

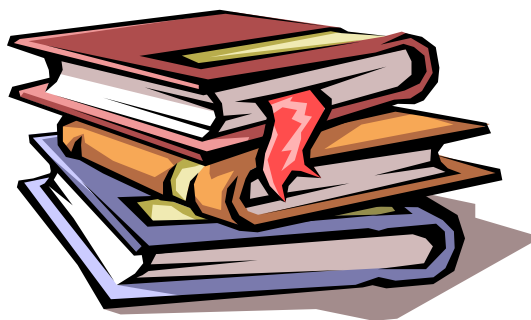
**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA
MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

**NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI
KIMYO KAFEDRASI**

Tojiboev B.X.

**KIMYO
fanidan ma'ruzalar matni**

(5140600 - Geografiya ta'lim yo'nalishi uchun)



NAMANGAN – 2015

Fanning ma'ruzalar matni bakalavriat yo`nalishi: 5140600 - Geografiya ta`limi yo`nalishining ishi o'quv reja va o'quv dasturiga muvofiq ishlab chiqildi.

Tuzuvchi: o'qituvchi Tojiboyev B.X.

**Taqrizchilar: Kimyo fanlari doktori, professor SH.V.Abdullayev
Kimyo fanlari nomzodi, dotsent Y.R.Toshmatov**

Fanning ma'ruzalar matni "Kimyo" kafedrasining 2015 yil "26" avgustdagi "1" - son yig'ilishida muhokamadan o'tgan va o'quv jarayonida qo'llashga tavsiya etilgan.

© Namangan davlat universiteti

KIRISH. ATOM -MOLEKULAR TA'LIMOT

R E J A :1. Kirish

2. Atom-molekulyar ta'limot

3. Kimyoning asosiy qonunlari

Kimyo tabiat haqidagi fan bo'lib, u boshqa tabiiyot fanlari (fizika, biologiya, mineralogiya) kabi moddiy jismlar to'g'risida bizga atroflicha ma'lumot beradi, u jonli va jonsiz tabiatni tashkil etgan moddalarni, ularning xossalarni, tuzilishini, bir-biriga aylanishini, shular natijasida ro'y beradigan o'zgarishlarni va bu o'zgarishlar orasidagi bog'lanishlarni tekshiradi. Qisqa qilib aytganda, kimyo-moddalar va ularda bo'ladigan o'zgarishlar haqidagi fandır.

Kimyoviy o'zgarishlarda (reaksiyalarda) dastlabki moddalardan, ya'ni xom-ashyodan boshqa tarkibga va boshqa xossalarga ega bo'lgan maxsulotlar olinadi. Kimyoviy jarayonlarni borishi reaksiyada ishtirok etadigan moddalarning tarkibiga, ularni tashkil etuvchi zarrachalarning tuzilishiga bog'liq. Shuning uchun moddalarning tuzilishi bilan ularning reaksiyaga kirisha olish qobiliyati orasidagi bog'lanishni o'rganish katta ahamiyatga ega. Biz kimyoviy jarayonlarni ma'lum maqsad bilan amalga oshiramiz va ularni o'zimiz uchun kerakli tomonga yo'naltirib, istalgan fizikaviy, kimyoviy, biologik va xokazo xossalarga ega bo'lgan moddalar hosil qilishimiz mumkin.

Insonlar bundan bir necha ming yil avvaldanoq rudalardan metallar ajratib olishda, metallarni qotishmalarini tayyorlash, shisha pishirish va shunga oxshashlarda kimyoviy hodisalardan keng foydalanib kelganlar. Rus olimi M.V.Lomonosov o'zining 1751 yilda nashr etilgan "Kimyoning foydasi haqida ikki ogiz so'z" asarida "Kimyo o'z qo'llarini inson extiyoji bilan bog'liq bo'lgan hamma ishlarga cho'zmoqda. Qayerga qaramaylik, qayerga nazar solmaylik, hamma yerda bizning ko'z oldimizda kimyoning tadbiiq etilishidan qo'lga kiritilgan yutuqlar gavdalanadi" degan edi. Kimyo xalq xo'jaligining barcha sohalarida keng qo'llanilmoqda.

M.V.Lomonosov 1741 yilda o'zining "Matematik kimyo elementlari" nomli asarida atom -molekulyar nazariyani quyidagicha ta'rifladi:

1) Barcha moddalar "korpuskula"lardan iborat bo'lib, ular bir-biridan oraliq fazo bilan ajralgandır.(Lomonosovning "korpuskula" termini xozirgi molekula ma'nosiga ega);

2) Korpuskulalar to'xtovsiz harakatda bo'ladi;

3) Korpuskulalar elementlardan tashkil topgan (Lomonosovning element tushunchasi xozirgi atom ma'nosiga ega.) Elementlar ham to'xtovsiz harakatlanadi;

4) Elementlar aniq massaga va o'lchamga ega.

5) Oddiy moddalarning korpuskulalari bir xil elementlardan, murakkab moddalarning korpuskulalari turli elementlardan tuzilgan.

M.V.Lomonosovdan qariyb yarim asr keyin, ingliz olimi D.Dalton kimyo va fizika sohasida yig'ilgan tekshirish natijalarini atomistik ta'limot asosida talqin qildi; u atomistikaga asoslanib, karrali nisbatlar qonunini yaratdi. U 1808 yilda o'zining "Novaya sistema ximicheskoy filosofii" nomli asarida atomistik ta'limotni quyidagicha ta'rifladi:

a) Moddalar nihoyatda mayda zarrachalar - atomlardan tuzilgan, atom yanada kichikroq zarrachaga bo'lina olmaydi;

b) Har qaysi kimyoviy element faqat o'ziga xos "oddiy" atomlardan tuzilgan bo'lib, bu atomlar boshqa element atomlaridan farq qiladi, har bir elementning atomi o'ziga xos og'irlik va o'lchamga ega;

v) Kimyoviy reaksiya vaqtida turli elementlarning "oddiy" atomlari o'zaro aniq va o'zgarmas butun sonlar nisbatida birikib, murakkab atomlarni hosil qiladi;

g) Faqat boshqa-boshqa xossalarga ega bo'lgan atomlarga o'zaro birika oladi, bir elementning atomlari hech qachon o'zaro kimyoviy reaksiyaga kirisha olmaydi. Ular faqat bir-biridan itariladi.

Dalton kimyoning asosiy qonunlarini izohlab berdi. U kimyoviy element tushunchasiga aniq ta'rif berdi: "Kimyoviy element bir xil xossalar bilan xarakterlanadigan atomlar turidir". Undan tashqari Dalton "atom og'irlik" (ya'ni atomning nisbiy og'irligi) tushunchasini kiritdi, vodorodning atom og'irligini shartli ravishda 1 ga teng deb qabul qildi.

Dalton ta'limotida kamchiliklar borligi o'sha vaqtdayoq ma'lum bo'ldi. Dalton ta'limoti oddiy moddalarning molekulalari bo'lishini inkor qildi. M.V.Lomonosov ta'limoti Dalton ta'limotidan afzal bo'lib chiqdi.

Lomonosov ta'limoti turli xossalari atomlar bilan bir qatorda bir xil xossali atomlarning ham o'zaro birika olishga yo'l qo'yar edi. Molekula bu berilgan moddaning kimyoviy xossalariga ega bo'lgan eng kichik zarrachadir. Molekulaning kimyoviy xossalari uning tarkibi va kimyoviy tuzilishi bilan aniqlanadi. Atom bu kimyoviy elementlarning oddiy va murakkab moddalar tarkibiga kiradigan eng kichik zarrachadir. Elementning kimyoviy xossalari uning atomining tuzilishi bilan aniqlanadi.

Atom - bu musbat zaryadlangan atom yadrosi bilan manfiy zaryadlangan elektronlardan tashkil topgan elektroneytral zarrachadir. Kimyoviy element - bu yadrosining musbat zaryadi bir xil bo'lgan atomlarning muayyan turidir. Tekshirishlar shuni ko'rsatadiki, tabiatda bitta elementning massasi turli bo'lgan atomlari mavjud bo'lishi mumkin. Masalan, xlorning massasi 35 va 37 bo'lgan atomlari uchraydi. Bu atomlarning yadrolarida protonlar soni bir xil, lekin neytronlar soni har xil bo'ladi. Elementning yadro zaryadlari bir xil lekin massa sonlari turlicha bo'lgan atomlar turlari izotoplar deyiladi.

Elementning atom massasi uning barcha tabiiy izotoplari massalarini shu izotoplarning tarqalganlik darajasi e'tiborga olingan o'rtacha qiymatiga ega. Masalan tabiiy CL ning 75.4% massa soni 35 bo'lgan izotopdan va 24.6% massa soni 37 bo'lgan izotopdan iborat; CL ning o'rtacha atom massasi 35.453

Oddiy moddalar - bular bitta elementning atomlaridan hosil bo'lgan moddalardir. C, Fe, Na, K, N₂, H₂. Murakkab moddalar - boshqacha aytganda kimyoviy birikmalar bular turli xil elementlarning atomlaridan hosil bo'lgan moddalardir. H₂O, CO₂, Na₂O, NaCl, H₂SO₄, KOH.

Hozirgi tasavvurlarga ko'ra moddalar gaz va bug' holatida molekulalardan tarkib topgan bo'ladi. Molekulyar strukturaga ega bo'lgan moddalargina qattiq (kristall) holatida ham molekulalardan tarkib topadi. Bularga, masalan, organik moddalar, metallmaslar ayrim istisnolardan tashqari SO₂, N₂O kiradi.

Qattiq (kristall) anorganik moddalarning ko'pchiligida molekulyar struktura bo'lmaydi. Ular molekulalardan emas, balki boshqa zarrachalardan (ionlardan, atomlardan) tarkib topgan va makrojismlar holida mavjud bo'ladi (NaCl kristallari, kvars zarrachalari, temir parchasi va boshqalar).

Agar anorganik makrojismlar bitta kimyoviy elementning bir xil atomlaridan tarkib topgan bo'lsa, u holda kimyoviy birikmalar bo'ladi.

Molekulyar strukturali moddalarda molekulalar orasidagi kimyoviy bog'lanish puxtaligi molekula ichidagi atomlar orasidagi bog'lanishga qaraganda bo'shroq bo'ladi. Shu sababli ularning suyuqlanish va qaynash temperaturasi nisbatan past bo'ladi. Nomolekulyar strukturadagi moddalarda zarrachalar orasidagi kimyoviy bog'lanish juda puxta bo'ladi. Shu sababli ularning suyuqlanish va qaynash temperaturasi ham yuqori bo'ladi. Kristallarning ma'lum shaklga va anizotropik xossasiga ega bo'lishi ularning ichki tuzilishidan, tarkibiy qismlarning ma'lum qonun asosida joylashuvidan kelib chiqadi.

1912 yilda rentgen nuri yordamida kristallarning ichki tuzilishini aniqlash mumkin bo'lganidan so'ng, bu fikr to'la tasdiqlandi. Tekshirishlarning ko'rsatishicha, kristall moddani tashkil qilgan zarrachalar fazoda ma'lum tartib bilan joylashib, fazoviy kristall panjara hosil qiladi. Kristall panjarada tarkibiy qismlar joylashgan nuqtalar kristall panjaraning tugunlari deyiladi.

Panjara tugunlarida turgan zarrachaning tabiatiga qarab, asosan 4 xil kristall panjara bo'ladi. Bular ionli, atomli, molekulyar, metalli panjaralardir.

Ionli panjara tugunlarida ionlar turadi. Qarama-qarshi ishorali ionlar navbatma navbat joylashadi. Ko'pchilik anorganik moddalar oksidlar, asoslar, tuzlar kristall ionli panjaradan iboratdir. Masalan, natriy xlor tuzi kristall panjarasining tugunlarida Na va Cl ionlari turadi. Na ni har qaysi ioni Cl ning 6 ta ioni bilan qurshalgan. NaCl kristallida koordinatsion son 6 ga teng, koordinatsion sonning

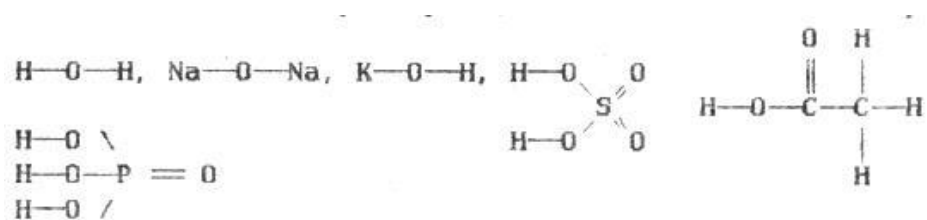
qiymati, asosan zarrachalar radiusining o'zaro nisbatiga bog'liq, ularning bir-biridan ayirmasi kamaygan sari koordinatsion son ko'payadi. Ionli panjarada o'zaro tortishish juda kuchli bo'ladi. Shu sababli ionli panjara kristallarining suyuqlanish darajasi juda yuqoridir. Masalan: NaCl t_s -800°C, t_k -1413°C.

Atomli panjaraning tugunlarida atom turadi. Olmos bilan grafit kristallarining panjara tugunlarida uglerod atomi joylashgan. Olmos kristallida tetraedr burchagida joylashgan to'rtta uglerod atomi bir-biri bilan kovalent kuch orqali tortishib turadi. Grafitda esa uglerod atomlari qatlamlarga joylashgan. Ikki qatlamdagi uglerod atomlari bir-birini kuchsiz tortadi, Ular Vander-Val's kuchi orqali tortishib turadi. Grafitning yumshoqligi ana shundan kelib chiqadi.

Molekulyar panjarali kristallning tugunlarida molekula turadi SO₂, muz va bir qancha organik moddalarni kristali shu xilda bo'ladi. Molekulalar bir-biri bilan juda kuchsiz bog'langan. Shu sababli molekulyar panjaradan iborat kristallar ionli va atomli kristallarga qaraganda anchagina yumshoq, oson suyuqlanuvchan bo'ladi.

Metalli panjara metallarga xosdir. Panjara tugunlarida metall ionlari joylashgan bo'ladi. Yadro bilan kuchsiz bog'langan valent elektronlar (sirtqi qavatdagi elektronlar) musbat zaryadlangan metall ionlari orasida harakat qiladi. Ma'lum atomga bog'lanmagan va bir qancha atomlarning qaramog'ida bo'lgan erkin harakat qiluvchi bunday elektronlar "elektronlar gazi" deyiladi. Shunday qilib ionlar kollektivi elektronlar kollektivi bilan tortishib turadi. Bunday bog'lanish metall bog'lanish deyiladi. Metall bog'lanish anchagina kuchlidir. Shu sababli metallar ancha mustahkam va qiyin suyuqlanuvchan bo'ladi.

Grafik formulalar, boshqacha aytganda tuzilish formulalari – bular har qaysi bog'lovchi elektronlar jufti chiziqcha bilan tasvirlangan formulalardir.



Kimyoning eng birinchi qonuni moddalar massasini saqlanish qonunidir. Bu qonun dastlab Lomonosov va keyinchalik Lavuaz'ye tomonidan ta'riflangan: Kimyoviy reaksiyada dastlabki moddalar massalarining yig'indisi reaksiya maxsulotlari massalarining yig'indisiga tengdir.

Katta miqdorda energiya ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladigan jarayonlar (masalan, radioaktiv moddalarning yemirilishi, atom hamda vodorod bombalarining portlashi) massaning saqlanish qonuniga emas, balki materiyaning saqlanish qonuniga bo'ysunadi. Agar jarayonning issiqlik effekti Q bo'lsa, jarayon davomida massaning o'zgarishi Δm Eynshteyn tenglamasi bilan ifodalanadi: $\Delta m = Q/c^2$ c^2 - nihoyatda katta son ($9 \cdot 10^{16} \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$) bo'lganligidan odatdagi

reaksiyalarda massa o'zgarishi nihoyatda kichik bo'ladi va uni tarozi yordamida payqash qiyin.

Tarkibning doimiylik qonuni. A.Lavua'ye 1781 yilda SO_2 gazini 10 xil usul bilan hosil qildi va gaz tarkibidagi S va O og'irliklari orasidagi nisbat 3:4 ekanligini aniqladi. Shundan keyin har qanday kimyoviy toza birikmani tashkil etuvchi elementlarning og'irliklari o'zgarmas nisbatda bo'ladi, degan xulosa chiqarildi. Bu xulosa tarkibning doimiylik qonunidir. Lekin 1803 yilda fransuz olimi Bertole qaytar reaksiyalarga oid tadqiqotlar asosida, kimyoviy reaksiya vaqtida hosil bo'ladigan birikmalarning miqdoriy tarkibi reaksiyalar uchun olingan dastlabki moddalarning og'irlik nisbatlariga bog'lik bo'ladi, degan xulosa chiqardi.

J.L.Prust (1753-1826) Bertolening yuqoridagi xulosasiga qarshi chiqdi. U kimyoviy toza moddalarni puxta analiz qildi, toza birikmalarning miqdoriy tarkibi bir xil bo'lishini o'zining juda ko'p analizlari bilan isbotladi. Prust bilan Bertole orasidagi munozara yetti yil davom etdi. Bu kurash ikki falsafiy oqim kurashi bo'ldi. Prustning falsafasi uzluksizlik prinsipi, Bertolening falsafasi uzluksizlik prinsipi nomi bilan yuritildi. Ko'pchilik olimlar Prustning prinsipini yoqladilar. Natijada Prust g'olib chiqdi va 1809 yilda kimyoning asosiy qonunlaridan biri, tarkibning doimiylik qonunini quyidagicha ta'rifladi: Har qanday kimyoviy toza birikma, olinish usulidan qat'iy nazar, o'zgarmas miqdoriy tarkibga ega.

Bertolening o'zgaruvchan tarkibli birikmalar mavjudligi haqidagi ta'limotini XX asrning boshlarida akademik N.S.Kurnakov rivojlantirdi. U qotishma va eritmalarda haqiqatdan ham o'zgaruvchan tarkibli birikmalar bo'lishini isbot qildi va ularni bertolidlar deb atadi. O'zgarmas tarkibli birikmalarni esa Daltonidlar deb atadi.

Karrali nisbatlar qonuni.

Ingliz olimi D.Dalton 1804 yilda, moddani tuzilishhi haqidagi atomistik tasavvurlarga asoslanib, karrali nisbatlar qonunini ta'rifladi: Agar ikki element o'zaro birikib bir necha kimyoviy birikma hosil qilsa, elementlardan birining shu birikmalardagi ikkinchi elementning bir xil og'irlik miqdoriga to'g'ri keladigan og'irlik miqdorlari o'zaro kichik butun sonlar nisbati kabi bo'ladi. Dalton CH_4 va C_2H_4 gazlarining tarkibiga e'tibor berdi. CH_4 75% C va 25% H bo'lib, unda bir og'irlik qism vodorodga 3 og'irlik qism C to'g'ri keladi, ya'ni 3:1 C_2H_4 tarkibida esa, 85,71% C va 14,29% H bor; bu moddada bir og'irlik qism H ga 6 og'irlik qism C to'g'ri keladi, ya'ni 6:1. Demak, bu birikmalarda bir og'irlik qism H ga to'g'ri keladigan C miqdorlari o'zaro 3:6 yoki 1:2 nisbatda bo'ladi.

Ekvivalentlar qonuni. Moddalar o'zaro ma'lum og'irlik miqdorlarida birikadi. Masalan, 49 g H_2SO_4 32,5 g Zn bilan reaksiyaga kirishganda 1 g H_2 ajralib chiqadi. H_2SO_4 ning o'rniga 36.5 g HCl olinsa ham o'shancha H_2 ajralib chiqadi. Zn o'rniga Alyuminiy olsak, 1g vodorod ajralib chiqishi uchun 9 g Al kerak bo'ladi. Demak, kimyoviy jihatdan qaraganda 49g H_2SO_4 ning qiymati 36.5 g HCl ning qiymatiga,

32.5 g Zn ning qiymati esa 9 g Al qiymatiga tengdir. Bu holni tasvirlash uchun Vollaiston 1814 yilda kimyoga ekvivalent(teng qiymatli) degan tushuncha kiritdi. 1 og'irlik qism H, 8 og'irlik qism O bilan birikkanda 9 og'irlik qism suv hosil bo'ladi, shuning uchun O ni ekvivalenti 8 ga teng.

Elementning bir og'irlik qism H, 8 og'irlik qism O bilan birika oladigan yoki bularga o'rin almashina oladigan og'irlik qismi uning ekvivalenti deb ataladi.

Murakkab moddaning bir ekvivalent (bir og'irlik qism) H yoki bir ekvivalent (8 og'irlik qism) O bilan yohud umuman, boshqa har qanday elementning bir ekvivalenti bilan reaksiyaga kirishadigan og'irlik miqdori shu murakkab moddaning ekvivalenti deb ataladi.

Elementlar bir-biri bilan o'zlarining ekvivalentlariga proporsional miqdorlarda birikadi. M: 8g O bilan 20g Ca, 16 g O bilan 40 Ca birikadi.

$$\text{Э}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98/2 = 49; \quad \text{Э}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 74/2 = 37; \quad \text{Э}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 342/6 = 57$$

Hajmiy nisbatlar qonuni.

Fransuz olimi Gey-Lyussak (1778-1850 y) ta'riflagan hajmiy nisbatlar qonuni atom og'irliklar haqidagi chigal masalani yechishga yordam berdi, bu qonun quyidagicha ta'riflanadi. Kimyoviy reaksiyalarga kirishuvchi gazlarning hajmlari o'zaro reaksiya natijasida hosil bo'ladigan gazlarning hajmlari bilan oddiy butun sonlar nisbati kabi nisbatida bo'ladi. M: 2 hajm H 1 hajm O bilan yuqori temperaturada reaksiyaga kirishganida 2 hajm suv bug'i hosil bo'ladi. Albatta bunday reaksiyada ishtirok etgan gazlarning hajmlari bir xil bosim va bir xil temperaturada o'lchanishi lozim. Shved olimi Berselius, Gey-Lyussak qonuniga asoslanib, bir xil temperatura va bir xil bosimda barobar hajmda olingan barcha oddiy gazlarning atomlar soni teng bo'ladi degan noto'g'ri xulosaga keldi. Berseliusning bu fikri to'g'ri bo'lganda edi, ikki hajm H, bir hajm O bilan reaksiyaga kirishganda bir hajm suv bug'i hosil bo'lishi kerak edi. Vaxolanki, tajribada ikki hajm suv bug'i hosil bo'ldi. Berselius bir hajm O, bir hajm H ga qaraganda 16 marta og'irligiga asoslanib O ning atom og'irligini 16 deb topdi, undan tashqari bir hajm O bilan 2 hajm H reaksiyaga kirishishidan foydalanib suvning formulasi H_2O ekanligini aniqladi. Nima uchun bir hajm O, 2 hajm H bilan reaksiyaga kirishganida 2 hajm suv bug'i hosil bo'lishini tushuntira olmadi. Buni Avogadro gipotezasi izoxlay oldi.

Italiyalik olim Avogadro (1776-1856) hajmiy nisbatlar qonunini tushuntirish uchun 1811 yilda quyidagi gipotezani maydonga tashladi: bir xil sharoitda (bir xil t^0 , bir xil P) va barobar hajmda olingan turli gazlarning molekullari soni barobar bo'ladi. Oddiy gazlarning molekullari bir necha atomdan iborat bo'lishi mumkin. Avogadroning bu gipoteziyasi xilma-xil faktlar bilan tasdiqlandi va 1860 yildan

boshlab, ya'ni ximiklar xalqaro s'yezdidan keyin bu gipoteza Avogadro qonuni deb tanildi.

Gey-Lyussakning hajmiy nisbatlar qonuni Avogadro qonuni asosida juda qulay izoxlandi. M: 2 hajm H va 1 hajm O o'zaro birikib, 2 hajm suv bug'i hosil qilishini quyidagicha izoxlash mumkin: O va H ning har qaysi molekulasi ikki atomdan tashkil topgan. H ning ikki molekulasi O ning bitta molekulasi bilan reaksiyaga kirishadi. O ning bitta atomi bilan birikib, bir molekula suv hosil qiladi. O ning ikkinchi atomi qolgan 2 ta H atomi bilan birikib, yana bir molekula suv hosil qiladi. Shunday qilib, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyasi sodir bo'ladi.

Avogadrodan mustaqil ravishda Amper ham Avogadro xulosasiga o'xshash xulosaga keldi. Amper o'z gipotezasini quyidagicha ta'rifladi: bir xil sharoitda molekular orasida masofa hamma gazlarda ham bir xildir. Avogadro qonunidan uchta xulosa kelib chiqadi:

- 1) Oddiy gazlarning (O_2 , H_2 , Cl_2) molekulari 2ta atomdan iborat.
- 2) Normal sharoitda bir gramm molekula gaz 22.4 l hajmni egallaydi
- 3) Bir xil sharoitda barobar hajmda olingan ikki gaz og'irliklari orasidagi nisbat shu gazlarning molekulyar og'irliklari orasidagi nisbatga teng.

Tayanch iboralar:

1. Kimyoning asosiy tushunchalari.
2. Atom, molekula, kimyoviy element.
3. Oddiy va murakkab moddalar.
4. Molekulyar va nomolekulyar moddalar.
5. Atom, ion, metall panjaralar.
6. Asosiy stexiometrik qonunlar.

Nazorat sovellari:

1. Kimyo fani.
2. Kimyo fani rivojlanishining qisqacha tarixi.
3. M.V.Lomonosovning atom-molekulyar nazariyasi.
4. Gey-Lyussakning hajmiy nisbatlar qonuni.
5. Ekvivalentlar qonuni.
6. Tarkibning doimiylik qonuni
7. Kristall turlari
8. Karrali nisbatlar qonuni
9. Izotoplar
10. Amper gipotezasi

MA'RUZA (№1 DAVOMI)

ATOM TUZILISHI

R E J A :

1. Atom tuzilishining planetar modeli
2. Atomlarning elektron formulalari
3. Pauli prinsipi.
4. Xund qoidasi. Valentlikning kvant mexanik tabiati
5. Atomlarda elektron bulutlarning strukturasi.

Atom murakkab sistema bo'lib, mikroolam qonunlariga bo'ysunadigan, harakatdagi zarrachadir.

Atom-kimyoviy elementning kichik zarrachasi bo'lib, o'zida elementning ma'lum xossalarini mujassamlashtirgan bo'ladi. Atom erkin yoki birikma holatida

bo'ladi. XX asr boshlarigacha atom moddaning oxirgi bo'linish darajasi deb kelindi. Bunday tasavvurlarning bir tomonlama va cheklanmaganligini ayrim olimlar tushunar edi. Masalan XIX asrning boshida Moskva Davlat universitetining professori G.M.Pavlov atomning tuzilishi murakkab, uning tuzilishida manfiy va musbat elektr zaryadi ishtirok etadi, degan fikrni ilgari surdi. Ulug' rus olimi A.M.Butlerov 1886 yilda quyidagicha yozgan edi: "Hozirgi vaqtda ba'zi elementlarning "atomlar" deb ataladigan zarrachalari, asl mohiyati bilan aytganda, balki kimyoviy yo'l bilan bo'linish xususiyatiga egadir, ya'ni ular o'z tabiati jihatidan bo'linmaydigan zarrachalar bo'lmay, balki hozirgi bizga ma'lum bo'lgan vositalar bilangina ajratib bo'lmaydigan zarrachalardir va ... keyin borib kashf etiladigan jarayonlarda ajratish mumkin bo'ladi."

XX asr boshida katod nurlarining tabiatini fotoeffekt va termoemissiya, elektroliz, radioaktivlikni o'rganish va boshqa ishlar bilan atom tuzilishining murakkab, diskret tuzilganligi isbotlandi. Atomning ichki tuzilishini bir-biridan massalari, o'lchamlari, zaryadi, yashash vaqti bilan farq qiladigan mayda zarrachalar tashkil qiladi. Bu zarrachalar elementar zarrachalar deyiladi. Hozirgi vaqtda bunday zarrachalardan 200 ga yaqini ma'lum.

Katod nurlari. Atomning murakkabligini tasdiqlovchi dastlabki tajriba ma'lumotini 1879 yilda, siyraklashtirilgan gazlarda elektr razryadi hosil bo'lish hodisasini tekshirish natijasida qo'lga kiritildi. Agar ichidagi havosi so'rib olingan shisha nayning bir uchiga katod, ikkinchi uchiga anod kavsharlanib unga yuqori chastotali tok ulansa, katoddan nur tarqala boshlaydi. Bu nurlar katod nurlari deyiladi. Elektr va magnit maydonida bu nurlar dastlabki yo'nalishdan musbat qutbga og'adi (1-rasm).

Bu esa ularning manfiy zaryadlanganligini ko'rsatadi. Katod nurlari katta tezlik bilan harakat qilayotgan manfiy zarrachalar oqimidir. Bu zarrachalar keyinchalik elektronlar deb ataldi.



1-rasm. Katod nurlari.

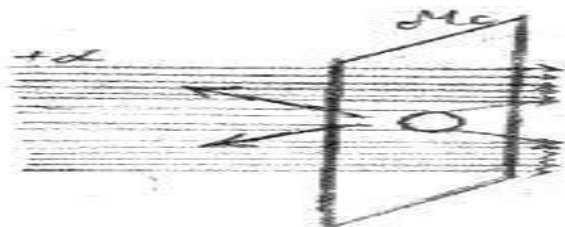
Elektron elementar zarracha bo'lib, u e^- harfi bilan belgilanadi. Uning massasi $m_e = 9.1 \cdot 10^{-28}$ ga yoki $5.49 \cdot 10^{-4}$ u.b ga teng. Bu esa vodorod atomining $1/1836$ birlik qismidir. Uning zaryadi $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ el. birlik yoki $1.6 \cdot 10^{-19}$ kulonga, radiusi $r = 2.8 \cdot 10^{-13}$ sm, tezligi $V = 150000$ km/sek ga tengdir.

Rentgen nurlari. 1895 yilda nemis olimi Rentgen shishaning katod nurlari ostida shu'lalanishini tekshirar ekan, nurlanishning yangi turini -X- nurlarni kashf etdi. Bu nurlar keyinchalik rentgen nurlari deb ataldi. Rentgen nurlari elektr va

magnit maydonida o'z yo'nalishini o'zgartirmaydi, demak, ular elektroneytral zarrachalardir. Rentgen nurlarining asosiy xossaligidan biri - karton, yogoch, mato va inson organizmidan, yengil metall plastinkalardan o'tib ketadi. Ular faqat og'ir metallarda yaxshi ushlanib qoladi. Bu ham atomning murakkab tuzilganligini aniq isbotlab berdi.

ATOM TUZILISHINI PLANETAR MODEL

Atom tuzilishining planetar modelini ingliz fizigi E.Rezerford tomonidan 1911 yili taklif qilindi. Rezerford α -zarrachalar (2-rasm) bilan ingichka metall plastinkani bombardimon qilish natijasida quyidagi hodisani kuzatdi: α -nurlarning ko'pchilik qismi o'z yo'nalishini o'zgartirmay, o'zgina qismi o'z yo'nalishini o'zgartirib metall plastinkadan o'tib ketadi va faqat ayrimlari o'z yo'nalishidan orqaga qaytadi. Bu tajribaga asoslanib Rezerford quyidagi natijaga keldi. Elektronning massasi juda kichik bo'lganligi uchun atomning butun massasi (99.17%) yadroga joylashgan. Atom yadrosining diametri 10^{-14} , 10^{-13} sm ga teng.



2-rasm. Rezerford tajribasi

Rezerford yuqoridagi tajribaga asoslanib atom tuzilishining planetar modelini taklif qildi, ya'ni atomning markazida massasi taxminan atom massasiga teng bo'lgan, musbat zaryadlangan yadro bo'lib, uning atrofida quyosh sistemasidagi planetalar kabi elektronlar harakat qiladi. O'z yo'nalishini o'zgartirgan va orqaga qaytgan zarrachalar sonini hisoblab va hamda qaytish burchagini hisoblab, yadro zaryadini topish mumkin. Rezerford shu usuldan foydalanib yadro zaryadi atom massasining yarmiga tengligini ko'rsatdi.

Elementning davriy sistemadagi tartib nomeri ko'pchilik elementlar uchun atom massasining yarmiga teng. Demak, atomdagi elektronlar soni elementning davriy sistemadagi tartib nomeriga, elementning tartib nomeri esa shu elementlar atomi yadrosining musbat zaryadiga tengdir.

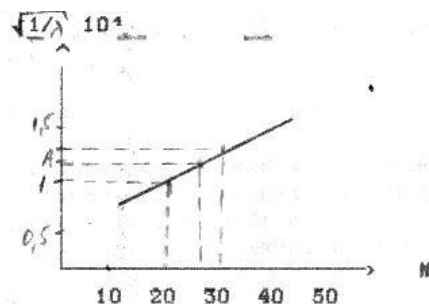
Bu masalani 1913 yilda G.Mozli boshqacha yo'l bilan hal qildi. G.Mozli kalsiydan ($\text{Ca}=20$) ruxgacha ($\text{Zn}=30$) bo'lgan 11 ta elementning rentgen spektrini sistemali tekshirib, bu elementlardan har qaysisining rentgen spektridagi K-seriyasi bir-biriga yaqin joylashgan ikkita chiziqli K_α va K_β dan iborat ekanligini ko'rsatdi (3 rasm).

Agar elementning rentgen spektrlari davriy sistemadagi tartib nomerlariga qarab joylashtirilsa, xar bir seriya chiziqlari to'liq uzunliklarining kamayishi

tomonga ma'lum qonuniyat bilan suriladi. 3-rasmda bir elementdan 2- elementga o'tganda elementlar tartib nomerining ortib borishi K_{α} va K_{β} chiziqlari chap tomonga qarab, ya'ni to'lqin uzunligining kamayish tomoniga qarab siljishi ko'rsatilgan. Siljish kattaligi titandan vanadiyga o'tganda qancha katta bo'lsa, vanadiydan xromga o'tganda ham xuddi o'shancha bo'ladi, demak, elementning tartib nomeri bitta ortsa har safar bir xilda siljish ro'y beradi.

