

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

BUXORO OZIQ-OVQAT VA ENGIL SANOAT TEXNOLOGIYASI INSTITUTI

«OZIQ-OVQAT MAHSULOTLARI TEXNOLOGIYASI» FAKULTETI

«UMUMIY KIMYO» KAFEDRASI

**«UMUMIY VA ANORGANIK KIMYO» FANIDAN
MA`RUZALAR**

I QISM

Tuzuvchi:

dots. I.X. Atoev

BUXORO – 2005

"Umumiy va anorganik kimyo" fanidan ma`ruzalar matnining I qismi "Umumiy kimyo" kafedrasining 2005 yil \_\_\_\_dagi \_\_\_\_- sonli yig`ilishida muhokama qilingan va bayonnomasiga asosan chop etish uchun institut uslubiy kengashi muhokamasiga tavsiya etilgan.

Buhoro OO va ESTI uslubiy kengashining 2005 yil "____" ____dagi ____- sonli bayonnomasiga asosan foydalanishga yaroqli deb hisoblansin va ko`p nusxada chop etishga ruhsat etilsin.

Taqrizchilar:

Abdurahmonov R.A

Buhoro oziq-ovqat va engil sanoat texnologiyasi institutining Umumiy kimyo kafedrası professori.

Mavlonov B.A.

Buhoro Davlat Universiteti Umumiy kimyo kafedrası dotsenti.

Ushbu ma`ruzalar matni institutning Oziq-ovqat mahsulotlari texnologiyasi ta`lim yo`nalishlari I kurs bakalavriyat talabalariga mo`ljallangan bo`lib, I qismida "Umumiy kimyo" kursiga tegishli bo`lgan: kimyoning asosiy tushuncha va qonunlari, atom tuzilishi, kimyoviy bog`lanish va uning turlari, kimyoviy jarayonlar borishining asosiy qonuniyatlari, eritmalar, ularning xossalari, eritmalarda boruvchi jarayonlar, elektrokimyoviy jarayonlar va kompleks birikmalar bo`limlarini o`z ichiga olgan mavzular bayon etilgan.

Ma`ruzalar matni "Umumiy kimyo" kafedrasida "Umumiy va anorganik kimyo" fani o`qitilishi bo`yicha keyingi yigirma yil ichida yig`ilgan tajriba, ilmiy va uslubiy ma`lumotlar asosida birinchi marta yozilganligi sababli ayrim kamchiliklardan xoli bo`lmasligini e`tiborga olib, ushbu ma`ruzalar matnlari bilan tanishib chiqqan talaba, o`qituvchilar va boshqa mutaxassislardan tanqidiy fikr-mulohazalarini bildirishlarini mualliflar so`rab qoladilar.

MUNDARIJA

KIMYONING ASOSIY TUSHUNCHA VA QONUNLARI	4
ATOM TUZILISHI D.I. MENDELEEVNING DAVRIY QONUNI VA ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASI.....	14
KIMYOVIY BOG`LANISH VA UNING TURLARI.	29
KIMYOVIY JARAYONLAR BORISHINING ASOSIY QONUNIYATLARI. TERMODINAMIKA TUSHUNCHALARI.....	59
KIMYOVIY REAKSIYALARNING KINETIKASI.....	66
KIMYOVIY MUVOZANAT	83
DISPERS SISTEMALAR. ERITMALAR.	91
ELEKTROLITLARNING ERITMALARI.	111
OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARI.....	134
ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLAR	141
KOMPLEKS BIRIKMALAR VA ULAR HOSIL BO`LISHINI TUSHUNTIRUVCHI ASOSIY NAZARIYALAR.....	166
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR:	186

I MAVZU

KIMYONING ASOSIY TUSHUNCHA VA QONUNLARI

Reja:

1. Kimyoning asosiy tushunchalari.
2. Valentlik haqida tushuncha.
3. Asosiy stexiometrik qonunlar:
 - a) Moddalar massasining saqlanish qonuni
 - b) Ekvivalentlar qonuni.
 - v) Avogadro qonuni.
 - g) Tarkibning doimiylik qonuni.

Adabiyotlar:

1. H. R. Rahimov "Anorganik kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1981., 3-20 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Visshaya shkola", 1969 g., 108-233 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashg`ulotlar" Toshkent "O`zbekiston" 1997 y., 4-30 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, H.H.Muhitdinov "Umumiy kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1987 y., 7-14 betlar.
5. Q. Axmerov va boshqalar."Umumiy va anorganik kimyo" Toshkent "O`qituvchi", 1988 y., 9-17 betlar.
6. H.R. Rahimov va boshqalar."Anorganik kimyodan praktikum", Toshkent "O`qituvchi", 1980 y., 25-36 betlar.
7. N.X. Maqsudov "Umumiy kimyodan praktikum", Toshkent "O`qituvchi", 1979 y., 35-65 betlar.
8. Z.Q. Qodirov, Sh.Q. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik kimyodan amaliy mashg`ulotlar", Toshkent "O`qituvchi", 1996 y., 24-30 betlar.

