳолида учрайди.

Олиниши. Рух рудаси флотация усули билан бойитилиб, концентрат ҳосил қилинади. Ҳосил бўлган рух концентратини ёндириб рух оксид олинади:

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2 + Q$$

Рух оксидини углерод билан қайтариб рух ҳосил қилинади:

$$ZnO + C \longrightarrow CO + Zn$$

Гидрометаллургия усули билан рух металлини олиш учун куйдирилган рух рудаси сульфат кислотада эритилади. Натижада ҳосил бўлган $ZnSO_4$ эритмаси электролиз қилиниб, рух ажратиб олинади.

Кадмий техникада рух билан бирга олинади. Таркибида кадмий бўлган руда сульфат кислотада эритилади. Ҳосил бўлган $CdSO_4$ рух билан қайтарилиб ёки уни электролиз қилиб кадмий ажратиб олинади. Симоб техникада пиолметаллургия усулда HgS дан олинади. Бунинг учун симоб рудаси кислород ёрдамида куйдирилади. Ҳосил бўлган HgS термик беқарор бўлгани учун, у эркин симобга парчаланиб кетади:

$$HgS + O_2 \xrightarrow{t} Hg + SO_2$$

Буғ ҳолда ҳосил бўлган симоб махсус идишга йиғилиб, кейин ҳайдаш йўли билан тозаланади. Симобни олишда баъзан HgS га темир ёки кальций таъсир эттириш реакциясидан фойдаланиш мумкин:

$$Fe + HgS \longrightarrow Hg + FeS$$

$$4HgS + 4CaO \longrightarrow 4Hg + CaSO_4 + CaS$$

Хоссалари. Рух оқиш кумушранг металл, одатдаги шароитда мўрт, ҳаво ва сув таъсирига чидамли. Қиздирилганда рух сувни парчалайди. Эритмада водород ионлари ортиши билан рухнинг сиртидаги оксид парда емирилади, натижада унинг кимёвий реакцияга киришиши активлашади. Ҳатто

аммоний хлорид тузининг гидролизи натижасида ҳосил бўлган водород ионлари рухнинг эриш жараёнини тезлатади:

$$Zn + 2NH_2Cl + 2H_2O \longrightarrow H_2 + ZnCl_2 + 2NH_4OH$$

Рух амфотер металл бўлгани учун кислоталар ва ишқорлар билан реакцияга киришади:

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

$$Zn + 2HCl + 2H_2O \longrightarrow [Zn(H_2O)_4]Cl_2 + H_2$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Рух нитрат ва концентрланган сульфат кислоталар билан жуда фаол реакцияга киришади. Рух жуда суюлтирилган нитрат кислотани аммоний ионигача қайтаради:

$$4Zn + 10HNO_3 \longrightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$4Zn + KNO_3 + 7KOH + 6H_2O \longrightarrow 4K_2[Zn(OH)_4] + NH_3$$

Кадмий оқ рангли, ялтироқ, юмшоқ металл. Кадмий ҳавода оксидланганда унинг сирти оксид парда билан қопланади. Кадмий юқори температурада жуда фаол металл, кислоталарда яхши эрийди, ишқорларда эримайди. Чунки $H_2 + 2OH \rightleftarrows 2H_2O$ системанинг стандарт оксидланиш потенциали $Cd + 2OH \rightleftarrows Cd(OH)_2$ системанинг стандарт оксидланиш потенциалидан катта. Шунга асосланиб водород кадмийга нисбатан кучли қайтарувчидир. Шунинг учун кадмий ишқорий муҳитда H^+ ионини эркин водородгача қайтара олмайди. Юқори температурада кадмий актив металл, галогенлар билан бирикиб галогенидлар ҳосил қилади.

Симоб одатдаги температурада суюқ ялтироқ металл, қаттиқ ҳолатда α- Hg ва β -Hg модификацияга эга. Симоб буғи ниҳоятда заҳарли. Симоб рух ва кадмийдан бирмунча фарқ қилади. У рухга қараганда секин оксидланади. Лекин олтингугурт ва галогенлар билан одатдаги шароитда бирикади. Симоб қайноқ сульфат кислотада, "зар суви"да ва нитрат кислотада эрийди:

$$Hg + 4HNO_3 \longrightarrow Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Симоб ортиқча миқдорда олинса суюлтирилган нитрат кислота билан таъсири натижасида $Hg(NO_3)_2$ ҳосил бўлади.

$$6Hg + 8HNO_3 \longrightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Симоб кўп металларни ўзида эритади. Бундай эритмалар амальгамалар деб аталади. Амальгамалар одатдаги температурада суюқ ёки юмшоқ бўлиши билан бошқа қотишмалардан фарқ қилади. Амальгамаларни физик-кимёвий текшириш натижасида уларнинг баъзилари интерметалл бирикмалар эканлиги, баъзилари қаттиқ эритма, баъзилари суюқ эритма эканлиги аниқланган.

Бирикмалари. *Рух оксид* - ZnO, оқ рангли кукун, $ZnCO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$ ларни термик парчалаб ёки ZnS ни куйдириб ҳосил қилинади. Рух оксид ниҳоятда термик барқарор амфотер модда, кислота ва ишқорларда яхши эрийди. Рух оксид косметикада, бўёқ тайёрлашда, тиббиётда резина, шиша, керамика саноатида, электроникада яримўтказгичларни тайёрлашда ишлатилади.

Кадмий оксид - **CdO** жигарранг тусли аморф ва кристалл модификацияга эга бўлган модда, сувда эримайди. Ҳавода аста-секин оқаради, чунки ҳаводан CO_2 ни ютиб $CdCO_3$ га айланади. Кадмий оксид, кадмийни ёки CdS ни оксидлаб ҳамда $Cd(OH)_2$, $CdCO_3$ ларни термик парчалаб ҳосил қилинади. Пўлат сиртини қоплашда ишлатилади.

Симоб (II)- оксид – **HgO** сариқ ёки қизил рангли модификацияларга эга бўлган кристалл модда, сувда эримайди. Қиздирилганда парчаланади:

$$2HgO \longrightarrow 2Hg + O_2$$

Сариқ модификацияга эга бўлган HgO кимёвий актив, уни симоб тузлари эритмасига K_2CO_3 ёки ишқор таъсир эттириб ҳосил қилиш мумкин:

$$Hg(NO_3)_2 + K_2CO_3 + H_2O \longrightarrow HgO\downarrow + 2KNO_3 + H_2CO_3$$

ёки

$$HgCl_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow HgO + BaCl_2 + H_2O$$

Қизил рангли симоб (II) - оксид $Hg(NO_3)_2$ ни термик парчалаб ҳосил қилинади:

$$2Hg(NO_3)_2 \longrightarrow 2HgO + 4NO_3 + O_2$$

Симоб (II)-оксид кимёвий препаратлар олишда оксидловчи сифатида, бўёқчиликда пигмент тайёрлашда ишлатилади.

Рух ва кадмий гидроксидлари оқ рангли, сувда эримайдиган чўкмалар. Улар рух ва кадмий тузларига ишқор таъсир эттириб ҳосил қилинади. Кислоталарда, ишқорларда ва аммиак эритмасида яхши эрийди:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

Симоб гидроксидларини уларнинг тузларига ишқор таъсир эттириб ҳосил қилиб бўлмайди, чунки парчаланиб, оксид ҳолида чўкадилар:

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow HgO + 2NaNO_3 + H_2O$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow HgO_2 + 2NaNO_3 + H_2O$$

Рух, кадмий ва симоб (II)нинг нитратлари, сульфатлари, перхлоратлари, ацетатлари сувда яхши эрийдиган моддалардир. Бу моддаларнинг эритмалари заҳарлидир. Симоб (I) тузларининг кўпчилиги сувда эримайдиган моддалардир. Фақатгина сувда эрийдиган ва симобнинг бошқа тузларини олишда ишлатиладиган бирикмаси $Hg_2(NO_3)_2$ дир:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2NaNO_3$$

Симоб (I) тузлари симоб (II) тузларини қайтариб ҳам олиниши мумкин:

$$2HgCl + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2NH_4Cl + 2CO_2$$

Симоб (1)- тузлари диспропорцияланиш хоссасига эга. Парчаланиш тезлиги анионнинг табиатига боғлиқ. Масалан,

Hg_2Cl_2 анчагина барқарор, фақатгина ёруғлик таъсирида қиздирилганда парчаланади, сульфид эса оддий шароитда шиддатли парчаланади:

$$Hg_2Cl_2 \xrightarrow{t,\ h\nu} HgCl_2 + Hg$$

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S \longrightarrow HgS + Hg + 2HNO_3$$

Кадмий ва симоб (II) галогенидлари, цианидлари рух ва бошқа элементларнинг тузларига қараганда кам диссоцилаланади, бу хосса $Cl^- - Br^- - J^- - CN^-$ қаторида камайиб боради. Бунга сабаб, бундай бирикмаларда элементлар орасидаги ковалент боғланиш кучининг ортиб боришидир. Кадмий ва симобнинг хлорид, бромид, йодид, цианид ва роданид бирикмаларининг комплекс бирикмаларини ҳосил қилиш хусусияти $Cl^- - Br^- - J^-$ қаторида ортиб боради, рухда эса камайиб боради. Масалан, симоб (II)-нитрат эритмасига калий йодид таъсир эттирилса, симоб (II)- йодид чўкмага тушади:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KJ \longrightarrow HgJ_2\downarrow + 2KNO_3$$

Чўкмага калий йодид ортиқча миқдорда таъсир эттирилса, у комплекс бирикма ҳосил қилиб эриб кетади:

$$HgJ_2 + 2KJ \longrightarrow K_2[HgJ_4]$$

Симоб (I) галогенидлари сувда эримайдиган моддалардир.

Рух хлориднинг концентрланган эритмаси гидр... натижасида комплекс бирикма ҳосил қилади:

$$ZnCl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2[ZnCl_2(OH)_2]$$

Шунинг учун рух хлорид эритмаси металларни па... лашда, сиртидаги оксид пардасини тозалашда ишлати...

$$FeO + H_2[ZnCl_2(OH)_2] \longrightarrow Fe[ZnCl_2(OH)_2] + H_2O$$

Рух, кадмий ва симоб (II) сульфидлар сувда эримайдиган моддалардир. Бу эритмаларнинг сульфидларини эрувчанлик кўпайтмалари Zn—Cd—Hq - қаторида камайиб бориши билан уларнинг кислоталарда эрувчанлиги камайиб боради. Масалан, рух сульфид суюлтирилган хлорид кислотада, CdS эса фақат концентрланган HCl да, HgS эса қайноқ концентрланган сульфат кислотада эрийди. Рух ва кадмий сульфидларидан

A. $NaOH$; **B.** NH_4OH; **C.** $HNO_{3\ (кайноқ)}$;

Д. $HCl_{(мўл\ миқдорда)}$; **E.** H_2SO_4.

7. $Mn(OH)_2$ га ишқорий муҳитда $KBrO$ таъсир эттирилганда қайси модда ҳосил бўлади?

A. K_2MnO_4; **B.** MnO_2; **C.** $KMnO_4$; **Д.** $Mn(OH)_4$; **E.** MnO.

8. Қуйидаги бирикмаларнинг қайси бирида концентрланган сульфат кислота таъсирида оксидланиш-қайтарилиш реакцияси содир бўлмайди.