As ³³			
Se ³⁴			
Br ³⁵			
Rb ³⁷			
Sr ³⁸			

3-rasm. Elementlar tartib nomerining o'zgarishi bilan K_{α} -seriya va K_{β} -chiziqlarining o'zgarishi.



atom nomeri

4-rasm. Mozli qonunining grafik ifodasi

Bu tekshirishlarga asoslanib Mozli qonunini quyidagicha ta'riflash mumkin; Rentgen nuri to'lqin uzunligining kvadrat ildiz ostidagi teskari qiymati elementning tartib nomeriga to'g'ri proporsionaldir;

$$\sqrt{1/\lambda} = a(Z-b) \text{ yoki } \gamma = 2.48 \cdot 10^{15} (Z-2)^2; \quad \frac{1}{\lambda} = \gamma$$

bu yerda: λ -to'lqin uzunligi; z-elementning tartib nomeri; a va b- ma'lum seriyadagi o'xshash chiziqlar uchun doimiy kattalik. Bu bog'lanish 4-rasmda ko'rsatilgan. Mozli qonuni elementlarning davriy sistemadagi tartib nomerida ma'lum bir fizik ma'no borligini ko'rsatadi. Shunday qilib atomning yadro zaryadi elementning davriy sistemada joylanishi va xossalari xarakterlaydigan asosiy faktordir. Shuning uchun ham hozirgi paytda Mendeleyevning davriy qonuni quyidagicha ta'riflanadi; elementlarning xossalari va ular birikmalarining tuzilishi hamda xossalari atomlarning yadro zaryadiga davriy ravishda bog'liqdir.

KVANT VA BOR NAZARIYASI

M.Plank 1900 yilda qizdirilgan jismlarning spektrlarini alohida tarzda taqsimlanishini tushuntirish uchun kvant nazariyani yaratdi. Bu nazariyaga muvofiq energiya uzluksiz ravishda ajralib chiqmaydi, balki mayda bo'linmaydigan porsiyalar bilan chiqadi. Nurning bu eng kichik porsiyasi kvant deb ataladi. Va

uning kattaligi tarqalayotgan nurning tebranish chastotasiga bog'liq bo'ladi. Har qaysi kvant kattaligi quyidagi Plank tenglamasi bilan ifodalanadi:

$E=h\gamma$, $\gamma=C/\lambda$, λ - bu yerda to'liq uzunligi, C -yorug'lik tezligi; E energiya kvanti; tebranish chastotasi, $h=6.624 \cdot 10^{-34}$ Jsek Plank doimiysi.

Bor nazariyasi. Nurlanishning kvant nazariyasi asosida N.Bor Rezerfordning atom tuzilish nazariyasini rivojlantirdi.

N.Borning birinchi postulatiga ko'ra elektron yadro atrofida faqat kvantlangan orbitalar bo'ylab aylanadi. Bunda harakat miqdori momenti (mvr) kattalik jihatdan $h/2n$ ga karali bo'ladi, ya'ni

$$mvr = h/2n$$

bu yerda: r -orbita radiusi, n -bosh kvant son; $n=1,2,3,4$. v -elektronning harakat tezligi.

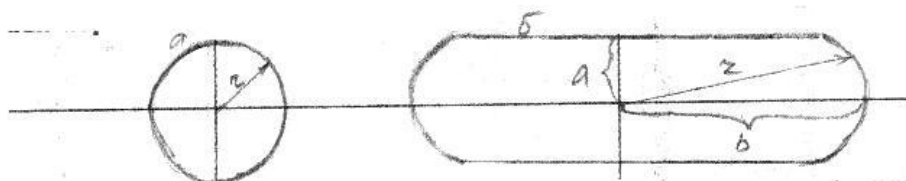
N.Borning 2-postulatiga ko'ra elektron kvantlangan orbitalar bo'ylab aylanganida atom energiya chiqarmaydi va energiya yutmaydi. Elektron yadrodan uzoqroq orbitadan yadroga yaqinroq orbitaga o'tsa u yorug'likning bir kvantiga teng energiya chiqaradi. Bu kvantning kattaligi quyidagi formula bilan aniqlanadi.

$$Y_e = h\nu = E_{uzok} - Y_{eqin}$$

Shunday qilib, Borning vodorod atomini tuzilish nazariyasi yuqorida aytilgan 2 postulatga asoslanadi.

Agar atomning energiyasi minimal qiymatga ega bo'lsa, elektron yadroga eng yaqin orbita bo'ylab harakat qiladi; atomning bu holatini g'alayonlanmagan holat deyiladi. Qo'shimcha energiya qabul qilgan atom esa g'alayonlangan holatga o'tadi. Binobarin, g'alayonlangan atomning energiyasi g'alayonlanmagan atomning energiyasidan ortiqdir. Lekin atomning g'alayonlangan holati nihoyatda qisqa muddatli. U sekundning yuz milliondan bir ulushiga qadar oz vaqt davom etadi.

N.Bor nazariyasi vodorod atomi spektrining turli sohalaridagi ayrim chiziqlarning hosil bo'lish sababini aniq tushuntirib berdi. Lekin Bor nazariyasi kamchiliklardan holi emas. N.Bor nazariyasiga muvofiq elektronlar bir orbitadan 2- orbitaga o'tganda energiyaning o'zgarishi spektr chiziqda aks etadi. Biroq, spektrlarni sinchiklab tekshirish ularni yanada murakkab tuzilganligini ko'rsatdi. Spektr chiziqlarning har qaysisi bir-biriga yaqin turgan ikki chiziq - dubletdan, dubletlar esa bir-biriga juda yaqin turgan bir necha yo'ldosh chiziqlardan iboratligi tasdiqlandi. Ko'p elektronli atomlarning spektrlarida shunday spektr chiziqlar ko'rsatiladiki ularni elektronning bir orbitadan 2- orbitaga o'tishi bilan tushuntirib bo'lmaydi. Bor nazariyasi spektrdagi bu murakkablikni izohlab bera olmadi. Bor nazariyasiga birinchi o'zgarishlarni nemis olimi Zommerfeld kiritdi. Uning fikricha, elektronlar faqat doiraviy orbita bo'ylab emas, balki, ellipslar bo'ylab ham harakat qilish mumkin. (5-rasm)



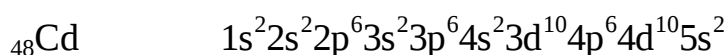
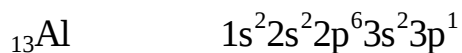
5-rasm. Elektronning o'z yadrosi atrofidagi harakat

formasi: a-sferik, b-elleptik

Demak, Zommerfeld fikricha elektronning yadro atrofida aylanishi uch kvant son bilan xarakterlanishi kerak; n -asosiy yoki bosh kvant soni, l -yonaki kvant soni, m -magnit kvant son.

Atomlarning elektron formulalari

Atomdagi elektronlarning taqsimlanishi elektron formula tarzida ko'rsatiladi. Elektron formulani yozish uchun elementlarning davriy sistemadagi tartib nomerini va qaysi davrda joylashganini bilish kerak. Chunki elementning tartib nomeri elektronlar sonini, davr nomeri esa element atomi elektronlarning nechta energetik pog'onalar bo'ylab harakat qilayotganini ko'rsatadi. Elektron formulalarda s , p , d , f harflar bilan elektronlarni energetik pog'onachalari, harflar oldidagi sonlar bilan elektronni qaysi energetik darajada joylashganligi va harfning yuqori o'ng qismidagi sonlar esa shu pog'onachadagi elektronlar sonini ko'rsatadi. Masalan, $6p^3$ oltinchi energetik darajaning p pog'onachasida 3 ta elektron joylashganligini ko'rsatadi. Buni alyuminiy va kadmiy elementlariga tadbiiq etib ularning elektron formulalarini yozamiz.



Elektronlarning kvant sonlari

Elektronning holatini asosan uning energiyasi xarakterlaydi. Elektron energiyasi, nur oqimi zarrachalarining energiyasi kabi, faqat diskret, ya'ni kvantlangan qiymatlarga ega bo'ladi. Elektronning atomda bo'lishi to'liq funksiyasi kvadrati (2) bilan ifodalanganligi uchun, bu funksiyaning qiymati o'z navbatida uch kattalikka (n , l , m) bog'liq. Bundan tashqari elektron ya'na bitta qo'shimcha erkinlik darajasiga, ya'ni spin-kvant soniga ega. Demak, atomda elektron holatini to'liq ifodalash uchun to'rtta parametr kerak ekan. Bu parametrlar kvant sonlari deyiladi. Kvant sonlari ham, elektron energiyasi kabi istalgan qiymat qabul qilmasdan, faqat ma'lum qiymatlarga ega bo'ladi.

1. Bosh kvant son - n -elektronning umumiy energiya zapasini yoki uning energetik darajasini ifodalaydi. Bosh kvant son 1 dan $+\infty$ gacha bo'lgan barcha butun sonlar qiymatiga ega bo'lishi mumkin. Agar elektron yadro maydonida bo'lsa, bosh kvant soni birdan yettigacha bo'lgan qiymatni qabul qiladi. Energetik

daraja sonlar bilan yoki bosh kvant soniga to'g'ri keladigan harflar bilan belgilanadi.

Bosh kvant soni	1	2	3	4	5	6	7
Daraja ishorasi	K	L	M	N	O	P	Q

2. Orbital (yonaki) kvant son - l -elektronning pog'onachadagi energetik holatini, elektron bulut shaklini xarakterlaydi. U elektronning qanday orbita bo'ylab harakat qilayotganligini ko'rsatadi.

Kvant qavatlarda qavatchalarning soni bosh kvant sonining nomeriga teng. Orbital kvant soni noldan $n-1$ gacha bo'lgan barcha butun sonlar qiymatiga ega bo'ladi. Masalan, bosh kvant soni $n=4$ bo'lsa, $l=0,1,2,3$ qiymatga ega bo'ladi. Demak, to'rtinchi kvant qavatda to'rtta qavatcha bo'ladi. Bu qavatchalar s,p,d,f harflari bilan belgilanadi.

l ning son qiymati 0,1,2,3,4,5....

harf belgisi s,p,d,f,g,h,...

Qavatchadagi elektronlar s,p,d,f elektronlar deyiladi.

Orbital kvant soni $l=0,1,2,3$. ya'ni tegishli s,p,d,f bo'lganda davriy sistemadagi barcha elementlarning elektron formulasini yozish mumkin.

Birinchi energetik pog'onada bitta pog'onacha ($n=1, l=0$)

Ikkinchi energetik pog'onada ikkita pog'onacha ($n=2, l=0,1$)

Uchinchi energetik pog'onada uchta pog'onacha ($n=3, l=0,1,2$)

To'rtinchi energetik pog'onada to'rtta pog'onacha ($n=4, l=0,1,2,3$)

Har qaysi energetik pog'onadagi elektronlar soni $2n^2$ bilan pog'onachadagi elektronlarning maksimal qiymati esa $2(2L+1)$ bilan aniqlanadi. U vaqtda elektronlarning maksimal qiymatlari: s=2: p=6: d=10: f=14 ga teng.

3. Magnit kvant son - m -elektronlarning magnit momentini xarakterlaydi va elektron bulutning magnit maydoniga nisbatan yo'nalishini ko'rsatadi. Magnit kvant soni butun sonlarni musbat va manfiy qiymatlarini hamda nolni, ya'ni orbital kvant sonining ham musbat ham manfiy qiymatlarini kabul qiladi. Masalan,

$L=0 \ m=0$	bitta qiymat
$L=1 \ m=+1, 0, -1$	uchta qiymat
$L=2 \ m=+2, +1, 0, -1, -2$	beshta qiymat
$L=3 \ m=+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	yettita qiymat

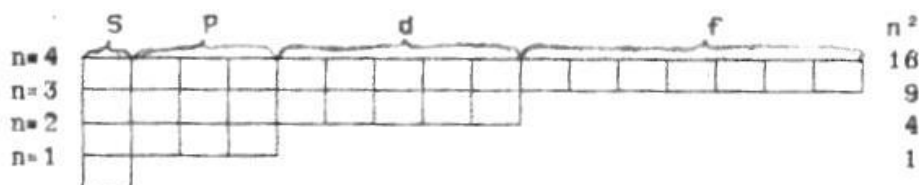
Magnit kvant sonining qiymati, bu ayni elektron pog'onachaga to'g'ri keladigan energetik holatlar soni bo'lib u $(2l+1)$ qiymatga ega. Demak, s-pog'onachadagi bitta, p-pog'onachadagi uchta, d pog'onachada 5 ta, f-pog'onachada 7 ta energetik holat bo'ladi. Energetik holatni energetik yacheyka bilan, elektronlarni yacheykadagi strelkalar ($\downarrow$) bilan ifodalash qabul qilingan. Energetik yacheyka sxematik to'g'ri to'rtburchak $\{$ orqali ko'rsatiladi

4. Spin kvant son - s-elektronning ichki qavatini xarakterlaydi. Spin kvant son elektron o'z o'qi atrofida aylanishidagi magnit momenti bilan bog'liq, u ikki qiymatga, elektronni yadro atrofida magnit maydonga paralel yoki antiparalel harakatiga qarab $+1/2$ va $-1/2$ qiymatga ega bo'ladi. Demak, eng ko'pi bilan 14 qiymatga ega bo'lishi mumkin.

Ikki elektroni uchta kvant soni (n, l, m) bir xil, lekin qarama-qarshi ($\downarrow$) spinli bo'lsa juftlashmagan, agar to'yingan spinli bo'lsa ($\uparrow$) juftlashmagan elektronlar deyiladi.

Pauli prinsipi.

Yuqorida ko'p elektronli atomlarning elektron qavatlarini tuzilishi ko'rilgan edi. Hamma elementlardagi atom orbitalar vodorod atomi kabi tuzilgan. Shuning uchun ham ko'p elektronli atomlarda elektron holatlarini kvant sonlar: n, l, m, s bilan ko'rsatish mumkin. Atom orbitallarni elektron bilan to'lish tartibi oldin kichik pog'onalarda bo'ladi. (6-rasm)



6- rasm. Kvant pog'onalardagi atom orbital (pog'onacha)lar.

Atom orbitallarni elektronlar bilan to'lishi Pauli prinsipiga bo'ysunadi: atomda to'rttala kvant sonlari bir xil bo'lgan ikki elektronning bo'lishi mumkin emas. Demak, atomda bitta energetik holatda ikki elektron bo'lmaydi. Masalan, ikki elektron uchun uchta (n, l va m) kvant sonlari bir xil bo'lsa, faqat ikki qiymatga ega bo'lgan spin kvant soni har xildir.

Demak, har qanday atom orbitalda qarama-qarshi spinli ikkitadan ortiq elektron bo'lmaydi. Pauli prinsipi pog'onachada maksimal bo'lishi mumkin bo'lgan elektronlar sonini aniqlab beradi, ya'ni bitta s- orbitalda ikkita elektron (s^2), uchta p- orbitalda oltita elektron (p^6), beshta d va yettita f orbitallarda tegishli uchta va o'n to'rtta (d^{10} va f^{14}) elektronlar bo'ladi.

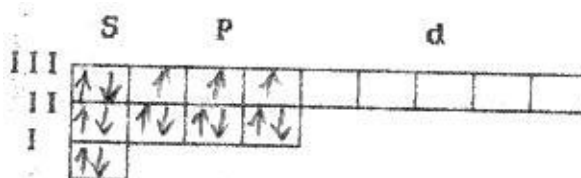
Atomning elektron konfiguratsiyasini yozish uning to'liq holatini ifoda etmaydi. Masalan, uglerod atomining elektron konfiguratsiyasidagi $1s^2 2s^2 2p^2$ ikkita p-elektronlar bir xil magnit kvant soniga egami yoki yo'qmi degan savolga javob berolmaydi. Chunki ikkinchi pog'onaning p-orbitallarida elektronning joylanishi ikki xil bo'lishi mumkin:



Birinchi (a) holatda p-elektronlar juftlashgan, ikkinchi (b) ko'rinishda har xil elektron bittadan p- orbitallarga joylashgan. Bu holatlarni qaysinisi to'g'ri ekanligini Xund qoidasi tushuntirib beradi. Bu qoidaga binoan biror pog'onachadagi elektronlar oldin shu pog'onachadagi energetik yacheykani to'ldirishga harakat qiladi, keyin esa qarama-qarshi spinga ega bo'lganlari elektron jufti hosil qiladi, ya'ni biror pog'onachadagi elektronlar spin kvant son yig'indisi maksimal qiymatga ega bo'lishga intiladi.

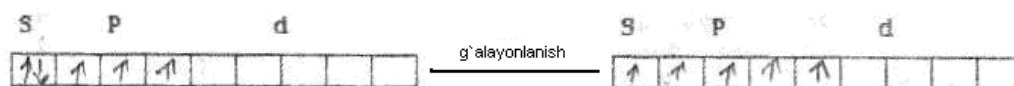
Uglerod atomi uchun "a" holda p-elektronlarning spin kvant son yig'indisi $(+1/2, -1/2)$ nolga teng, "b" holda esa $(+1/2, +1/2)$ birga teng. Demak, Xund koidasiga ko'ra uglerod atomida orbitallarning elektron bilan to'lishi "b" hol bo'yicha sodir bo'ladi.

Geytler va London yaratgan spin nazariyaga muvofiq kimyoviy bog' hosil bo'lishida juftlashmagan elektronlar ishtirok etadi va ularni *valent elektronlar* deyiladi. Juftlashgan elektronlar valentli emas, lekin, potensial nisbatda ular ham valentlidir. Masalan, fosfor elementining elektron formulasi $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^3$. Bu elektronlar kvant yacheykada Xund qoidasi bo'yicha quyidagicha joylashadi:



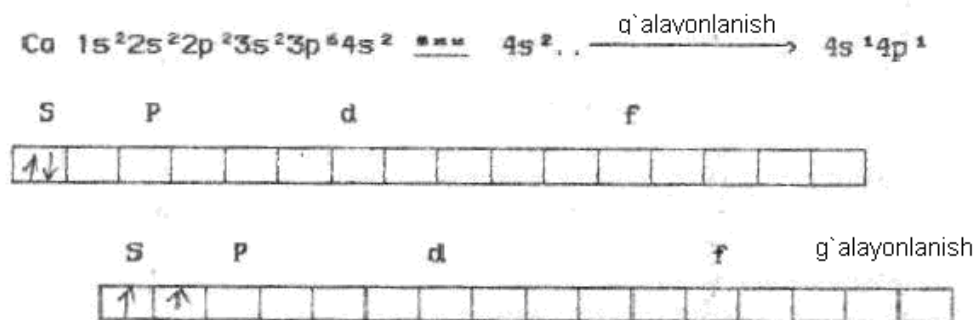
Bu yerda fosfor uch valentli, chunki uchta juftlashmagan (toq) elektroni bor. Aslida fosfor kimyoviy birikmalarining ko'pchiligida besh valentli. Fosfor besh valentli namoyon qilishi uchun tashqaridan energiya sarf qilib, uni g'alayonlangan holatga o'tkazish kerak. Bu vaqtda uchinchi pog'onadagi bitta s elektron energiya darajasi yuqori bo'lgan d- orbitalga o'tadi.

Ko'pincha grafik sxemada tashkaridan oldingi elektron qavatlar ko'rsatilmaydi. G'alayonlangan holatdagi fosfor atomi quyidagicha yoziladi:

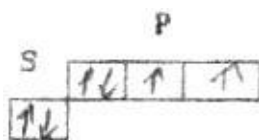


Pog'onachalari butunlay to'lgan va s, p, d, f elektron konfiguratsiyaga ega bo'lgan atomlarda g'alayonlanmagan holatda juftlashmagan elektron yo'q, shuning uchun ham ularning valentliklari nolga teng. Bunga ikkinchi gruppaning bosh va yonaki gruppacha elementlari hamda inert gazlar misol bo'ladi. Masalan, kalsiy

($Z=20$) elementining g'alayonlangan va g'alayonlanmagan holatdagi elektron formulasi va ularni energetik yacheykalarga joylanishi quyidagicha bo'ladi:



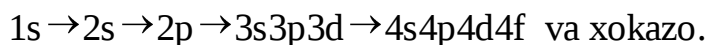
Agar biror qavatda elektronlar orbitallarni to'liq egallamagan bo'lsa, bunday atomni g'alayonlantirish mumkin. Bo'sh orbitallari bo'lmagan atomni (masalan, kislorod, azot, ftor) g'alayonlantirib bo'lmaydi. Masalan, kislorod atomi uchun 2d pog'onacha bo'lmagani uchun juftlashmagan elektronlar soni (n) doimo ikkita bo'ladi:



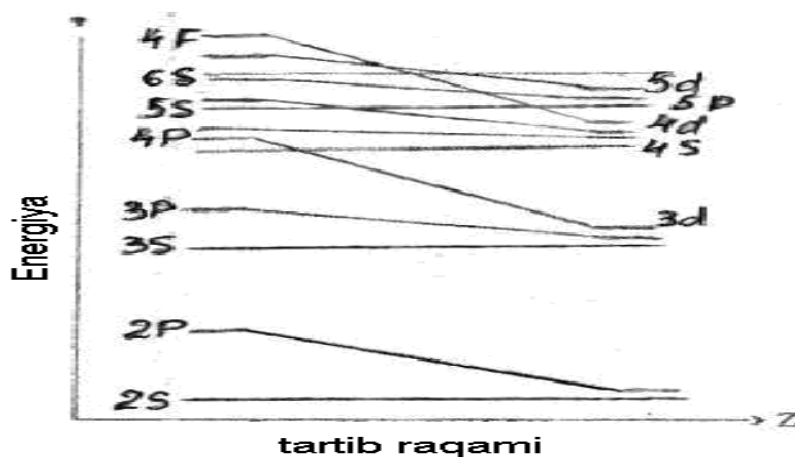
Shuning uchun kislorod o'z birikmalarida ikki valentlidir.

Atomlarda elektron bulutlarning strukturasi.

Energetik pog'onachalari yacheykalarining elektronlar bilan to'lishi ideal tartibda, ya'ni yadroga yaqin orbital oldin, yadrodan uzoqdagi orbital keyin to'lganday bo'lib ko'rinadi. Masalan:



Lekin, amalda, spektroskopik analiz, kimyoviy va rentgenoskopik ma'lumotlarga ko'ra boshqacha tartibda joylashishi aniqlangan, ya'ni elektronlar minimal energiya zapasiga ega bo'lishga, yadro bilan maksimal bog'lanishda bo'lishga intiladi, buni energiyaning minimumga intilish (afzallik) prinsipi deyiladi. Bu prinsipga ko'ra agar pastki pog'onadagi (yadroga yaqin) energiyasi kichik bo'lgan energetik yacheyka bo'sh bo'lsa, energiya zapasi kichik bo'lgan elektronga yuqori energetik pog'onada o'rin yo'q, ya'ni ular yacheykalarda quyidagi tartibda to'lib boradi:



7-rasm. Energetik pog'onalarda atom orbitallar energiyasi

Bu pog'onachalar gruppalari D.I.Mendeleyevning elementlar davriy sistemasiga to'g'ri keladigan davr ichidagi orbitallarni elektron bilan to'lishish tartibini ifodalaydi. Pastidagi sonlar (2, 8, 18, 32) esa shu davrdagi element atomi orbitallarini to'lishidagi elektronlar sonining yig'indisidir.

Yuqoridagi formuladan va quyidagi rasmdan ko'rinib turibdiki, 3p pog'onachadan keyin orbitallarda elektronlarning tartibsiz joylashishi kuzatiladi, ya'ni 3p pog'onachadan keyin 3d-orbital to'lmasdan 4s-orbital to'ladi. Buning sababi shundaki, argonning elektron konfiguratsiyasiga ega bo'lgan 4s- va 3d-elektronlarni atom yadrosida bir xilda ekranlashmaganligidir.

4s-orbital atom yadroga o'tuvchi, shuning uchun u ichki elektronlar bilan kam o'tuvchan 3d-orbitalga qaraganda kam darajada ekranlashgan bo'ladi.

4s-elektronlarni kam ekranlanishi ularning yadro bilan mustahkam bog'lanishda bo'lishini, 3d-elektronlarning ekranlanishining kuchayishi, ularning stabiligini kamaytiradi. Natijada 4s-elektronlar 3d pog'onachadagi elektronlarga nisbatan kam energiya zapasiga (energetik qulay sharoitga) ega bo'ladi. Biroq ular energetik pog'onada bir-biridan kam farq qiladi. Elektron energiyasi kam farq qiladigan pog'onachalar orbitallarini konkurent pog'onachalar deyiladi (yuqoridagi formulada qavs ichida berilgan).

Har bir pog'ona orbitallari bosh va orbital kvant sonlari yigindisining $(n+1)$ ortib borishi tartibida to'lib boradi. (V.M.Klechkovskiy qoidasi). Agar bosh va orbital kvant sonlar yigindisi bir xil bo'lgan turli pog'onachalar bo'lsa, oldin bosh kvant soni kichik bo'lgan pog'onacha, keyin orbital kvant soni katta bo'lgan pog'onacha to'ladi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, D.I.Mendeleyev davriy sistemasining har bir davr elementlarining tashqi qavati ns^2 yoki ns^2np^6 elektronlar bilan to'ladi. Ko'p elektronli atomlarning elektron qavatlari Klechkovskiy qoidasiga muvofiq ravishda

to'lib boradi. Demak, ayrim pog'onadagi elektronlarning maksimal soni quyidagi ifoda bilan aniqlanadi:

$$N_{\text{mak}} = 2N_n = 2n^2$$

bu yerda: N_{mak} -pog'onadagi mumkin bo'lgan elektronlarni maksimal soni,

N_n -orbitalning umumiy soni, n -bosh kvant soni.

Shunday qilib, birinchi kvant pog'ona K -qavatda ($n=1$) 2 ta, L-qavatda ($n=2$) 8 ta, M-qavatda ($n=3$) 18 ta va N-qavatda ($n=4$) 32 ta elektron bo'ladi.

Tayanch iboralar:

1. Atom
2. Katod nurlari
3. Rentgen nurlar
4. Radioaktivlik
5. Yarim yemirilish davri.

Nazorat savolari: 1. Kumush, osmiy, simob, vismut elementlarini elektron formulalarini yozing 2. Pauli prinsipi, Xund qoidasi 3. Yadro massasining defekti 4. Sun'iy yadro reaksiyalari 5. Kvant nazariyasi 6. Atomlarning elektron formulalari 7. Bosh kvant soni 8. Orbital kvant soni 9. Magnit kvant soni 10. Spin kvant soni

MA'RUZA №2

D.I.MENDELEYEVNING ELEMENTLAR DAVRIY QONUNI VA KIMYOVIY ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASI.

R E J A :

1. D.I.Mendeleyevning davriy qonuni
2. Davriy sistema va uning tuzilishhi
3. Davriy sistemada element atomlarining xossalarini o'zgarishi.

XVIII asr oxirida 25 ta element ma'lum bo'lib, XIX asrning birinchi choragida yana 19 element kashf qilindi. Elementlar kashf qilinishi bilan ularning atom og'irliklari, fizikaviy va kimyoviy xossalari o'rganib borildi. Bu tekshirishlar natijasida ba'zi elementlarning avvaldan ma'lum bo'lgan tabiiy gruppalari (masalan, ishqoriy metallar, ishqoriy yer metallar, galogenlar) ga elementlar gruppalari aniqlana bordi. Elementlar va ularning birikmalari haqidagi ma'lumotlar kimyogarlar oldiga barcha elementlarni gruppalariga ajratish vazifasini qo'ydi. 1789 yilda A.Lavuaize kimyoviy elementlarning birinchi klassifikasiyasini yaratdi. U barcha oddiy moddalarni 4 gruppaga (metallmaslar, metallar, kislota radikallari va "yerlar", ya'ni "oksidlar") ajratdi.

1812 yilda Berselius barcha elementlarni metallar va metallaslarga ajratdi. Bu klassifikasiya dag'al va noaniq edi, lekin shunga qaramasdan xaligacha o'z kuchini yo'qotmay kelmoqda.

1829 yilda Debereyner uchta-uchta elementdan iborat o'xshash elementlarning gruppalarini tuzdi va ularni "triadalar" deb atadi. Har qaysi triadada o'rtadagi elementning atom og'irligi ikki chetdagi elementlarning atom og'irliklari yigindisining 2 ga bo'linganiga teng. O'sha vaqtda ma'lum bo'lgan elementlardan

faqat yettita triada tuzish mumkin bo'ldi. Fransuz olimi de Shankurtua 1863 yilda elementlar sistemasini tuzish uchun silindr o'qiga nisbatan 45° bo'ylab silindr sirtiga spiral chiziqlar chizdi. Xar ikki spiral orasini 16 bo'lakka bo'ldi. Spiral chiziklarga barcha elementlarni ularning atom og'irliklari ortib borish tartibida joylashtirganida, o'zaro o'xshash elementlarning atom og'irliklari orasidagi ayirma 16, 32, 48.. ga teng bo'lishi aniqlandi. Ingliz olimi Nyulends 1863 yilda o'zining oktavalar qonunini kashf etdi. U elementlarni ularning atom og'irliklari ortib borish tartibida bir qatorga joylashtirganda, har qaysi sakkizinchi element o'z xossalari bilan birinchi elementga o'xshash bo'lishini ko'rdi. Bu tartib muzika notasidagi gammalar kabi takrorlandi.

Nemis olimi Lotar Meyer 1864 yilda o'z sistemasini ishlab chiqdi. U 27 ta elementni valentliklariga qarab olti gruppaga bo'ldi. U o'z asarini "atom og'irliklarning son bilan ifodalanadigan qiymatlarida biror qonuniyat borligiga shubxa bo'lishi mumkin emas" degan ibora bilan tugatdi. Meyer o'zining ikkinchi maqolasida (uning maqolasi Mendeleyev maqolasidan keyin nashr qilingan edi) elementlarning solishtirma hajmlari davriy ravishda o'zgarishini (ya'ni bir necha elementdan keyin qaytarilishini) kashf etdi. Bu kashfiyot katta ahamiyatga ega bo'ldi, lekin davriy qonunni ta'riflash uchun yetarli emas edi.

D.I.Mendeleyevdan oldin olib borilgan ishlarning hech birida kimyoviy elementlar orasida o'zaro uzviy bog'lanish borligi topilmadi. Hech kim elementlar orasidagi o'xshashlik va ayirmalar asosida kimyoning muxim qonunlaridan biri turganligini D.I.Mendeleyevgacha kashf etolmadi. Chuqur ilmiy bashorat va ilmiy izlanishlar natijasida D.I.Mendeleyev 1869 yilda tabiatning muxim qonuni-kimyoviy elementlarning davriy qonunini ta'rifladi. U ta'riflagan davriy qonun va uning grafik ifodasi - davriy jadval hozirgi zamon kimyo fanining fundamenti bo'lib qoldi.

D.I.Mendeleyev kimyoviy elementlarning ko'pchilik xossalari shu elementlarning atom og'irligiga bog'liq ekanligini topdi. D.I.Mendeleyev o'sha zamonda ma'lum bo'lgan barcha elementlarni ularning atom og'irliklari ortib borishi tartibida bir qatorga qo'yganida elementlarning xossalari 7 ta, 17 ta va 31 ta elementdan keyin keladigan elementlarda qaytarilishini, ya'ni davriylik borligini ko'rdi. Masalan, litiydan ftorga o'tganda atom og'irlik ortib borishi bilan elementlar va ular birikmalarining kimyoviy xossalari ma'lum qonuniyat bilan o'zgarib boradi. Litiy tipik metall; undan keyin keladigan berilliyda metallik xossalar ancha kuchsiz ifodalangan. Berilliydan keyingi element - bor metallmaslik xossalarini namoyon qiladi. Ugleroddan ftorga o'tganda metallmaslik xossalari kuchayadi, ftor eng tipik metallmas sifatida topilgan elementdir, ftordan keyingi element - natriy (o'sha zamonda neon xali ma'lum emas edi) – o'z xossalari bilan litiyga o'xshaydi. Uning oksidi Na_2O o'z shakli bilan litiy oksid Li_2O ga o'xshashdir.

D.I.Mendeleyev o'zi kashf etgan davriy qonunni quyidagicha ta'rifladi: elementlarning xossalari, shuningdek ularning birikmalarining shakl va xossalari

elementlarning atom og'irliklariga davriy ravishda bog'liq bo'ladi. D.I.Mendeleyev davriy qonunni kashf etishda elementlarning atom og'irlik qiymatlariga, fizik va kimyoviy xossalariga e'tibor berdi. U barcha elementlar bo'ysunadigan davriy qonunni kashf qildi va ba'zi elementlar (chunonchi, berilliy, lantan, indiy, titan, vanadiy, erbiy, seriy, uran, toriy) ning o'sha vaqtda qabul qilingan atom og'irliklarini 1.5-2 marta o'zgartirish, ba'zi elementlarning (kobalt, tellur, argonning) joylashish tartibini o'zgartirish kerakligini va nihoyat 11 ta elementning (fransiy, radiy, aktiniy, skandiy, galliy, germaniy, protaktiniy, poloniy, texnisiy, reniy, astat) kashf qilinishi kerakligini oldindan aytib berdi. Ulardan uchta element (eka-bor, eka-alyuminiy va eka-silisiy) ning barcha kimyoviy va fizikaviy xossalarini batafsil bayon qildi. 15 yil ichida bu uch element kashf qilinib, D.I.Mendeleyevning bashorati tasdiqlandi. Yuqoridagi uchta elementga galliy (eka-alyuminiyga), skandiy (eka-borga) va germaniy (eka-silisiyga) nomlari berildi. D.I.Mendeleyev har qaysi elementning tartib nomeri nihoyatda katta ahamiyatga ega ekanligini ko'rsatdi.

Davriy sistema va uning tuzilishi. Davriy sistemaning birinchi variantini 1869 yilda D.I.Mendeleyev tuzdi. D.I.Mendeleyev tuzgan bu sistemada 63 ta element bo'lib, o'xshash elementlar gorizontal qatorlarga joylashgan edi. Davriy sistemaning ikkinchi varianti 1871 yilda e'lon qilindi. Bu variantda o'zaro o'xshash elementlar vertikal qatorlarga joylashgan. D.I.Mendeleyev bitta vertikal qatorga joylashgan o'xshash elementlarni grupp deb, har qaysi ishqoriy metall dan galogengacha bo'lgan elementlar qatorini davr deb atadi.

D.I.Mendeleyev dastlab taklif qilgan davriy sistemaga keyinchalik birmuncha o'zgarishlar kiritilib, davriy sistemaning xozirgi variantlari tuzildi. U yettita davr va sakkizta gruppadan iborat.