M.V. Lomonosov o'zining ko'p yillik tajribalariga asoslanib atom-molekulyar ta'limot yaratdi. Bu ta'limotning asosiy qoidalari:

1. Har qanday modda molekulalardan iborat
2. Molekulalar doimiy harakatda bo'ladi
3. Har bir molekula atomlardan tashkil topgan. Atomlar molekulalar singari doimiy harakatda bo'ladi.
4. Har bir atom o'z og'irligi va o'lchamiga ega
5. Oddiy modda molekulasi bir xil atomlardan, murakkab modda molekulalari ikki yoki undan ortiq turdagi element atomlaridan iborat.

Ma'lumki kimyo fanining predmeti - moddadir. Har qanday modda molekuladan iborat. Har bir molekula bir yoki bir necha turdagi kimyoviy element, atomlardan iboratdir.

Bir turdagi atomlar, boshqacha aytganda (yadro zaryadi bir xil bo'lgan zarrachalar) turi kimyoviy element deyiladi. Kimyoviy element o'z belgisiga (simvoliga), nomiga, atom og'irligiga va tartib raqamiga egadir.

Atom deb, elementning barcha xossalarini o'zida mujassamlashtirgan eng kichik zarrachasiga aytiladi.

Molekula moddaning barcha fizikaviy, kimyoviy xossalarini, tarkibini va tuzilishini o'zida saqlab qolgan eng kichik zarrachasidir.

Har bir atom (yoki molekula) "atom og'irligiga", aniqrog'i "nisbiy atom og'irligiga" (nisbiy molekulyar og'irligiga) ega bo'lib, uni uglerod birligida ifodalaniladi. Uglerod birligi sifatida, uglerodning atomi massasi 12 bo'lgan izotopining 1/12 qismi qabul qilingan bo'lib, 1 uglerod birligi (1/12) $1,660430 \pm 0,00031 \cdot 10^{-27}$ kg teng. Bu qiymat bir atom massa birligi (a.m.b) deb ham yuritiladi.

Atom (molekula) ning og'irligiga son jihatidan teng bo'lgan va grammlarda ifodalangan miqdori gramm-atom (gramm-molekula) deyiladi, o'lchov birligi g/mol. Ma'lumki, 1971 yilda og'irlik va uzunlik o'lchov birliklarini X bosh konferensiyasida modda miqdorining o'lchov birligi sifatida "mol" qabul qilindi. SHunga ko'ra atom va molekula og'irligining hozirgi zamon ifodasi quyidagicha: 1 mol atom yoki "1 mol"

molekulaning grammalarda ifodalangan og'irligi atom og'irligi yoki molekulyar og'irlik deyiladi.

Har qanday moddaning "1 mol" atomida $(6,022048 + 0,000031) \cdot 10^{23}$ ta atom, molekulasida esa $(6,022045 + 0,000031) \cdot 10^{23}$ ta molekula bor. Bu Avogadro soni deyiladi va N_A bilan belgilanadi.

Ma'lumki, moddalar bir turdagi yoki ko'p turdagi element atomlaridan iborat ekanligi yuqorida aytilgan edi. Shunga asoslanib moddalar turini ko'rib chiqamiz.

Agar modda molekulasi bir xil element atomlaridan iborat bo'lsa, bu - oddiy modda deyiladi: H_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 , Na, Fe, Cu, O_3 , C va hokazo.

Ikki yoki undan ortiq turdagi elementlar atomlaridan iborat bo'lgan murakkab modda deyiladi. Misollar: H_2O , HCl, NH_3 , NH_4Cl , H_2SO_4 , CH_3COOH , $C_6H_{12}O_6$ (glyukoza). Murakkab moddalar anorganik va organik moddalarga bo'linadi. O'z navbatida anorganik moddalar - oksidlar, gidrooksidlar, kislotalar, tuzlarga bo'linadi. Mavzuning bu qismi amaliy mashg'ulotlarda o'rganiladi. Kimyoni mustaqil o'rganishda, moddalarning formulalarini va reaksiya tenglamalarini tuzishda xatolarga yo'l qo'ymaslik uchun valentlik tushunchasini yaxshi bilish kerak.

VALENTLIK

Valentlik element atomi (ion) ga xos tushunchadir. Valentlik bir element atomining ayni molekula tarkibidagi boshqa element (yoki elementlar) bilan hosil qilgan bog'lanishlar sonidir.