A. KJ; **B.** NaJ; **C.** $NaBr$; **Д.** $NaCl_4$; **E.** KBr.

9. Мис (I) хлорид эритмасидан ис газини ўтказганда қуйидаги моддаларнинг қайси бири ҳосил бўлади?

A. $CuClCO$; **B.** Cu; **C.** Cu_2O; **Д.** CO_2; **E.** $Cu(OH)_2$.

10. Водород сульфид олиш учун қуйидаги реакцияларнинг қайси биридан фойдаланиш керак?

A. $FeS + HCl_{(конц)} \rightarrow$; **B.** $PbS + HCl_{(сулют)} \rightarrow$; **C.** $CuS + H_2SO_{2(сулют)}$;

Д. $HgS + H_2SO_{4(суюлт)} \rightarrow$; **E.** $FeS_2 + O_2 + H_2O \rightarrow$.

11. Эркин бром олиш учун қуйидаги реакцияларнинг қайси биридан фойдаланиш керак?

A. $KBrO_{3(эритма)} + F_2 \rightarrow$; **B.** $HBrO_{(эритма)} + J_2 \rightarrow$;

C. $HBrO_{3(эритма)} + Cl_2 \rightarrow$; **Д.** $NaBr + H_2SO_{4(суюлт)}$; **E.** $KBr + J_2 \rightarrow$

12. Титаннинг қайси бирикмаси термик барқарор?

A. $TiCl_2$; **B.** $[Ti(H_2O)_4]Cl_3$; **C.** $TiCl_4$ **Д.** $Ti(OH)_2$; **E.** $Ti(OH)_4$.

13. Метастаннат кислота қайси моддада эрийди?

A. HCl; **B.** HF; **C.** $H_2SO_{4(суюлт)}$;

Д. $HNO_{3\ (суюлт)}$; **E.** H_2S.

14. Хром саноатда қайси бирикмадан олинади?

A. $K_2Cr_2O_{10}$; **B.** CrO_3; **C.** $Fe(CeO_2)_2$;

Д. K_2CrO_4; **E.** K_2CrO_7.

15. Лабораторияда сульфат ангидридни олиш учун қайси реакциядан фойдаланилади?

A. $Cu + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow$; **B.** $FeS_2 + O_2 \rightarrow$;

C. $Na_2SO_{3(қаттиқ)} + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow$; **Д.** $H_2S + O_2 \rightarrow$; **E.** $S + O_2 \rightarrow$

16. Натрий металига сульфит ангидрид таъсир эттирилиши натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

A. Na_2S; **B.** $Na_2S_2O_4$; **C.** Na_2SO_3; **Д.** Na_2SO_4; **E.** S.

17. Гидрозинга кальций метали таъсир эттириш натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

A. CaH_2; **B.** NH_3; **C.** H_2; **Д.** Ca_3N_2; **E.** Реакция кетмайди.

18. Фосфат кислота неча асосли?

A. 2. **B.** 3. **C.** 4. **Д.** 5. **E.** 1.

19. Фосфат ангидридига икки моль сув таъсир эттириш натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

A. HPO_3; **B.** H_3PO_3; **C.** H_3PO_4; **Д.** $H_4P_2O_7$; **E.** H_2PO_3.

20. Цианид кислотанинг нечта изомерини биласиз?

A. 1. **B.** 2. **C.** 3. **Д.** 4. **E.** 5.

21. Кўрғошин (II)- йодид чўкмаси қайси эритмада яхши эрийди?

A. H_2S; **B.** H_2SO_4; **C.** HCl; **Д.** KJ; **E.** KOH.

22. Рух металини ишқорий муҳитда нитратлар билан аралаштириб, куйдириш натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

A. NH_3; **B.** ZnO; **C.** $Zn(NO_3)_2$; **Д.** NH_4NO_3; **E.** $Zn(OH)_2$.

23. Рух металини аммиак эритмасида эриши натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

А. $Zn(OH)_2$; **В.** ZnO; **С.** H_2; **Д.** NH_3; **Е.** Реакция кетмайди

24. Никель (III)- гидроксидни хлорид кислота билан реакцияси натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

А. $NiCl_3$; **В.** Ni_2O; **С.** Cl_2; **Д.** $Ni(OH)_2$; **Е.** Реакция кетмайди.

25. Кобальт (III)- гидроксидини сульфат кислотаси билан реакцияси натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

А. $Cr_2(SO_4)_3$; **В.** O_2; **С.** SO_2; **Д.** SO_3; **Е.** Cr_2O_3.

26.Ушбу галогенларнинг қайси бирининг электроманфийлиги катта қийматга эга?

А - фтор; **В** - хлор; **С** - бром; **Д** - йод; **Е** - йод ва бром.

27 Қуйидаги галогеноводородларнинг қайси бири термик барқарор?

А. HF; **В.** HCl; **С.** HBr; **Д.** HJ ва HBr.

28. Ортиқча миқдорда олинган хлорли сув билан калий йодиднинг таъсирланиши натижасида қандай модда ҳосил бўлади?

А. J_2; **В.** HJ; **С.** HJO; **Д.** HJO_3; **Е.** HJO_4.

29. Фтор табиатда қандай бирикма ҳолида учрайди?

А. KHF_2; **В.** CaF_2; **С.** $3NaF_3$; **Д.** AlF_3; **Е.** SiF_4.

30. Тоза водород йодид олиш учун қайси реакциядан фойдаланиш мумкин.

А. $KJ(к) + H_2SO_4(конц) \longrightarrow$

В. $KJ(к) + HCl(конц) \longrightarrow$

С. $KJ(к) + H_3PO_4(конц) \longrightarrow$

Д. $P(қизил) + J_2 + H_2O \longrightarrow$

Е. $J_2(к) + H_2O \longrightarrow$

31.Ушбу $Br_2 + H_2O \rightleftarrows 5HBr + HBrO$ мувозанатни ўнгга силжитиш учун қуйидаги қайси моддани қўшиш керак?

А. H_2SO_4; **В.** NaOH; **С.** AgNOs; **Д.** CaCOз; **Е.** NaBr.

32. Кристалл ҳолатдаги йод қуйидаги қайси модданинг сувли эритмаси билан реакцияга киришади?

А. NaCl; **В.** $KClO_3$; **С.** KJ; **Д.** KF; **Е.** NaF.

33. Йодли кислородли бирикмаларнинг қайси бири энг барқарор?

А. +1; **В.** +3; **С.** +5; **Д.**+7; **Е.** -1.

34. BF_4^- ионининг фазадаги конфигурацияси қандай кўринишга эга?

А. Квадрат; **В.**Тўртбурчак пирамида: **С.** Тетраэдр; **Д.**Олтибурчак, **Е.**Конуссимон.

35. Алюминий гидроксидини чўктириш учун қайси модда эритмасидан ортиқча миқдорда олиш керак?

А. Na_2CO_3; **В.** NaOH; **С.** NH_3; **Д.** NH_4OH; **Е.** KOH.

XXIV БОБ

f-ЭЛЕМЕНТЛАР

XXIV. 1. ЛАНТАНОИДЛАР (ЛАНТАНИДЛАР)

Даврий системанинг олтинчи даврига кирувчи 14 та элемент оиласи шундай ном билан аталади. Буларга церий (атом рақами 58), празеодим (59), неодим (60), прометий (61), самарий (62),европий(63), гадолиний (64), тербий (65), диспрозий (66), гольмий (67),эрбий (68),тулий(69), иттербий (70) ва лютеций (71) киради. Иттрий билан лантаноидлар биргаликда сийрак-ер элементлари группасини ташкил этиб, **церий** ва **иттрий** группачаларига бўлинади. Церийдан гадолинийгача бўлган элементлар енгил лантаноидлар, тербийдан лютецимгача бўлганлари *оғир лантаноидлар* дейилади. Енгил лантаноидлар группачасида бир элементдан иккинчи элементга ўтилганида 4f-орбиталга биттадан электрон

қўшилади. Оғир лантаноидлар группачаси элементлари атомларида 4*f*-орбиталларга аввалги еттитадан ташқари яна биттадан электрон қўшила боради.

Лантаноидлар атомларида 4*f*-поғоначалар электронлар билан тўлиб боради. Улар атомларининг ташқи олтинчи қаватида иккитадан *s*-электрон бўлади. Гадолиний билан лютеций атомларининг бешинчи қаватида иккита s-, олтита *p*- ва биттадан *d*-электрон бор бўлиб, булар бу борада лантанга ўхшайди. Церийдан гадолинийга ўтилганда 4f-поғонадаги электронлар сони иккидан еттитага қадар ортади. Лантаноидлар туркуми лютеций билан якунланади,унинг 4f-поғоначасидаги электронлар сони 14 тадир: Lu - $5s^2 \cdot 5p^6 \cdot 5d^1\ 6s^2$.

Лантаноидларга хос бўлган оксидланиш даражаси +3. Лантаноид атомининг валентлик ҳолати кўпинча унинг таркибидаги 5d $6s^2$ электронларга боғлиқлиги билан аниқланади. Шу сабабдан лантаноидлар кўпинча уч валентли ҳолатни намоён қилади. Лантан, гадолиний ҳамда лютецийга яқин элементларда ўзгарувчан валентлик сезилади. Церийнинг уч ва тўрт валентлик ҳолат намоён қилиши 4*f* - ҳолатдаги бир электрониниг s дан d га ўтиши билан тушунтирилади.

Лантаноидлардан самарий, европий ва иттербий икки валентли ҳолатни ҳам намоён қилиши мумкинлиги аниқланган.

Лантаноидлар қаторида атом сони орта борган сари (Ge дан Lu га қараб) ион радиуси камайиб боради. Бу ҳодиса *лантаноидлар кириши (сиқилиши)* дейилади.

f-элементлар оралиқ элементлар жумласига киради. Уларнинг икки туркуми маълум. Биринчиси 4f-элементлар, яъни лантаноидлар бўлиб, улар VI даврда лантандан кейинги ўн тўртта ўринни эгаллайди.Иккинчи туркумга 5*f*-элементлар, яъни актинонидлар киради. Булар VII даврда актинийдан кейинги 14-ўринни эгаллайди. Жами 28 та актинонид элементлари маълум бўлиб, улар металлар жумласига киради. Ер қобиғида масса бўйича миқдори $1{,}6 \cdot 10^{-2}$% га тенг.

Табиатда учрайдиган бастнезит (Gd, La..) $\cdot CO_3F$ лопарит $(Na,Ca,Ce..)_2\ (Ti.NbTa_2O_6)$ ва монацит G, La..)PO_4 бўлиб, улар апатитларда, шунингдек, тантал, титан ва уран минераллари таркибида ҳам учрайди.

Лантаноидлар ўзларининг рудали концентратларига анорганик кислоталар (H_2S0_4,HNO_3) ёки ишқорлар таъсир

эттириб ажратиб олинади. Гидроксидларидан ҳам хомашё сифатида фойдаланса бўлади. Кимёвий хоссалари жуда ўхшашлиги туфайли лантаноидларни бирикмаларидан тозалаб ажратиб олиш анча мушкул. Аммо кейинги йилларда уларни бир-биридан ажратувчи самарали усуллар ишлаб чиқилганки, бунда ҳар бир металл тоза ҳолда олинмоқда.