Hozir davriy sistemada 118 ta element bor. I, II va III davrlarning xar biri faqat birgina qatordan tuzilgan bo'lib, ularni kichik davrlar, IV, V, VI, va VII davrlar katta davrlar deyiladi. IV, V, VI va VII davrlarning har qaysisi ikki qatordan tuzilgan, VII davr tugallanmagan davrdir. Birinchi davrdan boshqa hamma davrlar ishqoriy metall bilan boshlanib inert gaz bilan tugaydi. Kichik davrlarda ishqoriy metall bilan galogen orasiga 5 ta element, katta davrlarda 15 ta element (VI da 29 ta element) joylashgan. Shunga ko'ra katta davrlarda bir elementdan ikkinchi elementga o'tganda elementlarning xossalari kichik davrdagilarga qaraganda bir muncha sustroq o'zgaradi. Katta davrlar juft va toq qatorlarga ega. Har qaysi katta davrda elementlarning xossalari ishqoriy metall dan inert gazga o'tgan sayin ma'lum qonuniyat bilan o'zgarib boradi, bundan tashqari elementlarning xossalari har bir juft qator ichida va har bir toq qator ichida ham ma'lum ravishda o'zgaradi. Shunga asoslanib, katta davrlarda qo'shaloq davriylik namoyon bo'ladi deb aytiladi. Masalan, Be, Mg, Ca, Sr, Ba elementlaridan iborat gruppacha Zn, Cd, Hg elementlaridan tuzilgan gruppaga o'xshaydi. Har ikkala gruppacha elementlarining maksimal valentligi ikkiga teng. Katta davrlarning juft qator elementlari faqat metallar bo'lib, metallik xususiyati

chapdan o'ngga o'tgan sayin pasayadi. Toq qatorlarda chapdan o'ngga o'tish bilan metallik xossalari yanada zaiflashib, metallmaslik xossalari kuchayadi.

Davriy sistemada 57- element lantan va undan keyin 14 ta element lantanoidlar alohida vaziyatni egallaydi. Bu 14 ta element o'zlarining kimyoviy xossalari bilan lantanga va bir-birlariga o'xshaydi. Shuning uchun davriy sistemada bu 15 ta elementga faqat bitta katak berilgan. VII davrda 89-element va 14 ta aktinoidlarga ham bir o'rin berilgan. II va III davr elementlarini D.I.Mendeleyev tipik elementlar deb atagan. Har qaysi grupp ikkita gruppachaga bo'linadi. Tipik elementlarga ega gruppacha asosiy gruppacha nomi bilan yuritiladi. Toq qatorlarning elementlari esa yonaki yoki qo'shimcha gruppacha deb ataladi.

Asosiy gruppacha elementlari kimyoviy xossalari jihatidan yonaki gruppacha elementlaridan farq qiladi. Buni VII gruppacha elementlarida yaqqol ko'rish mumkin. Bu gruppaning asosiy gruppacha elementlari (vodorod, fluor, brom, yod, astat) aktiv metallmaslar bo'lib, yonaki gruppacha elementlari (marganes, texnesiy, reniy)-haqiqiy metallardir.

VIII gruppaning asosiy gruppachasi inert gazlar, yonaki gruppachasi 9 ta metall (temir, kobalt, nikel, ruteniy, radiy, palladiy, osmiy, iridiy, platina)dir. Har qaysi gruppacha nomeri o'sha gruppaga kiruvchi elementlarning kislorodga nisbatan maksimal valentligini ko'rsatadi. Lekin mis gruppachasida va VIII, VII gruppacha elementlarida bu qoidadan chetga chiqish hollari ro'y beradi; chunonchi mis bir va ikki valentli bo'ladi, oltinning valentligi 3 ga yetadi; VIII gruppaning qo'shimcha gruppacha elementlaridan faqat osmiy va iridiy 8 valentlik bo'ladi; VII gruppacha elementi fluor faqat bir valentli bo'la oladi; boshqa galogenlarning kislorodga nisbatan valentligi yetti (yodda, xlorida) besh (bromda) bo'lishi mumkin. Asosiy gruppacha elementlari vodorodga nisbatan ham valentlik namoyon qiladi. IV, V, VI va VII gruppacha elementlari gazsimon (yoki uchuvchan) gidridlar hosil qiladi. Elementlarning vodorodga nisbatan valentligi IV gruppadan VII gruppaga o'tgan sari 4 dan 1 ga qadar pasayadi, ularning kislorodga nisbatan valentliklari esa 4 dan 7 ga qadar ortadi. Har qaysi gruppada metallmasning kislorodga nisbatan valentligi bilan vodorodga nisbatan valentligi yig'indisi 8 ga tengdir.

Har bir gruppacha ichida atom og'irlik ortishi bilan elementlarning metallik xossalari kuchayib boradi. Demak, elementlarning xossalari (atom og'irligi, valentliklari, kimyoviy birikmalarining asos yoki kislota xarakteriga ega bo'lishi va xakazolar) davriy sistemada va davr ichida ham, gruppacha ichida ma'lum qonuniyat bilan o'zgaradi. Binobarin har qaysi element davriy sistemada o'z o'rniga ega va bu o'rin o'z navbatida ma'lum xossalari majmuasini ifodalaydi va tartib nomeri bilan xarakterlanadi. Shu sababli, agar biror elementning davriy sistemada tutgan o'rnini ma'lum bo'lsa, uning xossalari haqida to'la fikr yuritib, ularni to'g'ri aytib berish mumkin.

D.I.Mendeleyev davriy sistemasidagi biror elementning atom og'irligini topish uchun uni o'rab turgan 4 qo'shni elementlarning atom og'irliklarini bir-biriga

qo'shib 4 ga bo'lish kerak. Davriy sistemada elementlar o'rtasidagi o'xshashlik uch yo'nalishda namoyon bo'ladi.

1) Gorizontaal yo'nalishda: bu o'xshashlik katta davr elementlarida, lantanoidlar va aktinoidlar turkumiga kirgan elementlarda uchraydi. Masalan, misning ba'zi xossalari nikelnikiga o'xshaydi.

2) Vertikal yo'nalishda: Davriy sistemaning vertikal yo'nalishda joylashgan elementlari o'zaro bir-biriga o'xshaydi.

3) Diagonal yo'nalishda: Davriy sistemada o'zaro diagonal joylashgan ba'zi elementlar o'zaro o'xshashlik namoyon qiladi. Masalan: Li bilan Mg; Be bilan Al; B bilan Si; Ti bilan Nb lar bir-biriga kimyoviy xossalari jihatidan o'xshaydi.

Tayanch iboralar:

1. Davriy sistemaning kashf etilishi
2. Oktavalar qonuni
3. Davriylik
4. Davriy sistemaning ta'rifi
5. Davriy sistemada element atomlarining xossalarini o'zgarishi
6. Davr, katta davr
7. Gruppa

Nazorat so'vollar: 1. A.Lavuaize klassifikatsiyasi 2. Triadalar

3. Qo'shaloq davriylik
4. Davriy sistemaning variantlari
5. Davriy sistemada elementlar o'rtasidagi o'xshashlik yo'nalishlari
6. Asosiy gruppacha elementlari
7. Yonaki gruppacha elementlari
8. Lantanoidlar ,aktinoidlar
9. Davriy sistemada qoidadan chetga chiqishlar

MA'RUZA № 3

KIMYOVIY BOG'LANISH VA MOLEKULALARARO TA'SIR

R E J A :

1. Kimyoviy ta'sirlashuvning asosiy xususiyatlari va kimyoviy bog'ni hosil bo'lish mexanizmi
2. Kimyoviy bog'ni asosiy turlari
3. Kimyoviy elementlarning valentligi
4. Atom orbitallarning gibridlanishi
5. Koordinatsion birikmalarda kimyoviy bog'

Kimyoviy bog'lanish deganda biz, atomlararo ta'sir etuvchi va ularni birgalikda ushlab turuvchi kuchlarni tushunmog'imiz kerak.

Kimyoviy bog'lanishning kelib chiqish sababi shundaki, atom yoki ionlar biri-biri bilan birikkanda ularning umumiy energiya zapasi ular ayrim-ayrim holda bo'lganlaridagiga qaraganda kamroq qiymatga ega bo'ladi va sistema barqarorroq holatni egallaydi. Agar biror sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda uning energiya zapasi kamaysa, bu hodisani "Sistema energetikaviy manfaatga ega bo'ldi" degan so'z bilan tavsiflanadi. Demak, atomlardan molekulalar hosil bo'lishining sababi, sistemada energetikaviy manfaatning sodir bo'lishidir. Kimyoviy bog'lanish - bog'lanish energiyasi va bog'lanish uzunligi nomli ikki kattalik bilan xarakterlanadi.

Kimyoviy bog'lanish quyidagi uchta asosiy tipdan iborat: kovalent, ion, metall bog'lanish. Kimyoviy bog'lanishning ikkinchi darajadagi ko'rinishlari qatoriga: molekulalararo bog'lanish hamda, vodorod bog'lanish kiradi.

Kimyoviy bog'lanish valentlik bilan xarakterlanadi. Valentlik, umuman aytganda, o'zaro birikuvchi atomlar orasida hosil bo'lgan bog'lanishlar sonini ko'rsatadi. Valentlik, u yoki bu element atomining o'z atrofida boshqa bir necha atomni ushlab tura olish qobiliyatini xarakterlaydi.

Kimyoviy elementlarning atomlari o'zaro uch xil zarrachalar hosil qila oladi. Ulardan biri molekulalar, ikkinchisi ionlar va uchinchi erkin radikallardir.

Molekula moddaning mustaqil mavjud bo'la oladigan eng kichik zarrachasi ekanligini yuqorida aytib o'tdik. Molekulalar bir-biridan o'z tarkibidagi atomlarning soni bilan, molekula tarkibidagi atomlarning markazlararo masofalari bilan, bog'lanish energiyalari bilan va boshqalar bilan farqlanadi. Chunonchi, bir atomli va ko'p atomli molekulalar bo'ladi.

Inert gazlarning molekulalari odatdagi sharoitda bir atomli bo'lgani holda polimer moddalarning molekulalarini ko'p atomlar tashkil qiladi.

Molekula hosil qilgan atomlarning markazlararo masofasi angestremlar bilan o'lchanadi. Masalan, H_2 molekulasida orasidagi masofa $0.74 \text{ \AA}$, HF da $0.92 \text{ \AA}$, HCl da $1.28 \text{ \AA}$, HBr da $2.42 \text{ \AA}$, HI da $1.62 \text{ \AA}$ dir.

Molekulani tashkil qilgan atomlarning valentliklari orasidagi burchak turlicha bo'ladi. Masalan, H_2O molekulasida kislorodning valentliklari orasidagi burchak 105° ga, H_2S da oltingugurtning valentliklari orasidagi burchak $92^\circ 20'$ ga teng, CH_4 da esa S ni to'rtala valentliklari orasidagi burchak $109^\circ 28'$ ni tashkil qiladi.

Kimyoviy bog'ni uzib yuborish uchun zarur bo'lgan energiya miqdori bog'lanish energiyasi deb ataladi. Har bir bog'lanish uchun to'g'ri keladigan bog'lanish energiyasining qiymati 50-250 kkal/mol ga teng bo'ladi.

Elementning ionlanish potentsiali (I) qanchalik kichik bo'lsa, u element shunchalik kuchli ifodalangan metallik xossalarga ega bo'ladi. Shuning uchun D.I.Mendeleyevning davriy sistemasida har qaysi davrning boshidan oxiriga o'tgan sari elementlarning ionlanish energiyalari ortib boradi. Masalan, Li da ionlanish potentsiali 5.39 ev ga teng, Be 9.32 ev, F ni ionlanish potentsiali 17.42 ev.

Davriy sistemada har qaysi davr ichida chapdan o'ngga o'tgan sayin atomning o'ziga elektron biriktirib olish xossasi orta boradi. Atom o'ziga elektron biriktirib olganda, u o'sha elementning manfiy ioniga aylanadi. Element atomi bir elektron biriktirib olganda ajralib chiqadigan energiya miqdori ayni elementning eletronga moyilligi deyiladi.

Elementlarning metallmaslik xossalarini yaqqol namoyon qilish uchun elektrmanfiylik (EM) tushunchasi kiritilgan. Ayni elementning elektrmanfiyligi uning ionlanish energiyasi bilan elektronga moyilligining yigindisiga (yoki uning yarmiga) teng.

$$EM=E+I \text{ yoki } EM=(E+I)/2$$

Elementlarning metallik va metallmaslik xossalarini taqqoslab ko'rish uchun R.Myulliken va L.Poling elektrmanfiylikning nisbiy qiymatlaridan foydalanishni taklif qildilar. (jadval 1)

Kimyoviy bog'lanishning xarakteri o'zaro birikuvchi elementlarning nisbiy elektrmanfiyliklari ayirmasiga bog'liq bo'ladi. Agar ikki elementning nisbiy elektrmanfiyliklari orasidagi ayirma katta bo'lsa (2.0 dan katta bo'lsa) bu elementlar orasida ionli bog'lanish hosil bo'ladi. Agar bu ayirma 0 – 0,4 bo'lsa qutbsiz kovalent bog'lanish hosil bo'ladi. Ayirma 0,4 -2,0 bo'lsa qutbli kovalent bog'lanish yuzaga chiqadi.

Kimyoviy bog'lanishda asosan valent elektronlar ishtirok etadi. s va p elementlarda valent elektronlar rolini eng sirtqi qavatdagi elektronlar, d elementlarda esa sirtqi qavatning s elektronlari va sirtqidan oldingi qavatning qisman d-elektronlari bajaradi.

Ion bog'lanish elektrostatik nazariya asosida tushuntiriladi. Bu nazariyaga muvofiq atomning elektron berishi yoki elektron biriktirib olishi natijasida hosil bo'ladigan qarama-qarshi zaryadli ionlar elektrostatik kuchlar vositasida o'zaro tortishib barqaror sistemani hosil qiladi.

Masalan, natriy va xlor elementlari olinsa Na atomi o'zining yagona valent elektronini berib neon qavatiga o'xshash barqaror holatga o'tib, musbat ionga aylanadi. CL atomi o'zining sirtqi qavatiga yetishmagan bir elektronni biriktirib olib, manfiy ionga aylanadi. Bunday ionlar bir-birini elektrostatik kuch bilan tortib NaCL ni hosil qiladi.

Ionlar orasidagi elektrostatik tortishuv hisobiga hosil bo'lgan kimyoviy birikmalar ion yoki geteropolyar birikmalar deyiladi. Ion birikmalar hosil bo'lishidagi kimyoviy bog'lanish ion yoki elektrovalent bog'lanish deyiladi. Ion bog'lanishli molekulalar nihoyatda kam uchraydi Ion bog'lanishli kristallarda ayrim molekulalar mutlaqo uchramaydi.

Shuningdek, suvli eritmalarda ham ion bog'lanishli molekulalar bo'lmaydi; ular polyar erituvchi ta'sirida to'liq, ravishda ionlarga parchalanib ketadi; polyar erituvchilarda esa ion bog'lanishli moddalar erimaydi. Shuning uchun ularda ham, ion bog'lanishli molekulalar bo'lmaydi. Geteropolyar birikmalarning bug'laridagina ion bog'lanishli molekulalar uchraydi, bunday bog'larni hosil qilish uchun yuqori temperatura talab etiladi. Ion bog'lanishli birikmalarning bug'larida faqat sodda molekulalar emas, balki bir necha molekulaning assosiasiya maxsulotlari, oddiy va murakkab ionlar uchraydi. Masalan, kaliy xlorid bug'larida KCL molekulalaridan tashkari K_2CL_2 , K_3CL_3 kabi zarrachalar, K^+ , CL^- , KCL^- , K_2CL^- kabi ionlar bo'ladi. Ionlararo o'zaro ta'sir Kulon qonuni bilan ifodalanadi. Shu sababli ion molekulalar uchun bog'lanish energiyasini hisoblash qiyin emas. Agar ionlarni deformasiyalanmagan zaryadli sharlar deb qarasak, Kulon qonuni quyidagicha ifodalanadi:

$$f_1 = \frac{l_1 \cdot l_2}{r^2}$$

f_1 - ionlararo tortishuv kuchi, l_1 va l_2 - ion zaryadlari, r - ionlararo masofa

Bir biridan cheksiz uzoq masofada turgan ikki ion o'zaro yaqinlashib, ular orasidagi masofa r ga teng bo'lib qolganda tortishuv natijasida ajralib chiqadigan

energiya miqdori $Q = \frac{l_1 \cdot l_2}{r}$ formula bilan hisoblanadi. Ion bog'lanish ionlararo

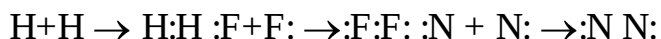
o'zaro ta'sir natijasida hosil bo'ladi. Har qaysi ionni zaryadlangan shar deb qarash mumkin, shuning uchun ionning kuch maydoni fazoda hamma yo'nalishlar bo'yicha tekis tarqaladi, ya'ni ion o'ziga qarama qarshi zaryadli boshqa ionni har qanday yo'nalishda ham bir tekisda torta oladi. Demak, ion bog'lanish yo'naluvchanlik xossani namoyon qilmaydi. Bundan tashqari, manfiy ion bilan musbat ion o'zaro birikkan bo'lsa ham, manfiy ion boshqa musbat ionlarni tortish xossasini yo'qotmaydi, shuningdek zaryadi +1 bo'lgan musbat ion ham, o'z yonida bitta manfiy ionlarni o'ziga tortaveradi. Demak, ion bog'lanish to'yinuvchanlik xususiyatiga ega emas.

Ion bog'lanish yo'naluvchanlik va to'yinuvchanlik xossalariga ega bo'lmaganidan, har qaysi ion atrofida maksimal miqdorda qarama-qarshi zaryadli ionlar bo'ladi. Ayni musbat ion atrofida joylanishi mumkin bo'lgan manfiy ionlarning maksimal soni kation va anionlar radiuslarining bir-biriga nisbatan katta kichikligiga bog'liq. Masalan, Na^+ atrofida eng ko'pi bilan 6 ta xlor ioni joylashadi, Cs atrofida eng ko'pi bilan 8 ta Cl^- ioni joylasha oladi.

Ion bog'lanish yo'naluvchanlik xossalarini namoyon qilmasligi tufayli bitta musbat va bitta manfiy iondan iborat ion bog'lanishli molekulalar odatdagi sharoitda yakka-yakka mavjud bo'la olmaydi, ular o'zaro birlashib juda ko'p ionlardan tashkil topgan gigant molekulani – kristallni hosil qiladi.

Ion bog'lanish nazariyasi asosida faqat ishqoriy metall galogenidlarining va shular tipidagi moddalarning tuzilishini tushuntirish mumkin bo'ldi. Lekin H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 kabi oddiy moddalarning, ko'pchilik anorganik va organik moddalarning tuzilishini izoh qilish uchun kovalent bog'lanish nazariyasi yaratildi. (Lyuis, 1916 yil).

Kovalent bog'lanish nazariyasi asosida ham, «sirtqi qavati sakkiz (yoki ikki) elektrondan iborat atom barqaror» degan muloxaza yotadi. Bu bog'lanishda konfigurasiya bir atomdan ikkinchi atomga elektron ko'chishi natijasida emas, balki ikki atom orasida bir yoki bir nechta umumiy elektron juftlar hosil bo'lishida ikkala atom ham ishtirok qiladi. Kovalent bog'lanish hosil bo'lishini bir necha misollarda kuzatish mumkin.



Lengmyur birikuvchi atomlar orasida hosil bo'ladigan elektron juftlarning

$\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}$

soni shu element valentligiga teng deb qabul qildi. Masalan, $\text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}:\text{H}$ molekulasida azot uch valentli: vodorod bir valentli. NH_3 hosil bo'lishida azotning 3 ta elektroni ishtirok etdi, bir jufti ishtirok etmadi. Ana shunday bog'lanishda ishtirok etmay qoladigan juft elektronlar ajralmaydigan juft elektronlar deyiladi.

Kovalent bog'lanish bir xil bo'lmagan ikki atom orasida hosil bo'lsa, elektron juft bu ikki atomga nisbatan simmetrik joylashmaydi. Bu molekulalarda qarama-qarshi zaryadlarning «og'irlik markazlari» bir nuqtada yotmaydi. Shuning uchun ularni polyar molekulalar deb ataladi, ular ikkita qutbli bo'lganligi uchun ularga yana dipol degan nom berilgan. Polyar molekulani xarakterlash uchun molekula ichidagi elektron juftning qaysi atom tomoniga va qay darajada siljiganligi katta

ahamiyatga ega. Siljish kattaligini xarakterlash uchun molekulaning ikki qarama-qarshi qutblari orasidagi masofa l dan foydalanib, $\mu = e \cdot l$ formula bilan molekulaning dipol momenti hisoblab topiladi. Polyar birikmalarga H_2O , NH_3 , HF , HCL va boshqa moddalar misol bo'ladi.



Demak, ikki yadro orasida nosimmetrik joylashgan elektron juftlar tufayli yuzaga chiqqan kovalent bog'lanish polyar bog'lanish nomi bilan ataladi. Agar elektron juft bir atomdan ikkinchi atomga batamom o'tib ketsa, polyar bog'lanish ion bog'lanishga aylanadi. Agar elektron juft ikkala yadro orasidagi masofaning qoq o'rtasiga joylashsa, biz kovalent bog'lanishga ega bo'lamiz.

Ko'p atomli murakkab moddalarda molekulaning bir qismidagi atomlar o'zaro polyarmas yoki polyar bog'lanish bilan, ikkinchi qismidagi atomlar esa ion bog'lanish bilan birikkan bo'lishi mumkin. Ko'pchilik metallarning o'zlariga xos bir necha xususiyatlari mavjud bo'lib, bu bilan ular boshqa oddiy va murakkab moddalardan farq qiladi. Metallarning qaynash va suyuqlanish temperaturalarining yuqori bo'lishi, metall sirtidan yorug'lik va tovushning qaytishi, ulardan issiqlik va elektronning yaxshi o'tishi, zarba ta'sirida yassilanishi kabi xossalar metallarning eng muxim fizikaviy xossalaridir. Bu xossalar faqat metallarga mansub bo'lgan metall bog'lanish mavjudligi bilan tushuntiriladi.

Metall atomida valent elektronlar soni u qadar ko'p emas, lekin metall atomida elektronlar bilan to'lmagan orbitallar ko'pdir. Valent elektronlar metall atomining yadrosi bilan bo'shgina bog'langan. Shuning uchun ular metallning kristallik panjarasi ichida erkin harakat qiladi. Metall tuzilishini quyidagicha tasavvur qilish kerak: metallning kristallik panjara tugunlarida (uchlarida) musbat zaryadli metall ionlari (kationlar) zich joylashgan bo'lib, panjara ichida erkin elektronlar harakat qiladi. Bu elektronlarning harakati gaz qonunlariga bo'ysi'nganligi uchun ularni elektron gaz deyiladi. Demak, nisbatan ancha kam miqdordagi valent elektronlar ko'p miqdordagi metall ionlarini bir-biri bilan bog'lab turadi. Shu bilan birga bu elektronlar erkin harakatlana oladi. Binobarin, metallarda biz kimyoviy bog'lanishni harakatchan turi ya'ni kuchli lokallanmagan bog'lanish borligini ko'ramiz.

Kovalent bog'lanish energiyasi. O'zaro birikuvchi atomlarning elektron bulutlari bir-birini qancha ko'p qoplasa, kimyoviy bog'lanish shunchalik mustahkam bo'lib, bunday bog'lanishni parchalash uchun shunchalik ko'p energiya talab qilinadi; boshqacha qilib aytganda "bog'lanish energiyasi" shunchalik katta bo'ladi. Molekuladagi ayni bog'lanishni batamom uzib tashlab, hosil bo'lgan tarkibiy qismlarni bir-biriga hech ta'sir etmaydigan holatga keltirish uchun zarur bo'lgan energiya miqdori bog'lanish energiyasi deyiladi. Kimyoviy bog'lanish energiyasining miqdorini EV lar yoki $kkal/mol$, $Kjou/mol$ bilan ifodalanadi.

Kovalent bog'lanish to'yinuvchanlik, yo'naluvchanlik, karraliylik, qutblanuvchanlik kabi xossalarga ega. Vodorod molekulasida H_2 ga yana bitta H atomi kelib va H_3 molekulasida hosil bo'lishi mumkin emas. Kvant mexanika hisoblashlar ham bu xulosani tasdiqlaydi. Shuningdek, CH_4 ga yana bitta H atomi kelib qo'shilib CH_5 ni hosil qilmaydi. Bu hodisa kovalent bog'lanishning to'yinuvchanligini namoyon qiladi.

Kovalent bog'lanishning yo'nalganligi molekullarning fazoviy tuzilishiga, ya'ni ularning geometriyasiga (shakliga) sabab bo'ladi. Ma'lumki kovalent bog'lanish o'zaro ta'sir etuvchi atomlar elektron orbitallarining bir-birini qoplashi yo'nalishida vujudga keladi. HCL molekulasida hosil bo'lishida H atomining s-orbitali bilan CL atomining p-orbitali bir-birini qoplaydi. Bunday turdagi molekullar gantelsimon shaklda bo'ladi.

Kislorod atomining tashqi pog'onasida juftlashmagan 2 ta elektron bo'ladi. Ularning orbitallari bir-biriga nisbatan 90° li burchak ostida joylashgan. Suv molekulasida hosil bo'lishida O ni har bir p-orbital elektronning orbitalini vodorod atomining 1s- elektroni orbitali koordinata o'qlari chizig'i bo'ylab quyuq nuqtalar bilan belgilangan joyda qoplaydi. Bu holda kimyoviy bog'lanishlar 90° li burchak ostida yo'nalgan bo'lishi kerak. Suv molekulasida bog'lanishlar orasidagi burchak $N-O-N=104.5^\circ$ ekanligi tajribada topilgan.

Uglerod atomi 4 valentli holatga kelishi uchun uning 2s-orbitalidagi juftlangan elektronlaridan birini 2p-orbitalga o'tkazish kerak. Hosil bo'lgan ana shu to'rtta bir elektronli orbitallarga 4 ta vodorod atomi kelib, 4 ta bog'lanishni yuzaga chiqarishi kerak. Agar orbitallar bir-biriga ta'sir ko'rsatmasa p-orbitallar ishtiroki bilan hosil bo'lgan uchta bog'lanish fazoda o'zaro perpendikulyar ravishda joylanib 4-chisi ya'ni s-orbital ishtirokida hosil bo'lgan bog'lanish hech qanday yo'nalishga ega bo'lmasligi kerak edi. Lekin tajriba buni tasdiqlamaydi. Metan molekulasida uglerod atomi tetraedrning markaziga joylangan bo'lib, tetraedrning uchlarida vodorod atomlari turadi, to'rtala valentlik o'zaro $109^\circ28'$ burchaklar hosil qiladi; sistema tamomila simmetrik shaklga ega.

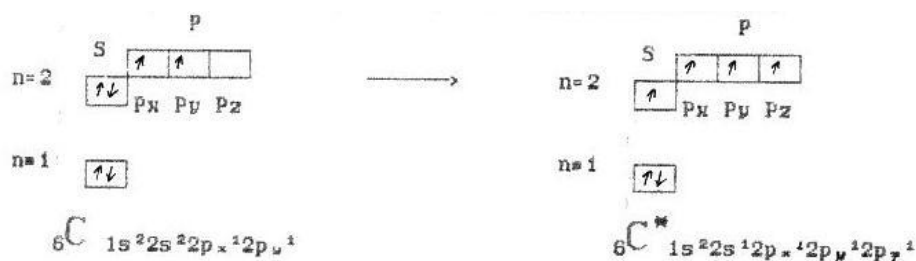
Bu qarama qarshilikni bartaraf qilish uchun elektron orbitallarni gibridlanishi haqida tasavvur hosil qilindi. Bu tasavvurga muvofiq turli orbitallarga mansub elektronlar ishtirokida kimyoviy bog'lanish yuzaga chiqishida bu elektronlarning bulutlari bir-biriga ta'sir ko'rsatib, o'z shakllarini o'zgartiradi, natijada turli orbitallarining o'zaro qo'shilish maxsuloti-gibridlangan orbitallar hosil bo'ladi. (ularni q-orbitallar deb ham ataladi.) s-orbital bilan p-orbitaldan hosil bo'lgan 2 ta gibrid orbitallarining sxemasi quyidagicha: u



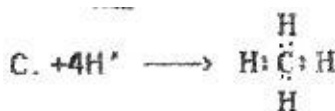
Rasmdan ko'rinadiki, sp-gibrid orbitalda elektron bulutning zichligi yadroning bir tomonida kattaroq bo'lib, ikkinchi tomonida kichikroqdir. Gibrid orbital o'zining kattaroq qismi bilan boshqa atomlarning elektron bulutlarini ko'proq qoplaydi. Shu sababli, gibridlangan orbitallar ishtirokida hosil bo'lgan

bog'lanishlar barqaror bo'ladi. Erkin holatdagi atomlar hech qachon gibridlangan holatda bo'lmaydi, gibridlanish atomlardan molekular hosil bo'lishi vaqtidagina yuzaga chiqadi. Bitta s-orbital bitta p-orbital bilan qo'shilganida hosil bo'ladigan ikkita gibrid orbital 180° lik bog'lanishni hosil qiladi. Agar bitta s-orbital bilan 2 ta p-orbital gibridlansa, o'zaro 120° bo'ylab joylashgan uchta gibrid orbital hosil bo'ladi. (sp^2 gibridlanish). sp^2 gibrid orbitallar ishtirokida hosil bo'ladigan moddalar jumlasiga BCl_3 , $B(CH_3)_3$, $B(OH)_3$ kabi birikmalar kiradi. Bu birikmalarda borning valentliklari o'zaro 120° burchak hosil qiladi va uchala valentlik bir tekislikda yotadi.

Metan molekulasida hosil bo'lishida uglerod atomi qo'zg'algan holatga o'tadi, bunda juftlashgan $2s^2$ -elektronlar bir-biridan ajraladi, ya'ni ikki elektronli bulut bir elektronli bulutlarga aylanadi.



Sxemadan ko'rinib turibdiki, uglerod atomining asosiy holatida juftlashmagan ikkita elektroni bo'ladi (ikki valentli), qo'zg'olgan holatida esa - to'rtta elektroni bo'ladi (to'rt valentli) va vodorodning 4 ta atomini biriktirib olishi mumkin.



Metan molekulasida hosil bo'lishida uglerod atomida 1 ta s va 3 ta p-elektronlarning orbitallari gibridlanadi, hamda to'rtala bir xil gibrid orbitallar hosil bo'ladi. Bunday gibridlanish sp^3 gibridlanish deyiladi. Gibrid orbitallarning o'qlari orasidagi valent burchak $109^\circ 28'$ ga teng. C atomining to'rtta gibrid sp^3 orbitallari bilan to'rtta vodorod atomi s-orbitallarining bir-birini qoplashi natijasida to'rtta bir xil bog'lanishli mustahkam metan molekulasida hosil bo'ladi.



Lyuiss nazariyasiga muvofiq kovalent bog'lanish hosil bo'lganida o'zaro birikuvchi atomlar orasida elektron juftlar yuzaga chiqadi. Koordinatsion kovalent bog'lanishda esa, elektron juftlar reaksiyadan avval o'zaro birikuvchi zarrachalarning birida bo'ladi, keyin umumiy bo'lib qoladi. Masalan, ammiak

$$\text{H}^+ + \text{H} \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{N} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} : \text{N} : \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]^+$$
$$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \left[\text{H}_3\text{N} : \overset{\text{NH}_3}{\underset{\text{NH}_3}{\text{Cu}}} : \text{NH}_3 \right]^{+2}$$

Misol tariqasida $[\text{CoF}_6]^{3-}$ va $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ tarkibli kompleks ionlarning tuzilishini ko'rib chiqamiz. $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Co³⁺

Diagram showing the orbital configuration for Co³⁺. The orbitals are labeled 3d, 4s, 4p, and 4d. The 3d orbital contains 5 electrons (two paired, three unpaired). The 4s orbital is empty. The 4p orbital contains 3 electrons (all unpaired). The 4d orbital is empty.

Har qaysi strelka bitta elektronni ko'rsatadi. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ tarkibli kompleksning hosil bo'lish vaqtida Co^{3+} ionning bitta 4s, uchta 4p va 2 ta 4d orbitallari bir-biri bilan qo'shilib 6 ta yangi gibridlangan orbitalni hosil qiladi. Bu yangi oltita orbital oktaedrning cho'qqilari tomon yo'nalgan bo'ladi. Ularni sp^3d^2 gibrid orbitallar deymiz. Bu gibrid orbitallarning har biriga joylanadigan bitta F^- ioni ikkitadan

elektron beradi. Ja'mi bo'lib, Co^{3+} ioni 6 juft elektron qabul qiladi. Natijada $[\text{CoF}_6]^{3-}$ tarkibli kompleks ion hosil bo'ladi. Bu kompleks sirtqi qavat ($4s4p^34d^2$) orbitallarining gibridlanishi natijasida hosil bo'lgani uchun $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ni sirtqi orbital komplekslar jumlasiga kiritiladi. Bu kompleks tarkibida to'rta toq elektronlar bor. Shuning uchun bu kompleks paramagnit xossaga ega.

Molekulalar umuman neytral bo'lgani bilan ular orasida molekulalararo o'zaro ta'sir namoyon bo'ladi. Atomlar orasidagi bog'lanish kuchlari kabi molekulalararo kuchlar ham elektr tabiatga ega. Ular molekulalarning qutbliligi va qutblanuvchanligi tufayli vujudga keladi. Molekulalararo o'zaro ta'sirning uch tipi bor. Oriyentasion, induksion, dispersion.

1. Oriyentasion ta'sir (ionli bog'lanishli birikmalar ham qutbli birikmalarga kiradi, chunki ular faqat qutblanganlik darajasi bilan farq qiladi). Qutbli molekulalar o'zaro yaqinlashganida bir-biriga nisbatan dipollarning qarama-qarshi zaryadlangan uchlari bilan oriyentirlanadi. Molekulalar qancha qutbli bo'lsa, bog'lanish shuncha mustahkam bo'ladi. Temperatura ko'tarilishi bilan oriyentasion o'zaro ta'sir kamayadi, chunki molekulalarning issiqlik harakati oriyentasiyani buzadi.

2. Induksion ta'sir. Qutbli va qutbsiz molekulalar orasida induksion ta'sir bo'ladi. Birinchi molekula ikkinchisining elektron bulutini deformatsiyalaydi. Natijada qutbsiz molekulada vaqtinchalik elektron dipol momenti vujudga keladi, So'ngra ikkala molekula dipollar sifatida o'zaro ta'sirlashadi. Oriyentasion o'zaro ta'sirdan farq qilib, induksion o'zaro ta'sir, temperaturaga bog'liq emas, u qutbli molekula elektr maydonining kuchlanganligiga bog'liq.