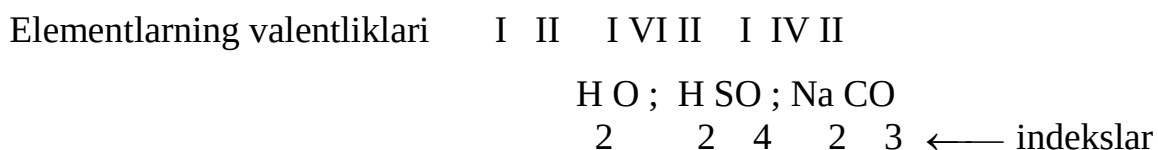
Agar atom tuzilishi nuqtai-nazaridan qarasak, elementning valentligi kimyoviy bog' hosil bo'lishida element atomi tashqi elektron qavatini to'lg'azish uchun beradigan (yoki qabul qilib oladigan) elektronlar soni. SHu sababli ko'pchilik hollarda elementning valentligini davriy jadvalda shu element joylashgan guruh raqamiga qarab aniqlanadi.

Masalan: I guruh elementlari bir valentli, II guruh elementlari ikki valentli va hokazo.

Demak, bu tushunchalarga ko'ra, biror moddaning formulasini yozadigan bo'lsak, modda tarkibiga kiradigan elementlarni va ularning davriy sistemada joylashgan guruhi raqamini bilish zarur.

Shuni unutmaslik kerakki, molekula tarkibidagi barcha atomlarning valentliklari yig'indisi o'zaro teng bo'lishi, ya'ni molekula tarkibidagi har bir elementning valentligi to'yingan bo'lishi shart. SHu qoidaga binoan agar bir element atomi valentligi bilan ikkinchi element valentligi yig'indisi o'zaro teng bo'lmasa, formulani yozishda element atomlari sonini ko'rsatuvchi son - "indeks" dan foydalaniladi. Buni suv molekulasidagi vodorod va kislorod atomlarida misolida ko'rsak, 1 ta kislorod atomi valentligini 1 ta vodorod atomi valentligi to'yintira olmaydi. Buning uchun 2 ta vodorod atomi bo'lishi kerak. Vodorod atomlarini 2 marta takror yozmasdan shu element belgisining chap tomonidan pastga "2" raqami yoziladi.

Shularga asoslanib, suv molekulasida 1 atom kislorod 2 atom vodorod bilan birikadi. Suvning formulasi H_2O . Valentlik odatda element belgisining yuqoridan o'ng tomonida rim raqami bilan ko'rsatiladi:



Sizlarga moddalarning formulalarini yozish oson bo'lishi uchun ko'p tarqalgan ba'zi elementlarning va ionlarning valentliklarini keltiramiz:

a) valentliklari doimiy bo'lgan elementlar: H^I ; Na^I ; K^I ; Li^I ; Rb^I ; Cs^I ; Ag^I ; F^I ; O^{II} ; Ca^{II} ; Mg^{II} ; Ba^{II} ; Sr^{II} ; Zn^{II} ; Cd^{II} ; Al^{III} ; B^{III} ; Ni^{II} va hokazo.

b) o'zgaruvchan valentli elementlar: Cu^I ; Cu^{II} ; Fe^{II} ; Fe^{III} ; Co^{II} ; Co^{III} ; C^{II} ; C^{IV} ; S^{II} ; S^{IV} ; S^{VI} ; N^I ; N^{II} ; N^{III} ; N^{IV} ; N^V ; P^{III} ; P^V ; Cl^I ; Cl^{III} ; Cl^V ; Cl^{VII} ; Mn^{II} ; Mn^{IV} ; Mn^{VI} ; Mn^{VII} ; Cr^{III} ; Cr^{VI} ; Pb^{II} ; Pb^{IV} va hokazo.

KIMYONING ASOSIY MIQDORIY (STEXIOMETRIK) QONUNLARI

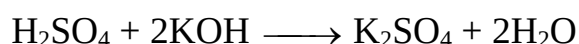
Bu qonunlar o'zaro reaksiyaga kirishayotgan moddalarning og'irlik yoki hajmiy nisbatlarini talqin etadi va ularni o'rganadi. Bular: moddalar massasini saqlanish qonuni, tarkibning doimiylik qonuni, karrali nisbatlar qonuni, Avogadro qonuni, ekvivalentlar qonuni va hajmiy nisbatlar qonunlaridir.

Shulardan ayrim muhim qonunlari bilan tanishib chiqaylik.

MODDALAR MASSASINING SAQLANISH QONUNI

Ta'rif: Reaksiyaga kirishayotgan moddalar massalarining yig'indisi reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar massalari yig'indisiga tengdir. (M.V. Lomonosov 1789 y).