Лантаноидлар оқ-кумушранг типик металлар, кимёвий хоссалари жихатидан ишқорий - ер элементларига яқин туради. Улар анорганик кислоталарда эрийди, сув билан ўзаро таъсирлашиб, водород ажратади ва эримайдиган гидроксидлар ҳосил қилади. Лантаноидлар одатдаги шароитда кислород билан, 200°С дан юқорида галогенлар, галоген-водород, углеводород, бор ва олтингугурт билан реакцияга киришади. Лантаноидлар оксидлари, фторидлари, оксифторидлари, сульфид ва оксисульфидлари сувда эримайдиган қийин суюқланувчи моддалардир. Галогенидлари (фторидлар бундан мустасно), нитратлари ва перхлоратлари сувда яхши эрийди, сульфатлари камроқ, фосфатлари, карбонат ва оксалатлари эса эримайди. Оксалатлари билан карбонатлари 800—900°С да оксидларигача парчаланади.

Европий, иттербий, самарий,тулий ва неодимнинг ванадатлари, вольфрамат, гексаборид, метафосфат, ортофосфат, ультрафосфат, молибдат ва ниобатлари, оксалат, сульфид, сульфат, тантадат, фторид ва хлоридлари маълум бўлиб, улар турли соҳаларда ишлатилади. Бу бирикмалар тегишлича синтез қилиб олинади. Люминисценцияланувчи шишалар тайёрлашда активаторлар сифатида, лазер материаллари, ўтга чидамли буюмлар, атом реакторлари стерженлари тайёрлашда, компонентлар, чўян модификаторлари, яримўтказгич, қотишма ва бошқалар тайёрлашда қўлланилади.

Церий, празеодим, тербий, неодим ва диспрозий фторидлари ва бошқа бирикмаларидан кальций ёрдамида термик кайтариш, хлоридларини электролиз қилиш каби бошқа йўллар билан олинади. Улар мишметалл (қотишма)ларда компонент, алюминий ва магний қотишмаларида легирловчи қўшимча, лазер материаллари ва плёнкаларни тайёрлашда ишлатилади.

Лантаноидлар рангли металлар саноатида, электрон асбобларда геттерлар, магнит материаллари тайёрлашда компонентлар, ёндирувчи таркибли моддалар водорд

аккумулятори, бошқа металларни қайтарувчилар ва пўлат тайёрлаш саноатида қўлланилмоқда.

XXIV. 2. АКТИНОИДЛАР (АКТИНИДЛАР)

Даврий системанинг еттинчи даврига мансуб ўн тўрт элемент оиласи актиноидлар номи билан аталади. Буларга торийдан - лоуренсийгача бўлган (атом рақами 90–103) элементлар киради. Торий билан уран изотоплари узоқ яшайди. Бу элементлар табиий минераллар таркибида учрайди. Протактиний, нептуний ва плутоний изотоплари ҳам табиатда озроқ миқдорда бўлсада, учрайди. Ўзга актиноидлар табиатда учрамайди, улар уран ва баъзи трансуран элементларни ядро реакторларида нейтронлар билан нурлантириб ёки енгил элементлар ядролари тезлаткичларида олинади.

Актиноидлар кимёвий хоссалари ва бошқа жиҳатлари билан лантаноидларга яқинлиги бу икки оила элементларининг ташқи қобиқларининг бир хиллиги сабаблидир. Бу оилаларга мансуб элементларнинг ташқи учинчи қобиқларини Тўлдириш - актиноидларда 5f-қобиқларда ва лантаноидларда 4f-қобиқларда боради. Актиноидлар лантаноидлардан оксидланиш даражасининг ҳар хиллиги билан фарқланади. Масалан, америцийники +2 дан +7 гача боради. Торийдан урангача оксидланиш даражаси +4 дан +6 гача барқарор ўсиб боради, кейин U–Np–Pu–Am қаторида бир хил равищда +3 гача камаяди ва қолган элементлар учун шундай сақланиб қолади. Бундан фақат барқарор-оксидланиш даражаси +2 бўлган нобелий мустаснодир. Оксидланиш даражаси +2,+3 ва +4 бўлган актиноидлар сувли эритмалари гидратланган катион ҳолда бўлади. Оксидланиш даражаси +5 ва +6 бўлган актиноидлар учун MeO_2^+ ва MeO_2^{2+} ион шакллари хосдир.

Атом рақамлари орта бориши билан актиноидларнинг бир туридаги ион радиусларининг камайиши ҳодисаси актиноид киришими дейилади. Уларнинг атом радиуслари лантаноидларни атом радиусларига қараганда каттароқ бўлади. Мана шу сабабли актиноидларнинг ташқи электронлари ядро билан кучсиз боғланади. Шу сабабли баъзи актиноидларнинг валентлиги олтига тенг бўлади. Актиноидларнинг барча катионлари NO^{3-}, Cl^- ва ClO_4^- каби анионлар билан сувда яхши эрийдиган тузлар ҳосил қилади.

Оксидланиш даражаси +4 ва +6 бўлган актиноидлар рудаларнинг нитрат кислотали эритмаларидан 3-бутил фосфат ва шу каби бошқа органик экстрагентлар ёрдамида танлаб олинади.

Актиноидлар комплекс бирикмалар ҳосил қилишга мойил бўлиб, айниқса, кислородли аддендлар билан яхши бирикади. Комплекс ҳосил қилиш хусусияти қуйидаги қатор бўйича камайиб боради:

$$Me^{4+} > MeO^{3+} \geq Me^{3+} > Me^{2+}$$

Актиноидларнинг координацион сонлари 4—12 оралиғида бўлади.

Торий (Thorium)-Th даврий жадвалнинг III группасидаги радиоактив кимёвий элемент, актиноид ҳисобланади. Табиатда асосан ^{232}Th изотопи маълум. Ярим емирилиш даври $1{,}389 \cdot 10^{10}$ йилга тенг. 1828 йилда И. Берцелиус томонидан очилган. Ер қобиғидаги масса бўйича миқдори $8{,}0 \cdot 10^{-4}$% га тенг. 120 га яқин минерали бўлиб, булардан асосийлари торит $ThSiO_4$ ва торианит $(Th, U)O_2$ дир. Торитнинг асосий олинадиган манбаи монацит $[(Ce, La..)PO_4]$ бўлиб, таркибида 10% ча ThO_2 бўлади.

Торий, оқ-кумушранг пластик металл, унга хос оксидланиш даражаси +4, баъзан +2 ва +3. Кукун ҳолдагиси пирофор бўлади. Иссиқ сувда диоксид пардаси билан қопланади.

Торий кальцийтермик ва электролиз усулларида бирикмаларидан олинади.

Торий одатдаги шароитда фтор, қиздирилганда $H_2, Cl_2, Br_2, S, P, N_2, H_2S$ билан реакцияга киришади, анорганик кислоталар аста-секин реакцияга киришади.

Торий магнийли қотишмаларни легирлашда, электролампалар тайёрлашда геттер сифатида ишлатилади, уранторий реакторларида муҳим ёқилғи ҳисобланади.

Торий гидриди $\mathbf{ThH_2}$, *гидроксиди* $\mathbf{Th(OH)_4}$, *диоксиди* $\mathbf{ThO_2}$, *монокарбиди* **ThC**, *дикарбиди* $\mathbf{ThC_2}$, *нитрати* $\mathbf{Th(NO_3)_4 \cdot nH_2O}$, *сульфати* $\mathbf{Th(S0_4)_2}$, *тетрафториди* $\mathbf{ThF_4}$, *тетрайодиди* $\mathbf{ThJ_4}$, *тетрахлориди* $\mathbf{ThCl_4}$ ва бошқа бирикмалар маълум. Булар териметрияда, ёқилғи сифатида ва торий олишда ярим хомашё бўлиб хизмат қилади.

Уран (Uranium) U-даврий системанинг III группасидаги радиоактив кимёвий элемент. Табиатда унинг 3 та изотопи

маълум: ^{238}U,^{235}U ва ^{234}U. Биринчи миқдори 99,282 %, ярим емирилиш даври 4,51 $\cdot 10^9$ йил. 1789 йилда М.Г.Клапрот томонидан UO_2 сифатида очилган. Металл ҳолидаги уран эса 1841 йилда Э.Пелиго томонидан олинган. Ер қобиғида ураннинг масса бўйича миқдори тахминан 2, 5 $\cdot 10^{-4}$% . Ураннинг муҳим минераллари *уранит* $(U,Th)O_2$, *настуран* U_3O_8, *карнотит* $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot U_2O_5 \cdot 3H_2O$, *туяму нит* $CaO_2 \cdot UO_2 \cdot U_2O_5 \cdot 8H_2O$ ва *уран қораси* деб аталувчи оксидлари $(UO_2:UO_3)$ аралашмаларидан иборат. Саноат аҳамиятига эга бўлган бошқа минераллари (титанатлар, браннерит, коффинит, танталониобатлар ва бошқалар) ҳам маълум.

Уран оқ-кумушранг, ялтироқ металл. У рудаларидан турли йўллар билан ажратиб олинади. Ураннинг оксидланиш даражаси +3 дан +6 гача боради, баъзан +2 бўлади. Кукун ҳолдаги уран пирофордир, у сув билан реакцияга киришади. HCl ва HNO_3 да тез H_3PO_4 ва HF да эса секин эрийди, ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Барча галогенлар азот ва фосфор билан бирикади.

Ураннинг кўпгина бирикмалари, шу жумладан, *фторидлари, карбидлари, силицидлари, сульфат, сульфид, нитрид, фосфид* ва *оксалатлари* маълум.

Уран оксиди U_3O_8 кристалл модда бўлиб, уран бирикмаларини термик парчалаб ёки UO_8 ни оксидлаб олинади.

U_3O_8 - уран кимёвий концентратларининг асосий компонентидир.

$U(OH)_3$ - асос табиатига эга. Бунга оид тузлар ўзининг эриши бўйича лантаноидларнинг тегишлича тузларига ўхшайди.

Уран уч оксид ёки уран ангидрид UO_3 кислоталарда эритилганда тузлар (масалан, HCl да UO_2Cl_2) ҳосил бўлади. Буларда катионлик ролини уранил деб аталувчи ион - UO_2^{2+} бажаради. Уранил тузлари сариқ-яшил рангга эга бўлиб, сувда яхши эрийди. Уранил тузлари эритмаларига ишқор таъсир эттирилганда уранат кислота H_2UO_4 тузлари - уранатлари ва диуранат кислота $H_2U_2O_7$ тузлари диуранатлар ҳосил бўлади. Буларга натрий уранат Na_2UO_4 ва натрий диуранат $Na_2U_2O_7$ мисол бўла олади. Кейинги туз сариқ-яшил рангда товланувчи уран шишасини олишда ишлатилади.

Плутоний (Plutonium) **Pu** - сунъий радиоактив кимёвий элемент. Масса сони 232 – 246 бўлган ўн бешта изотопи маълум. Г.Сиборг бошлиқ олимлар томонидан 1940 йилда уран ядро реакцияси ўрганилаётганда очилган.