3. Dispersion ta'sir. Bu ta'sir ikkita kuchsiz molekula orasida vujudga keladi. Molekula ichida elektronlarning harakati natijasida ulardan birida elektron bulutning kichikroq oniy deformatsiyasi ro'y beradi va u zaryadlarning taqsimlanishida assimetriyani vujudga keltiradi. Bunda juda qisqa vaqt mavjud bo'ladigan dipol ham paydo bo'ladi. Paydo bo'lgan dipol bilan qo'shni molekula orasida o'zaro ta'sir vujudga kelib, unda oniy to'g'rilangan (induksiyalangan) dipol hosil qiladi. Hosil bo'lgan dipollar orasida o'zaro ta'sir sodir bo'lib, u dispersion o'zaro ta'sir deyiladi. Nodir va ikki atomli elementar gazlarni suyuqlantirish jarayoni dispersion o'zaro ta'sirga asoslangan.

Oriyentasion, induksion va dispersion o'zaro ta'sirlar Van-der-Vaals kuchlar deyiladi.

Tayanch iboralar

1. Kimyoviy bog'
2. Ionlanish potentsiali
3. Elektrmanfiylik
4. Kovalent bog'lanish
5. Ion bog'lanish
6. Gibridlanish
7. Koordinatsion kovalent bog'lanish
8. Molekulalararo ta'sir

Nazorat savollari. 1. Kimyoviy bog'ning hosil bo'lish mexanizmi

2. Elektron bulutlarni qoplanish darajasi 3. NH_3 , H_2O , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ moddalarida gibridlanish 4. Bog'lanish energiyasi 5. Ion bog'lanishda yo'naluvchanlik xossasi 6. G.Lyuis nazariyasi 7. Valent bog'lanishlar usuli 8. Oriyentasion ta'sir 9. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ va $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ tarkibli kompleks ionlarining tuzilishi. 10. Metan molekulasining hosil bo'lishi.

MA'RUZA № 4
KIMYOVIY KINETIKA VA KIMYOVIY MUVOZANAT
R E J A :

1. Kirish.
2. Kimyoviy reaksiya tezligi va ta'sir etuvchi faktorlar
3. Katalizatorlar
4. Kimyoviy muvozanat va ta'sir etuvchi faktorlar.

Kimyoviy reaksiyalar tezligi haqidagi va bu tezlikka turli faktorlarning ta'sirini tekshiradigan ta'limotga kimyoviy kinetika deyiladi. Kimyoviy kinetikaning asosiy maqsadi, kimyoviy jarayonda yuqori reaksiya tezligini va maksimal miqdorda kerakli maxsulotni olishni boshqarishdan iboratdir.

Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar (yoki ulardan biri) konsentratsiyalarining vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan o'lchanadi. Masalan, $\Delta t = t_2 - t_1$ vaqt birligida reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan bittasining konsentratsiyasi $\Delta C = C_2 - C_1$ kamaysa, u holda kimyoviy reaksiyaning o'rtacha tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Konsentratsiya deganda biz hajm birligida bo'lgan modda miqdorini tushunmog'imiz kerak. Masalan, 100 l biror gazga 2 g molekula CO_2 aralashgan bo'lsa, bu holda CO_2 ning konsentratsiyasi 0.002 mol/l bo'ladi. Shunday qilib, kimyoviy reaksiya tezligini o'lchashda moddalar konsentratsiyasini mol/l hisobida, vaqt birligi esa sekund, minut, soat, sutkalar hisobida olinadi. Reaksiya tezligini topishda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning yoki reaksiya maxsulotlarining konsentratsiyalari o'zgarishini bilishning farqi yo'q. Qaysi moddani miqdorini o'lchash qulay bo'lsa, reaksiya tezligi o'sha modda konsentratsiyasi o'zgarishi bilan o'lchanadi. Reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyalari reaksiya davom etgan sari kamayadi; maxsulotlarniki, aksincha ortib boradi. Ko'pincha, dastlabki moddalar konsentratsiyalari kamayishidan foydalaniladi. Masalan; agar reaksiyaning tezligi minutiga 0.3 mol/l bo'lsa, 1 l dagi dastlabki moddaning konsentratsiyasi har minutiga 0.3 mol kamayadi.

Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddaning tabiatiga, dastlabki moddalarning konsentratsiyalariga, temperaturasiga, bosimiga, katalizatorning ishtirok etish va etmasligiga, moddalar sirtining katta-kichikligiga, erituvchi tabiatiga, yorug'lik ta'siriga va boshqa faktorlarga bog'liq.

Reaksiya tezligiga reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyalari katta ta'sir ko'rsatadi. Gomogen (bir jinsli) sistemalar qatoriga masalan, gazlar aralashmasi, tuz yoki qand eritmasi (umuman eritmalar) kiradi. Fizikaviy yoki kimyoviy xossalari jihatidan o'zaro farq qiladigan va bir-biridan chegara sirtlar bilan ajralgan ikki yoki bir necha qismlardan tuzilgan sistema geterogen (ko'p

jinsli) sistema deb ataladi. Masalan, suv bilan muz o'zaro aralashib ketmaydigan ikki suyuqlik (bir idishdagi simob va suv) va qattiq jismlarning aralashmalari geterogen sistemalaridir. Geterogen sistemalarning boshqa qismlaridan chegara sirtlar bilan ajralgan gomogen qismi faza deb ataladi. Demak, gomogen sistema bir fazadan, geterogen sistema esa bir necha fazadan iborat ekan.

Reaksiya tezligiga konsentratsiya ta'sir etishining sababi shundaki, moddalar orasida o'zaro ta'sir bo'lishi uchun reaksiyaga kirishuvchi moddalarning zarrachalari bir-biri bilan to'qnashadi. Lekin to'qnashishlarning hammasi ham kimyoviy reaksiyaga olib kelavermaydi. Barcha to'qnashishlarning oz qismigina reaksiyaga olib keladi. Vaqt birligi ichida yuz beradigan to'qnashishlarning soni o'zaro to'qnashayotgan zarrachalarning konsentratsiyalariga proporsional bo'ladi. Bu son qanchalik katta bo'lsa, moddalar orasidagi o'zaro ta'sir shunchalik kuchli bo'ladi. Ya'ni kimyoviy reaksiya shunchalik tez boradi.

Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsionaldir. Kimyo uchun nihoyatda muxim bo'lgan bu qoida 1867 yilda Norvegiyalik ikkita olim Gul'dberg hamda Vaage tomonidan taklif etilgan bo'lib, massalar ta'siri qonuni deyiladi. Bu qonunga muvofiq $A+B = C$ reaksiyasi uchun $V=K \cdot [A][B]$ bo'ladi. Bu yerda V- reaksiyaning tezligi (ko'zatilgan tezlik), [A] va [B] reaksiyaga kirishayotgan A va B moddalarning mol/l bilan ifodalangan konsentratsiyasi, K - tezlik konstantasi. Agar $A=V=1$ bo'lsa, $V=K$ bo'ladi. Demak, K- reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyalari birga teng bo'lgandagi tezlik, ya'ni solishtirma tezlikdir. K ning qiymati reagentlarning, ya'ni reaksiyaga kirishayotgan moddalarning tabiatiga, temperaturaga va katalizatorga bog'liq bo'lib, konsentratsiyaga bog'liq emas. Reaksiyaning tezliklari K ning qiymati bilan taqqoslanadi.

Agar reagentlarning stexiometrik koeffitsiyentlari birdan boshqa bo'lsa, masalan:



uchun massalar ta'siri qonunining matematik ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$V=K[A]^a \cdot [B]^b$ Massalar ta'siri qonunidan foydalanib, konsentratsiyaning o'zgarishi bilan tezlikni o'zgarishini hisoblab topish mumkin. Misol: $2NO+O_2=2NO_2$ reaksiyada aralashmaning hajmi ikki marta kamaytirildi; tezlik qanday o'zgaradi?

Yechish: hajmning o'zgarishidan oldin, NO va O₂ ning konsentratsiyalari a va b ga teng bo'lsin. Bu holda: $V=K[NO]^2 [O_2]$ yoki $V=Ka^2b$ bo'ladi. Hajmning ikki marta kamayishi natijasida konsentratsiya ikki marta oshadi; endi [NO] o'rniga 2[NO] va [O₂] o'rniga 2 [O₂] olish kerak;

$$V=K(2a)^2(2b)=8Ka^2b$$

demak, tezlik 8 marta oshadi.

Atom va molekulalar g'alayonlangan holatga o'tganida, ularning reaksiyaga kirishish qobilyati kuchayadi. Zarrachalarni g'alayonlashtirish uchun, masalan,

temperaturani oshirish, bosimni ko'paytirish, reaksiyaga kirishayotgan moddalarga rentgen nurlari, ultrabinafsha nurlari, gamma nurlar ta'sir ettirish kerak bo'ladi.

Temperatura har 10°C ga oshganda reaksiyaning tezligi 2-4 marta oshishini dastlab, Vant-Goff tajriba asosida ta'rifladi. Faraz qilaylik, biror reaksiyaning tezligi har 10°C da 2 marta yoki 100% ortsin. Agar 0°C da reaksiya tezligi 1 ga teng bo'lsa 10°C da 2 ga, 20°C da 4 ga, 30°C da 8 ga, 40°C da 16 ga 50°C da 32 ga, 60°C da 64 ga, 70°C da 128 ga, 80°C da 256 ga, 90°C da 512 ga, 100°C da 1024 ga teng bo'ladi. Demak, temperatura arifmetik progressiya bilan ortib borsa, reaksiya tezligi geometrik progressiya bilan ortadi. Temperatura 100°C ga ortganda reaksiya tezligi 1000 marta ortadi. Agar 0°C dagi tezlikni V_0 bilan, t° dagi tezlikni V_t bilan belgilasak, reaksiya tezligining temperatura bilan o'zgarishi

$$v_t = v_0 \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Tenglama bilan ifodalanadi; bu yerda γ - temperatura 10°C ga ko'tarilganda reaksiya tezligini necha marta ortishini ko'rsatuvchi son, reaksiyaning temperatura koeffitsiyenti deb ataladi. Reaksiya tezligiga temperatura ta'sir etishini ko'rsatish uchun natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan sulfat kislota eritmaları orasida boradigan reaksiyani:



20° va 30°C larda o'tkaziladi. Reaksiyada S cho'kmasi hosil bo'lishi sababli eritma loyqalanadi. 30° da reaksiya 20°C dagiga qaraganda qariyb 2 marta kam vaqt ichida tugaydi.

Kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun zarrachalar o'zaro to'qnashishi kerak. Molekulyar kinetik nazariyaga muvofiq, molekulalar orasida bo'ladigan to'qnashishlar soni absolyut temperaturaning kvadrat ildiziga to'g'ri proporsionaldir; shuning uchun 10°C da boradigan reaksiyani 20°C da o'tkazilsa tezlik taxminan 2% ortishi kerak edi. Ammo reaksiya tezligi temperaturaning ko'tarilishi bilan juda tez ortadi; temperatura 10°C ko'tarilganda tezlik 100-200 % ga ortadi. Undan tashqari ba'zi moddalar odatdagi temperaturada uzoq vaqt aralash holda bo'lsa ham, ular orasida kimyoviy reaksiya sodir bo'lmaydi. Lekin aralashma qizdirilsa reaksiya ancha tez boradi. Bunda turli reaksiyalarning tezligi turlicha bo'ladi. Agar molekulalar orasida bo'ladigan har qaysi to'qnashish natijasida kimyoviy reaksiya borsa, barcha reaksiyalar ham tez sodir bo'lishi kerak edi. Bularning hammasi e'tiborga olinib, massalar ta'siri qonuniga qo'shimcha sifatida, aktivlanish nazariyasi deb ataladigan nazariya kiritildi. U nazariyaga binoan, molekulalar orasida bo'ladigan to'qnashuvlar natijasida kimyoviy reaksiya vujudga kelavermaydi, faqat ortiqcha energiyaga ega bo'lgan aktiv molekulalar orasidagi to'qnashuvlar reaksiyani vujudga keltiradi. Bu nazariyani D.V.Alekseyev, S.Arrenius va boshqa olimlar rivojlantirgan.

Demak, har qaysi to'qnashuv natijasida reaksiya bormaydi, faqat aktiv molekulalar orasida to'qnashuvlar natijasida reaksiya boradi. Chunki, ikki zarracha o'zaro to'qnashganda kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun bu zarrachalar orasidagi masofa elektron bulutlar bir-birini qoplaydigan darajada kichik bo'lishi kerak. Shu vaqtdagina elektronlarning bir-moddadan ikkinchi modaga o'tishi, yoki qayta gruppalanishi va natijada yangi moddalar hosil bo'lishi mumkin. Lekin

zarrachalar bir-biriga bu qadar yaqin masofaga kelishiga ikki zarrachadagi elektron qavatlarning o'zaro qarshilik kuchlari xalaqit beradi. Bu qarshilik kuchlarini katta energiyaga ega bo'lgan aktiv zarrachalar yenga oladi. Aktivmas zarrachalarni aktiv holatga o'tkazish uchun energiya talab qilinadi. Aktivmas zarrachalarni aktiv holatga o'tkazish uchun, ularga berilishi zarur bo'lgan qo'shimcha energiya ayni reaksiyaning aktivlanish energiyasi deyiladi. Aktivlanish energiyasi kkal/mol hisobida ifodalanadi. Uning son qiymati aktiv molekulalarning o'rtacha energiyalari bilan dastlabki moddalarning o'rtacha energiya qiymatlari orasidagi ayirmaga teng.

Masalan, $H_2 + J_2 = 2HJ$ reaksiyaning aktivlanish energiyasi 40.0 kkal/mol ga tengdir. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi qanchalik katta bo'lsa, reaksiya shuncha sekin boradi.

Aktivlanish energiyasi reaksiyada ishtirok etadigan moddalarning tabiatiga bog'liq:

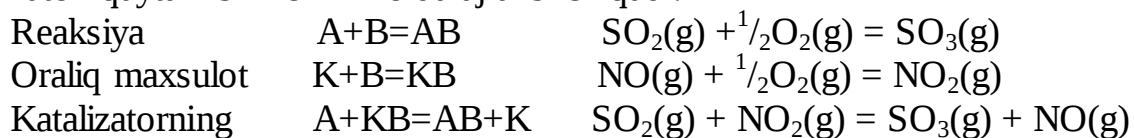
a) Agar reaksiyada ishtirok etayotgan ikki modda ham molekulalardan tashkil topgan bo'lsa, bunday reaksiya uchun aktivlanish energiyasi 20-60 kkal/mol chamasida bo'ladi;

b) Agar reaksiyaga kirishayotgan moddalarning ikkalasi qarama-qarshi zaryadli ionlar bo'lsa aktivlanish energiyasi 0-18 kkal/mol bo'ladi;

v) Erkin radikallar ishtirokida boradigan reaksiyalarda aktivlanish energiyasi 0-9 kkal/mol bo'ladi.

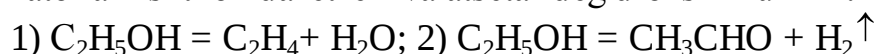
Reaksiya tezligini o'zgartiradigan lekin reaksiya natijasida kimyoviy jihatdan o'zgarmaydigan modda katalizator deb, katalizator ishtirokida reaksiya tezligining o'zgarishi esa kataliz deyiladi. Kataliz gomogen va geterogen bo'lishi mumkin. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bir xil fazada (gaz holida yoki eritmada) bo'lsa gomogen kataliz deyiladi. Masalan, nitroza metodining kamera jarayoni va minora jarayonlari usuli bilan sulfat kislota olishda sulfit angidrid - SO_2 havo kislorodi bilan reaksiyaga kirishib, sulfat angidrid SO_3 hosil qiladi. Bu reaksiyada azot (II)-oksid NO katalizatorlik vazifasini o'taydi.

Ushbu reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar ham gaz holatida bo'lib, bir fazani tashkil etadi. Gomogen katalizda katalizatorning ta'siri oraliq maxsulotlar hosil bo'lishi haqidagi nazariya bilan tushuntiriladi, ya'ni katalizator avvalo reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning birontasi bilan reaksiyaga kirishib, mustahkam bo'lmagan oraliq maxsulot hosil qiladi. So'ngra oraliq maxsulot reaksiya uchun olingan ikkinchi modda bilan aktiv reaksiyaga kirishib, natijada katalizator qaytarilib – erkin holda ajralib chiqadi.



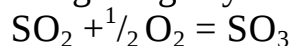
asliga qaytishi

Katalizatorlar ko'pincha tanlab ta'sir etadi, ya'ni bir reaksiya uchun katalizator vazifasini o'taydigan modda, boshqa reaksiya uchun katalizator bo'la olmasligi mumkin. Yana shuni aytib o'tish kerakki, ishlatilayotgan katalizator turiga qarab reaksiya maxsulotlari har xil bo'lishi mumkin. Masalan, etil spirtidan Al_2O_3 va Cu katalizatorlar ishtirokida etilen va atsetal'degid olish mumkin:



1.2 reaksiyalardan ko'rinadiki, Al_2O_3 katalizatori ishtirokida etilen va suv, Cu katalizatori ishtirokida esa atsetal'degid hamda erkin holda H_2 ajralib chiqadi.

Geterogen katalizda reaksiyaga kirishuvchi moddalar bir fazada, katalizator esa boshqa fazada bo'ladi. Masalan, kontakt usuli bilan sulfat kislota olishda sulfat angidrid platina katalizatori yoki vanadiy (V) -oksidi ishtirokida qattiq faza yuzasida O_2 bilan birikib sulfat angidridga aylanadi:



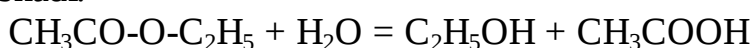
Geterogen kataliz nazariyasiga ko'ra katalizator yuzasida reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyasi ortib, molekulalarning o'zaro to'qnashuv sonini oshiradi.

Suyuq va qattiq modda yuzasiga boshqa moddalarning yutilishi adsorbsiya deyiladi. Adsorbsiya hodisasi sirt yuzada bo'lganligi uchun sirt yuzasi katta bo'lgan qattiq modda yaxshi adsorbent hisoblanadi. Adsorbsiya modda yuzasini hamma joyida emas, balki ayrim nuqtalarida boradi. Adsorbsiya boradigan bunday nuqtalar aktiv markazlar deyiladi. Aktiv markazlar umumiy yuzaning juda kichik qismini tashkil etadi.

Katalizator sirtiga shimilib, uning aktivligini pasaytiruvchi moddalar katalitik zaxarlar deyiladi. Qattiq katalizatorlar oson zaxarlanadi. Masalan, sanoatda juda ko'p ishlatiladigan platinali katalizatorlarga mishyak va selen qoldiqlari kuchli zaxar sifatida ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun kontakt usulida H_2SO_4 olishda SO_2 va O_2 gazlar As va Se qoldiqlaridan yaxshilab tozalanadi.

Kimyoviy reaksiya tezligini oshiruvchi katalizatorlar (musbat)dan tashqari reaksiya tezligini kamaytiruvchi (manfiy) katalizatorlar ham bor, ular ingibitorlar deyiladi. Ingibitorlar sifatida xiron, gidroxiron va qo'rg'oshin tetraetil va boshqa moddalar ishlatiladi. Ular asosan metallar korroziyasini, oziq-ovqat maxsulotlarining (konserva xilidagi) bo'zilishini, kauchukning oksidlanishini sekinlashtiradi va boshqa jarayonlarda keng qo'llaniladi. Katalizatorlik xususiyati bo'lmasa ham, ammo o'z ishtiroki bilan katalizatorning aktivligini oshiruvchi moddalar promotorlar deyiladi. Masalan, Fe katalizatoriga ishqoriy va alyuminiy metallarining oksidlarini qo'shish bilan katalizatorning rolini kuchaytirish mumkin.

Ba'zi reaksiyalar avval sekin borsada, keyin tezlashadi. Bunday reaksiyada hosil bo'lgan maxsulotlarning biri katalizator rolini o'ynaydi, natijada reaksiya tezligi ortadi. Bu hodisa avtokataliz deb ataladi. Masalan, murakkab efirning gidrolizlanish jarayonida sirka kislotasining dissotsilanishidan hosil bo'lgan vodorod ioni butun jarayonga katalitik ta'sir etadi va natijada gidroliz reaksiyasi tezlashadi.



Suv, Pt, Ni va boshqa katalizatorlar kimyoviy reaksiyalarda juda ko'p qo'llaniladi. Kislotalarning katalitik ta'sir etish hodisasi rus olimi Kirxgof tomonidan 1811 yilda kashf qilingan. Hozirgi vaqtda kataliz sohasi keng rivojlanishi kimyo fanining asosiy bo'limlaridan birini tashkil etadi. Kataliz hodisasini rivojlantirishda D.I.Mendeleyev, N.D.Zelinskiy, A.A.Balandik va boshqalar katta xissa qo'shdilar.

Zanjir reaksiyalar: 1). Aktiv markazlarni hosil bo'lishi. 2). Reaksiya davomida zanjirlarning o'sishi. 3). Zanjirlarning uzilishi kabi jarayonlarni o'z

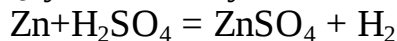
ichiga oladi. Aktiv markazlarni juftlashmagan elektronga ega bo'lgan elementlarning atomlari, jumladan H',Cl',O',OH' kabi radikallar hosil qiladi.

Barcha kimyoviy reaksiyalarni umuman ikki turga bo'lish mumkin:

1) Bir yo'nalishda boradigan qaytmas reaksiyalar

2) Qaytar reaksiyalar.

Qaytmas reaksiyalarda odatda tenglik ishorasi qo'yiladi. masalan:



Qaytar reaksiyalarda, tenglik ishorasi o'rniga bir-biriga qarama-qarshi strelkalar qo'yiladi. Masalan: $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$

Chapdan o'ngga boradigan reaksiyani to'g'ri reaksiya va o'ngdan chapga boradigan reaksiyani teskari reaksiya deyiladi. massalar ta'sir qonuniga muvofiq HJ moddasi uchun muvozanat holatida to'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklari quyidagicha yoziladi:

$$V_1 = K_1[\text{H}_2][\text{J}_2] \text{ to'g'ri reaksiya tezligi}$$

$$V_2 = K_2[\text{HJ}]^2 \text{ teskari reaksiya tezligi}$$

Bu yerda: K_1 - to'g'ri reaksiya

tezlik konstantasi K_2 - teskari reaksiya tezlik konstantasi

Reaksiyaning boshlanish davridagi tezligi, reaksiya uchun olingan dastlabki moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasi bilan aniqlanadi, bunda to'g'ri reaksiyaning tezligi maksimal qiymatga ega bo'ladi. Teskari reaksiya tezligi esa 0 ga teng bo'ladi. To'g'ri reaksiya tezligi vaqt o'tishi bilan kamayadi, chunki H_2 va J_2 konsentratsiyalari kamayib boradi va HJ maxsulotning konsentratsiyasi ortib boradi, shuning uchun teskari reaksiya tezligi ham ortadi. Nihoyat, shunday bir payt keladiki, bunda $V_1=V_2$ bo'ladi va sistemada kimyoviy muvozanat qaror topadi. Demak, vaqt birligida hosil bo'layotgan va parchalanayotgan HJ molekulalarining soni bir biriga teng bo'ladi:

$$V_1=V_2 \text{ yoki } K_1[\text{H}_2][\text{J}_2]=K_2[\text{HJ}]^2 \quad \text{yoki} \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}_2][\text{J}_2]}$$

K_1 va K_2 o'zgarmas qiymatlar bo'lgani uchun ularning nisbatlari ham o'zgarmas qiymatdir, ya'ni:

$$K = \frac{K_1}{K_2}; \quad K = \frac{[\text{HJ}]^2}{[\text{H}_2][\text{J}_2]}$$

bu yerda, K - kimyoviy muvozanat konstantasi deyiladi. Umumiy holda qaytar reaksiya $a\text{A}+b\text{B}=c\text{C}+d\text{D}$ uchun muvozanat konstantasi quyidagicha

$$K = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b};$$

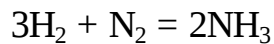
Agar kimyoviy muvozanatda turgan sistemaga, reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan birortasini qo'shsak, to'g'ri va teskari reaksiya tezliklari o'zgaradi, vaqt o'tishi bilan asta-sekin yana muvozanat qaror topadi. Yangi muvozanat holatda reaksiyada ishtirok etayotgan hamma moddalarning konsentratsiyalari dastlabki konsentratsiyalardan farq qiladi, lekin muvozanat konstanta o'zgarmay qoladi.

Reaksiya muhiti o'zgartirilmasa, muvozanat holat o'zgarmaydi. Kimyoviy muvozanatga quyidagi parametrlar ta'sir etadi.

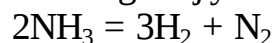
1) Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi. 2) temperatura. 3) bosim (gazsimon moddalar bo'lsa). (Katalizator esa faqat reaksiya tezligini o'zgartiradi). Ushbu parametrlarning birortasini o'zgarishi kimyoviy muvozanatni siljishiga olib keladi. Tashqi faktorlar (bosim, temperatura, moddalar konsentratsiyasi) dan birortasini o'zgarishi natijasida muvozanatni qaysi tomonga siljishini Le-Shatel'e prinsipi (1884 y) quyidagicha ifodalaydi; kimyoviy muvozanatda turgan sistemaning biron parametri o'zgarsa, kimyoviy muvozanat shu o'zgargan parametrga qarama-qarshi tomonga siljiydi.

Reaksiyaga ta'sir etuvchi faktorlarni ko'rib chiqaylik.

1. Konsentratsiyaning ta'siri. Muvozanatda turgan sistemadagi biron moddaning konsentratsiyasi oshirilsa, kimyoviy modda shu modda sarf bo'lishi tomonga siljiydi. Masalan, NH_3 ni sintez qilishda H_2 yoki N_2 konsentratsiyalari oshirilsa kimyoviy muvozanat NH_3 hosil bo'lishi tomonga siljiydi, ya'ni to'g'ri reaksiya kuchayadi:



Agar NH_3 ning konsentratsiyasini oshirsak, muvozanat H_2 va N_2 konsentratsiyalari ortadigan tomonga siljiydi:



Demak, muvozanat holatni ushbu $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ tenglama shaklida yozish mumkin.

2. Temperaturaning ta'siri. Muvozanatdagi sistemaning temperaturasi oshirilsa, muvozanat endotermik reaksiya tomonga ya'ni issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiya tomonga siljiydi. Masalan, yuqori temperaturada (1000°) H_2 va O_2 dan H_2O hosil bo'lish reaksiyasida $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + Q$ temperaturani 2000° gacha oshirsak, muvozanat suvning parchalanish reaksiyasi tomoniga siljiydi, chunki bu reaksiya issiqlik yutilishi bilan (endotermik) boradi.

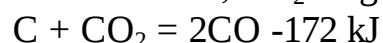
3. Bosimning ta'siri. Muvozanatdagi sistemaning bosimi oshirilsa, muvozanat hajm kamayadigan ya'ni molekular kam hosil bo'ladigan reaksiya tomonga siljiydi. Masalan, ammiak siyetezi reaksiyasida ishtirok etayotgan gazlar nisbati 1:3:2 dan iborat yoki $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ ya'ni 4 hajm dastlabki gazlardan ikki hajm maxsulot hosil bo'ladi. Binobarin, bosim oshirilganda muvozanat NH_3 hosil bo'lish reaksiyasi tomonga siljiydi.

Agar tenglamaning chap va o'ng tomonidagi molekular soni teng bo'lsa bosimning o'zgarishi kimyoviy muvozanatga ta'sir etmaydi.

Masalan: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

reaksiyasining muvozanati bosim o'zgarganida o'zgarmay qoladi.

Le-Shatel'e prinsipi gomogen sistemalgagina qo'llanib qolmay, geterogen sistema uchun ham tadbqiq qilinadi. Masalan, SO_2 ning qaytarilish reaksiyasi:



Keltirilgan kimyoviy sistemada qattiq (uglerod) va gaz (CO va CO_2) fazalar aralashmasi ishtirok etyapti. Demak sistema geterogen. Le-Shatel'e prinsipiga ko'ra: a) temperaturaning ko'tarilishi muvozanatni CO ortishi tomonga siljitadi, chunki CO_2 qaytarilishi ekzotermik jarayondir. b) temperaturani pasaytirsak, muvozanat chap tomonga siljiydi; v) bosimni oshirish muvozanatni hajm

kamayadigan reaksiya ya'ni CO_2 hosil bo'lishi tomonga siljitadi, chunki chap tomonda gazsimon moddadan bir molekula, o'ng tomonda esa CO molekulasidan ikki molekula mavjuddir. Bu reaksiya muvozanatining matematik ifodasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

ya'ni muvozanat faqat gazsimon moddalarning nisbatlariga (konsentratsiyalariga) bog'liq.

Geterogen sistemada gazsimon moddalarning molekular soni o'zgarmasa bosim reaksiya muvozanatiga ta'sir etmaydi.

Masalan: $\text{MnO} + \text{CO} = \text{Mn} + \text{CO}_2$

ning muvozanati bosim o'zgarishi bilan o'zgarmaydi.

Yuqori (1000° , 10000°) temperaturalarda kimyoviy reaksiya tezligi shunchalik katta bo'ladiki, amalda ularni aniqlab bo'lmaydi. Bunda moddalar dissotsilanishini kuchayishidan tashqari, juda murakkab moddalar hosil bo'ladi va ularning konsentratsiyasi temperatura ko'tarilishi bilan ortadi. Masalan, V_2O_5 bug'larida V_4O_{10} , V_4O_8 , V_4O_{12} kabi moddalar hosil bo'ladi.

Temperatura qancha yuqori bo'lsa elementlar shuncha o'ziga xos bo'lmagan oksidlanish darajalarini namoyon etadi. Bunga sabab yuqori temperaturadagi bug'lar hosil bo'lishida to'yinmagan valentli radikallarning ishtirok etishidir. Masalan, suv bug'ida 2000° da H_2 , O_2 , OH^- , H^+ va O^{2-} bundan yuqori temperaturada esa, ionlanish maxsulotlari OH^- , H^+ va O^{2-} lar bo'ladi.

Bosimni oshirish gazlarning dissotsilanish darajasini kamaytiradi. Masalan, 300000 atmosfera bosimda vodorod metall strukturasi ega bo'ladi.

Tayanch iboralar:

1. Kimyoviy termodinamika va kinetika 2. Kimyoviy reaksiya. 3. Gomogen va geterogen reaksiyalar 4. Kimyoviy reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar. 5. Katalizatorlar 6. Qaytar va qaytmaz reaksiyalar 7. Kimyoviy muvozanat 8. Le-Shatel'e prinsipi

Nazorat savollari: 1) Kimyoviy reaksiya tezligi. 2) Reaksiya tezligiga konsentratsiyaning, temperaturaning, katalizatorning ta'siri. 3) Zanjir reaksiyalar 4) 4) Geterogen sistemalarda sodir bo'ladigan kimyoviy muvozanat. 5) Rentgen nurlanish 6) Fotokimyoviy reaksiyalar

MA'RUZA № 5

ERITMALAR

R E J A :

1. Eritmalar haqida umumiy tushunchalar.
2. Eritmalarning konsentratsiyasi

3. To'yingan eritmalar
4. Eruvchanlik
5. Eritmalarning xossalari
6. Eritmalarning bug' bosimi
7. Eritmalarning qaynash va muzlash temperaturalari

Ikki yoki bir necha komponentdan iborat qattiq yoki suyuq gomogen sistema eritma deb ataladi. O'z agregat holatini eritmaga o'tkazadigan modda erituvchi hisoblanadi. Har qanday eritma erituvchi va eruvchi moddalardan iborat bo'ladi. Moddalar chegarasiz eriganida eritmada erigan moddaning foiz miqdori 0 % dan 100 % gacha bo'ladi.

Bunday hollarda eruvchi va erituvchi orasidagi ayirma yo'qoladi. Bulardan istaganimizni erituvchi deb qabul qilishimiz mumkin. Lekin juda ko'pchilik moddalar ayni temperaturada ma'lum chegaraga qadar eriydi. Masalan, uy temperaturasida osh tuzining suvdagi eritmasi NaCl ning miqdori hech qachon 26.48% dan ortmaydi. Eritmalarning fizikaviy xossalari (masalan, qaynash temperaturasi) erigan modda miqdori ortuvi bilan o'zgaradi. Ko'pincha, eritma hosil bo'lganda hajm va energetikaviy o'zgarishlar yuz beradi. Ko'pchilik moddalar eritmalarning kimyoviy xossalari eritmada eruvchi modda miqdori ortishi bilan kam o'zgaradi.

Eritmaning yoki erituvchining ma'lum og'irlik miqdorida yoki ma'lum hajmda erigan modda miqdori eritmaning konsentratsiyasi deyiladi. Eritmaning konsentratsiyasini bir necha usulda ifodalash mumkin.

1. Erigan modda miqdori eritmaning umumiy miqdoriga nisbatan foiz hisobida ifodalanadi. Eritma konsentratsiyasini foiz bilan ifodalash uchun 100 gr eritmada bo'lgan eruvchi modda miqdori hisoblanadi.

$$C\% = \frac{a \cdot 100\%}{a + b}$$

bu yerda C% - eritmaning og'irlik foizi, a-erigan modda og'irligi, b-erituvchining og'irligi. Eritma konsentratsiyasini mol-foizlar bilan ifodalash uchun 100 mol eritmada bo'lgan eruvchi moddaning mollar soni hisoblanadi.

$$C\% = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot 100\%$$

Bu yerda C% - eritmaning mol foizi n_2 - erigan moddaning gramm molekula soni

$$n_2 = \frac{g_2}{M_2}$$

g_2 - erigan moddaning og'irligi, M_2 - uning molekulyar og'irligi, n_1 - erituvchining gramm molekular soni.

$$n_1 = \frac{g_1}{M_1}$$

g_1 - erituvchining og'irligi, M_1 - erituvchining molekulyar og'irligi.

2. 1 litr eritmaning erigan modda miqdori g/mol soni bilan ifodalanishiga molyar konsentratsiya deyiladi va M harfi bilan belgilanadi. Agar 1 litr eritmada 1 mol modda erigan bo'lsa 1M, 2mol moda erigan bo'lsa 2M eritma deyiladi. Molyar konsentratsiya quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\%C_{\mu} = \frac{m}{M \cdot V} \cdot 1000$$

bunda C_{μ} -molyar konsentratsiya;

m - erigan moddaning grammlarda ifodalangan massasi

M - Erikan moddaning molekulyar massasi V - eritmaning millilitrda ifodalangan hajmi

3. Bir litr eritmada erigan moddaning miqdori garm-ekvivalentlar soni bilan ifodalanishiga normal konsentratsiya deyiladi va N harfi bilan belgilanadi. Agar 1 litr eritmada 1gr-ekv modda erigan bo'lsa, 1n, 0.1 gr-ekv modda erigan bo'lsa, desinormal, 0.1n eritma deyiladi. Normal konsentratsiya quyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$\%C_n = \frac{m}{M \cdot E} \cdot 1000$$

bunda

C_n - normal konsentratsiya, m -erigan moddaning grammlarda ifodalangan massasi

E - erigan moddaning gr-ekv M - eritmaning ml da ifodalangan hajmi

Bir millilitr eritma tarkibidagi erigan moddaning grammlarda ifodalangan miqdoriga eritmaning titri deyiladi.

$$T = E \cdot N / 1000 \text{ g/mol}$$

bunda

T - tirt, N - eritmaning normalligi, E - erigan moddaning gr-ekv.