Ta'rifni qanchalik to'g'ri ekanligini quyidagi reaksiya tenglamasi va hisoblashlar bilan tekshirib ko'raylik.



Unga ko'ra: $\sum m_{\text{dast.moddalar}} = \sum m_{\text{mahsulot}}$. Dastlabki moddalar: H_2SO_4 va KOH ekanligini hamda hosil bo'lgan moddalar K_2SO_4 va H_2O ekanligini bilgan holda $\sum m_{\text{dast.moddalar}}$ va $\sum m_{\text{mahsulot}}$ qiymatini hisoblaymiz: $\sum m_{\text{mahsulot}} = (2 \cdot 32 + (16 \cdot 4)) + (2 \cdot 39 + 16 + 1) = 98 + (2 \cdot 56) = 210$ gramm. $\sum m_{\text{dast.moddalar}} = ((2 \cdot 39) + 32 + (16 \cdot 4)) = 174 + 36 = 210$ gramm.

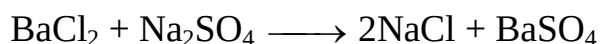
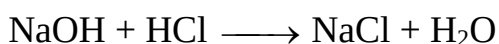
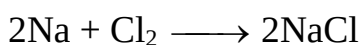
Demak: $\sum m_{\text{dast.moddalar}} = \sum m_{\text{mahsulot}}$ ya'ni $210 \text{ gramm} = 210 \text{ gramm}$. Bu qonunning amaliy ahamiyati shuki, har qanday jarayonni amalga oshirish uchun zarur bo'lgan xomashyo (dastlabki moddalar) ni va undan hosil bo'luvchi mahsulot miqdorini hisoblashni, ya'ni har bir texnologik jarayonlarning moddiy balansini hisoblashni o'rgatadi.

TARKIBNING DOIMIYLIK QONUNI

Har qanday modda ikki xil tarkibga ega bo`ladi. Birinchisi -sifat tarkibi, ya`ni moddaning molekulasi qanday elementlardan tarkib topganligini ko`rsatuvchi tushuncha. Ikkinchisi - miqdor tarkibi, ya`ni modda molekulasi tarkibiga kirgan elementlarning miqdorlari qanchadan ekanligini ko`rsatuvchi tushuncha.

Masalan: suv molekulasi (H_2O) ning sifat tarkibi uning vodorod va kislorod elementlaridan iboratligi bo`lsa, suv molekulasi 11,11% vodorod, 88,89% kisloroddan iboratligi uning miqdoriy tarkibi bo`ladi.

Yuqoridagilarga e`tibor bersak, moddaning tarkibi uning asosiy xarakteristikasi hisoblanar ekan. Shu sababli kimyoning asosiy qonunlari qatorida modda tarkibining doimiylik qonuni ham turadi. Bu qonunga Dalton, Prust, Lavuaze lar asos solishgan bo`lib, u quyidagicha ta`riflanadi: Har qanday kimyoviy toza modda qaerda bo`lishidan va qanday usulda olinishidan qat`iy nazar bir xil sifat va miqdor tarkibiga ega bo`ladi. Bu qonunning ma`nosini quyidagi misol bilan tushuntiramiz. Osh tuzi - $NaCl$ ni turli usullar bilan hosil qilish mumkin:



Bu tenglamalardan ko`rinib turibdiki, barcha reaksiyada mahsulot (yoki ulardan biri) sifatida tarkibida 1 atom Na va 1 atom Cl saqlangan murakkab modda natriy xlor hosil bo`layapti.

Lekin, shunday moddalar ham borki, ularni hosil qilishda reaksiya sharoiti (P, T, V, C) ozgina o`zgarishi bilan hosil bo`ladigan moddaning tarkibi o`zgarib ketadi, ya`ni ular tarkibning doimiylik qonuniga bo`ysunmaydi. Bunday moddalar qatoriga og`ir metallarning oksidlari Ti_xO_u ; Zr_xO_u ; sulfidlari: Me_xO_u ; ko`pchilik oksidlarning aralashmasi-shishalar misol bo`ladi. Bunday mahsulotlar qatoriga aksariyat oziq-ovqat , engil sanoat va neftni qayta ishlash sanoati mahsulotlari ham kiradi. Shu sababli, moddalar tarkibining doimiylik qonuni texnologlarni mahsulot ishlab chiqarish jarayonida texnologik parametrlarga to`liq rioya qilishga o`rgatadi.