Плутоний оқ-кумушранг мўрт металл. Оксидланиш даражаси +3 дан +7 гача, барқарори +4 га тенг. Хавода секин оксидланади, кукуни ва қириндиси пирофор бўлади.

Қизитилганда галогенлар H_2,N_2,S,NH_3,H_2O ва бошқалар билан реакцияга киришади, кислоталар (HCl, $HClO_4$, H_3PO_4) да эрийди, концентрланган HNO_3 ва H_2SO_4 да пассивланади. Кўпгина металлар билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилади.

Плутоний ядро энергетикасида ёқилғи, трансплутон элементлар олишда хомашё, ядро қуроли ишлаб чиқаришда ва космик аппаратлар бортларида электр токи манбаи сифатида қўлланилади.

Плутоний карбиди, фторидлари, хлоридлари, сульфиди, нитриди, гидриди, диоксиди ва гидратлари турли соҳаларда қўлланилади. Буларнинг айримлари плутоний олишда хомашё ва перспектив ядро ёнилғилари ҳисобланади.

XXV БОБ

АНОРГАНИК КИМЁ ВА ЭКОЛОГИЯ

Илгариги бобларда модданинг физик ва кимёвий хоссаларини изоҳловчи қонунлар билан танишдик. Атроф муҳитни яхшироқ ўрганиш мақсадида ана шу қонун ва қонуниятларни амалда қўллаш керак бўлади. Нима сабабдан атроф муҳит ифлосланади, уни қандай қилиб тоза тутишимиз ва келажак авлодларга мусаффо ҳолда етказишимиз учун нималар қилишимиз керак, деган муаммо келиб чиқаяпти.

Атмосфера ва атроф муҳитга тарқалаётган моддалар аввалига оддий бўлиб кўринсада, аслида улар бир-бирига қўшилиб, қуёш нури, босим, температура, сув ва шу каби бошқа омиллар таъсирида катта ўзгаришларга сабаб бўлаётгани маълум. Корхоналардан ажралиб, сувга ёки тупроққа қўшилиб атроф муҳитни турли чиқиндилар билан "бойитаётган" маҳсулотлар эндиликда атмосферани ифлослантириб бормоқда. Бунинг олдини олиш тез орада ҳал этилиши лозим бўлган муҳим масалалардан бўлиб қолди. Ушбу бобда ана шулар ҳақида фикр юритилади.

Атмосфера мураккаб система бўлиб, денгиз сатҳида ҳавонинг 99% и азот билан кислородга тўғри келади (қолганлари CO_2 ва асл газлардан иборат).

Атмосферанинг таркибий нисбий молекуляр массаси 90 км баландликкача ўзгармайди, ундан юқорида эса тез ўзгаради. Масалан, денгиз сатҳидаги миқдори жуда кам бўлган гелий 500-1000 км баландликда атмосферанинг асосий компонентига айланади. Атмосфера таркибининг баландлик бўйича ўзгариши кимёвий ўзгаришлар билан боғлиқ бўлади. Қуёшнинг электромагнит нурланиши натижасида вужудга келадиган энергиянинг ютилиши орқасида атом ва молекулалар ионланади ҳамда диссоциланади. Бунда кислород молекулалари қуйидаги ҳолда атомларга диссоциланади:

$$O_2(газ) + h\nu \longrightarrow 2O(газ)$$

Бундай жараённинг давом этиши натижасида атмосфера таркибининг ўртача нисбий молекуляр массаси пасаяди. Чунончи молекуляр кислородники 32 га, атомар кислородники 16 га тенг. Таркибида атомар ва молекуляр ҳолдаги кислороди бўлган газ аралашмасининг молекуляр массаси 16- 32 орасида бўлиши табиий. Атмосферада сувнинг фотодиссоциланиши ҳам қизиқиш туғдиради. Ер юзасидан атмосферанинг юқори қаватларига кўтарилувчи сув миқдори унчалик кўп эмас. Аммо сувнинг атмосферадаги фотодиссоциланиши ерда кислородли атмосферанинг вужудга келишига сабаб бўлган, деган фикрлар мавжуд.

Атмосферада жуда кўп кимёвий реакциялар амалга ошади. Булардан электрон кўчиши билан борадиган реакциялар кимёнинг барча тармоқлари билан бир қаторда биокимё учун ҳам муҳимдир. Турли хил бирикмаларнинг ҳосил бўлиши, парчаланиши, алмашинув реакциялари, момақалдироқ пайтида амалга ошадиган озон O_3 ҳосил бўлиши реакциялари инсон ва жониворлар учун муҳим аҳамият касб этади. Алмашинув реакцияларига мисол қилиб қуйидаги жараёнларни кўрсатиш мумкин.

$$O(газ) + N_2(газ) \longrightarrow NO^+(газ) + N(газ)$$

$$N(газ) + O(газ) \longrightarrow NO^+(газ) + N(газ)$$

Юқоридаги реакциялар экзотермик реакциялар бўлганлиги туфайли осонлик билан амалга ошади. Атмосферанинг юқори қисмида NO нинг концентрацияси миллиондан бир қисмни ташкил қилишига қарамай NO^+ атмосферанинг ўша қисмида энг кўп тарқалган ион ҳисобланади.

Мезосфера билан стратосферада ҳосил бўлувчи атомар кислород кислород молекуласи билан бирикиб, озон (O_3) ни ҳосил қилади:

$$O(газ) + O_2(газ) \rightarrow O_3(газ)$$

Озон молекуласи қўшимча энергияга эга. Унинг атомар ва молекуляр кислороддан ҳосил бўлиши энергиянинг ажралиши билан боради (105 кЖ/моль). Озон ўзидаги ортиқча энергияни йўқотишга интилади. У қуёш нурини ювиб, атомар ва молекуляр кислородга парчалана олади. Бунинг учун зарур бўлган энергияни тўлқин узунлиги 1140 нм дан ортиқ бўлмаган фотонлар етказиб беради. Озон молекуласининг тўлқин узунлиги 200–300 нм фотонларни ютиши инсоният учун катта аҳамиятга эга. Агар стратосферада озон қавати бўлмаганда, у қисқа тўлқинли катта энергия–фотонлар ерга ўтиб кетар эди. "Озон" қалқони бўлмаганида эди, ана шу катта энергияли фотонлар ўсимлик, ҳайвонот дунёси ва инсониятни, яъни Ерда ҳаётни йўқ қилган бўлур эди.

Озоннинг фотопарчаланиши унинг ҳосил бўлиш реакциясининг аксидир. Бу озоннинг ҳосил бўлиши ва парчаланишини циклик жараёнга айлантириб туради. Мана шу цикл орқасида Қуёшнинг ультрабинафша нурланиши иссиқлик энергиясига айланади.

Озон қисқа тўлқинли ультрабинафша нурларни (λ=200–280нм)тўла равишда, тўлқин узунлиги 280–320нм бўлган ультрабинафша нурларнинг эса 90 фоизини ютади. Озон миқдори стратосферада унча кўп бўлишига қарамай, унинг ультрабинафша нурларини ютиш қобилияти жуда юқоридир. Стратосферада ўзга газлар бўлмаган ҳолда озоннинг ҳосил бўлиши ва парчаланиш механизмини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$O_2 \xrightarrow[\text{нурлар } (180-240\ нм)]{\text{ультрабинафша}} O + O$$

$$O_3 \xrightarrow[\text{нурлар (200-300нм)}]{\text{ультрабинафша}} O_2 + O$$

Стратосферада ушбу реакциялар мувозанатда бўлади. Лекин ўзга газлар ёки радикаллар мавжуд бўлганда озон парчаланади:

$$\begin{array}{l} X + O_3 \longrightarrow XO + O_2 \\ XO + O \longrightarrow X + O_2 \\ \hline O_3 + O \longrightarrow 2O_2 \end{array}$$

бу ерда: X = H, OH,NO_x,Cl,Br.

Атмосферада кўрсатилган радикаллар оддий шароитда ўзга компонентлар билан бирикади ва стратосферагача етиб бормайди.

Озон циклида қатор реакциялар амалга ошади. Булардан бири азот оксидлари қатнашуви билан борадиган реакциялардир.

Атмосферада азот моноксиди NO билан азот диоксиди NO_2 кам концентрацияда бўлади. Озон NO билан бирикиб, NO_2 ва O_2 ни ҳосил қилади. Кейин NO_2 атомар кислород билан реакцияга киришади, натижада қайтадан NO билан O_2 ҳосил бўлади. Бундан сўнг NO яна озон билан учрашади. NO иштирокида борувчи газ фазасидаги реакциялар натижасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\begin{array}{l} O_3 + NO \longrightarrow NO_3 + O_2 \\ NO_2 + O_2 \longrightarrow NO + O_2 \\ \hline O_3 + O \longrightarrow 2O_2 \end{array}$$

Юқридаги реакциялардан NO гази O_3 нинг парчаланишини тезлатиши, яъни у бу реакциянинг катализатори бўлиб хизмат қилиши кўриниб турибди.

Товушдан тез учувчи самолётлардан ажралувчи азот моноксиди озон қаватига салбий таъсир этиши мумкинлиги олимлар томонидан текширилмоқда. Бу борада баъзи илғор фикрларнинг амалиётга йўл олаётганлиги маълум.

Хладонлар (фреонлар) ни озон қаватига салбий таъсир этиши аниқланган. Жуда барқарор бўлган бу бирикмалар гидролизланмайди ва металларни коррозияга учратмайди. Шу

сабабдан улар музлатиш установкаларида, аэрозол ҳосил қилиш учун инсектофунгицид бирикмалари ва фторли бирикмалар синтезида кенг равишда қўлланилади. Ана шу ишлар амалга оширилаётганда хлор-фторметанларнинг маълум қисми атмосферага чиқади. Улар аста-секин юқорига кўтарилади. Ерда зарарсиз бўлган бу моддалар стратосферага кўтарилганда қисқа тўлқинли ультрабинафша нурлар таъсирига берилади. 190–225 нм тўлқин узунлигидаги диапазонда юқори энергияли нур хлорфторметанларни фотолизга учратади. Бунда метандаги C - Cl боғи нур таъсирида узилади:

$$CF_xCl_{4-x}(газ) + h\nu \rightarrow CF_xCl_{3-x(газ)} + Cl_{(газ)}$$

Ушбу реакция яна давом этиши мумкин. Ҳисоблар хлор атоми ҳосил бўлиши 30 км баландликда максимал тезликка эга бўлишини кўрсатди. Ана шу фотолиз орқасида ҳосил бўлган атомар ҳолдаги хлор кислород билан тез реакцияга киришиб, хлороксид ва атомар кислород ҳосил килади. Хлор оксиди ўз навбатида атомар кислород билан реакцияга кириша олади, натижада яна атомар ҳолдаги хлор вужудга келади. Ушбу жараён илгари кўриб ўтилган азот оксидининг атмосферадаги реакциясига ўхшайди. Ҳар икки реакция ҳам озоннинг атомар кислород билан реакциясига, яъни молекуляр кислороднинг ҳосил булишига олиб келади. Шу сабабли хлорфторметандан фойдаланишни чеклаш чоралари кўрилмокда.