Titrlashda normal eritmalaridan foydalanish kerak.

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$$

bunda

V_1 - birinchi eritmaning hajmi N_1 - shu eritmaning normalligi

V_2 - ikkinchi eritmaning hajmi N_2 - uning normalligi

Qattiq modda erituvchiga tushirilganda uning ionlari yoki molekulari erituvchi molekularining qutblariga tortilishi natijasida erish jarayoni boshlanadi. Erish vaqtida erish jarayoniga qarshi kristallanish jarayoni ham sodir bo'ladi. Eritmaga o'tgan zarrachalar qattiq jism sirt bilan uchrashganda qattiq jismga tortilib, qaytadan krisstallanadi. Demak, bu yerda ikki qarama - qarshi jarayon boradi. Dastlab, erish jarayon tezlashadi. Ma'lum vaqt o'tgandan keyin ikkala jarayon tezliklari bir-biriga barobar bo'lib qoladi, ya'ni bir sekundda necha molekula eritmaga o'tsa, shuncha molekula qaytadan krisstallanadi. U vaqtda erigan modda bilan erimay qolgan modda orasida dinamik muvozanat qaror topadi, eritma to'yinadi. Shunday qilib, erimay qolgan modda bilan cheksiz uzoq vaqt birga mavjud bo'la oladigan, ya'ni muvozanatda turadigan eritma to'yingan eritma deyiladi.

Moddaning biror erituvchida eriy olish xususiyati shu moddaning eruvchanligi deyiladi. Moddalarning eruvchanligi eruvchi moddaning va erituvchining tabiatiga, hamda temperatura va bosimga bog'liq. Ayni moddaning ma'lum temperaturada

100 gr erituvchida erib to'yingan eritma hosil qiladigan og'irlik miqdori uning eruvchanlik koeffitsiyenti (yoki eruvchanligi) deyiladi.

Ba'zi moddalarning 100 gr suvda 20° C dagi eruvchanligi

Modda	Eruvchanligi
$C_6H_{12}O_6$	200 gr
NaCl	35 gr
H_3BO_3	5 gr
$CaCO_3$	0.0013 gr
AgJ	0.00000013 gr

Nazariy jihatdan olganda mutlaqo erimaydigan moddalar bo'lmaydi. Xatto oltin va kumush ham juda oz darajada bo'lsa ham suvda eriydi.

Gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi Genri qonuni bilan ifodalanadi. Bu qonunga muvofiq o'zgarmas temperaturada ma'lum hajm suyuqlikda erigan gazning og'irlik miqdori shu gazning bosimiga to'g'ri proporsional bo'ladi.

$$m = k \cdot p$$

m- ma'lum hajmdagi suyuqlikda erigan gazning og'irligi

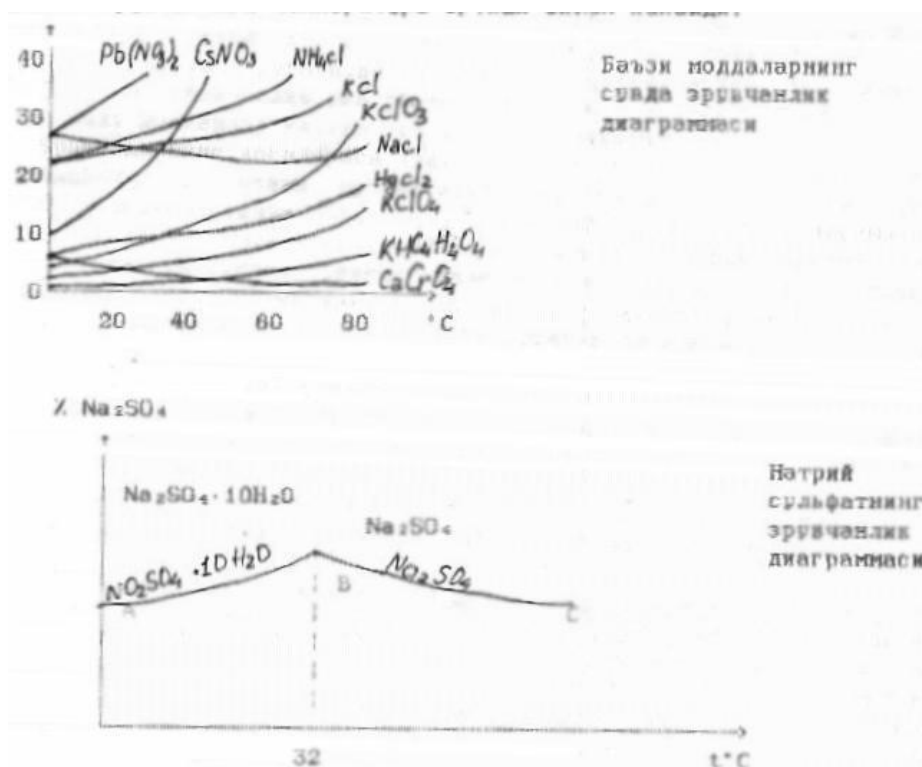
p- gaz bosimi k- proporsionallik koeffitsiyenti

Gazlar aralashmasi eritilganda har qaysi gaz mustaqil ravishda eriydi, ya'ni bir gazning erishiga aralashmadagi boshqa gazlar hech qanday xalal bermaydi, erish gazning porsial bosimiga proporsional bo'ladi. (Genri-Dalton qonuni) Genri va Genri-Dalton qonunlariga suyuqlik bilan kimyoviy reaksiyaga kirishmaydigan gazlarga (past bosimda) bo'ysunadi, 1 litr erituvchida t da va p bosimda eriy oladigan gaz hajmi gazning eruvchanlik koeffitsiyenti deyiladi. Temperatura ko'tarilganda gazning suyuqlikda eruvchanligi kamaya boradi, chunki gazning suyuqlikda erishi ko'pincha issiqlik chiqarish bilan boradi.

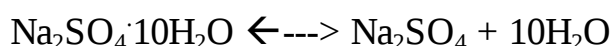
Suyuqliklarning suyuqliklarda erishida uch hol bo'lishi mumkin:

1. Suyuqliklar o'zaro istalgan nisbatda aralashadi (masalan, suv bilan spirt);
2. Suyuqliklar o'zaro ma'lum chegaradagina aralashadi(suv bilan fenol);
3. Suyuqliklar o'zaro aralashmaydi (suv bilan simob). Suyuqlikning suyuqlikda erishi temperatura ortishi bilan ortadi, lekin bosim o'zgarganda kam o'zgaradi. Erish nihoyatda katta (1000 atm) bosim qo'lanilgandagina ko'paya boshlaydi.

Qattiq jismning suyuqlikda eruvchanligi o'zgarmas bosimda temperatura ortishi bilan ortadi, lekin qattiq modda eriganda issiqlik chiqsa, bu moddaning eruvchanligi temperatura ortishi bilan kamayadi.



Yuqoridagi eruvchanlik diagrammasida absissalar o'qiga t° , ordinatalar o'qiga 100 gr suvda erigan modda miqdori qo'yilgan. Diagrammaning chizigida yotuvchi har qaysi nuqta to'yingan eritma konsentratsiyasini, chiziq tepasidagi soha o'ta to'yingan eritmalar sohasini, chiziqning tagidagi soha tuyinmagan eritmalar sohasini ko'rsatadi. To'yingan eritma extiyotlik bilan sovitilganida o'ta to'yingan eritma hosil bo'lishi mumkin, lekin o'ta to'yingan eritma barqaror sistema emas. Agar o'ta to'yingan eritmaga eruvchi moddaning kichkina kristali kiritilar ekan, sistema to'yingan eritmaga aylanib ketib, erigan moddaning ortiqcha miqdori eritmadan ajralib chiqadi. Ba'zi hollarda eruvchanlik diagrammasida chiziqning sinishi ko'rsatiladi. Masalan, Na_2SO_4 tuzining eruvchanlik diagrammasi chizig'i 32.38°C da sinadi. Bu temperaturada quyidagi muvozanat qaror topadi.



Agar biz eritmani 32.38°C dan past t° da bug'lantirsak, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tarkibli kristalgidrat hosil bo'ladi; lekin 32.38°C dan yuqori temperaturada bug'lantirsak Na_2SO_4 kristallariga ega bo'lamiz.

Shunday qilib, eruvchanlik diagrammasini o'rganish orqali eritmada borayotgan kimyoviy jarayonlar haqida to'g'ri xulosa chiqarish mumkin. Eritmalarning xossalari eritmada diffuziya, osmos hodisalari, eritmalarning bug' bosimi, muzlash va qaynash t° lari kiradi. Bir modda zarrachalarining ikkinchi modda ichida o'z-o'zicha bir tekisda taqsimlanish jarayoni diffuziya deyiladi. Agar konsentratsiyasi ko'proq eritma olib, uning ustiga suv quysak, erigan modda zarrachalari suvga o'ta boshlaydi, borib-borib eritma butun idish ichida bir

xil konsentratsiyaga erishadi. Eritmalarda diffuziya hodisasini puxta o'rganish natijasida tubandagi qonuniyatlar chiqarilgan.

1. Eritmalarda diffuziya juda sust boradi.

2. Diffuziya tufayli zarrachalar konsentratsiyasi yuqori bo'lgan joydan konsentratsiyasi kam bo'lgan joyga o'tadi, nihoyat sistema bir xil konsentratsiyaga erishadi.

3. Eritmalarda diffuziya tufayli og'irlik kuchi ham yengiladi: har qanday og'ir tuz eritmasi ustiga suv solsak, og'ir zarrachalar yuqoriga ko'tariladi;

4. Diffuziya hodisasida ikkala modda zarrachalari bir-birining orasiga kirishadi. Agar erituvchi bilan eritma o'rtasiga yarimo'tkazgich parda qo'ysak, bu parda orqali erituvchi zarrachalari eritmaga o'tib uni suyultiradi erituvchi zarrachalarining yarim o'tkazgich parda orqali eritmaga o'tish jarayoniga osmos deyiladi. Osmos hodisasi natijasida har bir eritma ma'lum osmotik bosimga ega bo'ladi.

Suyultirilgan eritmalarda bug' bosimini kattaligi erigan moddaning konsentratsiyasiga va absolyut temperaturaga proporsional bo'ladi, bu bog'lanishni Vant-Goff gazlarning holati tenglamasiga o'xshash tenglama bilan ifodalaydi.

$$P_{\text{osm}} = CRT$$

bunda: P_{osm} - eritmaning osmotik bosimi C - eritmaning molyar konsentratsiyasi R - gazlarning universal doimiysi T - absolyut temperatura

Eritmaning molyar konsentratsiyasi m/MV ga teng bo'lgani uchun, bu ifodani C urniga qo'ysak, Vant-Goff tenglamasi quyidagi ko'rinishga to'g'ri keladi:

$$P_{\text{osm}} = mRT/MV$$

bunda M - erigan moddaning molekulyar massasi. m - erigan moddaning grammlarda ifodalangan massasi V - eritmaning litrda ifodalangan hajmi

Berk idishdagi suyuqlik yuzasidagi bo'shliqda suyuqlikning bug'lanish va bug'langan suyuqlikning kondensatlanishi orasida muvozanat vujudga keladi. Suyuqlik bilan muvozanatda bo'lgan bug' to'yingan bug' deyiladi. To'yingan bug'ning idish devoriga beradigan bosimi shu suyuqlikning to'yingan bug' bosimi deyiladi. To'yingan bug' bosimi temperaturaga bog'liq bo'lib, ayni moddaning xarakterli xususiyati hisoblanadi. Suyuqlikda uchuvchan bo'lmagan modda eritilsa, eritmaning bug' bosimi P_1 toza erituvchining bug' bosimi P ga nisbatan kamayadi. Bu farqni $(P - P_1)$ eritmani bug' bosimini pasayishi deyiladi va u ΔP bilan belgilanadi. Eritma bug' bosimini pasayishining toza erituvchini bug' bosimiga nisbati $\Delta P/P$ eritma bug' bosimining nisbiy pasayishi deyiladi. Eritma ustidagi bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan modda mollar sonining erituvchi va eruvchi moddalar mollar soni yigindisining nisbatiga son jihatdan teng bo'ladi (Raul qonuni).

$$\frac{\Delta P}{P_o} = \frac{n_1}{n_1 + n}$$

bunda ΔP - eritma bug' bosimining pasayishi P_o - toza erituvchining bug' bosimi n_1 - erigan moddaning mollar soni n - erituvchi moddaning mollar soni

Eritmalar toza erituvchilarga nisbatan yuqoriroq temperaturada qaynaydi va pastroq temperaturada muzlaydi. Erituvchi bilan eritmaning qaynash temperaturalarini orasidagi farqni eritmaning qaynash temperaturasining ko'tarilishi,

muzlash temperaturalar orasidagi farqni esa eritmaning muzlash temperaturasi pasayishi deyiladi.

1000 gr erituvchida 1 mol modda eritilishidan hosil bo'lgan eritma muzlash temperaturasi pasayishi ayni erituvchi uchun o'zgarmas qiymatga ega bo'lib, uni shu erituvchining krioskopik konstantasi (K_k) deyiladi.

Qaynash temperaturasi ko'tarilishi ham o'zgarmas qiymatga ega bo'lib, uni erituvchining ebullioskopik konstantasi (K_e) deyiladi. Suv uchun $K_e=0.52^\circ$; $K_k=1.86^\circ$

Suyultirilgan eritmalar qaynash temperaturasi ko'tarilish yoki muzlash temperaturasi pasayishi Eritmaning molyar konsentratsiyasiga to'g'ri

$$\Delta t_{\text{muz}} = K_k \cdot C \qquad \Delta t_{\text{qay}} = K_e \cdot C$$

bunda Δt_{muz} - eritma muzlash temperaturasi pasayishi

Δt_{qay} - eritma qaynash temperaturasi ko'tarilishi

C- eritmaning molyar konsentratsiyasi

Eritmaning molyal konsentratsiyasi $C_M = \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M}$ ifodaga teng. Shuning uchun

$$\Delta t_{\text{muz}} = K_k \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M} \qquad \Delta t_{\text{qay}} = K_e \frac{a \cdot 1000}{b \cdot M} .$$

Bu tenglamalardan foydalanib, eritmaning qaynash temperaturasi ko'tarilish yoki muzlash temperaturasi pasayishini, erigan moddaning molekulyar massasini, erituvchi moddalarning miqdorini, hamda erituvchining krioskopik va ebullioskopik konstantalarini hisoblash mumkin.

Tayanch iboralar:

1. Dispers sistemalar
2. Moddalarni eruvchanligi
3. Eritma konsentratsiyasini ifodalash usullari
4. Titr.
5. Eritmalarda diffuziya
6. Osmos hodisasi
7. Eritmaning bug' bosimi
8. Eritmaning muzlashi va qaynashi.

Nazorat sovellari:

1. Chin eritmalar
2. Dag'al dispers sistemalar
3. Moddalarning eruvchanligiga misollar
4. Foiz, molyar, normal, molyal konsentratsiyalarga misollar
5. Osmotik bosimga misollar
6. Eritmaning muzlash va qaynash temperaturasi misollar.
7. Diffuziya natijasida kelib chiqadigan qonuniyatlar
8. To'yingan bug'
9. Eritma qaynash temperaturasi ko'tarilishi
10. Eritma muzlash temperaturasi pasayishi

MA'RUZA (DAVOMI)

ELEKTROLITIK DISSOTSILANISH NAZARIYASI

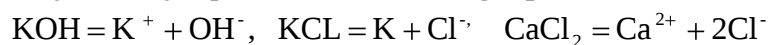
R E J A :

1. Elektrolitik dissotsilanish
2. Dissotsilanish darajasi
3. Bosqichli dissotsilanish
4. Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish konstantasi
5. Kuchli elektrolitlarning eritmadagi holati
6. Ionli reaksiyalar

7. Eruvchanlik ko'paytmasi

8. Tuzlarning gidrolizi

Eritmalari yoki suyuqlanmalari elektr tokini o'tkazadigan moddalarni elektrolitlar deyiladi. Elektrolitlarga kislota, asos va tuzlar misol bo'la oladi. Bu moddalar eritmalarida yoki suyuqlanmalarda ionlarga parchalanadi. Masalan:



Musbat zaryadlangan ionlar kationlar, manfiy zaryadlangan ionlar esa anionlar deyiladi. Elektrolit molekulari parchalangani uchun eritmada zarrachalar soni ortadi. Shuning uchun suyultirilgan noelektrolit eritmalar uchun aniqlangan Vant-Goff va Raul qonunlarining matematik ifodasini elektrolitlarga qo'llashda tuzatma koeffisiyent (bu koeffisiyent Vant-Goffning izotonik koeffisiyenti deb ataladi) ni (i) kiritish kerak. U vaqtda Vant-Goff tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi: $R = CRTi$. Raul qonunining tenglamasi $\Delta t = K_i C$ shaklida yoziladi. Izotonik koeffisiyent tajribada topilgan osmotik bosim, elektrolit eritmasining bug' bosimini, eritmaning muzlash temperaturasi kamayishining va eritma qaynash temperaturasining ko'tarilishi xuddi shu parametrlarning nazariy hisoblab topilgan qiymatlaridan necha marta kattaligini ko'rsatadi, ya'ni

$$i = \frac{P^1}{P} = \frac{\Delta P^1}{\Delta P} = \frac{\Delta t_{\text{muz}}^1}{\Delta t_{\text{muz}}} = \frac{\Delta t_{\text{qay}}^1}{\Delta t_{\text{qay}}}$$

Bu yerda P^1 , ΔP^1 , Δt_{muz}^1 , Δt_{qay}^1 - tajribada topilgan, P , ΔP , Δt_{muz} , Δt_{qay} nazariy hisoblab topilgan qiymatlar.

Shunday qilib, noelektrolit eritmalar uchun izotonik koeffisiyent birga teng, elektrolit eritmalar uchun hamma vaqt birdan katta.

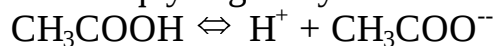
Shved olimi S.Arrenius (1887 y) elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi bilan Vant-Goff va Raul qonunlariga bo'ysunmasligi orasida ichki bog'lanish bor degan xulosaga keladi. U elektrolit molekulari suvda eriganda ionlarga parchalanadi, deb taxmin qildi. Shunday qilib, elektrolitik dissotsilanish nazariyasi vujudga keldi. Lekin bu nazariya elektrolit molekularini ionlarga dissotsilanish sababini tushuntirib berolmadi. Bu nazariya D.I.Mendeleyevning "gidratlar" nazariyasiga asoslangan. I.A.Kablukov va V.P.Kistyakovskiylarning ishlarida o'z rivojini topdi. Elektrolit molekularini parchalanishiga erituvchining qutblangan molekulari sabab bo'ladi. Anorganik moddalarning oddiy erituvchisi bo'lgan suv juda katta solvatlash xususiyatiga ega. Erituvchining qutblangan molekulari ularga tushgan elektrolit molekularini o'rab olib, unda ichki bog'lanishni bo'shashtiradi, bu esa dissotsilanishga olib keladi. Natijada eritmada gidratlangan ionlar paydo bo'ladi. Ionlarga parchalanish faqat suvda emas, balki boshqa qutbli erituvchilarda, masalan, suyuq ammiakda ham bo'lishi mumkin, u vaqtda dissotsilanish maxsulotlari ionlarning solvatlari deyiladi.

Eritmaga o'tgan ionlar erituvchining qutbli molekulari bilan bog'langan bo'ladi va ionlarning solvatlarini hosil qiladi. Eritmada solvatlangan ionlar uzluksiz

betartib harakatda bo'ladi. (masalan, NaCl tuzining suvda erish jarayoni). Kristall panjarasi ionlardan iborat moddalardan tashqari qutbli molekulalar ham ionlarga dissotsilanadi.

Oddiy erituvchi suvning dielektrik o'tkazuvchanligi juda yuqori, bundan tashqari suv eng yaxshi ionlashtiruvchi erituvchidir. Suvning dielektrik o'tkazuvchanligi 80.1 ga teng. Bu shuni ko'rsatadiki, kristalda bo'lgan musbat va manfiy ionlararo tortishish kuchlari suvdagi eritmalarda 80.1 marta kamayadi. Dielektrik doimiylik efir, benzol, uglerod (IV)- sulfid kabi erituvchilarda, ya'ni dissotsilanmaydigan moddalar uchun juda kichikdir. Kuchsiz darajada ionlatuvchi spirt, aseton va boshqa erituvchilarda dielektrik o'tkazuvchanlik o'rtacha qiymatga ega bo'ladi.

Elektrolitlar tabiatiga qarab kuchli va kuchsiz elektrolitlarga bo'linadi. Kuchli elektrolitlar to'liq, kuchsiz elektrolitlar qisman eritmada ionlarga dissotsilanadi. Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanishi qaytar jarayondir: chunki eritmada gidratlangan ionlar to'qnashishi natijasida yana dissotsilanmagan molekulalarni hosil qilishi mumkin. Bunday qaytar jarayonni molyarlanish deyiladi. Elektrolitik dissotsilanish jarayoni kinetik muvozanat qaror topganda, ya'ni dissotsilanish tezligi molyarlanish tezligiga teng bo'lganda sodir bo'ladi. Masalan, sirka kislotaning suvli eritmasi uchun bu quyidagicha yoziladi:



Elektrolitlar dissotsilanish darajasi bilan xarakterlanadi.

Elektrolitning dissotsilangan molekulalar sonining umumiy erigan molekulalar soniga nisbati dissotsilanish darajasi deb ataladi. Dissotsilanish darajasi kasr sonlar bilan yoki foiz hisobida ifodalanadi.

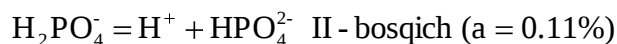
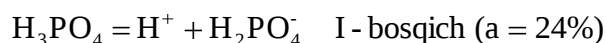
Kuchli elektrolitlarga dissotsilanish darajasi 0.3 yoki 30% dan yuqori, kuchsiz elektrolitlarga esa dissotsilanish darajasi 0.3 yoki 30% dan past bo'lgan moddalar kiradi. Dissotsilanish darajasi konsentratsiyaga bog'liq bo'lib, eritma suyultirilgan sari ortadi. Chunki eritmaning kichik konsentratsiyasida ionlarning to'qnashish ehtimolligi kamayadi. Dissotsilanish darajasi temperaturaga bog'liq bo'lib, u ko'tarilishi bilan ortadi, chunki bu holatda molekuladagi bog'lanishlar kuchsizlanadi. Kuchli elektrolitlarga kuchli asos, kuchli kislota va tuzlar; kuchsiz elektrolitlarga esa kuchsiz kislota, kuchsiz asoslar va barcha organik kislotalar misol bo'la oladi. Elektrolitlarning dissotsilanish darajasi (a) ni izotonik koeffitsiyenti (i) yordamida quyidagi tenglama asosida hisoblash mumkin:

$$a = \frac{i-1}{n-1}$$

bu yerda n - eritmada umumiy ionlar soni.

Masalan, CaCl_2 tuzi eritmada 1 ta Ca^{2+} ioniga va 2 ta Cl^- ioniga dissotsilanadi, demak bu eritmada umumiy ionlar soni (n) 3 ga teng.

Ko'p negizli kislotalar, asoslar, tuzlar bosqich bilan dissotsilanadi. Masalan, H_3PO_4 uch bosqichda quyidagicha (uch negizli bo'lgani uchun) ionlarga dissotsilanadi:

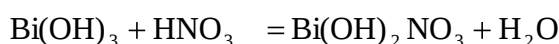
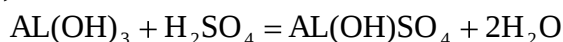


Dissotsilanishning birinchi bosqichi kuchli boradi, ikkinchisi kuchsizroq, uchinchi bosqich esa juda kam kuchsiz bo'ladi. Neytral H_3PO_4 molekuladan vodorod ionini ajratib olish manfiy zaryadlangan H_2PO_4^- ioniga nisbatan oson, HPO_4^{2-} ionidan esa H^+ ionini ajratib olish qiyinroqdir.

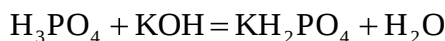
Ko'p negizli kislotalar kabi, ikki va undan ortiq valentli metallarning asoslari ham bosqichli dissotsilanadi. Masalan, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ning dissotsilanishi quyidagicha bo'ladi:



Ko'p negizli kislota va yuqori valentli metall asoslarining bosqichli dissotsilanishi nordon va asosli tuzlar hosil bo'lishini ko'rsatadi. Asosni neytrallash uchun kam miqdorda kislota olingan bo'lsa, asosning bir qism gidroksidi kislota qoldig'iga almashadi, bunda hosil bo'lgan tuz tarkibida suv qoldig'i bo'lib, u asosli tuz hosil qiladi. Masalan,

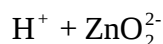
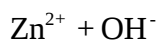
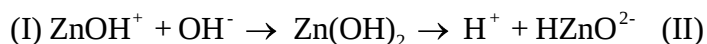


Agar asosdan kam miqdorda olingan bo'lsa, tarkibida metallga almashmagan kislotalaning vodorodi bo'lgan nordon tuz hosil bo'lishi mumkin. Masalan:



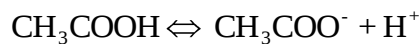
Amfoter elektrolitlar. Suvda kam eriydigan metallarning ko'p gidroksidlari kislotali muhitda asos kabi, asosli muhitda esa kislota kabi reaksiyaga kirishadi.

Bunday molekularlar ikki xil: ham kislota, ham asos kabi dissotsilanishi mumkin. Masalan, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ molekulasida ham asos (I), ham kislota (II) kabi dissotsilanadi:



Kislota ishtirokida, ya'ni H^+ ionlari ortiqcha bo'lganda dissotsilanish II tipda bormay I bo'yicha boradi, ishqor ishtirokida OH^- ionlar ortiqcha bo'lganda I tip bo'yicha dissotsilanish to'xtab, ionlarga parchalanish II tip bo'yicha boradi.

Kuchsiz elektrolit eritmalariga xuddi gomogen sistema muvozanatidagi kabi massalar ta'sir qonunini qo'llash va muvozanat konstantasi uchun ifoda yozish mumkin. Masalan, sirka kislotalarning eritmasida ionli muvozanat quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



Muvozanat konstantasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Bu yerda K- dissotsilanish konstantasi deyiladi. U temperaturaga bog'liq bo'lib, eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq emas. Bunday qonuniyat kuchli elektrolit eritmalarida kuzatilmaydi. (ularda K konsentratsiya va temperatura o'zgarishi bilan o'zgaradi.)

Elektrolitik dissotsilanish darajasi eritma konsentratsiyasi bilan o'zgarganligi uchun kislota va asoslarning kuchini dissotsilanish konstantasi bilan xarakterlash qabul qilingan. Bu konstanta qanchalik kichik bo'lsa, elektrolit shunchalik kuchsiz bo'ladi. Masalan, sirka kislota ($K=1.76 \cdot 10^{-5}$) chumoli kislotadan ($K=1.8 \cdot 10^{-4}$) 10 marta kuchsizdir: sianid kislotadan ($K=4.79 \cdot 10^{-10}$) esa 2600 marta kuchlidir.

Eritma konsentratsiyasi (C), dissotsilanish darajasi (α) va dissotsilanish konstantasi (K) bir-biri bilan Ostvaldning suyultirish qonuni orqali bog'langanligiga asosanib, α ni hisoblash mumkin.

$$K = C \cdot \alpha \quad \text{bundan} \quad \alpha = \sqrt{K/C}$$

Masalan, quyidagi tenglama bo'yicha dissotsilanuvchi: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ bir negizli kislota HA eritmasining konsentratsiyasi -C mol/l ga, dissotsiyanish darajasi α ga teng bo'lsa, muvozanat konstantasi

$$[\text{H}^+] = C \cdot \alpha, [\text{A}^-] = C \cdot \alpha, [\text{HA}] = C(1-\alpha) \text{ ga teng bo'ladi.}$$

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \quad \text{kelib chiqadi.}$$

Kuchsiz elektrolitlarda α ning qiymati 1 ga nisbatan juda kichik: shuning uchun $(1-\alpha)$ qiymatini 1 ga teng deb olish mumkin. U holda yuqoridagi ifoda $K = \alpha^2 C$ ko'rinishga ega bo'ladi.

Eritmada ionlar konsentratsiyasi 1 l eritmada ionlarning mol sonlari (mol-ion/l) bilan ifodalanadi. Uni avval g-ion/l shaklida ifodalab kelingan, uning qiymati 1 l eritmada ion massasiga teng. Masalan, 1g-ion/l SO_4^{2-} massasi 1 l eritmada 96 g SO_4^{2-} ionlari borligini ko'rsatadi. Hoziri vaqtda g-ion/l ni mol-ion/l(yoki mol/l) bilan ifodalanadi.

Ionning gramm ekvivalenti uglerod birligida grammda va son jihatidan bitta ionning ekvivalentiga teng bo'lgan ifodasidir. Masalan, 1 g-ekv SO_4^{2-} ion 96/2=48 g teng (ion valentligi $n=2$ bo'lgani uchun) tajriba natijalari ko'rsatadiki, kuchli

elektrolitlarning dissotsilanishi massalar ta'siri qonuniga bo'ysunmaydi. Kuchli elektrolitlar eritmalarida ionlarga to'liq dissotsilanadi. ($a=1$)

Kuchli elektrolit eritmalar spektrlarini o'rganish eritmada dissotsilanmagan molekulalar yo'qligini tasdiqlaydi. Kristallarni rentgenografik o'rganish (masalan KCL ni), ular ionli kristall panjaraga ega ekanligini ko'rsatadi. Kristall modda eritilganda kristall panjara yemiriladi va ionlar eritmaga o'tadi. Lekin elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash kuchli elektrolit eritmalarida to'liq dissotsilanish mavjudligini tasdiqlamadi, chunki eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi faqat elektrolitning dissotsilanish darajasiga bog'liq bo'lmay, ionlarning harakat tezligiga ham bog'liqdir. Kuchli elektrolit eritmalarida ionlar soni juda ko'p va ular bir-biri bilan shunday yaqin masofada joylashganki, ular orasida elektrostatik tortishish va itarilish kuchlari vujudga keladi.

Buning natijasida har qaysi ion o'z atrofida qarama-qarshi zaryadli ionlardan iborat "ion atmosferani" hosil qiladi va u eritmada ionlar harakatiga to'sqinlik qiladi. Bu esa elektr o'tkazuvchanlikni kamaytiradi. Shuning uchun elektrolitning elektr o'tkazuvchanligini o'lchab topilgan dissotsilanish darajasi birdan kichik bo'lib, uni effektiv yoki ko'rinma dissotsilanish darajasi deyiladi.

Effektiv dissotsilanish darajasining qiymati, ionlar orasida o'zaro ta'sir kuchi bo'lgani uchun, go'yo elektrolit elektr tokini xuddi hamma ionlarga dissotsilangandek o'tkazishini ("ion juftlari" hosil bo'lishini) ko'rsatadi. Ionlar orasidagi kuchlar eritmaning osmotik bosimiga, muzlash va qaynash temperaturasiga, ionlarning kimyoviy reaksiyaga kirishish qobiliyatiga va boshqa xossalarga ham ta'sir qiladi.

Kuchsiz elektrolit xossasini xarakterlovchi qonunlarning matematik ifodasini kuchli elektrolitlarga qo'llash uchun ionlar "aktivligini" yoki "aktiv konsentratsiyasini" aniqlash kerak. Ionning aktivligi deb, eritmaning ma'lum xossalarga javob beradigan ionning effektiv konsentratsiyasi tushuniladi. Ionning aktivligi a_{ion} ionning konsentratsiyasi C_{ion} ga to'g'ri proporsional

$$a_{ion} = f C_{ion}$$

Bu yerda: f -proporsionallik koeffitsiyenti (uni aktivlik koeffitsiyenti ham deyiladi), a_{ion} , C_{ion} lar mol/l bilan ifodalanadi. Odatda aktivlik koeffitsiyenti birdan kichik va faqat juda ham suyultirilgan eritmada 1 ga teng bo'ladi. Bu holda $a_{ion} = C_{ion}$ Agar $f > 1$ bo'lsa, ionlar aktivligi ularning konsentratsiyasidan kichik bo'ladi.

$$a_{ion} = f C_{ion}$$

Elektrolit eritmalarida reaksiya molekulalar orasida bormay, erigan moddaning ionlari orasida boradi. Elektrolit eritmalarida boradigan reaksiyalarni molekulyar tenglama ko'rinishida emas, balki ion tenglama ko'rinishida uch

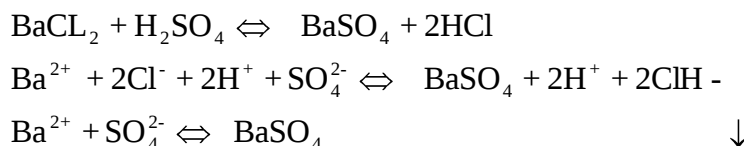
qatorda 1) molekulyar, 2) ion va 3) ionlar ishtirok etishini ko'rsatadigan tenglama holda ifodalanadi.

Elektrolit eritmalarida reaksiya borishi uchun:

- 1) Qiyin eriydigan moddalar
- 2) gazsimon moddalar
- 3) kam dissotsilanuvchi moddalar hosil bo'lishi kerak.

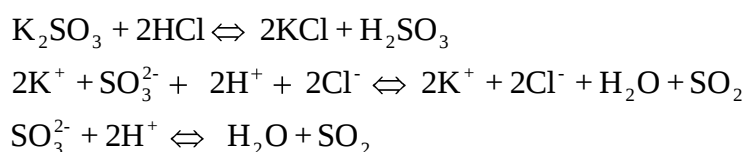
Agar shu moddalar hosil bo'lmasa reaksiya bormaydi

1. Qiyin eriydigan birikmaning hosil bo'lishi

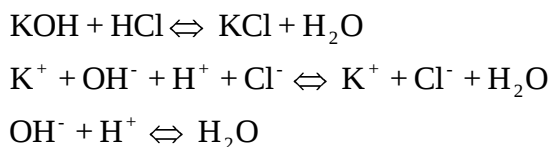


Agar reaksiyada bir necha qiyin eriydigan moddalar hosil bo'lsa, u holda oldin juda kam eriydigan modda cho'kmaga tushadi.