AVOGADRO QONUNI

Avogadro qonuni gazsimon moddalarga tegishli bo`lib, quyidagicha ta`riflanadi: Bir xil sharoit (bir xil bosim va temperatura) da teng hajmdagi turli gazlarda molekular soni teng bo`ladi. Bu qonunda quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

a) Gazsimon oddiy moddalarning molekulasini ikki atomdan iborat: H_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 , N_2 , Br_2 , J_2 ; Inert gazlar He, Ne, Ar, Xe, Rh - bir atomdan iboratdir.

b) Normal sharoitda ($T = 273\text{ K}$ yoki $t = 0^\circ\text{C}$; $P = 101,325\text{ kPa}$) har qanday gazning "1 mol"i 22,4 litr hajmni egallaydi. Bu gazlarning molyar hajmi deyiladi. $V_{\text{molyar}} = 22,4\text{ l/mol}$ holida ifodalanadi.

v) Gazsimon moddaning hajmi va miqdori (mol) shu gaz tarkibidagi elementar zarracha (atom yoki molekular) soni N_A - Avogadro soni bilan bog`liqdir. 1 mol gazda $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ ta zarracha bor, boshqacha aytganda shuncha molekula normal sharoitda 22,4 litr hajmni egallaydi.

Quyidagi misollarda buni yanada osonroq tushunish mumkin: 1 mol O_2 32 g/mol og`irlikka ega bo`lib, u 22,4 litr/mol hajmni egallaydi, chunki tarkibida $6,02 \cdot 10^{23}$ ta molekula bor. 0,5 mol CO_2 22 g og`irlikka ega, uning hajmi $V = 0,5 \cdot 22,4 = 11,2$ litrga teng. Bu miqdor gaz tarkibidagi molekular soni: $N = 0,5 \cdot N_A = 0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,011 \cdot 10^{23}$ ta .

Gaz holatidagi moddalarning "mol" miqdori (n), hajmi (V) massasi (m), molekulyar massasi (M), bosimi (P), temperaturasi (T) o`rtasidagi o`zaro bog`lanishlarni bilish talab etilganda Avogadro qonunidan kelib chiquvchi xulosalar bilan birlikda Mendeleev - Klaypeyron va gazlarning holat tenglamalaridan foydalaniladi.

Mendeleev - Klayperon tenglamasi: Har qanday sharoitda "1 mol" gaz uchun: $PV = nRT$ holida bo`lib, bu  $n = 1$  mol bo`lgan hollarda $PV = RT$ holida yoziladi. Agar moddaning "mol"lar soni - n , massasi- m va molekulyar massasi - M ni e`tiborga olsak:  $n = m/M$  bo`lib, buni yuqoridagi tenglamaga qo`ysak:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T \text{ bo`ladi.}$$

Bu formuladan foydalanib gazlarning massasi, molekulyar massasi, hajmi, bosimi kabi kattaliklarni hisoblab topiladi. Ma'lumki, gazlarning umumlashgan holat tenglamasi:

$$\frac{P_0 * V_0}{T_0} = \frac{P * V}{T} \quad \text{mavjud.}$$

Bu formuladan foydalanib biror real sharoitdagi (P , T) V sig'imli gazning normal sharoitdagi hajmi (bosimi, temperaturasi) V_0 ni (yoki aksincha) hisoblab topiladi: $V_0 = P * V * T_0 / T * P_0$. Bu gaz hajmini normal sharoitga keltirish formulasi deb ham aytiladi.

EKVIVALENTLAR QONUNI

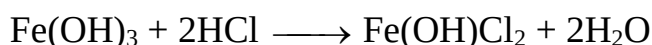
Shu paytgacha ekvivalent, ekvivalent og'irlik kabi tushunchalar bir oz jo'nroq, talqin etib kelinar edi. Keyingi yillarda ekvivalent tushunchasi ilmiyroq asoslanib tushuntirishni talab etayapti. Shuni e'tiborga olgan holda ekvivalent va ekvivalentlik faktori tushunchalari bilan tanishib chiqaylik.

Moddaning (element) ning ekvivalenti deb, uning 1 og'irlik qism vodorod yoki 8 og'irlik qism kislorod bilan reaksiyaga kirishadigan miqdoriga aytilar edi.

Endilikda ekvivalent yoki gramm-ekvivalent molekulyar og'irligi deb, uning 1 mol vodorod ioni (1 g) miqdoriga son jihatidan ekvivalent (kimyoviy teng kuchli) bo'lgan og'irligiga aytiladi. Ekvivalent molekulyar og'irlik E holida belgilanadi va "g/mol" birlikda o'lchanadi. Har qanday moddaning ekvivalent molekulyar og'irligi shu modda ekvivalentlik faktori f bilan molekulyar og'irligi (M) ning ko'paytmasiga teng: $E = f * M$

Ekvivalentlik faktori deb, modda (element) ning 1 vodorod ioni og'irligiga ekvivalent bo'lgan og'irlik ulushi soniga aytiladi.