Таркибида хлор бўлган энг барқарор бирикмаларга азот диоксиди билан фреон (галоидуглерод)лар киради. Масалан, фреон-115 380 йил, фреон-12 эса 110 йил давомида барқарор бўлишлиги билан тавсифланади. Худди мана шу реагентлар стратосферага етиб боради ва ультрабинафша нурлар таъсирида парчаланади. Буни фреон - 12 мисолида кўрамиз:

$$CClF_3 \xrightarrow[\text{нурлар}]{\text{ультрабинафша}} Cl + CClF_2$$

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$

$$Cl + O \longrightarrow Cl + O_2$$

Ҳосил бўлувчи хлор яна озон билан бирикади. Занжир реакцияси бўйича хлор ўзга бирикмалар билан бирикади.

Бирикишдан ҳосил бўлувчи моддалар, масалан, NO_x бўлиши мумкин:

$$ClO + NO_2 \longrightarrow ClONO_2$$

Стратосферада ҳосил бўлувчи хлор нитрати ҳам хлор, ҳам NO_2 нинг манбаи ҳисобланиб, озоннинг парчаланишини катализлайди, бошқача қилиб айтганда озон молекуласининг парчаланишини тезлатади. Одатда кун чиққан пайтда ультрабинафша нурлари таъсирида хлор нитрати парчаланишидан ҳосил бўлган хлор билан азот диоксиди яна озон билан занжир реакциясига киришади. Хлорнинг ортиқча молекулалари реакция маҳсулоти бўлган $ClONO_2$ нинг водород билан бирикиб, водород хлорид ҳосил қилиши ва атмосферанинг пастки қисмига ёмғир ёки қор билан ювилиши туфайлигина тамом бўлиши мумкин. Демак, осмондаги хлор бошимизга кислота (HCl) бўлиб ёғилмоқда, унинг таъсирида дов-дарахтлар қуримоқда, мевалар ҳосили камаймоқда, касаллик кўпаймоқда, экологик вазият фақат стратосферадагина эмас, ерда ҳам бараварига бузилмоқда.

Озонни бузувчи азот диоксидининг манбаи бўлиб тупроқ, тропик ўрмонлар, океан ёки денгизларда рўй берувчи табиий жараёнлар натижасида вужудга келувчи азот моноксиди (NgO) ҳам хизмат қилиши мумкин. Азот диоксидининг антропоген манбаига ўғитлар нитрификацияси ҳамда биологик массаларни ёқиш маҳсулотлари киради.

Тропосферанинг ифлосланган қатламларида азот оксидлари органик ва анорганик табиатдаги турли моддалар билан реакцияга киришиб озон ҳосил бўлишида катализатор вазифасини ўташи ҳам аниқланган. Тропосферада NO_x ҳаммаси бўлиб бир кундан етти кунгача мавжуд бўла олиши ҳамда барқарорлиги ҳам шу вақтдан ошмаслиги тажрибаларда кўрилди. Бу оксидлар фотокимёвий реакцияларда қисман парчаланади ёки ёғин-сочинлар билан пастга тушади. Стратосферада, ўзга газлар нисбатан кам бўлган жойда NO_2 ҳам озон, ҳам хлор билан реакцияга киришиб, NO_2 ва $ClONO_2$ ни ҳосил қилади дейилади. Стратосфера қуйи қатламларидаги NO нинг манбаи бўлиб, азотли бирикмалардан ташкил топган тез учувчи самолёт ва ракета ёқилғиларидан ажралувчи газлар ҳам хизмат қилади. Гидразин (N_2H_4) ва суюқ ҳолдаги азот тўрт оксиди (N_2O_4) шундай моддалардан ҳисобланиб, учиш

аппаратларида оксидловчи вазифасини ўтайди. Бундан ташқари юқори температурали чиқинди газлар стратосферанинг қуйи қатламларидаги молекуляр азот оксидлари (NO_x) гача оксидлашга кўмаклашади. Стратосферанинг қуйи қатламлари таркиби атмосфераникидан анча фарқланганлиги (компонентлар кам ва булутлар йўқлиги) туфайли у ерда ҳосил бўлувчи азот оксидлари узоқ вақт давомида сақлангани ҳолда озон билан ҳам, хлор бирикмалари билан ҳам юқорида кўрсатилганидек реакцияга киришади. Аммо бу ерда қайси реакция кўпроқ аҳамият касб этган механизмнинг аниқ ифодаси ҳақида ва бошқа муҳим масалаларга оид аниқ бир маълумотларга эга эмасмиз. Илгариги маълумотларга ва ўтказилган математик моделлашларга кўра, ифлосланган стратосферада азот оксидлари озон ҳосил бўлишида муҳимдир, дейилганлиги эндиликда текширувларни талаб қилмоқда. Галогенуглеродларнинг парчаланиши натижасида ҳосил бўлган хлорни боғловчи метан устида ҳам айрим фикрлар мавжуд. Кейинги йилларда лабораторияларда ўтказилган тажрибалар булутлардаги муз бўлакчаларида ўтадиган гетероген реакцияларда азот оксидларининг фаол ўрни борлигини тасдиқлади.

Баррат, Соломон ва бошқалар томонидан "Nature" журналида (1988) эълон қилинган мақолаларда озон ўпқонининг пайдо бўлиши механизмида хлор оксиди (ClO) нинг димерланиши реакциясининг аҳамияти кўрсатилган. Қуйида Арктика тажрибаларига асосланиб ўпқон ҳосил бўлишида стратосферада қандай реакциялар содир бўлиши ифодалаб берилган;

$$Cl + O_2 \longrightarrow ClO + O$$

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

$$ClO + ClO \longrightarrow M + Cl_2O_2$$

$$Cl_2O_2 + h\nu \longrightarrow Cl + ClOO$$

$$ClOO + M \longrightarrow Cl + O_2 + M$$

$$Cl_2O_2 + h\nu \longrightarrow Cl + OClO$$

$$OClO + h\nu \longrightarrow O + ClO$$

Реакция занжир механизмида борганлиги учун ҳам жуда кўп босқичда боради ва тўлиқ ўрганишни талаб қилади.

Гидрат кислоталарида озоннинг парчаланиши радикал ва фотокимёвий реакциялар механизми билан боғлиқлиги ҳақида ҳам маълумотлар бор. Сувнинг фазовий ўтиши билан боғлиқ электр кимёвий реакциялар ҳам ўз ролини ўйнайди. Муз ёки гидрат кристаллчаларининг вужудга келишида қаттиқ юзаларда электр зарядлари йиғилади, бунинг натижасида вужудга келган потенциаллар фарқи 300 В гача боради. Озонни парчалаш учун ҳаммаси бўлиб 2–2,5 В га тенг потенциаллар фарқи етарлидир. Фотокимёвий реакцияларда ҳам, электр кимёвий реакцияларда ҳам сувнинг фаза ўзгаришлари туфайли ўта фаол реагентлар ҳисобланган эркин электронлар, эркин радикаллар, ион радикаллар вужудга келади. Улар фақат юқори ҳароратдагина амалга ошиши мумкин бўлган термодинамик қаршиликни енгиб, қаттиқ совуқ шароитида ҳам реакцияни амалга оширади. Гидратларни сақловчи системаларда сувнинг фаза ўзгаришларида реакциянинг тез ўзгариши тажрибада исботланди.

Газ гидратларида фотокимёвий реакциялар самарали ўтади. Каттиқ фазалар нурлантирилганда фотокўчиш ҳодисаси, жуда юқори кимёвий фаолликка эга бўлган эркин электрон ва радикаллар вужудга келади. Озон бўлган шароитда термодинамик қаршилик камайиб, реакция тезлиги ошади ва бу бошқа хил бирикишларга ҳам таъсир этади. Гидратларнинг ҳосил бўлишида хомашё шу жумладан, озон ҳам концентрланади кейин фотолиз жараёнида янги юқори фаолликка эга бўлган реагентлар эркин электрон ва радикаллар, электронлар манбаи бўлган ион-радикаллар ҳосил бўлади. Уларнинг озон билан реакцияга киришиши қуйидаги оддий схема бўйича ўтади:

$$O_3 + 2\bar{e} + 2H^+ \longrightarrow O_2 + H_2O$$

$$H_2O + O_3 \longrightarrow H_2 + 2O_2$$

Бу реакциялар кислотали муҳитда ўтади. Бундан ташқари, қуйидаги реакциялар ҳам амалга ошиши мумкин:

$$O_3 + Cl \longrightarrow ClO + O_2$$

$$O_3 + 2H \longrightarrow H_2O + O_2$$

Атомар ҳолдаги хлор билан водород (HCl) фреонлари сувнинг фотолизи натижасида вужудга келади. Бу реакциялар лабораторияда синовдан ўтказилди. Бундан "газ гидратлари озон кушандаси" деган хулосани чиқариш мумкин.

Агар В.П.Царев билан Р.П.Повилейколарнинг тахмини амалда тасдиқланса, озонни сақлаб қолишнинг муҳим йўлларини ишлаб чиқиш мумкин бўлади. Бугунги кунда атмосферага чиқариб юборилаётган озон кушандалари бўлмиш фреонлар, азот-олтингугурт аралашмалар ва бошқа гидрат ҳосил қилувчиларни тезликда камайтириш керак. Стратосферада гидратлар ҳосил бўлишини олдини олишнинг бирдан-бир йўли кўп валентли металларнинг тузлари - электролитлар, шу жумладан, газ гидратларини парчаловчи фторидларни сочиб юборишдир. Таъсир доираси юзлаб километрга етувчи системадан фойдаланиш ҳам газ гидратларини парчалашда муҳим аҳамиятга эга. Тезликда озон ўпқонининг Арктика билан Антарктидадан бошқа ерларга тарқалишининг олдини олиш даркор. Бутун биосферани ўзгартириб юбориши мумкин бўлган жараённинг олди олинмаса, у ёмон оқибатларга олиб келиши мумкин.