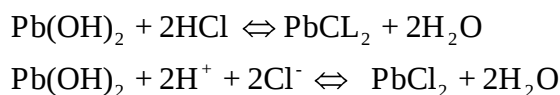
2. Gazsimon moddaning hosil bo'lishi.



3. Kam dissotsilanuvchi moddalarning hosil bo'lishi.

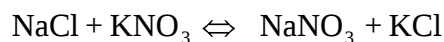


Eritmadagi cho'kma sirtida erigan moddaning ionlari bo'ladi. Agar qiyin eriydigan birikmaning biror soni ion erituvchi bilan biriksa, u holda modda eriydi.



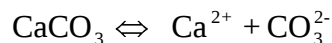
Bu misolda PbCl_2 cho'kmaga tushadi va kam dissotsilanuvchi suv hosil bo'ladi, natijada $\text{Pb}(\text{OH})_2$ eriydi.

Agar kuchli elektrolit eritmalarini aralashtirsak ularning ionlari orasida qaytar reaksiya boradi, ya'ni eritmada molekula hosil bo'lmay, bu elektrolitlarning ionlari o'zgarmay qoladi.



Eritmalar aralashtirmasdan va aralashtirilgandan keyin ham eritmada faqat Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- ionlar erkin holda bo'ladi, Lekin eritma sovilib, kristallarga aylanganida 4 ta tuzning aralashmasi hosil bo'ladi.

Qiyin eruvchan birikmaning cho'kmasi sirtida shu cho'kma bilan ionlar o'rtasida muvozanat sodir bo'ladi. Kam eriydigan tuzga massalar ta'siri qonunini qo'llasak.



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]}$$

Muvozanat qattiq modda (CaCO_3) va eritmada ionlarning to'qnashish sirtida sodir bo'lgani uchun $[\text{CaCO}_3]$ konsentratsiyasi o'zgarmaydi. O'zgarmas temperaturada $K[\text{CaCO}_3]$ ko'paytmasi o'zgarmas kattalik bo'lgani uchun uni EK bilan ifodalanadi:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CaCO}_3] \cdot K = \text{const} = \text{EK}$$

Qattiq fazaning sirtidagi to'yingan eritmada kam eruvchan birikmaning ionlar konsentratsiyasini ko'paytmasi biror temperaturada o'zgarmas qiymat bo'lib, moddaning eruvchanlik ko'paytmasi (EK) deyiladi.

$$\text{EK}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,73 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{EK}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,43 \cdot 10^{-9}$$

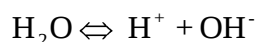
$$\text{EK}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4,52 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{EK}_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6 \cdot 10^{-36}$$

$$\text{EK}_{\text{HgS}} = [\text{Hg}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 5 \cdot 10^{-52}$$

Eruvchanlik ko'paytmasi qiyin eriydigan elektrolitning umumiy eruvchanligi bilan bog'liqdir. Yuqoridagi misollardan ko'rinib turibdiki, CuS va HgS larning eruvchanligi juda ham kichik.

Suv molekulasini ilmiy o'rganish suv juda kuchsiz elektrolit ekanligini ko'rsatadi. U vodorod kationiga va gidroksid anioniga quyidagicha dissotsilanadi:



Suvning 15°C dagi dissotsilanish darajasi $1,89 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Demak, 55600000 suv molekulasining faqat bittasi ionlangan holda bo'ladi. Lekin dissotsilanish protsessining tezligi juda yuqori bo'lgani uchun ionlar orasida reaksiya juda tez boradi. Shuning uchun ham suvning dissotsilanishi juda katta ahamiyatga ega suvning dissotsilanish konstantasi

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-]/[H_2O] = 1.8 \cdot 10^{-16} \text{ ga teng}$$

Agar bir litrda $1000/18=55.56$ mol suv molekulasini hisobga olsak, unda quyidagini yozish mumkin:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.56 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Bu tenglama suvda va suv eritmalarida vodorod hamda gidroksid ion konsentratsiyasining ko'paytmasi 22°C da doimiy qiymat bo'lib, K_{H_2O} bilan ishoralanishini ko'rsatadi. $[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$ neytral muhitda:

$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ H^+ va OH^- konsentratsiyasining ko'paytmasi faqat suv uchun emas, balki tuz, kislota, ishqorlarining suvli eritmaları uchun ham o'zgarmas sonidir. Bu son suvning ion ko'paytmasi deyiladi. Suvning ion ko'paytmasidan foydalanib har qanday reaksiya muhitini (neytral, kislotali, ishqoriy) vodorod ionlari konsentratsiyasi bilan ko'rsatish mumkin. Buning uchun quyidagi hisoblash bajariladi:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}; [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Har qanday suvli muhitni xarakterlash uchun vodorod ion konsentratsiyasi o'rniga bu konsentratsiyaning o'nli logarifm qiymatidan foydalanish ancha qulay. U pH bilan belgilanib vodorod ko'rsatkich deyiladi: $pH = -\lg[H^+]$. Masalan, agar $[H^+] = 10^{-5}$ bo'lsa, $pH = -\lg 10^{-5} = 5$ bo'ladi. Eritmaning $pH=3$ ga teng bo'lsa, kuchli kislotali, $pH < 7$ bo'lsa, kuchsiz kislotali, $pH=7$ bo'lsa, neytral, $pH > 7$ bo'lsa, ishqoriy xossani namoyon qiladi.

MA'RUZA № 7

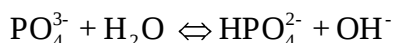
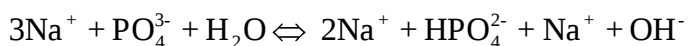
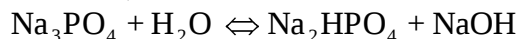
Tuzlarning gidrolizi

Tuzlarning gidrolizi deb, moddalarning suv bilan har qanday o'zaro ta'siriga aytiladi. Amalda ko'pincha tuzlarning gidrolizi bilan ish tutishga to'g'ri keladi. Agar kislotali vodorod metallga to'liq almasha, muhit neytral bo'lishi kerak. Lekin kuchli asos va kuchli kislotalardan hosil bo'lgan tuzlarga neytral muhitga ega bo'ladi. Boshqa tuzlar gidrolizga uchrashi natijasida neytral muhit hosil qilmaydi. Gidroliz natijasida eritmada vodorod va gidroksil ionlar konsentratsiyasi o'zgaradi. Shuning uchun ham ko'p tuzlarning eritmaları kislotali yoki ishqoriy muhitga ega bo'ladi. Bu hodisani erigan tuz ionlarining suv ionlari bilan biriktirish natijasida eritmada H^+ va OH^- ortib qolishi bilan tushuntirish mumkin. Lekin suvda H^+ va OH^- konsentratsiyasi juda oz bo'lsa ham, bu ionlar dissotsilanmagan suv molekullari bilan muvozanatda bo'ladi. Chunki, o'zgarmas temperaturada suvning ion ko'paytmasi o'zgarmasdir. Agar suv ionlaridan biri tuz ionlari bilan bog'lanib, muvozanat buzilsa, bu boshqa suv molekulasini dissotsilanishga olib keladi, eritmada boshqa ionning konsentratsiyasi ortadi va natijada eritma kislotali yoki ishqoriy muhitga ega bo'ladi. Tuzlar gidrolizlanishining sababi shundaki, tuzning kation va anionlari suvdagi H^+ va OH^- ionlarini bog'lab kam dissotsilanadigan moddalar hosil qilishi tufayli $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ muvozanati o'ng tomonga siljiydi.

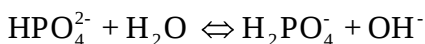
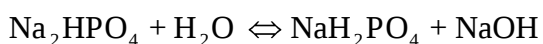
Gidroliz reaksiyasini yozishda hamma vaqt kuchsiz elektrolit qoldigi gidrolizga uchrashini unutmaslik kerak. Chunki, deyarli hamma tuzlar kuchli elektrolitlardir. Ion tenglamada kam dissotsilanuvchi, gazsimon va cho'kmaga tushadigan moddalar molekula ko'rinishda yoziladi. Reaksiyaning molekulyar va ion tenglamasini yozish gidroliz jarayonini to'liq ko'rsatadi. Quyidagi asos va kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizga uchraydi.

1. Kuchli asos va kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar.

Masalan,



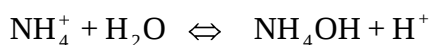
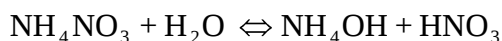
Kuchli asos va kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan tuz gidrolizlanganda nordon tuz va ishqor hosil bo'ladi:



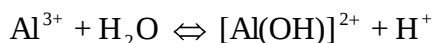
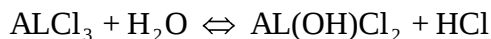
Eritmada erkin holda ishqor yig'ilib qolgani uchun gidroliz kuchsiz kislota hosil bo'lguncha davom etmaydi.

2. Kuchsiz asos va kuchli kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar

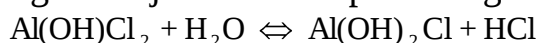
Agar kation va anion bir valentli bo'lsa, gidroliz natijasida asos va kislota hosil bo'ladi:



Kation ko'p valentli anion bir valentli bo'lsa, gidroliz natijasida asosli tuz va kislota hosil bo'ladi:

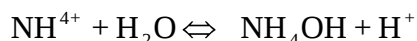
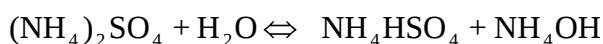


Agar suv juda ham ko'p bo'lsa gidroliz davom etadi:

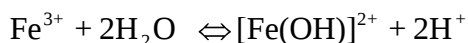
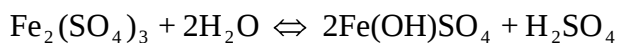


Eritmada H^+ ionlari yig'ilgani uchun gidroliz kuchsiz asos hosil bo'lguncha davom etmaydi.

Kation bir valentli, anion ko'p valentli bo'lgan holda gidroliz natijasida H^+ ioni va nordon tuz hosil bo'ladi:

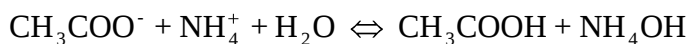
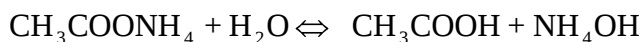


Kation va anion ko'p valentli bo'lganda gidroliz natijasida asosli tuz va kislota hosil bo'ladi.



3. Kuchsiz asos va kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar.

Eritma reaksiyasi asos va kislotalarning nisbiy kuchiga bog'liq bo'ladi. Masalan, ammoniy asetatning gidroliz reaksiyasini ko'raylik:



Bu reaksiyada muhit neytral ($\text{pH}=7$), chunki gidroliz natijasida hosil bo'lgan maxsulotlarning dissotsilanish konstantalari bir-biriga deyarli teng:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1.79 \cdot 10^{-5}, K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

Gidrolizga uchragan tuz molekulari sonining umumiy erigan tuz molekulari soniga nisbati tuzning gidroliz darajasi (β) deyiladi.

U konsentratsiyaga bog'liq bo'lib suyultirilishi bilan ortadi. Masalan, Na_2SO_3 ni 0.1 n eritmasining $\beta=4.5$, 0.001 n eritmasiniki esa $\beta=34$ bo'ladi.

Tayanch iboralar:

1. Elektrolitik dissotsilanish
2. Dissotsilanish mexanizmi.
3. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi asosida kislota va asoslar.
4. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar
5. Suvning dissotsilanishi
6. Vodorod ko'rsatkich

Nazorat savollari:

1. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi
2. Bosqichli dissotsilanish
3. Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish konstantasi
4. Kuchli elektrolitlarning eritmadagi holati
5. Ionli reaksiyalar.
6. Tuzlarning gidrolizini molekulyar va ionli tenglamalari.
7. Gidroliz darajasi va ta'sir etuvchi faktorlar.

MA'RUZA № 8

OKSIDLANISH-QAYTARILISH JARAYONLARI

R E J A :

1. Oksidlanish va qaytarilish jarayonlari
2. Oksidlanish darajasi
3. Asosiy oksidlovchi va qaytaruvchilar
4. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining tenglamalarini tuzish usullari

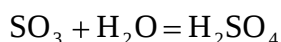
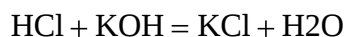
5. Elektrod potensial haqida tushuncha.
6. Gazli elektrodlar.
7. Galvanik elementlar nazariyasi.
8. Elektroliz.

Anorganik kimyodagi barcha reaksiyalarni ikki turga bo'lish mumkin;

1. Reaksiyaga kirishuvchi elementlarning oksidlanish darajasi o'zgarmay qoladigan reaksiyalar.

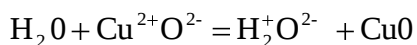
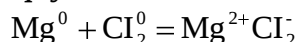
2. Oksidlanish darajasi o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalar.

Birinchi tur reaksiyalarga almashinish, parchalanish va birikish reaksiyalari misol bo'la oladi. Masalan:



Bu misollarda hech qaysi elementning oksidlanish darajasi o'zgarmaydi.

Ikkinchi tur reaksiyalariga siqib chiqarish va boshqa reaksiyalar misol bo'ladi. Bunday reaksiyalar oksidlanish-qaytarilish reaksiyadari deyiladi. Ularda elektronlar bir atom yoki ionlardan ikkinchi atom yoki ionlarga o'tadi. O'ziga elektron biriktirib olgan atom, ion, molekular oksidlovchi deb, elektron yo'qotadigan atom, ion, molekular qaytaruvchi deb ataladi. Elektron biriktirib olish jarayoni-qaytarilish jarayoni deb, elektron berish jarayoni-oksidlanish jarayoni deyiladi. Demak, oksidlovchi qaytariladi va qaytaruvchi oksidlanadi.

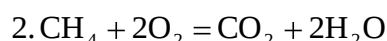
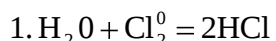


Element atomi oksidlanganda uning oksidlanish darajasi ortadi, qaytarilganda esa oksidlanish darajasi pasayadi.

Masalan, $\text{Sn}^{2+} - 2e = \text{Sn}^{4+}$ jarayonida qalayning oksidlanish darajasi +2 dan +4 gacha ortdi, $\text{Cr}^{6+} + 3e = \text{Cr}^{3+}$ jarayonida xromning oksidlanish darajasi +6 dan +3 gacha kamayadi.

Element atomi o'zining eng yuqori oksidlanish darajasida (masalan S^{6+} , P^{5+} , Cu^{2+} , Mn^{7+} ionlarda) boshqa elektron yo'qota olmaydi va faqat oksidlovchi xossasini nomayon qiladi. Va aksincha, element atomi o'zining eng kichik oksidlanish darajasida o'ziga elektron qabul qila olmaydi va faqat qaytaruvchi (masalan, S^{2-} , N^{3-} , Cl^- , P^{3-} , J^- ionlari) xossasini namoyon qiladi. Agar element atomi o'zining o'rtacha oksidlanish darajasiga ega bo'lsa, u eritmaning muhitiga qarab yo oksidlovchi yoki qaytaruvchi xossasini namoyon qiladi.

Qaytaruvchidan oksidlovchiga elektronlar o'tganda odatda reaksiyada ishtirok etayotgan elementning valentligi o'zgaradi. Lekin oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida element valentligi o'zgarmay qolishi mumkin. Masalan:



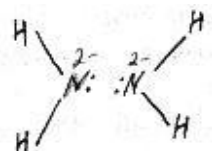
Birinchi reaksiyada vodorod va xlorning valentligi reaksiyadan oldin ham keyin ham birga teng. Metanning yonish reaksiyasida uglerod, kislorod va

vodorodlarning valentliklari o'zgarishsiz qolyapti. Lekin bu reaksiyalarda atomlarning holatlari o'zgaradi. Demak, molekulada atom holatini valentlik tushunchasi to'liq ifodalay olmaydi. Shuning uchun ham, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida oksidlanish darajasi tushunchasidan foydalanish maqsadga muvofiq bo'ladi. Valentlik kovalent bog'lanishda (musbat yoki manfiy) ishoraga ega emas. U faqat bog'lanish sonini ko'rsatadi. Kimyoviy bog'lanishda esa elektronlar elektrmanfiyroq element atomiga siljigan bo'ladi, natijada atomlar ma'lum zaryadga ega bo'ladi.

Quyidagi misollar valentlik bilan oksidlanish darajasi orasidagi farqni yaqqol ko'rsatadi.

1. Azot molekulasida ikkita azot ($N \equiv N$) atomi o'zaro uch juft elektron orqali birikkan. Uning oksidlanish darajasi nolga teng. Chunki kimyoviy bog' hosil qilgan umumiy elektron jufti har ikki azot atomidan bir xil masofada joylashgan.

2. Gidrazin- N_2H_4 molekulasida, har bir azot atomining valentligi 3 ga teng, oksidlanish darajasi esa minus 2ga teng, chunki;



har bir azot-vodorod bog'da umumiy elektron jufti azot atom tomonga siljigan.

3. Oksidlanish darajasi musbat, manfiy, nol va kasrli bo'lishi mumkin.

Umumiy elektron juftini o'ziga tortgan elektr manfiyroq element manfiy (-) va ikkinchi element musbat (+) oksidlanish darajasiga ega. Kimyoviy birikmada yoki eritmada haqiqiy bo'lgan ionlarni ko'rsatish uchun musbat va manfiy ishorasi raqamdan keyin yoziladi. Masalan:

Fe^{3+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} , MnO_4^- , Cl^- , Na^+ va boshqalar.

Kimyoviy birikmalarda atomning oksidlanish darajasini aniqlashda quyidagi qonundan foydalaniladi.

1. Oddiy moddalarda atomning oksidlanish darajasi nolga teng (H_2 , O_2 , Fe, S).
2. Metallar hamma vaqt musbat oksidlanish darajasiga ega.
3. Vodorod, gidridlardan tashqari hamma birikmalarda +1, gidridlarda esa -1 oksidlanish daraja namoyon etadi.
4. Kislorod birikmalarda (OF_2 dan tashqari) -2 oksidlanish daraja namoyon etadi. Peroksid (-O-O-gruppali) larda esa kislorodning oksidlanish darajasi -1 ga teng.
5. Metallamaslarni oksidlanish darajasi ham musbat, ham manfiy bo'lishi mumkin.

Bu ma'lumotlarga asosanib murakkab birikmalardagi atomlarning oksidlanish darajasini hisoblab topish mumkin, bunda molekuladagi atomlar oksidlanish darajalarining algebraik yigindisi doimo nolga, murakkab ionda esa ionning zaryadiga teng bo'lishini e'tiborga olish kerak. Misol, H_2SO_4 dagi oltingugurtning oksidlanish darajasini hisoblab topamiz.

$$\text{H}^{+2}\text{S}\text{O}_4^{2-} \quad (+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0 \quad x = +6$$

Demak, oltingugurtning oksidlanish darajasi +6 ga teng.

O'ziga elektron qabul qilib, davriy sistema qatoridagi inert gazning elektron strukturasiga ega bo'lgan yoki manfiy zaryadlangan ionlar hosil qiluvchi neytral atomlar oksidlovi bo'ladi. Masalan, galogenlarning neytral atomlari F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 oksidlovchi funksiyasini bajarib, manfiy zaryadlangan F^- , Cl^- , Br^- , I^- ionlarga aylanadi.

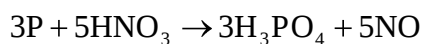
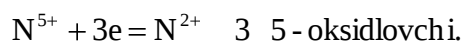
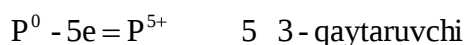
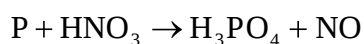
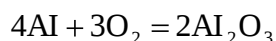
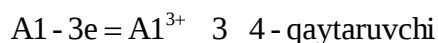
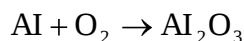
Galogenlardan fluor va xlor kuchli oksidlovchi hisoblanadi.

Asosiy oksidlovchilarga yana kislorod, oltingugurt va boshqalar misol bo'la oladi. Ba'zi metall ionlari o'zlarining eng yuqori valentliklarida (masalan. Cr^{6+} , Pb^{4+} va boshq.) oksidlovchi bo'lishi mumkin.

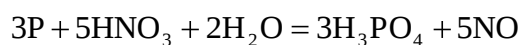
Erkin holda barcha metallar, asosan ishqoriy (Li , Na , K , Rb , Cs) va ishqoriy-yer (Ca , Sr , Ba) metallari, kislorodsiz kislota qoldiqlarining ionlari (J^- , Br^- , S^{2-}) hamda gidridlar (KH , NaH , CaH_2) qaytaruvchi bo'ladi. Shuni nazarda tutish kerakki, oksidlovchi bilan qaytaruvchi o'rtasida keskin chegara yo'q, bitta modda bir sharoitda oksidlovchi, ikkinchi sharoitda esa qaytaruvchi bo'lishi mumkin. Masalan, temir sulfid hosil bo'lish reaksiyasida $\text{S} + \text{Fe} = \text{FeS}$ oltingugurt -S elektron qabul qilib oksidlovchi, lekin $\text{S} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$ reaksiyada esa elektron berib qaytaruvchi xossasini namoyon qiladi.

Oksidlanish qaytarilish reaksiyalarining tenglamalarini tuzishda elektron-balans va ion-elektron (yarim reaksiyalar) metodlaridan foydalaniladi.

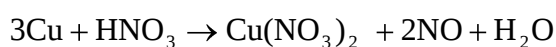
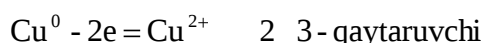
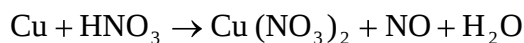
1. Elektron-balans metodi yordamida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining tenglamalarini tuzishda oksidlovchi va qaytaruvchilarni qabul qilgan va yo'qotgan elektronlar sonini aniqlash kerak. Qaytaruvchining yo'qotgan va oksidlovchining qabul qilgan elektronlar soni reaksiyadan oldin va keyin atom, ionlarning oksidlanish darajasi o'zgarish bilan aniqlanadi. Qaytaruvchining umumiy yo'qotgan elektronlar soni, oksidlovchining umumiy qabul qilgan elektronlar soniga teng bo'lishi kerak.



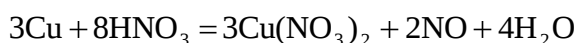
Reaksiyaning o'ng va chap tomonidagi atomlar sonini hisoblash tenglamaning chap tomonidan vodorod va kislorod atomlari o'zaro teng emasligini ko'rsatadi. Bu holda tenglamaning chap tomoniga suv molekullari yoziladi va reaksiyaning tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi.



Ba'zi bir hollarda metall oksidlanganda tuz hosil bo'ladi, bunday holda reaksiyaga kislota molekulasidan ortiqcha miqdorda olinadi. Masalan;



Tenglamaning o'ng qismida 8 ta, chap qismida 2 ta, ya'ni uch molekula tuz hosil bo'lishida ishtirok etayotgan 6 ta azot atomi yetishmaydi, bundan yana nechta suv molekullari yozish kerakligi aniqlanadi va reaksiya tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi;



Eritmada boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining to'liq molekulyar tenglamalarini tuzishda elektron-balans metodidan foydalanib oksidlanish darajasi tushunchasini ishlatish o'zining fizik ma'nosini yo'qotadi. Chunki elektron balans metodida ishlatiladigan Cr^{6+} , Mn^{7+} , N^{5+} va boshqa kationlar eritmada umuman bo'lmaydi. Ular suvli eritmada suvning kislorodi bilan birikib, CrO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , NO_3^- ionlari holida mavjud bo'ladi.

Bundan tashqari, elektron-balans metodi oksidlanish-qaytarilish jarayonida gidroksid va vodorod ionlari holida suv molekullarining rolini ko'rsatmaydi. Shuning uchun ham suvli eritmalarida boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining tenglamalarini tuzishda ion-elektron metodidan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Bu metodda koeffitsiyentlar ion-elektron tenglama yordamida topiladi. Ion-elektron tenglamaning elektron-balans tenglamadan farqi shuki, unda elektrolitik dissotsiylanish nazariyasiga binoan suvli eritmada xaqiqatan mavjud bo'lgan ionlar yoziladi.

Ion-elektron metodi yordamida eritmalarida boradigan oksidlanish -qaytarilish reaksiyalarining to'liq tenglamalarini tuzish uchun quyidagi tartibga rioya qilish kerak.

1. Reaksiya uchun olingan va reaksiya natijasida hosil bo'ladigan maxsulotlarning tarkibini bilish, ya'ni reaksiyaning molekulyar tenglamasini yozish zarur.

2. Elektrolitik dissotsiylanish nazariyasiga binoan reaksiyaning ion sxemasini yozish kerak.

3. Ayrim holda oksidlanish-qaytarilish jarayonlarini ion-elektron tenglamasini yozishda quyidagilarga asoslaniladi:

a) Ayni element atomlarining soni tenglamaning o'ng va chap tomonida teng bo'lishi kerak

b) Reaksiya uchun olingan modda tarkibida kislorod kam bo'lsa, kislotali muhitda (vodorod ioni bilan birikib) suv hosil qiladi. Neytral yoki ishqoriy muhitda esa ajralib chiqqan kislorod suv bilan birikib, gidroksid gruppani hosil qiladi

v) Reaksiya uchun olingan modda tarkibida kislorod ko'p bo'lsa kislotali va neytral muhitda suv, ishqoriy muhitda gidroksid ioni hosil bo'ladi

g) Oksidlanish va qaytarilish jarayonlarining umumiy zaryadi tenglamaning chap va o'ng tomonlarida bir-biriga teng bo'lishi kerak

4. Oksidlanish va qaytarilish jarayonlarini ion-elektron tenglamalari birgalikda yozilib, oksidlovchi va qaytaruvchi oldiga yoziladigan koeffitsiyentlar topiladi. Uni aniqlashda qaytaruvchi yo'qotgan elektronlar soni oksidlovchi qabul qilgan elektronlar soniga teng bo'lishi nazarda tutiladi.

5. Jarayonlarning o'ng va chap tomonlarini aniqlangan koeffitsiyentlarga ko'paytirib, ularni birgalikda yoziladi. Natijada qisqa ion tenglama hosil bo'ladi.

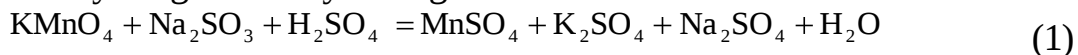
6. Reaksiyaning to'liq ion va molekulyar tenglamalari yoziladi.

7. Molekulyar tenglama to'g'ri yozilganligini xar qaysi element atomlari soni orqali tekshiriladi. Ko'pincha kislorod atomlari sonini hisoblash bilan chegaralanadi.

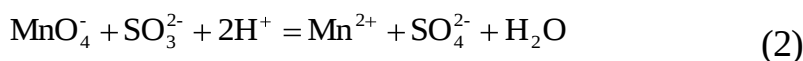
Masalan, ion-elektron metod bo'yicha sulfat ionining kaliy permanganat ta'sirida sulfat ioniga o'tishini uch muhit sharoitida ko'rib chiqaylik.

1) Kislotali muhitda:

a) Reaksiyaning molekulyar tenglamasi:

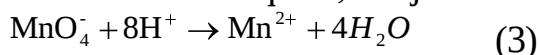


b) Reaksiyaning ionli sxemasi:

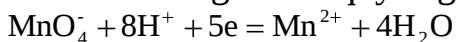


Demak, kislotali muhitda permanganat ioni Mn^{+2} ionigacha (eritma rangsizlanadi) qaytariladi.

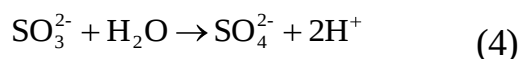
v) Oksidlanish va qaytarilish jarayonini ion-elektron ko'rinishida yozish uchun tenglama (2) dan ko'rinib turibdiki, MnO_4^- ionidagi 4ta kislorod atomi H_2 bilan bog'lanib, to'rt molekula suv hosil qiladi, natijada



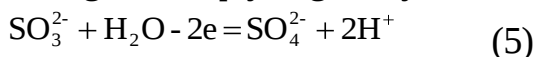
Sxemaning chap va o'ng tomonidagi umumiy zaryadni hisoblash shuni ko'rsatadiki, o'ng tomondagi umumiy zaryad +2 ga, chap tomondagi umumiy zaryad esa +7 ga teng. Sxemaning chap va o'ng tomonidagi zaryadlar teng bo'lishi uchun tenglamaning chap tomoniga beshta elektron qo'shish kerak. U holda qaytarilish jarayonining ion-elektron tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi;



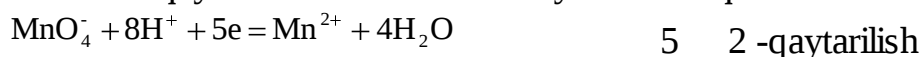
SO_3^{2-} ning SO_4^{2-} ioniga oksidlanishi kislorod atomining soni ortishi bilan kuzatiladi.



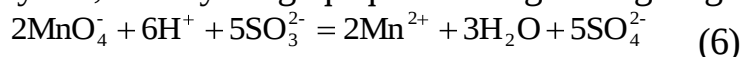
Sxema (4) ning o'ng tomonidagi umumiy zaryad nolga, chap tomonida gisi esa -2 ga teng. Sxemaning o'ng va chap tomonida zaryadlar soni teng bo'lishi uchun sxemaning chap tomonidan ikkita elektronni olish kerak, u holda oksidlanish jarayonining ion - elektronli tenglamasi quyidagicha yoziladi;



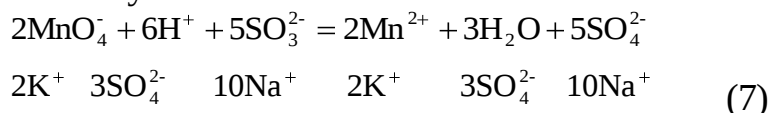
g) Endi qaytarilish (3) va oksidlanish (5) jarayonlari bir-birini ostiga yozilib, oksidlovchi va qaytaruvchi uchun koeffitsiyentlar aniqlanadi:



Oksidlovchi qabul qilgan elektronlar soni qaytaruvchi yo'qotgan elektronlar soniga teng bo'lishi kerak. Buning uchun (3) tenglamani 2 ga va (5) tenglamani 5 ga ko'paytirib, reaksiyaning qisqa ionli tenglamasiga ega bo'lamiz.



To'liq ionli tenglama yozish uchun umumiy tenglikni saqlagan holda hosil bo'lgan qisqa ionli tenglamaning chap va o'ng tomoniga bir xil miqdorda qarama-qarshi ionlar yozamiz:



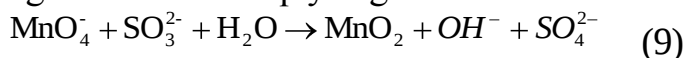
d) Endi to'liq ionli tenglamadan foydalanib, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining to'liq molekulyar tenglamasini yozamiz;



To'g'ri yozilgan tenglamaning o'ng va chap tomonida kislorod atomining soni bir xil bo'lishi kerak.

2) Neytral muhitda

a) Bunda permanganat ion MnO_4^- marganes (IV) - oksidigacha MnO_2 qaytariladi. natijada eritmaning to'q qizil rangi yo'qolib, jigar rang cho'kma hosil bo'ladi. Bu reaksiyaning ionli sxemasi quyidagicha:

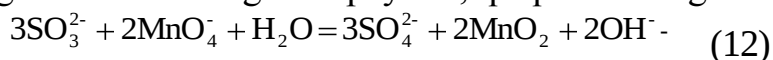


b) Oksidlanish va qaytarilish jarayonlarining ion-elektron tenglamalarini ayrim-ayrim yozamiz;

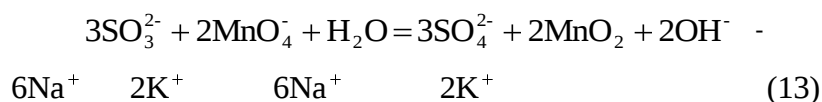


Demak, oksidlovchi oldidagi koeffitsient ikkiga va qaytaruvchi oldidagi koeffitsient uchga teng.

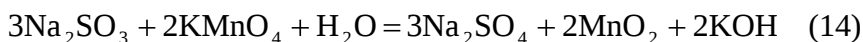
v) Oksidlanish va qaytarilish jarayonlarining ion-elektron tenglamalarini topilgan koeffitsientlarga ko'paytirib, qisqa ionli tenglamani yozamiz:



g) qisqa ionli tenglamaga (12) qapama-qarshi ionlarni yozib, to'liq ionli tenglamaga ega bo'lamiz (13):

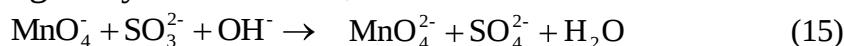


d) Berilgan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining to'liq molekulyar tenglamasini yozamiz:



3. Ishqoriy muhitda:

a) Bunda permanganat ion manganat ioniga qadar qaytariladi. Natijada eritmaning olcha rangli qizil tusi yashil rangga o'tadi. Reaksiyaning ionli sxemasini quyidagicha yozish mumkin;

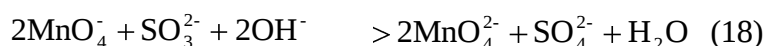


b) Oksidlanish va qaytarilish jarayonlarining ion-elektron tenglamalarini yozamiz;

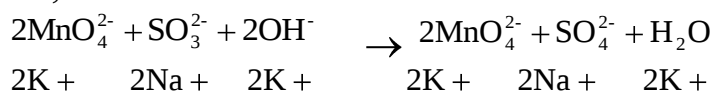


Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki, oksidlovchini 2 ga, qaytaruvchini 1 ga ko'paytirish kerak.

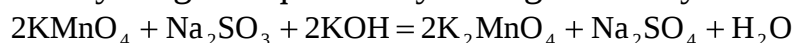
v) Yuqoridagi (16) va (17) tenglamalarni koeffitsiyentlarga ko'paytirib, birgalikda yozsak, reaksiyaning qisqa ionli tenglamasiga ega bo'lamiz;



Qisqa (18) ionli tenglamaga qarama-qarshi ionlarni yozib, to'liq ionli tenglamani yozamiz;

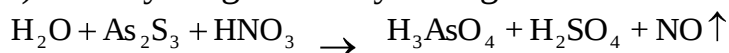


Endi reaksiyaning to'liq molekulyar tenglamasini yozamiz:

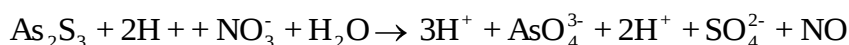


Ba'zi qaytaruvchilar kation bo'lib, reaksiya natijasida murakkab anionlarga yoki ba'zi oksidlovchilar murakkab anionlar bo'lib, reaksiya natijasida kationlarga aylanadi. Masalan, arsenit sulfidning suyultirilgan HNO_3 bilan oksidlanishini ko'rib chiqaylik.