Buni misollarda ko'rib chiqaylik:



reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning ekvivalentlik faktori quyidagicha hisoblanadi: HCl tarkibida 1 ta vodorod ioni bo'lib, reaksiyada shu bitta ion ishtirok etadi. Shunga ko'ra $f_{(\text{HCl})} = 1/1 = 1$ ga teng. HCl ning ekvivalent og'irligi $E_{\text{HCl}} = f * M = 1 * 36,5 = 36,5$ g/mol.

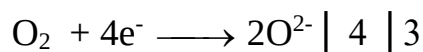
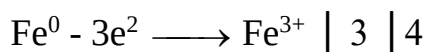
Reaksiya tenglamasida $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tarkibida 3 ta OH - guruhi bo'lsada ulardan fakat 2 tasini Cl atomlariga almashtirayapti, ya'ni 1 mol $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 2 mol HCl bilan ta'sirlashayapti. Shuning uchun $f_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1/2 = 0,5$ ga teng. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning ekvivalent og'irligi:

$$E = f_{\text{Fe}(\text{OH})_3} * M_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 0,5 * 108 = 54 \text{ g/mol ga teng.}$$

Demak, HCl ning ekvivalent og'irligi uning molekulyar og'irligiga teng. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning ekvivalent og'irligi esa, uning molekulyar og'irligining $1/2$ qismiga teng. Boshqacharoq aytganda shu reaksiyada 54 g/mol $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1 mol vodorod ioniga ekvivalentdir.

Ma'lumki, hamma reaksiyalarda ham vodorod ioni ishtirok etavermaydi. Bunday hollarda ekvivalentlik faktori va ekvivalent molekulyar og'irlik elementlar atomlarning o'zidan chiqargan yoki qabul qilib olgan elektronlar soniga ko'ra hisoblanadi.

Shunga ko'ra, elementning (moddaning) ekvivalentlik faktori oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida 1 ta elektron soniga ekvivalent bo'lgan moddaning og'irlik ulushi sonidir. $4\text{Fe} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ reaksiyasida ishtirok etayotgan elementlarning ekvivalentlik faktorlari berilgan va qabul qilib olgan elektronlar soni bilan aniqlanadi.



Demak, reaksiyada Fe atomi 3 ta elektron chiqarayapti, kislorod molekulasini - O_2 4 ta (har bir kislorod atomi 2 ta) elektron qabul qilayapti. Shu sababli $f(\text{Fe}) = 1/3$ ga va $f(\text{O}_2) = 1/4$ ga teng.

Bu elementlarning ekvivalent molekulyar og'irliklari :

$$E(\text{Fe}) = f(\text{Fe}) * M(\text{Fe}) = 1/3 * 56 = 18,66 \text{ g/mol}$$

$$E(\text{O}_2) = f(\text{O}_2) * M(\text{O}_2) = 1/4 * 32 = 8 \text{ g/mol}$$

$$E(\text{O}) = f(\text{O}) * M(\text{O}) = 1/2 * 16 = 8 \text{ g/mol ga teng.}$$

Bu qiymatlarning ma'nosi : 18,66 g/mol Fe dan bitta elektron chiqadi yoki 8 g/mol kislorod bitta elektron qabul qiladi.

Xuddi shu singari murakkab moddalar ishtirokida boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida qatnashadigan oksidlovchi va qaytaruvchi ekvivalentlik faktorlari hamda ekvivalent og'irliklari hisoblanadi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Atom-molekulyar ta'limotning asosiy qoidalari nimadan iborat?
2. Modda, molekula, atom tushunchalarining ta'rifini tushuntiring.
3. Modda miqdorining o'lchov birligi nima, uning ma'nosi nimadan iborat?
4. Atom massa birligi deganda nimani tushunasiz?
5. Moddaning sifat va miqdor tarkibi deganda nimani tushunasiz?
6. Har qanday modda ham tarkibning doimiylik qonuniga bo'ysunadimi?
7. Gazlarning molyar hajmi va Avogadro sonining ma'nosini tushuntiring.
8. "Valentlik" deganda nimani tushunasiz, uni aniqlash uchun qanday tushunchalarni bilish zarur?
9. Stexiometrik qonun deganda nimani tushunasiz?
10. Ekvivalent va ekvivalent faktori deganda nimani tushunasiz?

Tayanch iboralar:

Ushbu mavzu: atom molekulyar ta'limot, kimyoviy element, atom, molekula, nisbiy atom va nisbiy molekulyar massa, stexiometrik qonunlar, oddiy va murakkab moddalar, toza modda va aralashmalar, fizikaviy kattaliklar xalqaro sistemasining birliklari (SI), valentlik, molyar hajm, ekvivalentlik, ekvivalentlik faktori kabi tayanch iboralarni o'z ichiga oladi.