Атмосферада олтингугурт бирикмалари ҳам учрайди. Улар вулқон газларидан ажралади, шунингдек, органик бирикмаларнинг бактериялар таъсирида чиришидан ҳосил бўлади. Океанларда ҳам олтингугурт диоксиди ҳосил бўлади. Атмосферада табиий равишда ҳосил бўлувчи олтингугурт бирикмалари миқдори жуда оз, шу сабабли уларни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Аммо катта шаҳар ва саноат районларида олтингугурт бирикмалари миқдорининг кўпайиб кетиши хавфли вазият туғдириши мумкин. Ҳавони заҳарловчи газ - олтингугурт диоксиди (SO_2) ўткир ҳидли, сассиқ ва зарарли моддалардан биридир. Олтингугуртли рудалар куйдирилганда (металл сульфиди оксидланади) SO_2 миқдори кўпайиб кетади:

$$2ZnS(к) + 3O_2(г) \longrightarrow 2Zn(к) + 2SO_2(г)$$

АҚШда олтингугуртли рудалар эритилганда ажралиб чиқаётган O_2 нинг 8% и ҳавога ажралади. Ажралаётган SO_2 нинг 80% и кўмир билан нефтнинг ёниши ҳисобига чиқади. АҚШ да қазиб олинадиган кўмир таркибида 8% гача (массаси

бўйича) олтингугурт борлиги ишни мураккаблаштиради. Шу сабабли АҚШ да атмосферага йилига 30 млн т SO_2 чиқариб ташланмоқда. Бу модда катта моддий зарар келтириши билан бир қаторда инсон соғлиғига ҳам зарар етказмоқда. SO_2 гази SO_3 гача оксидланганда унинг зарари янада ортади. Атмосферадаги майда заррачалар катализатор вазифасини ўтаганида бу жараён янада тезлашади. Ҳосил бўлган SO_3 гази сув томчилари билан бирикиб, сульфат кислота ҳосил қилади:

$$SO_3(г) + H_2O(г) \longrightarrow H_2SO_4(с)$$

Скандинавия ва Шимолий Европа мамлакатларида "нордон ёмғир"нинг кўп ёғиши маълум. Ёмғир сувларида сульфат кислотанинг бўлиши кўлларда балиқларнинг камайиб кетишига, ва умуман, экологик занжирнинг бузилишига олиб келди. АҚШ да ёғувчи "нордон" ёмғирлар кўллар сувининг таркибини бузмоқда, металл иншоотларни коррозияга учратаяпти, хиёбон ва майдонлардаги санъат асарларини (ҳатто мармардан ясалган ҳайкалларни ҳам) ишдан чиқармоқда. Аммиак бор ерларда кислота-асос реакцияси амалга ошиб, аммоний гидросульфат $NH_4(HSO_4)$ ёки аммоний сульфат $(NH_4)_2SO_4$ ҳосил қилади:

$$NH_3(г) + H_2SO_4(с) \longrightarrow \underset{\text{(сувли ёки қаттиқ)}}{NH_4HSO_4}$$

$$NH_4HSO_4(с) + NH_3(г) \longrightarrow \underset{\text{(сувли ёки қаттиқ).}}{(NH_4)_2SO_4} \longleftarrow$$

Кўпгина саноат районлари осмонини қоплаб олувчи қуюқ тутун юқорида қайд этилган тарзда ҳавода тарқалган аммоний сульфатдир.

Атмосферадаги SO_2 ни йўқотишга доир жараёнларнинг йўқлиги ачинарли бир ҳолдир. Лекин бу муаммо ҳозирги даврнинг кечиктириб бўлмайдиган вазифаларидан бири эканлигини эсдан чиқармаслигимиз лозим.

Азот оксидларининг ф о т о к и м ё в и й с м о г (табиий туманнинг саноат чиқинди газлари, иситиш қурилмалари ва бошқалардан чиқувчи аралашмаларининг қўшилувидан ҳосил бўлган система) билан боғлиқлиги ўрганилган. Бу терминга АҚШдаги Лос-Анжелос шаҳри ҳолати сабаб бўлди. Ҳозир бундай

ёқимсиз ҳаво массаларига эга катта шаҳарлар сони тобора кўпайиб бораётганлиги маълум. Автомобиллар азот моноксиди ажратиб, атмосферани бузади. Ҳозир АҚШ да автомобиль 1 миль юрганда атмосферага 1 граммга яқин NO ёки NO_2 гази чиқариши аниқланган. 393 нм га тенг тўлқинли фотонлар таъсирида NO_2 NO ва O га парчаланади:

$$NO_2(г) + h\nu \longrightarrow NO(г) + O(г)$$

Ҳосил бўлган атомар кислород турли реакцияларга, шу жумладан, билан реакцияга киришиб озон ҳосил қилади. Озон O_3 ни NO_2 гача оксидлайди:

$$O_3(г) + NO(г) \longrightarrow NO_2(г) + O_2(г)$$

Ҳосил бўлган NO_2 ва O_2 лар автомобиль двигателининг ёнишидан ҳосил бўлувчи аммиак, CO, CH_4, C_2H_4 олефинлар, ацетилен, альдегидлар ва SO_2 лар билан реакцияга киришиб турли моддаларни ҳосил қилади. Булар смогнинг кучайишига олиб келади. Унинг миқдори шаҳарларда куннинг иккинчи ярмида, айниқса, кечқурун кўпайиши тажрибада аниқланган, бу инсон кўзига кунда кўриниб турган хавфли ҳодисадир.

Автомобиллардан ажралаётган газлар таркибида углерод моноксиди ҳам бор. У папирос тутунида ҳам анчагина миқдорда учрайди. Бу модда инсон қонидаги гемоглобин билан барқарор комплекс ҳосил қилганлиги сабабли хавф туғдиради. Атмосферада CO миқдори кўпайган сари қоннинг организмга кислород етказиб бериш хусусияти камайиб боради. Бу инсоннинг фаол меҳнат фаолиятини сусайтиради, уни ланж қилади, меҳнат унумдорлигини пасайтиради ва шу каби бошқа қатор афсусланарли ҳодисаларни келтириб чиқаради.

Углерод диоксиди билан сув буғи инфрақизил нурларни ютувчи атмосфера компонентлари ҳисобланади. Шу сабабли атмосферадаги углерод диоксиднинг миқдори планетамизнинг об-ҳаво шароитига таъсир этади. Кейинги ўн йилликларда кўмир, нефть, табиий газ ва бошқа минерал қазилма бойликларининг кўплаб ёндирилиши ҳисобига атмосферада CO_2 нинг миқдори бирмунча ортиб кетганлиги сезилмоқда. Ёқилғиларнинг бундай тезликда ёндирилишида қисқа вақт ичида планетамиз об-ҳавосида ўзгаришлар рўй бериши турган гап, деган фикрлар ўртага ташланмоқда.

Дунёдаги миллионлаб автомобиллардан ажралаётган газлар миқдорини камайтириш билан бу муаммоларни бирмунча ҳал қилиш мумкин, деган фикрлар ўртага ташланмоқда. Аммо бу чораларнинг кўрилиши жуда секинлик билан бораётганлиги кишиларни ташвишга солмоғи лозимлиги кўриниб турибди.

XXV. 1. ОЗОН ҚАТЛАМИНИ САҚЛАШ БЎЙИЧА ХАЛҚАРО ҲАМКОРЛИК

Озон қатламини сақлашда Бирлашган Миллатлар Ташкилоти (БМТ)нинг Атроф муҳитни муҳофаза қилиш программаси (ЮНЕП) катта ўрин тутади.

Озон қатламини муҳофаза қилиш бўйича халқаро миқёсдаги ишлар 1974 йилда бошланди. Шу йил мазкур масала бўйича конвенцияга тайёргарлик кўрила бошланди. Конвенцияни тайёрлаш ва уларни қабул қилиш учун ўн бир йил вақт кетди, ниҳоят,1985 йилда қабул қилинди. "Озон қатламини муҳофаза қилиш бўйича Вена конвенцияси" бу борада дастлабки қадам бўлди. 1988 йилнинг ўрталарига қадар конвенцияни дунёнинг 27 мамлакати ва Европа Иқтисодий Уюшмаси имзолади. 18 мамлакат, шу жумладан, МДҲ билан Украина ҳам уни тасдиқлади. Конвенция дунё бўйича хлорфторуглеродлар ишлаб чиқариш, қўллаш ва чиқариб юборишни текшириб туриш ҳақидаги протокол резолюциясини қабул қилди. Хлорфторуглеродлар бўйича экспертлар ишчи гуруҳи (Вена гуруҳи) тузилди. 1987 йилнинг сентябрида Мон-реалда 56 мамлакатнинг вакиллари иштирокида Халқаро конференция ўтказилди. Конференция аэрозоллар, совутгич қурилмалари ва бошқа мақсадларда қўлланилаётган хлор-фторуглеродларнинг ярмисини қисқартириш ҳақида қарор қабул қилди ва протокол тайёрлади. Озон қатламига таъсир этадиган маҳсулотларнинг учдан икки қисмини ишлаб чиқарадиган мамлакатлар протоколни тасдиқладилар. Шунга асосан I-жадвалдаги 1 группага кирувчи маҳсулотлар ишлаб чиқариш ва уни қўллаш 1986 йилдагидан ошиб кетмаслиги таъкидланди. 1 группага кирувчи маҳсулотлар ишлаб чиқариш 1993 йилга келиб 20 фоизга камайтирилиши талаб қилинди. Монреал ва Венада қабул қилинган халқаро муҳим қарорларни дунё олимлари сидқидилдан кутиб олдилар. Италия, Япония, МДҲ ва бошқа мамлакат вакиллари озон қатламини бузувчи моддаларни

ишлаб чиқаришни камайтириш ва уларни зарарсизлари билан алмаштириш ҳақида фикр юритдилар ҳамда бу масалани ҳал қилишда халқаро кучларни бирлаштириш зарурлигини уқтирдилар. Германия, АҚШ, Франция ва Швециянинг ҳамкорликда яратган ЧЕОПС лойиҳаси ҳам бу борада илк қадам бўлди. Ушбу лойиҳанинг асосий мақсади Арктиканинг Шпицберген атрофидаги озон қатламини текшириш ва назорат қилиб туришдир. Тажрибалар АҚШ нинг 1987 йили Чилининг Пунта Дренасида олиб борган илмий кузатувлари асосида ўтказилди. Тажрибаларда НАСАнинг стратосферада уча оладиган ва заррачаларни аниқлашга мосланган лазерли қурилма ҳамда масспектрометр билан жиҳозланган тезучар тайёраларидан фойдаланилди. Франция билан Германия лабораториялари ҳажми 35–100 минг куб метрли 5 та аэростат ажратди. Буларнинг ҳар бирида 28 километр баландликда таҳлил учун намуна олувчи жиҳозлар ўрнатилган бўлиб, кейин парашютлар ёрдамида ерга олиб тушилади. Олимлар Арктика устидаги озон ўпқонининг пайдо бўлиши Антарктиданики сингарими ёки ўзгачами деган саволга жавоб излаш мақсадида мана шундай ишларни бошлаб юбордилар.

1987 йилнинг октябрида Буюк Британиянинг Антарктидадаги Холли Бей станциясида стратосферанинг озон миқдори ўлчаниб, Добсон бирлиги 125 га тенглиги аниқланди. Бу бирлик 1985 йили 150, 1984 йили 190, 1979 йили эса 273 га тенг деб қайд этилади. Ўтган йиллар ичида озон миқдори икки баравар камайганлиги тажрибаларда аниқланди.Озон тешиги пайдо бўлганлиги маълум бўлди. Озон тешиги 10 миллион км^2 майдонни эгаллаган эди. Бундай тешик 1988 йилнинг дастлабки икки ойи давомида Шимолий қутбда ҳам кузатилган саксонинчи йиллар ўрталарида МДҲ олимлари озон қатламини ўлчаб турган станциялар маълумотларини компьютерларда анализ қилиб Москва, Киев , собиқ Ленинград (ҳозирги Санкт-Петербург), Ярославль каби йирик шаҳарлар устида ҳам 50 га яқин майда ҳамда қисқа даврли озон тешиклари пайдо бўлиб ўтганлигини қайд қилдилар. Ультрабинафша нурлар кўпайганда ердаги энг майда жонзотлар ҳам зарар кўриши мумкинлиги исботланган. Озон ҳужайра ядроси–хроматинни парчалайди, оқсилнинг бўлиниши ва кўпайишини тўхтатади.