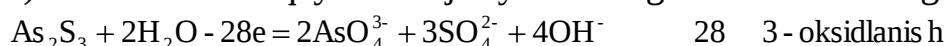
a) Reaksiyaning molekulyar tenglamasi



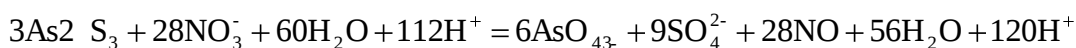
b) Ionli sxemasi:



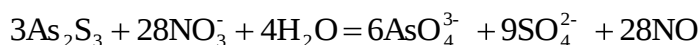
v) Oksidlanish va qaytarilish jarayonlarining ion-elektron tenglamalari;



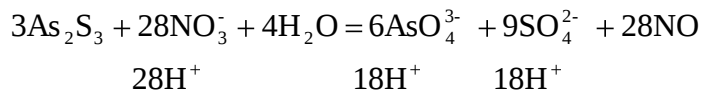
g) yuqoridagi tenglamalarni koeffitsiyentlariga ko'paytirib birgalikda yozsak, reaksiyaning qisqacha ionli tenglamasiga ega bo'lamiz:



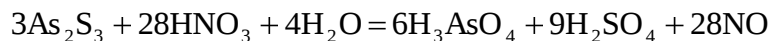
yoki



qisqacha ionli tenglamaga qarama-qarshi ionlarni yozib, to'liq ionli tenglamani yozamiz;



Endi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining to'liq molekulyar tenglamasini yozamiz:

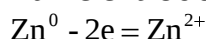


Elektr toki ta'sirida yoki o'zi elektr toki hosil qilib boradigan kimyoviy jarayonlar elektrokimyoviy jarayonlar deyiladi. Bunday jarayonlarni kimyoning elektrokimyo bo'limi o'rganadi

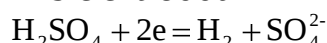
Kimyoviy reaksiya natijasida elektr energiya xosil qiladigan, ya'ni kimyoviy energiyani elektr energiyaga aylantiradigan asboblarni galvanik elementlar deyiladi.

Galvanik element xosil qilish uchun elektrolit eritmasiga ikki xil metall tushirilib, ularning uchlari tashqi zanjir orqali bir-biriga ulanadi. Italiya olimi Volt mis va rux plastinkalarini sulfat kislotasiga tushirib, ularni o'zaro tutashtirganda elektr toki xosil bo'lishini kuzatadi va bu element keyinchalik volt elementi deb ataladi. Bunday galvanik elementda elektronlar tashqi zanjir orqali rux elektrodga mis elektrodga o'tadi, ya'ni rux manfiy, mis musbat zaryadlanadi. Tajribadan ko'rinib turibdiki, eritmada ichki zanjir orqali SO_4^{2-} ionlari elektronlar yo'nalishiga teskari yo'nalishda harakat qiladi. Natijada rux elektrod oksidlanadi, vodorod ioni esa mis elektrod sirtida qaytariladi va gaz xolida ajralib chiqadi. Elektrodning elektrolit eritma bilan to'qnashish yuzasida quyidagi proseslar boradi:

Rux elektrodga



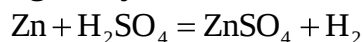
Mis elektrodga



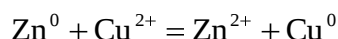
oksidlanish proses

qaytarilish proses

Bu elektrod proseslarini umumlashtirib oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi xolida quyidagicha yozish mumkin:



Galvanik elementni har xil metallar juftidan xosil qilish mumkin. Masalan, Daniel-Yakobi elementida rux va mis elektrodlar tegishli ZnSO_4 va CuSO_4 tuzlarining 1 molyar eritmasiga tushirilgan va elektrodlar galvanometr orqali tutashtirilgan. Bunda elektronlar aktiv metallardan (Zn) noaktiv metallga (Cu) tomon yo'naladi. Agar elektrolit eritmalar o'zaro birlashtirilmasa, pyx sulfat eritmasida musbat zaryadlangan Zn ionlari, mis sulfat eritmasida manfiy zaryadlangan SO_4^{2-} ionlari to'planadi, bu esa prosesning davom etishiga qarshilik ko'rsatadi. Shuning uchun ikkala idishdagi eritmalar elektrolit eritmasi bilan to'ldirilgan naycha yoki yarim o'tkazgich to'siq yordamida tutashtiriladi. Bu bilan Zn^{2+} kationlari va SO_4^{2-} anionlarining bir idishdan 2-chi idishga diffuziyalanishi ta'minlanadi va natijada oksidlanish-qaytarilish prosesi davom etadi:



Bu galvanik elementni quyidagi elektrokimyoviy sxema bilan yozish mumkin:



anod

katod

Bundan ko'rinadiki, anodda oksidlanish prosessi, katodda qaytarilish prosessi boradi. Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi (e.yu.k.) ni aniqlash uchun elektrod potensial qiymati kattasidan qiymati kichigi ayirib tashlanadi. Masalan, normal konsentrasiyadagi rux-mis elementida:

$$E_{\text{YU.K.}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = +0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ V}$$

Gal'vanik elementning elektr yurituvchi kuchi kompensasiyalanganda maksimal ish bajariladi. Bu holatda tokning bajargan ishi uchun quyidagicha tenglama yoziladi:

$$-\Delta G = nFE$$

Shunday qilib, oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida Gibbs energiyasining o'zgarishi gal'vanik elementlar elektr yurituvchi kuchi manbai bo'lib xizmat qiladi. Gal'vanik element yordamida „erkin“ energiyani nazariy jixatdan to'la ravishda elektr energiyaga aylantirish mumkin.

Nostandart sharoitda ishlovchi gal'vanik element elektr yurituvchi kuchi E ni temperatura va mahsulotlar konsentrasiyasi orqali hisoblab chiqarish mumkin. Bunday hisoblarni G bilan G^0 ni bog'lovchi quyidagi tenglama orqali amalga oshirish mumkin.

$\Delta G = \Delta G^0 + 2,303RT \lg C$ tenglamaga binoan, $G = -nFE$ sababli quyidagini yozamiz: $nFE = -nFE^0 + 2,303RT \lg C$ Bu tenglamani E bo'yicha

yechemiz: $E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \lg C$ Bu nisbat Nernst tenglamasi nomi bilan ma'lum.

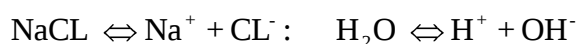
298°K da $\frac{2,303RT}{F}$ kattaligi 0,059 v ga tengligi sababli Nernst tenglamasini

quyidagi ko'rinishda ifodalasdh mumkin: $E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg C$

Umumiy holatda, agar reagentlar konsentrasiyasi maxsulotlar konsentrasiyasiga nisbatan ortsa, bu gal'vanik elementda ketadigan reaksiyaning o'z-o'zidan borish darajasini va yning elektr yurituvch kuchini oshirishga olib keladi. Agar maxsulotlar konsentrasiyasi nisbatan ortsa, elektr yurituvch kuch kamayadi. Elektrokimyoviy element ishlayotganda reagentlar kamayadi va maxsulotlar hosil bo'ladi. Bu bilan bog'liq bo'lgan reagentlar konsentrasiyasining kamayishi va maxsulotlar konsentrasiyasining ortishi elementning elektr yurituvchi kuchini asta-sekin kamayishiga olib keladi.

Elektroliz prosessi xam elektrokimyoviy jarayonlardan biridir. Qizdirib suyuqlantirilgan elektrolit yoki uning suvdagi eritmasi orqali elektr toki o'tganda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish jarayoni elektroliz deb ataladi.

Ma'lumki, har qanday elektrolit eritmasi kation va anionlardan tashkil topgan bo'ladi. Kation va anionlar eritmada tartibsiz harakatda bo'ladi. Agar ana shunday eritmaga musbat va manfiy elektrodlar (anod va katod) tushirilsa eritmadagi ionlar harakati ma'lum tartibga kiradi: anionlar anodga, kationlar katodga tomon harakat qiladi. Kationlar katodga borib, undan elektron oladi, anionlar esa aksincha ortiqcha elektronlarni anodga beradi; katodda qaytarilish, anodda oksidlanish jarayoni sodir bo'ladi. Natijada, elektroliz mahsulotlari erkin holda ajralib chiqadi yoki o'zaro (yoki erituvchi bilan) kimyoviy reaksiyaga kirishadi. Tarkibida kislorod bo'lmagan anionlar (masalan, Cl^- , Br^- , S^{2-}) elektroliz jarayonida o'z zaryadini yo'qotib, erkin holda (xlor, brom, oltingugurt holda) ajralib chiqadi. Masalan, osh tuzi eritmasi elektroliz qilinganida katodda vodorod, anodda xlor ajralib chiqadi. Uning dissotsilanish sxemasi quyidagicha yoziladi;



Elektroliz sxemasi:

katodda $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ qaytarilish jarayoni muhit ishqoriy

anodda $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$ oksidlanish jarayoni muhit neytral.

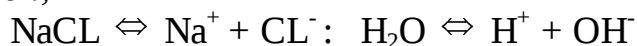
Ko'pincha, tuz, kislota va ishqorlar elektroliz qilinganda, o'sha moddalar tarkibiga kirgan elementlar ajralib chiqmasdan, katodda vodorod va anodda kislorod ajralib chiqadi. Masalan, K_2SO_4 , KNO_3 , KOH , H_2SO_4 kabi moddalarning eritmaları elektroliz qilinganda vodorod va kislorod ajralib chiqadi. Kaliy sulfat eritmasi elektroliz qilinganda esa katodda vodorod, anodda kislorod ajralib chiqadi. Dissotsilanish sxemasi quyidagicha:



Elektroliz sxemasi:

Katodda $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ - qaytarilish jarayoni muhit ishqoriy

Anodda $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ oksidlanish jarayoni muhit kislotali. Buning sababi shundaki, eritmada elektrolit ionlari bilan birga suv ionlari (H^+ va OH^-) ham bo'lib, vodorod ionlari katodga, gidroksid ionlari esa anodga tomon harakat qiladi;

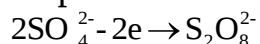


Elektroliz sxemasi:

katodda $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ qaytarilish jarayoni muhit ishqoriy

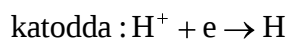
anodda $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$ oksidlanish jarayoni muhit neytral.

Ba'zan elektroliz juda murakkab boradi. Masalan, sulfat kislotaning konsentrlangan eritmaları elektroliz qilinganda, anodda kislorod ajralib chiqmasdan, balki murakkab tarkibli persulfat kislota $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ hosil bo'ladi:

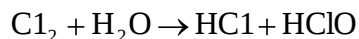
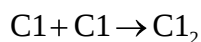
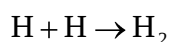


Elektroliz jarayonida birlamchi va ikkilamchi holatlar boradi. Elektr toki ta'sirida ionlarning elektron biriktirib olish yoki elektron berish hodisasi **birlamchi jarayondir**. Lekin ko'pincha, birlamchi jarayon natijasida hosil bo'lgan neytral zarrachalar **ikkilamchi jarayonga**, ya'ni kimyoviy jarayonga uchraydi. Masalan, HCl eritmasining elektrolizida quyidagi birlamchi va ikkilamchi jarayonlar sodir bo'ladi:

Birlamchi jarayon



Ikkilamchi jarayon



Elektroliz vaqtida sodir bo'ladigan ikkilamchi jarayonlar turli moddalarni elektrokimyoviy usul bilan olishda, metallarni zanglashdan saqlash uchun zanglamas metallar bilan galvanik usulda qoplashda (nikellash, kadmiylash va hokazo) katta ahamiyatga ega; masalan, katod sifatida sirtiga nikel yuritilishi kerak bo'lgan jism, anod sifatida esa nikel metali olinib NiSO_4 eritmasi elektroliz qilinsa, nikel ajralib chiqqanligidan katod sirti nikel metali bilan qoplanadi, anod esa erib NiSO_4 ga aylanadi. Natijada, eritmadagi NiSO_4 ning miqdori o'zgarmay qoladi.

Elektroliz qonunlari

Elektr energiyasi ta'sirida vujudga keladigan kimyoviy jarayonlar unumi bilan elektr toki o'rtasida miqdoriy bog'lanish borligini dastlab (1836-yilda) ingliz olimi M. Faradey aniqladi. M. Faradey fanga elektrod, anod, katod, anion, elektrolit, elektroliz tushunchalarini kiritdi. Bu atamalar hozirga qadar qo'llanilib kelinadi. Faradey o'z tajribalarini bajarishda bir necha galvanik elementni ketma-ket ulab, batareya hosil qildi: elektroliz qilishda ana shu batareyadan elektr toki manbai sifatida foydalandi. U o'z tekshirishlari natijasida quyidagi elektroliz qonunlarini kashf etdi:

I. Faradeyning 1-qonuni. *Elektroliz jarayonida elektrodda ajralib chiqadigan moddaning massa miqdori eritmadan o'tgan elektr toki miqdrigacha to'g'ri proporsional bo'ladi.*

Agar elektrodda ajralib chiqqan moddaning massasini m , elektr miqdorini Q bilan, tok kuchini I , vaqtni t bilan ishoralasak, Faradeyning 1-qonuni quyidagicha yoziladi:

$$m = KQ \quad (\text{X.9})$$

bu yerda m - modda miqdori, k - proporsionallik koeffitsiyenti. (uni moddaning elektrokimyoviy ekvivalenti ham deyiladi va u elektrolitdan bir sekundda bir amper tok kuchi yoki bir kulon elektr o'tganda ajralib chiqqan modda miqdorini ko'rsatadi), Q - elektrolitdan o'tgan elektr miqdori (kulonlar hisobida).

2. Faradeyning 2-qonuni. *Agar bir necha ketma-ket ulangan elektrolizdagi elektrolit eritmasi orqali bir xil miqdorda elektr toki o'tkazilsa, elektrolarlarda ajralib chiqadigan moddalarning massa miqdorlari o'sha moddalarning kimyoviy ekvivalentlariga proporsional bo'ladi.*

Bir idishga AgNO_3 , ikkinchi idishga HCl, uchinchi idishga CuSO_4 , to'rtinchi idishga FeCl_3 eritmaları solinib, har qaysi idishga bir xil moddadan yasalgan va bir

xil kattalikdagi ikki elektrod tushirilib, barcha elektrodlar bir-biri bilan ketma-ket ulanib elektrodلarga tok berilsa, sistema orqali 96485 kulon yoki

26,8 amper-soat elektr toki o`tganda, birinchi idishda 108 g kumush va 8 g kislorod, ikkinchi idishda 1 g vodorod va 35,46 g xlor, uchinchi idishda 31,8 g mis va 8 g kislorod, to`rtinchi idishda esa 18,66 g temir va 35,46 g xlor ajralib chiqadi. Faradeyning I, II qonunlarining matematik ifodasi quyidagicha:

$$m = \frac{E \cdot Q}{96500}; \quad m = \frac{E \cdot I \cdot t}{96500}$$

. Bu yerda, E — moddaning kimyoviy ekvivalenti. Elektroliz vaqtida asosiy jarayondan tashqari turli qo`shimcha hodisalar ham sodir bo`lishi sababli ma`lum miqdor elektr toki o`tkazilganida elektrodلarda ajralib chiqadigan modda miqdorلari Faradey qonunلari bilan hisoblanadigan miqdordan kamroq bo`ladi. Shunga ko`ra «elektroliz unumi» yoki «tokga nisbatan unum» degan tushuncha kiritilgan:

$$h = \frac{m}{m_i} \cdot 100 \%$$

bu yerda: m_i —amalda ajralib chiqqan modda miqdori, m —nazariy miqdor,

Tayanch iboralar.

1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.
2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiylarining turlari.
3. Elektron balans. 4. Ion-elektron. 5. Elektroliz. 6.Katod 7.Galvanik element.

Nazorat savollari

1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari turlariga misollar.
2. Elektron balans usuli bilan oksidlanish-qaytarilish reaksiylariga misollar.
3. Ion-elektron usuli bilan oksidlanish-qaytarilish reaksiylariga misollar.
4. Elektrolizga misollar. 5. Standart elektron potensialni aniqlash.
6. Galvanik elementlar 7. Anoddagi qutblanish 8. Erimaydigan elektrodلar
9. Faradey qonunلari

MA'RUZA № 9

KOMPLEKS BIRIKMALAR, ULARNING TUZILISHI, OLINISHI

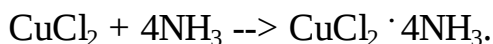
REJA:

1. Umumiy tushunchalar.
2. Verner nazariyasi.
3. Kompleks birikmalarning turlari va nomlari.
4. Komplekslarning mustaxkamligi.
5. Koordinasion birikmalarda izomeriya xodisasi.

Murakkab moddalarni ulardagi ximiyaviy boglanish xususiyatiga qarab ikki guruppga bulish mumkin.

1. Valentlik koidasiga buysunib, ion yoki kovalent boglanish natijasida xosil bulgan murakkab moddalar. Masalan, NH_3 , FeCl_3 , SO_3 lar birinchi tartibli birikmalar deyiladi.

2. Birinchi tartibli birikmalarning uzaro birikib xosil qilgan birikmalariga yukori tartibli birikmalar deyiladi. Masalan, mis xlorid eritmasiga ammiak ta'sir ettirilganda bu ikki sodda birikmadan molekulyar birikma xosil buladi:



Yukori tartibli birikmalarning nisbatan barkarorlari koordinasion birikmalar deyiladi. Tasser 1798 yilda birinchi bulib koordinasion birikma ($\text{CoCl} \cdot 6\text{NH}_3$) ni xosil qiladi. Koordinasion birikmalarni urganish shuni kursatdiki, kompleks xosil bulish xodisasi ayrim elementlardagina uchramasdan, balki D.I. Mendeleyev davriy sistemasining kupchilik elementlariga xos bulgan xodisadir.

Koordinasion birikma shunday birikmaki, uning molekulasini (yoki ioni) markaziy atomga ega bulib, buni bir necha ion yoxud molekular, ya'ni ligandlar kurshab turadi.

Xozirgacha koordinasion birikmalarga anik ta'rif berilmagan. Akademik YU.N.Kuqushkin koordinasion birikmalarga quyidagi ta'rifni berdi: «Koordinasion birikma deganda kristall xolatda bulmasin, eritmada bulmasin, tarkibida ligandlar bilan kurshalgan markaziy atomi mavjud birikmalarni tushunmok kerak».

Koordinasion birikma xatto eritmalarda xam mustaqilligini saklab kolishga intiladi, ionlarga kam, dissosilanadi. Markaziy ionining musbat zaryadi uni kurshab turgan ligandlar manfiy zaryadlari yigindisidan ortiq bulsa, bunday koordinasion kation koordinasion, markaziy ionning zaryadi uni kurshab turgan ligandlar zaryadlarining yigindisidan kichik bulsa, anion kompleks, markaziy ionning zaryadi bilan ligandlar zaryadlarining yigindisi orasidagi ayirma nolga teng bulsa, neytral kompleks deb ataladi.

Koordinasion birikmalar tabiatda kup tarkalgan. Masalan, usimliklarning yashil kismida buladigan va fotosintez amalga oshiruvchi modda - xlorofill magniyning kompleks birikmasidir; tirik xujayralar kislorod bilan ta'minlab turuvchi modda kon gemoglobini - temirning kompleks birikmasidir. Juda kup minerallar, alyumosilikatlar koordinasion birikmalardan iborat.

Koordinasion birikmalar xosil qilish uchun birikish, almashinish, oksidlanish - kaytarilish reaksiyalaridan foydalaniladi.

Xosil qilingan koordinasion birikmani reaksiyon aralashmadan ayirib olish xam katta ahamiyatga ega. Buning uchun:

1) erituvchini buglatish orqali konsentrlangan reaksiyon aralashma xosil qilib, uni muz va tuz aralashmasi bilan sovutib yoki unga shu moddaning kichik kristallarini tashlab, kompleksni kristallga utkazishdan;

2) reaksiyon aralashmaga kompleksni eritmaydigan, lekin kompleks xosil bulishida ishtirok etgan erituvchi bilan yaxshi aralashadigan boshka biror erituvchidan oz-oz qusha borishdan va ekstraktsiya metodidan foydalaniladi. Ba'zan koordinasion birikma juda tez xosil buladi. Masalan, CuSO_4 eritmasiga NH_4OH eritmasi qushilishi bilanok tuk-zangori tusli kompleks $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]$ xosil buladi. Reaksiyon aralashmaga etil spirt qushib bu kompleksni kristall xolida ajratib olish mumkin. Bu birikmada Cu^{2+} markaziy ion, NH_3 - molekulalari esa ligandlardir. Lekin, ba'zan kompleks xosil qilish uchun tajribani uzok vakt zaruriy sharoitda olib borishga tugri keladi. Ba'zan bir kompleks xosil qilish uchun avvalo shu element boshka kompleksini olib, sungra u bilan tegishli reaksiyalarni utkazish natijasida muljallangan kompleks xosil qilinadi. masalan, $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ tarkibli kompleks olish uchun $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{Cl}_6)]$ tarkibli kompleksning suvdagi eritmasini $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ eritmasi bilan 2 soat 1000 da kizdirishga tugri keladi.

Xozirda metallar koordinasion birikmasini tayyorlash uchun suvsiz eritmalar kup ishlatilmokda. Masalan, CrCl_3 ning suvdagi eritmasiga etilendiamin $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ qushib $\text{CrCl}_3\cdot 3\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ tartibli kompleksni xosil qilib bulmaydi, lekin efirdagi eritmada bu kompleksni xosil qilib kristall xolida ajratib olish mumkin.

Ba'zan erituvchilar aralashmasidan foydalanish yaxshi natija beradi. Masalan, dipiridilning spirtidagi eritmasini FeCl_2 ning suvdagi eritmasiga qushganimizda darrov $[\text{Fe}(\text{DiP}_3)]\text{Cl}_2$ tartibli kompleks xosil buladi (bu yerda Dir α , α^1 - dipiridil molekulasini $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$).

Koordinasion birikmalar uziga xos suyuklanish va qaynash tepmeraturasiga, xamda ma'lum erituvchilarda erish xususiyatiga egaligi, masalan, suvda eruvchangligi bilan oddiy moddalardan ajralib turadi.

Bular ichida tadkikotchilar e'tiborini uziga jalb etadiganlari katoriga komplekslarning rangi, elektr utkazuvchanligi, oksidlanish-kaytarilish xossalari, spektrlarining turlari, magnit xossalari kiradi.

Kompleks xosil qiluvchi sistema rangining uzgarishini tekshirish orqali kupincha kompleks tarkibini va uning barkaror yoki bekaror ekanligini aniklash mumkin. Komplekslarning infrakizil nur yutishini urganish orqali kompleks tarkibidagi atomlararo boglanish xarakterini bilib olish mumkin.

1893 yilda A.Verner kompleks birikmalarning tuzilishi xakida yangi nazariya yaratdi. Bu nazariyaQuyidagi uch banddan iborat:

1) kupchilik elementlar uzlarining asosiy valentliklaridan tashkari, yana qushimcha valentliklar namoyon qila oladi;

2) xarQaysi element uzining asosiy va qushimcha valentliklarini tuyintirishga intiladi;

3) markaziy atomning qushimcha valentliklari fazoda ma'lum yunalishga ega buladi;

Verner nazariyasi koordinasion nazariya deb ataladi.

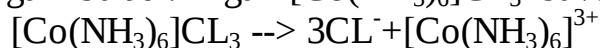
Vernerning fikricha birinchi tartibdagi birikmalar asosiy valentliklar xisobiga xosil buladi. Kompleks birikmalar esa kushimcha valentliklar xisobiga xosil buladi. Masalan, $PtCl_4$ bilan $2KCl$ birikib, $PtCl_4 \cdot 2KCl$ ni xosil qilganida Pt va Cl atomlari uzlarining asosiy valentligidan tashkari yana kushimcha valentliklar namoyon qiladi.



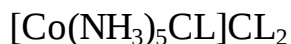
bu yerda, tutash chiziklar asosiy valentlikni, uzlukli chiziklar kushimcha valentlikni kursatadi. Xozirgi zamon termini bilan aytganda asosiy valentlik elementning ayni birikmadagi oksidlanish darajasini, kushimcha valentlik esa uning koordinasion sonini kursatadi. $PtCl_4 \cdot 2KCl$ da platinaning asosiy valentligi 4 ga kushimcha valentligi 6 ga tengdir. Kompleks tarkibida markaziy atom bilan bevosita birikkan ligandlar orasidagi boglanishlar soni markaziy atomning koordinasion soni deb ataladi.

Markaziy ioning koordinasion soni 1 dan 12 gacha bulishi mumkin. Lekin 8 dan katta koordinasion sonlar kam uchraydi. Bir valentli elementlarning koordinasion soni kupincha 2 ga teng buladi; masalan: $[Ag(NH_3)_2]Cl$; $K[Ag(CN)_2]$. Ikki valentli elementlarning koordinasion soni kupincha turtga, ba'zan uchga va oltiga teng buladi; masalan: $Na[PbJ_3]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $Jn(NH_3)_4]Cl$, uch va turt valentli elementlarning koordinasion sonlari asosan oltiga teng, masalan: $K_3[Fe(CN)_6]$. Besh valentli elementlarning koordinasion soni 7 ga teng buladi, masalan, $K_2[NbF_7]$.

Koordinasion birikmaning molekulasida ionlardan bittasi (odatda, musbat zaryadlangani) markaziy urinni egallaydi va kompleks xosil qiluvchi deyiladi. Uning atrofiga bevosita ma'lum sondagi qarama-karshi zaryadlangan ionlar yoki elektroneytral molekular joylashadi (koordinatlanadi) va ularni ligandlar va addendlar deb ataladi. Markaziy atom (kompleks xosil qiluvchi) bilan ligandlar-kompleksning ichki qavatini (kompleks ionni) tashqil qiladi. Ichki qavatga sigmay dolgan ionlar markaziy iondan ancha uzokda joylashadi va tashki koordinasion qavatni xosil qiladi. Bunday xollarda kompleks ion kvadrat kavslarda yoziladi. Masalan, $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ oltita ammiak kobalt bilan bevosita birikkan bulib, uchta xlor esa kompleksning tashki qavatida joylashadi, tashki qavatdagi zarragalar ichki qavat bilan ionli boglangan buladi. Agar $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ suvda eritilsa, u turtta ionga ajraladi:

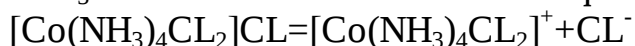


$CoCl_3 \cdot 5NH_3$ tarkibli koordinasion birikmaning ichki qavatiga beshta ammiak molekulari va bitta xlor ioni joylanadi, ikkita xlor ioni tashki qavatda buladi:



Bu modda eritmada faqat uchta ionga parchalanadi.

$CoCl_3 \cdot 4NH_3$ tarkibli koordinasion birikma faqat ikkita ionga parchalanadi:



$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ tarkibni koordinasion birikma aloxida urinni egallaydi. Verner nazariyasiga binoan uning formulasi $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ dir. U suvda eritilganda ionlarga parchalanmaydi, eritma elektr tokini utkazmaydi.

Verner yana ligandning koordinasion sigimi degan tushunchani kiritdi. Ayni ligand kompleksning ichki qavatida markaziy ion atrofida necha joyni band qilsa, bu son ligandning koordinasion sigimi deb ataladi. Masalan, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ da CN^- ionlari temir ionlari atrofida oltita urindan faqat bittasini band qiladi.

Verner nazariyasining uchinchi bandi komplekslar tuzilishini stereoximiyaviy jihatdan oydinlashtiradi.

Vernerning fikricha, agar M ning koordinasion soni 6 ga teng bulsa, kompleks ichida 6 ta ligand markaziy iondan birdek uzaklikda bulgan oltita nuqtaga joylanadi. Bu joylanish 1) tekislikdagi olti burchakli shaklida (markazda M, burchaklarda- ligandlar turadi) yoki 2) fazada trigonal prizma va 3) fazoda oktaedr shaklida bulishi mumkin.



$[\text{MA}_4\text{B}_2]$ va $[\text{MA}_3\text{B}_3]$ tarkibli komplekslar tekis olti burchaklik shaklida uchta izomerga, trigonal prizma shaklida xam uchta izomerga, oktaedrik shaklida esa - ikkita izomerga ega bulishi kerak. Tajribaning kursatishicha $[\text{MA}_4\text{B}_2]$ va $[\text{MA}_3\text{B}_3]$ larning ikkitadan izomerlari bor. Shunday qilib, Verner bu komplekslar - oktaedrik tuzilishga ega ekanligini kursata oldi.

Biz yukorida koordinasion birikmalarni kation, anion va neytral koordinasion birikmalar deb uch sinfga bulgan edik. Lekin Verner nazariyasi yaratilgan davrda barcha koordinasion birikmalarni ularning xosil bulish sxemasiga qarab quyidagi ikkita katta sinfga bulingan: a) biriktirib olish maxsulotlari, b) joylanish (singdirilish) maxsulotlari. Masalan, agar BF_3 ga HF kushilsa, biriktirib olish maxsuloti xosil buladi:

$$\text{BF}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{H}[\text{BF}_4]$$

Bu reaksiyada F^- ionlari ichki qavatda koladi. Singdirilish maxsulotlari: mis xloridga ammiak kushilganida mis bilan ikkita xlor orasiga 4NH_3 guyo «pona» bulib joylashadi:

$$\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$$

Reaksiya natijasida xlor ionlari mis ionidan uzoklashib, koordinasion birikmaning sirtki qavatiga utadi. Kompleks tarkibidagi ligandlarning xillariga qarab barcha komplekslarni quyidagi sinflarga ajratiladi:

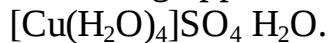
1. Aminatlar va ammiakatlar. Bular uzlarining ichki sferasida ammiak yoki boshka organik aminlar bulgan komplekslardir. Bu birikmalarda markaziy atom bilan ligandlar azot atomlari orqali boglangan buladi. Ammiak molekulasi xar biri bittadan koordinasion urinni egallaydi. Shuning uchun ichki sferada buladigan ammiak molekulalari soni markaziy ionning koordinasion soniga boglik buladi.

Mis, nikel, kobalt kabi elementlar juda barkaror ammiakatlar xosil qiladi.

2. Gidratlar va akvakomplekslar.

Ichki va sirtki qavatida suv molekulalari tutgan koordinasion birikmalar gidratlar deb nomlangan. Agar suv molekulasi koordinasion birikmalarda ligandlik vazifasini bajarsa akvakomplekslar deb ataladi.

Gidratlarda suv molekularining soni xamma vakt markaziy ionning koordinasion soniga baravar bulavermaydi. Masalan, mis sulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tarkibga ega. Uning turt molekula suvi ichki qavatda bir molekula suvi esa - sirtki qavatda bulib, SO_4 grupp bilan vodorod boglanish xisobiga birikadi:



Kupchilik kristallogidratlarda uchraydigan suv molekularining soni 2, 4, 5, 6, 7, 8, 12 ga teng buladi. Deyarli barcha kationlar suvdagi eritmalarida akvokomplekslar xosil qiladi.

3. Asidokomplekslar. Ligandlari kislota koldiklaridan iborat bulgan kompleks birikmalar asidokomplekslar deb ataladi. Masalan, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; asidokomplekslarda bir necha xil kislota koldigi xam bulishi mumkin. Masalan, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Br}_2]$.

Kushalok tuzlar xam asidokomplekslar jumlasiga kiradi. Kushalok tuzlar bilan xakikiy koordinasion birikmalar orasidagi ayirma shundaki, kushalok tuz suvda eritilganda uz tarkibidagi ionlarga parchalanib ketadi. Masalan, kamallit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ni $\text{K}[\text{MgCl}_3]$ tarkibli koordinasion birikma deb qarash mumkin. Agar bu modda barkaror koordinasion birikma bulganida edi, K^+ va MgCl_3 ionlariga parchalanardi, vaxolanki, kamallit suvda eritilganda K^+ , Mg^{2+} va Cl^- ionlarini xosil qiladi. Demak, kushalok tuzlar suvdagi eritmalarida nixoyatda bekaror asidokomplekslardir.

4. Poligalogenidlar. Markaziy ioni va ligandlari galogenlardan iborat koordinasion birikmalar poligalogenidlar deb ataladi. Masalan: $\text{K}[\text{J}_2]$; $\text{K}[\text{JCl}_4]$; $\text{K}[\text{BrCl}_2]$.

5. Polikislotalar. Bularni kislota molekulasiga shu yoki boshka kislota ning anidridi kelib kushilgan maxsulotlar deb qarash mumkin.

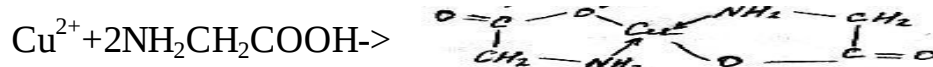
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ xam polikislotadir, chunki u H_2SO_4 ni SO_3 bilan tuyintirilganda xosil buladi.

Xromning $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{SrO}_3$, $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{CrO}_2$ va $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3$ tarkibli polikislotalari ma'lum. Polikislotalar xosil qiluvchi oddiy kislotalar jumlasiga H_3PO_4 , H_4SiO_4 , H_3BO_3 , H_2MoO_4 , H_2WO_4 , HVO_3 va boshkalar kiradi.

Biror kislota ga shu kislota ning anidridi kelib kushilihidan xosil bulgan polikislotalar izopolikislotalar deb ataladi. Masalan, $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 3\text{WO}_3$.

Agar biror kislota ga boshka kislota anidridi kelib kushilsa, geteropolikislotalar xosil buladi. Masalan, $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

6. Siklik kompleks birikmalar. Ichki sferasida sikllari bulgan koordinasion birikmalar siklik birikmalar deb ataladi. Ley 1904 yilda ikki valentli mis tuzlari α - aminosirka kislota glikokol (glisin) bilan zangori rangli mis glikokolyat xosil qilishini kuzatdi. Leyning fikricha glikokolyat xosil bulish reaksiyasi quyidagicha boradi:



Bunda besh a'zoli ikkita xalka xosil buladi.