II MAVZU

ATOM TUZILISHI D.I. MENDELEEVNING DAVRIY QONUNI VA ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASI

Reja:

1. Atomning Bor bo'yicha modeli.
2. Kvant sonlari.
3. Pauli prinsipi va Gund qoidasi.
4. Mendeleevning davriy qonuni va elementlar davriy sistemasi.
5. Atomlarning xossalari.

Adabiyotlar:

1. H. R. Rahimov "Anorganik kimyo", Toshkent "O'qituvchi", 1981., 22-54 va 60-84 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Visshaya shkola", 1969 g., 6-121 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashg'ulotlar" Toshkent "O'zbekiston" 1997 y., 30-56 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, H.H. Muhitdinov "Umumiy kimyo", Toshkent "O'qituvchi", 1987 y., 22-70 betlar.
5. Q. Axmerov va boshqalar."Umumiy va anorganik kimyo" Toshkent "O'qituvchi", 1988 y., 17-65 va 67-111 betlar.

Katod nurlari (manfiy zaryadli zarrachalar oqimi) va fotoeffekt (yorug'lik nuri ta'sirida metallardan manfiy zaryadli zarrachalar chiqish) hodisalarining kashf etilishi, atomning murakkab sistema ekanligini tasdiqladi. Bu kashfiyotlar atom tarkibida elektronlar mavjudligini ko'rsatdi. Elektron manfiy zaryadli zarracha bo'lib $m_{e^-} = 9,1091 \cdot 10^{-28} \text{ g.} = 0,00054860 \text{ a.m.b.}$

A.Bekkerel (1896 y.) tomonidan uran o`rganilib radioaktivlik hodisasining kashf etilishi atomda elektronda boshqa yana kichik zarrachalar (musbat zaryadli zarracha,  $\alpha, \beta, \gamma$  - nurlari) borligini ko`rsatdi.

Shundan so`ng "atom murakkab sistema" degan tushuncha paydo bo`ldi va bu murakkab sistemani o`rganish muammolari yuzaga keldi.

Rezerford o`zining aniq tajribalari asosida shunday xulosaga keldi:

- atomning barcha massasi va musbat zaryadli materiyasi (zarracha) uning kichik hajmli markazida to`plangan, bu yadro deyiladi.

- atom yadrosining musbat zaryadi uning, atrofida aylanib yuruvchi va son jihatidan yadro zaryadiga teng bo`lgan manfiy zaryadli elektronlar bilan neytrallanadi.

Eng oddiy atom vodorod atomidir. Eng oddiy yadro ham vodorod atomi yadrosidir. Uning zaryadi son jihatidan elektron zaryadiga teng, ishorasi teskari. Bu yadroning massasi barcha yadro massalaridan eng kichigidir. $m = 1,679 \cdot 10^{-29}$ kg.

Vodorod yadrosi 1920 y. da Rezerford tomonidan elementlar zarracha deb tan olindi va unga "proton" - "birinchi" deb nom berildi, uning shartli belgisi - ${}^1\text{r}$; ($m = 1,679 \cdot 10^{-24}$ g. = 1,007276 a.m.b.).

Vodoroddan boshqa elementlarning yadro zaryadlari ular atomlari massasidan farq qilishi aniqlandi. Shunda yadroda protondan boshqa yana neytral, lekin anik massaga ega bo`lgan zarracha borligi to`g`risida taxmin qilindi. 1932 y. da Bog`e va Bakker bu zarrachani topdilar. Chedvig esa uning tabiatini o`rganib unga "neytron" (${}^1\text{n}$) nomini berdi ($m = 1,675 \cdot 10^{-24}$ g. = 1,008665 a.m.b.).

1932 y. da D.I. Ivanenko, Geyzenberg yatom yadrosining proton-neytron nazariyasini yaratdilar va yadroning tarkibi proton va neytrondan iboratligi tan olindi. Proton va neytron birgalikda "nuklon"lar deyiladi. Bu xulosalarni quyidagi misolda ko`rib chiqaylik: Na atomi. Tartib raqami $Z=11$, demak, $N(e^-) = 11$ ta, $N(p)=11$ ta, $A = 23$ u.b., $N(n) = 12$ ta, 23 ta nuklon.

23 - atom og`irlik

Na

11 - yadro zaryadi

Agar atom yadrosining zaryadi (protonlar soni) bir xil bo`lib, uning atom og`irliklari har xil bo`lsa bunday atomlar turi "izotop"lar deyiladi. Tabiiy kislorod

(99,76%) ^{16}O ; (0,04%) ^{17}O ; (0,20%) ^{18}O . Izotoplardan iborat bu atomlar yadrolardagi neytronlar soni bilan farq qiladi.