Қисқа тўлқинли ультрабинафша нурланиш одамларда дезоксири бонуклеин кислота (ДНК) ни – наслий кодни

бузади, ҳатто ўлимга ҳам олиб бориши мумкин. Тўлқин узунлиги 255—265 нм атрофидаги нурланишда хавфли вазият туғилади.

Озон қатлами камайган сари, стратосфера совий бошлайди. Ер юзаси ва ҳаво исиб кетади. Бу ҳолатни карбонат ангидриди (CO_2) туфайли вужудга келувчи "парник самараси"нинг зарарли таъсирига солиштириш мумкин.

Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2000 йил 24 январда қабул қилган "Озон қаватини ҳимоя қилиш соҳасидаги шартномалар бўйича Ўзбекистон Республикасининг халқаро мажбуриятларини бажариш чора тадбирлари тўғрисида"ги қарори Вена конвенцияси ва Монреал протоколини қўллаб-қувватловчи давлат ҳужжати бўлиб мамлакатимиз экологиясини яхшилашга қаратилган муҳим ҳужжатлардан бири бўлиб хизмат қилади.

1989 йилнинг 1 январида озонни ҳимоя ҳилиш бўйича қабул қилинган Халқаро Монреал протоколи кучга кириб, озонни бузувчи моддалар ишлаб чиқаришни 10 йил ичида камида 50 фоизга камайтириш кўзда тутилди. АҚШ, Канада, Норвегия, Янги Зеландия, Мексика, Швеция, Миср сингари мамлакатлар бу халқаро шартномани тасдиқладилар.

1990 йилнинг июнида Лондонда ўтказилган бир ҳафталик йиғилишда дунёнинг 70 мамлакатидан келган олимлар озон қатламини кемирувчи кимёвий моддаларни камайтириш бўйича халқаро миқёсда келишиб олдилар. Тузилган протокол шартномасига кўра қабул қилинган қарорларни бажариш қатъий талаб қилинади. Шунга кўра 2000 йилгача хлорфторуглеродлар (фреонлар, хладагентлар) ишлаб чиқаришни камида 50 фоизга камайтириш ва улардан фойдаланишни ҳам шунча миқдорда озайтириш кўзда тутилди.

Экологик вазиятни яхшилаш мақсадида Нью-Йоркда 1984 йили муниципалитет (маҳаллий ўз-ўзини идора қилиш органи) томонидан экологик полиция ташкил қилинди. Бундай хайрли иш зеро бошқа мамлакатларда, шу жумладан, бизнинг мамлакатимизда ҳам ташкил қилинса яхши бўлур эди. Экологик полиция шаҳарни ҳар хил зарарли чиқиндилар билан ифлослантирувчи шахсларни, завод ва корхоналарни излаб топади, айбдорларни жазолайди ҳамда жарима солади. Об-ҳавонинг бузилишини назорат қилиш, сувларни ифлослантирмаслик ва тозаликни нормада сақлаб туриш ҳам полиция ходими зиммасига юкланган. Экологик полиция

ходимлари махсус кийим-кечак, респиратор, қўлқоп, тўпонча ва бошқа зарур анжомлар билан таъминланган бўлади.

Оқава сувларни тозалаш йўллари. Академик И.В.Петрянов табиатнинг буюк инъомларидан бири бўлган сувни улуғлаб, ўзининг унга бағишланган махсус китобини "Дунёдаги энг ажойиб модда" деб атагани бежиз эмас, албатта. Бу олим сув ва табиат бойликларини тоза тутиш, улардан рационал фойдаланиш ва келажак авлод учун сақлаш соҳасида катта ишлар қилаётган йирик мутахассисдир. И. В. Петрянов сувни эъзозлаш зарур дейди, инсоният ва жонзодлар сув билан ҳаёт эканлигини таъкидлайди. Аммо дунёнинг ҳамма ерида сувга эътибор билан қараляптими, у эъзозланяптими? Афсуски, ундай эмас.

Ҳозирги вақтда "оқава сувлар" атамаси кўп корхона ва саноат бирлашмаларида тез-тез тилга олинадиган бўлиб қолди. Бунинг боиси корхоналардан оқиб чиқаётган сувлар ифлосланиши билан бир қаторда ўзида кўпгина қимматли компонентларни ҳам оқизиб кетмоқда. Оқава сувлар таркибидаги заҳарли ва зарарли моддалар дунё океанини булғаяпти. Сувлардаги кислота, ишқор, кўрғошин, мис, симоб, молибден, рух ва шу каби бошқа металларчи? Йилига корхоналар ҳисобидан сувга оқиб кетаётган минг-минг тонналаб қимматли металлар билан бир қаторда табиат инъоми — сув таркибининг ҳам ўзгариб бораётганлигини ҳисобга олмоқ зарур.

Мамлакатимизда бу масалаларга катта аҳамият берилмоқда. Жумладан, йирик кимё корхоналарида оқава сувлардан туз, металл, кислота, ишқор ва бошқа моддаларни тутиб қолувчи фильтрлар, каталитик мосламалар, аппарат, ёндириш печлари ишга туширилди. Метанол ва гликолларни ушлаб қолувчи қурилмалар ишга тушиши билан сув ҳавзалари зарарли моддалар таъсиридан халос бўлди.

Кимё саноатида сув кўп ишлатилиши маълум. Шу сабабли кейинги йилларда кам сув ишлатувчи технологик жараёнларни ишга солиш, оқава сувларни тоза сақлаган ҳолда улардан кўп цикларда фойдаланиш йўллари ишлаб чиқилди. Оқава сувлар алоҳида механик ва кимёвий тозалашдан ўтиб, биологик иншоотларга ва сўнгра адсорбцион тозалаш колонналарига юборилади. Оқава сувлардан ош тузи, цемент шихтаси компонентлари ва бошқа маҳсулотлар олинмоқда. Бу ишлар корхонага йилига уч млн сўм иқтисодий самара бераяпти.

Оқава сувларни кальций ва магний карбонатлар, алюминий ва темир гидроксидлар ёрдамида тозалаш йўл-

ларидан саноат миқёсида фойдаланилмоқда. Бу борада кремний (IV) - оксид, алюминий оксид ва цементлар ҳам кенг ишлатилмоқда. Шўр сувлардан чучук сув олишда оқава сувлардан турли металларни ажратиб олишда ва бошқа мақсадларда ионитлар ҳам қўлланилмоқда. Денгиз ва дарё сувларини нефтдан, мой ва шу каби бошқа маҳсулотлардан тозалашда ҳам юқорида айтилган усуллардан фойдаланилади.

Кимё корхоналаридан осмонга кўтариладиган газлар таркибидаги CO, CO_2, SO_2, қўрғошин - рух ҳамда мишьяк чанги ва бошқалар атмосферани ифлослантиради. Ҳозирги замон техникаси ана шу зарарли аралашма ва чангларни тўлиқ тутиб қолиб, уларни фойдали ишлар учун қўллашга қурби етади. Яратилган адсорбцион колонналар, фильтр ва турли ютгичлар ҳавони тоза сақлаш имконини яратади. Ҳозирги кунда атмосферага кўтарилаётган газларнинг 70% дан кўпи ушлаб қолинмоқда. Бундан буён атмосферани ифлослантирувчи чиқинди газлар миқдори йил сайин камайиб бораверади. Ташкил этилган янги бошқарма, лаборатория ва бўлимлар атроф муҳитни муҳофаза қилиш бўйича илмий-координация ишлари, лойиҳа ва шу каби бошқа муҳим вазифаларни амалга ошириш билан шуғулланадилар. Ҳар бир корхона ва бирлашма ўзида шундай ишлар билан шуғулланувчи бўлим ёки группага эга бўлиши керак.

Республикамизда атроф муҳитни муҳофаза қилиш борасида диққатга сазовор ишлар қилиняпти. Табиатни муҳофаза қилиш вилоят бўлимлари кўп соҳалар бўйича назорат ишларини олиб бормоқда. Оқава сувлардан металларни ажратиб олувчи янги ионитлар синтез қилинмоқда, сорбентлар синовдан ўтаяпти, янги мосламалар ишга солинаяпти. Оқава сувлардан хром ва рухни ажратиб олиш схемаси ишлаб чиқилди. "Навоийазот" ишлаб чиқариш бирлашмасида келажакда оқава сувлар ҳажми суткасига 4000 $м^3$ га етади. Бундай катта миқдордаги сувни тозалаб, ундан қайта фойдаланиш ва ажратиб олинувчи маҳсулотлардан фойдаланиш кўзда тутилади. Бу янгилик ҳозирги кунларда амалга оширилмоқда.

Цемент, оҳактош, ғишт ва бошқа қурилиш материаллари корхоналарида ҳам печлардан ажралиб чиқадиган газ ҳамда чангларни атмосферага чиқармаслик бўйича диққатга сазовор ишлар қилинмоқда.

Чиқитсиз технология деганда корхонада ишлаб чиқарилаётган маҳсулотларнинг ҳаммаси халқ хўжалигининг турли соҳаларида қўлланилади, деган маънони англамоқ керак. Реакторлардан ажралган чиқинди қайта ишланиб, керакли маҳсулотга айлантирадиган технология чиқиндисиз ҳисобланади. Қўқон мой комбинатида илгари чиқинди ҳисобланган данак, узум ва помидор уруғларидан энди косметика ҳамда фармацевтика учун қимматли маҳсулотлар олинаётганлигини қайд этиш керак. Данак пўстлоқларидан моторларни тозалашда фойдаланилмоқда.

Нефтни қайта ишлаш корхоналарида ҳам чиқитсиз технология амалга оширилган. Нефтдан олинувчи барча маҳсулотлар халқ хўжалигининг турли соҳаларида қўлланилаётганлиги ҳаммамизга маълум. Нефтнинг чиқиндиси бўлган асфальт ва битумлар ҳам ҳозир ўта зарур маҳсулотга айланди.

Олмалиқ, Навоий ва Чирчиқдаги кимё корхоналарида экология масалаларига катта аҳамият берилмоқда. Келажакда нафақат мазкур корхоналар, балки республикамиздаги барча заводлар, ишлаб чиқариш бирлашмалари, каттаю кичик фирмалар чиқиндисиз технологияга ўтказилмоқда ишлаб чиқарилётган маҳсулот ва буюмлар ҳам жаҳон андозалари даражасига келтирилмоқда.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Н.С. Ахметов. "Общая и неорганическая химия", "Высшая школа",М.,1998.

2. М.Х. Карапетьянц, С.И.Дракин. "Строение вещества", "Высшая школа", М., 1978.

3. Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. "Основные законы химии", "Мир", 1982.

4. Т.Браун, Г.Ю. Лемей. "Химия в центре наук", "Мир"., М.,1983.

5. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. "Общая и неорганическая химия", "Химия" М., 1981.

6. Қ. Аҳмеров, А. Жалилов, А. Исмоилов. "Умумий ва анорганик кимё". Тошкент. "Ўқитувчи", 1988.