Bu kabi birikmalar xelatlar yoki ichki koordinasion birikmalar deb ataladi.

Xelat xosil bulishi uchun ligand molekulasida boshka-boshka xossalari ikki xil gruppalar (masalan, $-\text{NH}_2$ va $-\text{SOOH}$) bulishi kerak.

7. Koordinasion gidridlar. Kislota va amfoter xossaligi gidridlar asosli gidridlar bilan suvdan boshqa erituvchida (masalan, efirda) reaksiyaga kirishsa, koordinasion gidrid xosil buladi:



Shuningdek, amfoter gidrid kislotali gidrid bilan xam koordinasion gidrid xosil qiladi:

$$\text{AlH}_3 + 3\text{BH}_3 \rightarrow \text{Al}[\text{BH}_4]_3$$

Koordinasion gidridlar kuchli kaytaruvchi bulgani uchun laboratoriyada turli sintezlarni utkazish uchun kaytaruvchi sifatida ishlatiladi.

8. Metallorganik birikmalarga uxshash koordinasion birikmalar.

Xozirda tarkibida organik ligandlar bulgan juda kup koordinasion birikmalar olingan, masalan, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ – ferrosen, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ – dibenzolxrom, $\text{Li}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$ – litiy geksafenilxrom va boshkalar.

9. Metall karbonillar. Metallarning uglerod (II) – oksid bilan xosil qilgan birikmalari – karbonillar deb ataladi.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ birinchi olingan karbonil. Karbonil diamagnit modda xisoblanadi. Karbonillar toza metallar olishda katta ahamiyatga ega.

10. Kup uzakli koordinasion birikmalar.

Tarkibida ikkita va undan ortiq markaziy ionlar bulgan komplekslar kup uzakli komplekslar deb ataladi. Bu markaziy ionlar bir-biri bilan O, ON, O-O, NH_2 , NH kabi ligandlar orqali birikkan buladi. Masalan: $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} - \text{NH}_2 - \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_5]$ – ikki uzakli kompleks uchun misol bula oladi. Bu yerda NH_2 -gruppa “kuprik” vazifasini utaydi – komplekcdagi kobalt atomlari bir-biri bilan NH_2 gruppa orqali birlashadi. Xozirgi vaktida kompleks birikmalarni nomlashda bir necha usullar mavjud.

Koordinasion birikma nomini atashda avval kation kursatiladi. Ichki sferadagi ligandlarni atashda eng avval anionning lotincha nomiga «O» qushimchasi qushib uqiladi. Masalan, Cl – xloro, CN^- – siano, SO_3^{2-} – sulfito va xokazo. Sungra, neytral legandlar nomi uqiladi. Agarda ligandda ammiak molekulasi bulsa «amin», suv «akva», oltingugurt «tio», OH – «gidrokso» kabi terminlardan foydalanib uqiladi. Ligandlar soni grek sonlari bilan kursatiladi: 1 – mono, 2 – di, 3 – tri, 4 – tetra, 5 – penta, 6 – geksa. Keyin markaziy atomning uzbekcha yoki lotincha nomiga «at» qushimchasi qushib uqiladi, sungra uning oksidlanish darajasi rim rakamlari bilan kavs ichila kursatiladi. Ichki sfera tarkibi tulik aytilgandan keyin, tashki sferadagi anion nomi uqiladi. Agarda kompleks elektroneytral bulsa, markaziy atomning oksidlanish darajasini kursatish shart emas. Masalan:

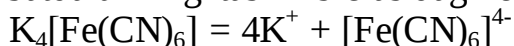
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{Cl})_5\text{NH}_3]$ – kaliy pentaxloraminferat (III);

$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_4]$ – ammoniy dinitrotetraxloroplatinat (IV);

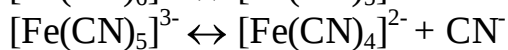
$\text{K}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_4]$ – kaliy tetranitrodiakvakobaltiat (III);

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})_3]$ – trisianotriamino xromat.

Biror koordinasion birikma, masalan, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ suvda eritilganda, birinchi navbatda uzining tashki sferasidagi ionlarga va murakkab ionga ajraladi:



Bu jarayon xuddi kuchli elektrolitning dissosilanishi kabi sodir buladi. Ikkinchi navbatda koordinasion ionning uzi ketma-ket dissosilanadi:



Umumiy dissosilanish $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$ bilan ifodalanadi.

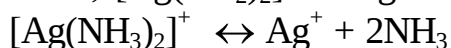
Bu dissosilanish muvozanat xolatga kelganda uning muvozanat konstantasi – kompleks ionning bekororlik konstantasi deb yuritiladi: $K_{\text{dek}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$

K_{bek} ga teskari kiymat – koordinasion ionning mustaxkamligini kursatadi:

$\beta = 1/K_{\text{bek}}$ - koordinasion ionning mustaxkamlik konstantasi.

K_{bek} kancha katta bulsa, koordinasion birikma shuncha bekoror buladi va aksincha kanchalik kichik bulsa, koordinasion birikma shunchalik mustaxkam buladi. Masalan, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ koordinasion ion uchun $K_{\text{bek}} = 10^{-37} \text{ mol}^2/\text{l}^2$, bu juda mustaxkam koordinasion birikmadir.

Lekin, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ion geksasianotemir (II) ga qaraganda ancha bekoror:



$$K_{\text{bek}} = [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] = 6,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2;$$

Koordinasion birikmalarda xuddi organik birikmalardagi kabi, izomeriya xodisasi uchraydi. Ularda uchraydigan izomeriyani ikki guruxga ajratish mumkin. Birinchisi tuzilish izomeriyasi va ikkinchisi stereoizomeriyadir.

Birinchi gruppaga: a) koordinasion izomeriya; b) ionizasion izomeriya; v) gidrat izomeriya, tuz izomeriya; g) koordinasion polimerlar kiradi.

Ikkinchi gruppaga: a) sis va trans izomeriya; b) optik izomeriya kiradi.

Koordinasion izomeriya: kompleksni tashqil etgan tarkibiy kismlar uning ichki va sirtki sferalarida turlicha joylashishi mumkin. Bu xil izomeriya boshka-boshka markaziy ionlari va boshka-boshka ligandlari bor ikkita kompleks iondan tuzilgan birikmalarda uchraydi. Masalan: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ geksaminxrom (III)-trioksalat kobalt (III) dan tashqil topgan, u och-yashil rangli yaprokchalar shakliga ega; uning izomeri $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ geksamin kobalt (III) trioksalat xrom (III) esa kul rang yashil rangli ignasimon kristallardan iborat.

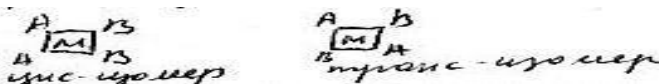
Ionizasion izomeriya. Bir xil tarkibli, lekin eritmada boshka-boshka ionlarga parchalanadigan komplekslar ionizasion izomeriya uchun misol bula oladi. Masalan, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ va $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ uzaro ionizasion izomerlardir. Birinchi tuzning suvdagi eritmasiga BaCl_2 qushilsa, chukma tushadi, ikkinchi tuzning eritmasi bariy ionlari bilan chukma bermaydi.

Gidrat izomeriya. Bir xil tarkibga ega bulib, uz tarkibidagi suv molekulalarining joylanishi bilan bir-biridan farkanadigan moddalar gidrat izomerlar deb ataladi. Masalan, kobalt (III) – xloridning geks gidrati $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Koordinasion polimeriya. Koordinasion polimeriya So, Cr, Rd va boshka elementlarning kompleks birikmalarida kup uchraydigan xodisadir. Masalan, emfirik formulasi $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ bulgan modda kuyida formulalari yozilgan 4 ta shaklda uchraydi: 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$; 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$; 4) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$.

Stereoizomeriya 2 kurinishda buladi: a) geometrik yoki cis va trans izomeriya
b) optik izomeriya.

Bir xil tarkibli, lekin ligandlari markaziy ion sifatida boshka-boshka tartibda joylashgan komplekslar uzaro geometrik izomerlar deb ataladi. Agar kompleksni kvadrat shaklda desak, bu kompleks izomerlarida ligandlar quyidagi 2 tartibda joylashadi



Optik izomeriya. Molekulalari simmetriya markaziga yoki simmetriya tekisligiga ega bulmagan molekulyar ogirliklari teng bulgan moddalar uzaro optik izomerlar deb ataladi. Masalan, $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{X}_3$ cis – kompleks. Quyidagi 2 optik izomerni xosil qiladi:



Tayanch iboralar.

1. Murakkab moddalarning ximiyaviy boglanishiga qarab gruppalanishi
2. Koordinasion birikma tuzilishi
3. Koordinasion birikmalar xosil qilish
4. Komplekslarning stereoximiyaviy tuzilishi
5. Gidratlar
6. Kup uzakli koordinasion birikmalar.

Nazorat savollari.

1. Koordinasion birikma ta'siri
2. Neytral kompleks
3. Koordinasion birikmalarning tarkalishi
4. Koordinasion birikmalarning fizik xossalari

5. $[\text{Cu}(\text{NH}_2)_4\text{SO}_4]$ kanday xosil buladiu
6. Verner nazariyasi buyicha $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ ning xosil bulishi
7. Koordinasion son
8. Koordinasion sigim
9. Qo'shaloq tuzlar
10. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{Cl})_5\text{NH}_3]$ ni nomlang
11. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ Qaysi izomer turiga kiradiu

12. Stereoizomeriya kurinishlari.

Adabiyotlar

1. 148-157 betlar.

MUXIM METALL VA METALMASLARNING TABIATDA TARQALISHI.

R E J A :

1. Metallar, ularning klassifikatsiyasi.
2. Kimyoviy xossalari va olinishi.

Davriy sistemaning I, II, III, VIII gurux, elementlarining xammasi va IV, V, VI va VII-guruxlarning yon guruxcha elementlarining barchasi va bosh guruxcha elementlarining pastki a'zolari metallardir.

Odatdagi sharoitda metallarning simobdan boshka xammasi kattik moddalardir, Ularning xammasi kristall moddalardir. Metallarning xossalari bir-biridan ancha fark kiladi. Uning sababi, bir tomondan, erkin elektronlar kontsentratsiyasi bo'lsa, 2-chi tomondan esa atom va ionlarning tabiatidir.

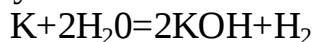
Temir va uning kotishmalariga kopa metallar, temirdan boshka metallarning xammasi rangdor metallar, kumush, oltin, platina, iridiy va palladiylar esa nodir metallar deb ataladi.

Metallarning kimyoviy xossalaridan eng muximi valent elektronlarini oson berib musbat zaryadli ionga aylanishidir. Ular elektronlarini oson bergani uchun kaytaruvchilardir. Demak, valent elektronlarini kancha oson bersa, metall shuncha faol buladi. Demak, valent – elektronlarini kancha oson bersa, metall shuncha faol bo'ladi. Beketovning faollik katorida joylashgan xar bir metall o'zidan keyin turgan metallarni ularning tuzlari eritmasidan sikib chikaradi, ya'ni ularning kationlarini kaytaradi. Lekin xar kanday metall faollik katorida o'zidan oldinda turgan metallni uning tuzlari eritmasidan sikib chikara olmaydi.

Faollik qatorida vodoroddan oldinda turgan metallar suyultirilgan kislota eritmalaridan vodorodni sikib chikaradi. Vodoroddan keyin turgan metallar esa uni sikib chikara olmaydi va aksincha, bu metallarning tuzlarini eritmalaridan vodorod ularni sikib chikaradi, ya'ni ularning kationlarini kaytaradi:



Ishkoriy va ishkoriy er metallar odatdagi xaroratda suvdan vodorodni sikib chikaradi:

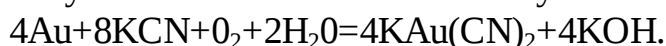


HNO_3 va kontsentrlangan sulfat kislota faollanish katoridagi Pt va Au dan boshka metallarni oksidlaydi.

Metallar xavo kislorodi bilan oson oksidlanadi, lekin faollik katorida ungga borgan sari ularning kaytarish xossalari kamayadi. Masalan, kumush va oltin odatdagi sharoitda xavo kislorodi bilan birikmaydi.

Metallarni olish. Ular rudalardan xar xil yo'llar bilan olinadi:

1). Gidrometallurgiya. Rudalar tarkibidagi metall yoki uning birikmalari suv, kislorod, ishkor yoki ba'zi bir boshka moddalar yordamida ajratib olinadi. Masalan:



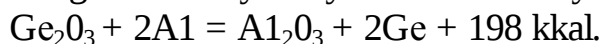
Xosil bo'lgan $\text{KAu}(\text{CN})_2$ suvda yaxshi eriydi.

2). Pirometallurgiya. Rudadan yukori xaroratda metall kaytarish yo'li bilan olinadi:

a). Ko'mir bilan kaytarish $\text{Cu}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{Cu} + \text{CO}$

Agar sulfid bo'lsa, u avval yondiriladi, ya'ni oksidga aylantiriladi va keyin kaytariladi: $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$ va $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$

b). Alyuminiy bilan kaytarish. Alyuminiy yonganda katta issiklik chikaradi va undan rudadagi metallarni kaytarish uchun foydalaniladi:



Bu usulga alyuminotermiya deyiladi.

3). Elektrometallurgiya. Uni bir kancha usullari bulnb eng muximi elektrolizdir. Na, K, Mg va Sa suyuklantirilgan tuz yoki ishkorklarni elektroliz kilish yo'li bilan olinadi; Al esa suyukantirilgan Al_2O_3 da olinadi.

Tayanch iboralar

1. Metallarning elektrik xossalari.
2. Metallarning kimyoviy xossalari

Nazorat savollari.

1. Metallarnng davriy sistemada joylashishi.
2. Metallik xossasi deganda nimani tushunasiz?

3. Metallarning kuchlanish katorini moxiyati va axamiyati nima?

4. Metallarni olishni Qaysi usullariiii bilasiz?

5. Po'lat tarkibida kanday birikmalar bo'ladi?

b. Oltin nima uchun zanglamaydi?

MA'RUZA (DAVOMI)

METALLMASLARNING ASOSIY XOSSALARI VA ISHLATILISHI.

R E J A :

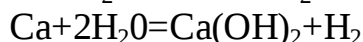
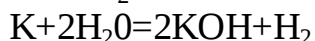
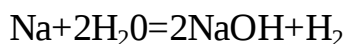
1. Vodorodning olinishi, fizik va kimyoviy xossalari.
2. Galogenlar, ularning umumiy xossalari. Ftor va xlor.
3. Kislorod, uning olinishi, xossalari va axamiyati.
4. Ozon, vodorod peroksid.
5. Oltingugurtning tabiatda tarkalishi, olinishi.
6. Sulfid kislota va sulfat kislota.
7. V gurux elementlari.
8. Azotning xossalari, laboratoriyada olinishi, ammiak.
9. Azot oksidlari. Nitrat kislota.
10. Uglerod, tabiatda uchrashi.

Vodorod tabiatda erkin xolda xam, birikmalar tarzida xam uchraydi. Vodorod er kobigi ogirligining - 1% tashkil etadi.

Vodorodni XVI asrda Paratsele kashf kilgan. 1776 yilda ingliz olimi Kevendish va 1873 yilda esa Lavuazelar vodorodnnng xossalarini aniklaganlar.

Vodorodnnng olinishi

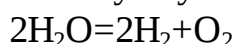
1. Suvga metallar ta'sir ettirish usuli. Na, K va Ca metallari odatdagi sharoitda suvdan vodorodni sikib chikarib, ishkori xosil kiladi:



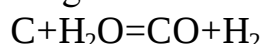
Boshka metallar xam suvdan vodorodni sikib chikarishi mumkin, lekin reaksiya ancha yukori xaroratda boradi:



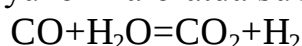
2. Elektrokimyoviy usul. Suv elektr toki ta'sirida vodorod va kislorodga ajraladi.



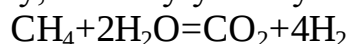
3. Konversiya usuli. Agar ko'mir cho'gi ustidan suv bugi o'tkazilsa:



Xosil bo'lgan CO yukori xaroratda suv bugi bilan kizdirilsa (katalizator Fe_2O_3):

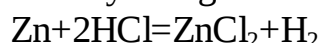


CO kabi CH_4 xam yukori xaroratda konversiyaga uchraydi (katalizator Ni yoki Co ga magniy, germaniy, sirkoniy yoki alyuminiy oksidlarini ko'shib tayyorlanadi):



4. Koks gazidan vodorodni ajratib olish. Ko'mirni xavosiz joyda kizdirilganda xosil bo'ladigan koks gaziniig 50-60 % N_2 bo'ladi.

5. Kislotalardan olish. Suyultirilgan HCl yoki H_2SO_4 ga rux ta'sir ettirilsa:



6. Elektrokreking usuli. Uglevodorodlar, masalan, CH_4 yukori xaporatda elektr yoyining ustidan o'tkazilsa:



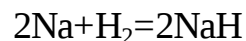
Vodorodning xossalarn.

Vodorod rangsiz va xidsiz gaz. Suyuklanish xarorati- 259°C , kaynash xarorati- 253°C . U eng engil gaz. Xavodan 14,5 marta engil. Vodorod molekulasini tez xarakat kiladi, shu sababli yaxshi diffuziyalanadi va issiklikni yaxshi o'tkazadi. Suvda oz eriydi. Lekin nikel, platina, palladiyga yaxshi adsorbtsiyalanadi. Juda portlovchan.

Vodorod odatdagi xaroratda deyarlin reaksiyaga kirishmaydi. Lekin yukori xaroratda ko'pgina elementlar bilan reaksiyaga kirishadi. U fakat fluor bilan past xaroratda portlab birikadi. Yana yoruglik ta'sirida Cl_2 bilan xam reaksiyaga kiradn.

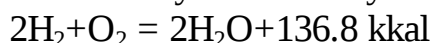
1. Vodorod metalloidlar bilan kovalent boglanib birikmalar xosil kiladi: H_2S , H_2O , NH_3 , CH_4 va xokazo.

2. Vodorod metallar bilan yukori xaroratda birikib metallardan bntta elektron olib manfiy ionga aylanadi va gidridlar xosil kiladi:

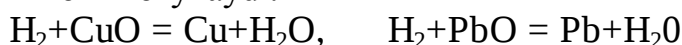


Gidridlar tuzlarga o'xshaydi. Lekin bekaror va suv ta'sirida parchalanadi.

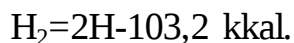
3. Vodorod kislorodda yoki xavoda yondirilsa suv xosil kiladi:



4. H_2 yukori xaroratda xatto birikmalardagi kislorodni xam biriktirib olib, kaytaruvchilik rolini o'ynaydi:



Yukori xaroratda vodorod molekulasini atomlarga ajraladi, ya'ni termik dissotsilanadi:



Bu reaksiya $1700-4700^\circ\text{C}$ da boradi.

Atomar vodorod nixoyatda faol. U azot, fosfor va oltingugurt bilan oddiy xaroratda xam reaksiyaga kirishadi. Ko'pgina metallarni oksidlarini sof metallargacha kaytaradi. Molekulyar H_2 reaksiyaga kirishganda energiyaning ko'p qismi uni atomar vodorodga ajratishga ketadi. Atomar vodorod esa to'g'ridan-to'g'ri reaksiyaga kiradi.

Vodorod turli soxalarda ko'p ishlatiladi. U suyuklanish xaporati yukori bo'lgan metallarni oksidlaridan ajratib olishda, ammiak sintezida, metil spirtini olishda, suyuk yoglarni gidrogenlashda va boshka ko'pgina moddalarni olishda ishlatiladi.

Galogenlar.

Davriy sistemaning VII-guruxini bosh guruxchasiga ftor, xlor, brom, yod, astat kiradi va ular **galogenlar** deb ataladi. Ular faol metalloidlar va tabiatda sof xolda uchramaydi. Galogenlarning xammasini molekulasi 2 ta atomdan iborat bo'lib, o'zaro kovalent boglangan.

Galogenlarning xammasini sirtki kavatida 7 ta elektron bo'lib, ular osonlik bilan 1 ta elektronni kabul kilib olib manfiy zaryadlangan ionga aylanadi. Ular bu jixatlaridai bir-birlariga o'xshash bo'lsalar xam, lekin faolliklari xar xil. Ftordan yodga tomon galogenlarni massasi ortib, atomlari kattalashib boradi. Illy sababli ftordan yodga tomon ularni faolligi kamayib boradi.

Galogenlar sirtki elektronlarini boshka elementlarga berib, musbat ionlarga xam aylanadi. Ular kislorod bilan xosil kilgan birikmalarida musbat zaryadlangan. Bunda elektron berish F-J ga gomon osonlashib boradn

Kislorod. Er kobigining taxminan yarminini O_2 tashkil kiladi. U eig ko'p uchraydigan elementdir. Xavoning 23,2% O_2 . Odam gavdasining - 65% O . 1772 yilda shved olimi Sheele O_2 ni uni birikmalaridan toza xolda ajratib oladi, Lavuaze esa xossalarini mukammal o'rganadi.

Olinishi: 1. Suvdan elektroliz kilish usuli bilan: $2H_2O = 2H_2 + O_2$,

bunda H_2 katodga tomon, O_2 esa anodga tomon boradi. Toza O_2 shu usul bilan olinadi.

2. Xavodan olinishi. Kimyo sanoatida ishlatiladigan O_2 xavoni yukori bosimida suyuklantirib olinadi.

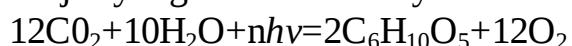
3. Laboratoriyada olinishi. Kaliy xlorat (bertole tuzi) $KClO_3$ dan olinadi. Bu tuz kizdirilganda (katalizator MnO_2): $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$

Xossalari. U rangsiz va xidsiz gaz (te- $-219^\circ C$, tkay- $-183^\circ C$). Suvda yaxshi eriydi. Suyuk O_2 ni rangi ko'kimtir tusda bo'ladi.

Kislorod faol elementdir. U ko'pgina elementlar bilan bevosita birika oladi. Ba'zilar bilan odatdagi xaroratda, ba'zilar bilan esa kizdirilganda reaksiyaga kirishadi. Moddalarii O_2 bilan tez birikishi yonish, sekin birikishi esa oksidlanishidir.

Ishlatilishi. 1. Nafas olish jarayoni organizmda organik moddalarning O_2 bilan birikishidan iborat.

2. Usimliklar xavodan asosan CO_2 ni oladi. Kuyosh nuri ta'sirida CO_2 va suvdan organik moddalar xosil bo'ladi. Bundan ajralib chikkan O_2 xavoga chikib ketadi. Bu jarayonga fotosintez deyiladi:



Usimliklar oz kislorod o'zlashtirib, ko'p O_2 chikaradn. Odamlar va xayvonlar esa kislorod olnb, xavoga CO_2 chikaradi.

Kislorod kimyo sanoatida, metallarni olishda, kurilish ishlarida, meditsinada, suv osti ishlari va kemalarda, refaol dvigatsllarda ishlatiladi.

Ozon kislorodni 2-chi allotropik shaklidir. Ozon grekcha xidli demakdir. Oz-oz mikdorda xavoda uchraydi. Urmonlarda, daraxt smolasi chirishida, kuchli yashii ta'sirida xam xosil bo'ladi.

Laboratoriyalarda ozonator degan asbobda O_2 elektrolizlash yo'ln bilan olinadi.

$3O_2 = 2O_3 - 69\text{kkal}$.

O_3 ni xosil bo'lishida ko'p energiya yutilganligidan u bekarordir. Uni tkayq- 112° , uni rangi kukintir, o'tkir o'ziga xos xidga ega. O_3 doim parchalanib, faol atomar kislorod chikarib turadi: $O_3 = O_2 + O$

Shu sababli xam u juda faol oksidlovchi; buyoklarni rangsizlantiradi, bakteriyalarni o'ldiradi, suvlarni tozalashda va metallarni okartirishda ishlatiladi.

O_3 20-25km balandlikda xavoda uchraydi. U kuyoshni zaxarli ultrabinafsha nurini o'ziga yutadi va erning issikligini saklashda muxim rol o'ynaydi.).

Oltinguturt.

U kislorod kabi VI guruxning bosh guruxchasiga kiradi. Umuman bu gurux elementlarining sirtki kavatida 6 ta elektron bor. Shu sababli ular manfiy ikki valentli bo'ladi, ularning musbat valentliklari esa to'rt va oltiga tent. Bu guruxga elementlarining metalloidlik xossalari kisloroddan tellurga tomon zaiflashib boradi. Bunda eng kuchli metaloid-knslorod fakat elektron biriktirib oladi. Uning boshka elementlarga elektron berishi ma'lum emas.

S ep po'stlogining 0,04%ni tashkil kiladi. U erkin xolda ya'ni birikma xolda xam uchraydi. Erkin oltingugurtni konlari ko'p. S ni birikmalari, ko'pincha sulfidlar xolida uchraydi. FeS_2 - temir kolchedani (pirit), $CuFeS_2$ -mis kolchedani, ZnS -aldama rux, PbS -ko'rgoshin yaltirogi. S tabiatda yana sulfatlar xolida ko'p uchraydi.

S ni olinishi. Toza S, asosan, tabiatdagi erkin oltingugurtdan olinadi.

Kimyoviy xossalari. S yukori xaroratda faol metalloiddir. Past xaroratda inert moddadir. U odatdagi sharoitda fakat F_2 bilan birikadi. Kizdirilganda xlor, brom, kislorod, fosfor, vodorod va ko'pgina metallar bilan birika oladi. S vodorod va metallar bilan birikkanda -2 valentli, kislorodli birikmalarida esa +4 va +6 valentlikdir.

Ishlatilishi. Rezina sanoatida, sintetik polimerlar olishda kishlok xo'jaligida, dezinfektsiyalashda, meditsinada, gugurt sanoatida, kora porox va organik buyoklar olishda kullaniladi.

Azot

Davriy sistemaning V guruxini bosh guruxchasiga azot, fosfor, mishyak, surma va vismut kiradi. Ularning sirtki elektron kavatida 5 ta elektron bor, yani ularga 3 elektron etishmaydi. Ularning metalloidlnk xossalari VI va VII guruxlarnikidan kamrok. Elektron berish xususiyatlari esa kuchlirok. Shu sababli ularning kislorodli birikmalari barkarorrok. Ular 5 ta elektronni berib +5, elementlar bilan kovalent boglanganda +3, 3 elektron olganda esa -3 valentli bo'ladi. Azotdan vismutgacha metalloidlik xossalari zanflashib, metallik kuchayib boradi.

Azotning ammiak, nitrat kislota, selitra kabi birikmalari kadimdan ma'lum. Er po'stlogining 0,04%ni, xavoning esa 75,5% ni tashkil kiladi.

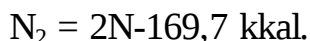
Olinishi. 1. Laboratoriyada natriy nitritnn to'yingan eritmasiga ammoniy xlorid yoki ammoniy sulfat eritmasi ko'shiladi:



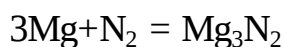
2. Texnikada azot suyuk xavodan olinadi.

Xossalari. Azot rangsiz, xidsiz gaz suvda (tsq-219,860C), suvda oz eriydi.

Uni molekulasida ancha mustaxkam birikkan ikki atomdan iborat:



Shuning uchun u faol emas. Azot fakat litiy bilan odatdagi sharoitda birikadi. Magniy va titan bilan kizdirilganda birikadi. Boshka elementlar bilan yukori xaroratda, bosim ostida yoki katalizatorlarni ishtirokidagina birikadi. Azotning manfiy valentligi -3 ga, musbat valentligi +1 dan +5 gacha. U metallar bilan birikkanida nitridlar xosil bo'ladi:



Azot vodorod bilan birikib ammiak xosil kiladi. U sanoatda xam, asosan, azot va vodoroddan olinadi. Bu usul 1908 yilda taklif kilingan.

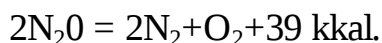


Ushbu reaksiya 450-525°S da va 200 atm. bosimda olib boriladi. Bunda 4 xajm gazdan 2 xajm gaa xosil bo'lganidan, Le-Shatele tamoyiliga binoan reaksiyani unga siljitish uchun yukori bosim va katalizator kerak. Katalizator sifatida oz mikdorda kaliy va alyuminiy oksidlari ko'shilgan temir katalizatori ishlatiladi. Xozir 800-1000 atm. bosimda ishlaydigan zavodlar bor.

Azot kislorod bilan birikkanda: N_2O -chala oksid, NO -(II)-oksid, NO_2 yoki N_2O_4 -(IV)-oksid, N_2O_3 -(III)-oksid va N_2O_5 -(V)-oksid xosil kiladi.

N_2O kuruk ammoniy nitratni kizdirib olinadi: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$.

Reaksiya 170-190°S boradi. N_2O – rangsiz yokimli xidli gaz. U kizdirilganda oson parchalanadn:



NO -azot bilan kisloroddan juda yukori xaroratda xosnl buladi, masalan, yashin ta'sirida:



Laboratornyada asa: $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$. NO rangsiz, xidsnz gaz.

NO_2 odatdagi sharoitda NO ga kislorod birikkanda xosil bo'ladi:



NO_2 nixoyatda zaxarli, bo'guvchi xidli, kizil-ko'ngir gaz. 1 400S dan past xaroratlarda uning molekulari dimerlanadi: $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$

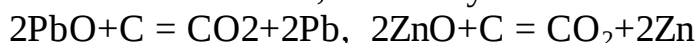
Uglerod.

U er po'stlogini 0,35% tashkil kiladi. Tabiatda sof xolda xam, birikmalar xolida xam uchraydi. Sof olmos va grafit xolida bo'ladi. Uning 3-chi shakl o'zgarishi ko'mir. S tabiiy minerallarda, tirik organizmlar va o'simliklarda keng tarkalgan.

Uglerod tabiatda turli karbonatlar (masalan, CaCO_3), dalomit (CaCO_3 LaCO_3), gidrokarbonatlar ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ va SO_2 xolida uchraydi. Torfning, neftning va tabiiy gazning asosiy kismini tashkil kiladi.

Uglerodning kimyoviy xossalari. U odatdagi sharoitda juda inert bo'lib, xsch bir modda bilan reaksiyaga kirishmaydn. Unga fakat kuchli oksidlovchilargina ta'sir kiladi. Yukori xaroratda ko'pgina metallar, xamda H_2 , O_2 , F_2 , N_2 va boshka bir kancha metallmaslar bilan birika oladi. Bor va kremniydan boshka barcha metalmaslar bilan xosil kilgan birikmalarida musbat valentli. U davriy sistemada bordan o'ngda va kremniydan tepada turganligidan ularga nisbatdan elektromusbat bo'la olmaydn. S uzining birikmalarida yoxud +4 yoki -4 valetli bo'ladi. Shu sababli xam uning birikmalari nixoyatda ko'p.

Kimyoviy xossalari: 1). Cho'glangan ko'mir ko'pgina metall oksidlaridan kislorodni tortib olib, ularni kaytaradi:



Bundan metallurgiyada keng foydalaniladi.

2). Uglerod metallar va ularga o'xshash elektromusbat elementlar bilan karbidlar xosil kiladi: CaC_2 , Al_4C_3 , SiC , HgC_2 va xokazo. Na_2C_2 , K_2C_2 , CaC_2 , Al_4C_3 , kabilar suv va suyultirilgan kislotalar ta'sirida parchalanadi:



Ba'zi bir karbidlar: Ag_2C_2 , Cu_2C_2 , HgC_2 kabilar nixoyatda bekaror, kuruk xolida xam sagalgina ta'sir natijasida portlaydi. SiC , VC , WC , W_2C , TaC kabilar esa nixoyatda kattik va o'ta chidamlidir.

3). Uglerodning vodorod bilan xosil kilgan birikmalari nixoyatda ko'p, ularni uglevodorodlar deyiladi.

Uglevodorodlar va ularning xosilalari organik moddalardir. Tarkibida uglerod bo'lgan va u bilan kovalent bog bilan boglangan barcha moddalarga organik birikmalar deyiladi. Ular organik kimyo fanida o'rganiladi.

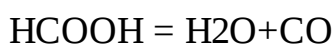
Uglerodning O_2 bilan birikmalari. Eng axamiyatilari CO -(II-oksidi) va CO_2 -(IV-oksiddir):

1). Xavo (kislorod) kam sharoitda uglerodli moddalar yonganda avval SO_2 xosil buladi, keyin u cho'g xolidagi uglerod bilan reaksiyaga kiradi:



$400^\circ S$ dan past xaroratda ushbu reaksiya chapga, undan yukorida esa o'ngta siljigan bo'ladi.

Laboratoriyada: CO chumoli kislotaga sulfat kislota ta'sir ettirib olinadi. Bunda sulfat kislota vodorod va kislorodni tortib olib suv xolida ajratadi:



CO rangsiz, xidsiz, nixoyatda zaxarli gaz. Zaxarligini sababi uni tarkibidagi uglerod 2-valentli, ya'ni to'yinmagai valentliligidan juda faol. CO kondagi gemoglobin bilan oson ta'sirlashib uni O_2 bilan birikish xususiyatini yo'kotadi.

Tayanch iboralar

1. Vodorod va uning xossalari.
2. Galogenlar va ularning xossalari.
3. Kislorod va uning xossalari.
4. Ozon va uning xossalari.
5. Oltingugurt va uning xossalari.
6. Oltingugurtning kislorodli birikmalari.
7. Azot va uning xossalari.
8. Nitrat kislota va uning oksidlovchi xossalari.
9. Neft va uni kayta ishlash.
10. Uglerod va uning xossalari

Nazorat savollari.

1. Vodorod kandy usullar bilan olinadi?
2. Koks gazi nima?
3. Vodorod kandy soxalarda ishlatiladi?
4. Ftor kandy usul bilan olinadi?
5. Xlorid kislota sanoatda kandy olinadi?
6. Xlor mikroorganizmlarga kandy ta'sir kiladi va bundan kandy maksadlarda foydalaniladi?
7. Xavo tarkibidan kislorod kandy ajratib olinadi?
8. Ozonatorning vazifasi nima?
9. Oltingugurt tabiatda sof xolda mavjudmi?
10. Oltingugurt tabiatda kandy birikmalar xolda uchraydi?
11. Oltingugurtning Qaysi birikmalari oksidlovchi sifatida ishlatiladi?
12. Azot tabiatda kandy birikmalar xolda uchraydi?
13. Azot necha xil oksidlar xosil kiladi?
14. Neft nima?
15. Uglerod tabiatda kandy xolatlarda tarkalgan?