МУНДАРИЖА

Сўз боши 3
Кириш 5

I боб. **Умумий кимё** 9

I. 1. Ўлчовлар ва бирликларнинг метрик системаси 9
I. 2. Атом-молекуляр таълимот 13
I. 3. Кимёвий элемент 15
I. 4. Тоза модда ва аралашмалар 16
I. 5. Анорганик бирикмалар номенклатураси 18

II боб **Атом тузилиши** 21

II. 1. Атомлар 21
II. 2. Авогадро сони 21
II. 3. Атом массаси ва унинг ўлчами 25
II. 4. Атомнинг тузилиши 27
II. 5. Атом спектрлари 29
II. 6. Атом тузилиши назарияларининг ривожлантирилиши 37
II. 7 Заррачаларнинг тўлқин хусусиятлари 41
II. 8. Масса билан энергия орасидаги боғланиш қонуниятлари 43
II. 9. Квант механикаси. Шредингер тенгламаси. 50
II. 10. Водород атомининг тузилишини квант-механик назария асосида тушунтириш 54
II. 11. Атом электронларининг квант сони 61
II. 12. Ионланиш энергияси ва электронга мойиллик 73

III боб. **Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни ва элементлар даврий системаси** 79

III. 1. Даврий қонун ва унинг замонавий талқини 79
III. 2. Даврий системанинг тузилиши 81
III. 3. Атом тузилиши ва элементларнинг даврий системаси 84

IV боб. **Молекулалар тузилиши ва кимёвий боғланиш** 92

IV. 1. Молекулалар, ионлар, эркин радикаллар 92
IV. 2. Кимёвий боғланиш ва валентлик ҳақидаги тасаввурлар 93
IV. 3. Кимёвий тузилиш назарияси 95
IV. 4. Кимёвий боғланиш 99
IV. 5. Кимёвий боғланишнинг асосий хусусиятлари 101
IV. 6. Ион боғланиш 113
IV. 7. Ковалент боғланиш 116
IV. 8. Атомларда валентлик ҳолатлари ва максимал ковалентлик 121
IV. 9. Ковалент боғланишнинг донор-акцептор механизми 124
IV. 10. Ковалент боғланиш хусусиятлари 126
IV. 11. Молекуляр орбиталлар усули 131
IV. 12. Молекулаларнинг диполь моменти 139
IV. 13. Молекулалараро таъсир кучлари 140
IV. 14. Ионларнинг қутбланиши 146
IV. 15. Водород боғланиш 148

V боб. **Кимёвий термодинамика** **153**

V. 1. Ёниш реакциясининг иссиқлик эффекти 162

VI. боб. **Кимёвий реакциялар кинетикаси ва кимёвий мувозанат 172**

VI. 1. Формал кинетика 172
VI. 2. Кимёвий реакциялар тезлиги 173
VI. 3. Реакция тезлигининг концентрацияга боғлиқлиги 175
VI. 4. Реакция тезлигига температуранинг таъсири 177
VI. 5. Кимёвий реакция тезлигига эритувчининг таъсири 179
VI. 6. Оддий ва мураккаб реакциялар 181
VI. 7. Кимёвий реакциялар тартиби 184
VI. 8. Катализ 185
VI. 9. Кимёвий мувозанат 187

VII боб. **Эритмалар 201**

VII. 1. Эритмаларнинг умумий хоссалари. Концентрацияни ифодалаш усуллари 201
VII. 2. Эрувчанлик 203
VII. 3. Осмотик босим 205
VII. 4. Тўйинган буғ босими 207
VII. 5. Кислота ва асос назариялари 208
VII. 6. Гидролиз 213

VIII боб. **Электрокимёвий жараёнлар 219**

VIII.1. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари 219
VIII.2. Оксидланиш даражаси 220
VIII.3. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг турлари 223
VIII.4. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари тенгламаларини тузиш 224
VIII.5. Гальваник элементлар 228
VIII.6. Электролиз жараёнлари 235

IX боб. **Координацион бирикмалар 246**

IX.1. Комплекс бирикмаларнинг тузилиши 246
IX.2. Хелатлар ва уларнинг биологик системалардаги роли 248
IX.3. Комплекс бирикмалар номенклатураси ва изомерияси 251
IX4.Комплекс бирикмаларнинг барқарордиги ва улардаги боғланиш табиати 253
IX.5. Кристалл майдон назарияси 258

X боб. **Элементларнинг умумий хоссалари ва уларнинг асосий бирикмалари. S-элементлар 263**

X.1. Биринчи группа асосий группачаси элементларининг умумий хоссалари 263
X.2. Иккинчи группа асосий группачаси элементларининг умумий тавсифи 270
X.3. Учинчи группа асосий группачаси элементларининг умумий тавсифи 283
X. 4. Галлий группачаси элементлари 291

XI боб. **Углерод кимёси 293**

XII боб. **Кремний ва унинг бирикмалари 312**

XIII боб. **Германий, қалай, қўрғошин 324**

XIV боб. **Азот группачаси элементларининг умумий тавсифи 329**

XIV.1. Азот 329
XIV.2. Фосфор 339
XIV.3. Мишьяк, сурьма, висмут элементларининг умумий хоссалари 344

XV боб. **Даврий системанинг VI группа асосий группачаси элементлари 350**

XV.1. Кислород 350
XV.2. Олтингугурт 361
XV.3. Селен, теллур, полоний 372

XVI боб. **Водород ва унинг хоссалари 376**

XVII боб. **Еттинчи группа асосий группачаси элементларининг умумий тавсифи 380**

XVII.1. Галогенларнинг водородли бирикмалари 384
XVII.2. Галогенларнинг кислородли бирикмалари 387

XVIII боб. **d -элементлар 394**

XVIII.1. Қўшимча группача элементларининг умумий тавсифи 394
XVIII.2. Скандий группачаси 396
XVIII.3. Титан группачаси 397
XVIII.4. Ванадий группачаси 399

XIX боб. **Хром группачаси элементларининг умумий тавсифи 403**

XX боб. **Марганец группачаси элементларининг умумий тавсифи .. 408**

XXI боб. **Темир группачаси элементларининг умумий тавсифи 414**

XXI.1. Платина оиласи элементларининг умумий тавсифи 418

XXII боб. **Мис группачаси элементларининг умумий тавсифи 423**

XXIII боб. **Рух группачаси элементларининг умумий тавсифи 427**

XXIV боб. **f - элементлар 438**

XXIV.1. Лантаноидлар (Лантанидлар) 438
XXIV.2. Актиноидлар (Актинидлар) 441

XXV боб. **Анорганик кимё ва экология 444**

XXVI. Озон қатламини сақлаш бўйича халқаро ҳамкорлик 455

Фойдаланилган адабиётлар 460

Қ. Аҳмеров, А. Жалилов, Р. Сайфутдинов.

УМУМИЙ ВА АНОРГАНИК КИМЁ

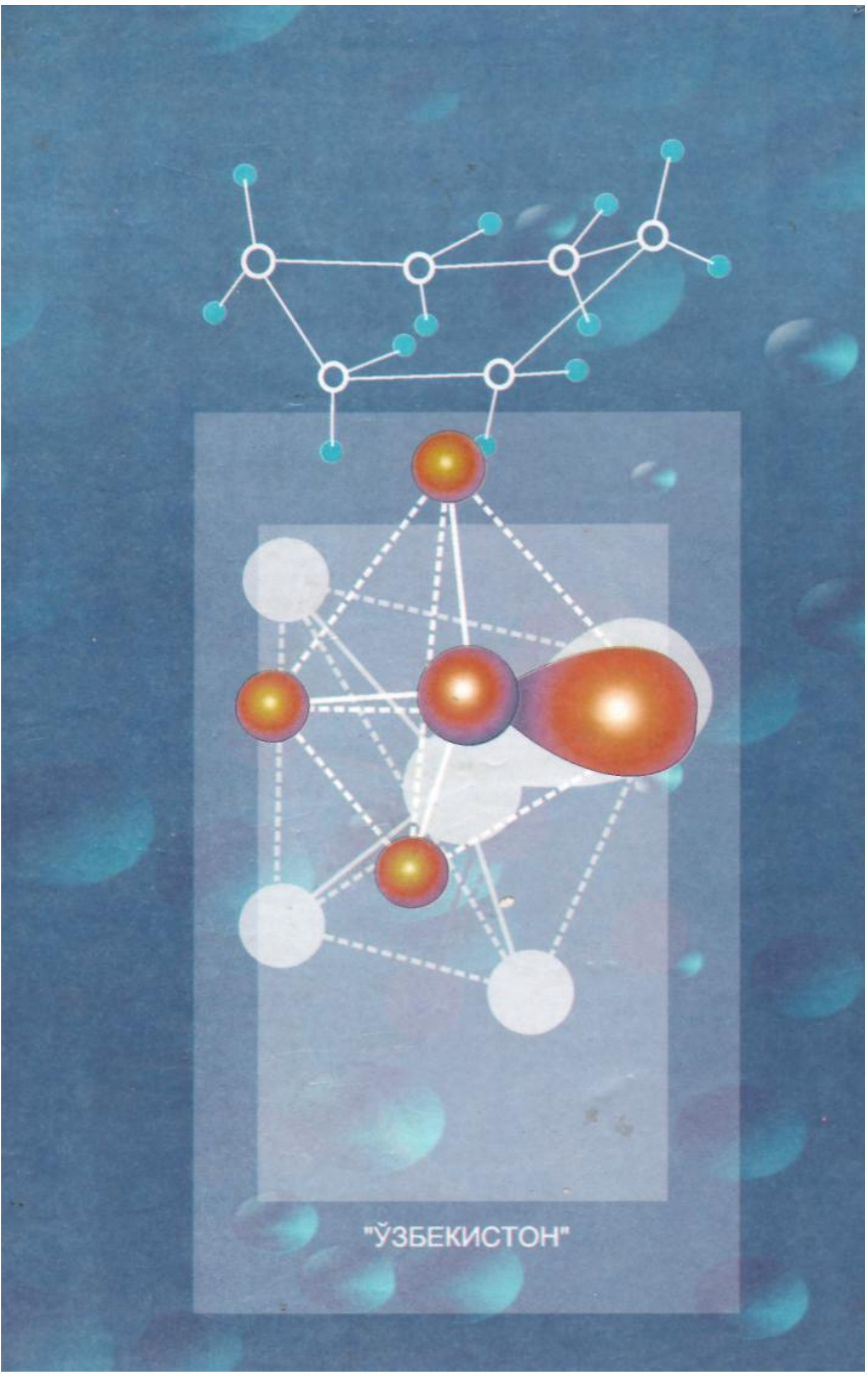
Олий ўқув юртлари талабалари учун дарслик

Бадиий редактор *Ў. Салиҳов*
Техник муҳаррир *Т. Харитонова*
Мусаҳҳиҳ. *М. Раҳимбекова*
Компьютерда ҳарф терувчилар ва саҳифаловчилар
Б. Б. Эсанов, М. Т. Ким, И. В. Гончарова.

Теришга берилди 26.03.03. Босишга рухсат этилди 20.05.03.
Бичими 84/108 $^{1}/_{32}$ офсет босма усулида босилди.
Шартли босма т. 24,36. Нашр т. 20,22. Нусхаси 2000. Буюртма № 90.

"Ўзбекистон" нашриёти, 700129, Тошкент, Навоий кўчаси, 30.
Нашр № 170—2001

Ўзбекистон Матбуот ва ахборот агентлигининг 1- босмахонасида босилди. Тошкент, Сагбон 1-берк кўча 2- уй. 2003.



"ЎЗБЕКИСТОН"