Yadro zaryadi turlicha bo`lib, atom og`irliklari bir xil bo`lgan element atomlari "izobara" lar deyiladi:  $^{40}\text{K}$  va  $^{40}\text{Ca}$  o`zaro izobaralar (Bularda nuklonlar soni bir xil).

ATOMNING BOR BO`YICHA MODELI

Agar metallni qizdirib nurlanadigan holgacha olib kelinsa, bu nur prizmadan o`tkazilsa nur tarqaladi. Bu shu nurning spektri bo`lib, u yaxlit bo`lmasdan chiziq-chiziq ko`rinishga ega bo`ladi. Bu chiziqlar prizmadan chiqayotgan har bir nurga to`g`ri kelib, atomning chiziqli spektri deyiladi. Spekrda har bir chiziq o`zining to`lqin uzunligiga va tebranish chastotasiga ega ( $\lambda$ , nm,  $\vartheta$ , sm $^{-1}$ )  $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$  bo`ladi.

Shundan so`ng (Eynshteyn) nurni fotonlar hosil qiladi degan fikrga keldi. Bu fotonning energiyasi:

$$E = h \frac{C}{\lambda} = h \nu \quad (h - \text{Plank doimiysi } 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sek} \quad C = 3 \cdot 10^{10} \text{ sm/s}).$$

Demak, atom energiyani fotonlar ko`rinishida chiqaradi, yoki yutadi ya`ni energiya kvantlanadi.

Borning 1 postulati: Atomda elektron ma`lum bir o`zgarmas yo`nalishda, ya`ni statsionar orbita bo`ylab harakatlanadi. Bunda energiya yutilmaydi ham, chiqmaydi ham.

a) Har bir statsionar orbitada harakatlanayotgan elektronni o`ziga xos energiyasi bor, ya`ni $E_0, E_2, E_3 \dots E_0$.

b) Statsionar orbita yadrodan qancha uzoqda bo`lsa, undagi elektronning energiyasi shuncha katta bo`ladi: $E_1 < E_2 < E_3 \dots < E_n$

Buni quyidagi formuladan ko`ramiz:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}; \quad n=1,2,3\dots$$

(h - elektron harakati momentining miqdori)

Bundan ko`rinadiki, elektron eng kam potensial energiyaga  $n = 1$  da bo`ladi. h - uchun $n = 1$, bu vodorod atomining normal (yoki asosiy) holati hisoblanadi. Agar

elektron $n = 2, 3, 4, 5$ orbitalarga o'tsa bu "qo'zgalgan" holat deyiladi. Umuman atomda elektronlar yadro atrofida barqaror joylashish uchun unga F_1 va F_2 kuchlar ta'sir etadi:

$$F_1 - \text{markazdan qochma kuch } F_1 = \frac{mv^2}{r}$$

$$F_2 - \text{markazga intilma kuch } F_2 = \frac{e_1 e_2}{r^2} = \frac{e^2}{r^2}$$

Har qanday atom uchun:

$$F_1 = F_2; \quad \frac{e_1 e_2}{r^2} = \frac{e^2}{r^2} \quad (2) \text{ shart bajariladi. Bundan:}$$

$$r = \frac{h^2}{4\pi \cdot m e^2} \cdot n^2 \quad (3) \quad \text{va} \quad v = \frac{2\pi \cdot e}{n} \cdot \frac{1}{n} \quad (4)$$

(3) orbita radiusini hisoblash formulasi. $n=1$ bo'lsa, $r = 0,053 \text{ nm}$ bo'ladi (Bor radiusi) $n = 1$ da (I kavatda) harakatlanayotgan elektronning tezligi $V = 2200 \text{ km/s}$ bo'ladi.

$$\frac{h}{mv} = \frac{2L}{n}, \quad V = \frac{hn}{2mL}, \quad V^2 = \frac{n^2 h^2}{4m^2 L^2}$$

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

$\frac{2L}{n}$ - bir o'lchamli atomning uzunligi

$$\frac{n}{mv}, \quad \frac{n}{mv} = \frac{2L}{h} \quad \text{dan} \quad v = \frac{nh}{2mL}$$

II postulat. Elektron bir statsionar orbitadan ikkinchi orbitaga o'tganda atom energiya yutadi yoki chiqaradi. Bunda quyidagi ikki holat yuz beradi:

a) elektron yadroga yaqin orbitadan yadrodan uzoq orbitaga o'tsa, atom energiya (kvanti)ni yutadi. $E_1 \longrightarrow E_2, E_2 \longrightarrow E_3, E_4 \longrightarrow E_5$

b) Elektron yadrodan uzoqdagi orbitadan yaqindagi orbitaga o'tsa, atom energiya (kvanti)ni chiqaradi (Nurlanish ro'y beradi):

$$E_3 \longrightarrow E_2, E_4 \longrightarrow E_3, E_n \longrightarrow E_{(n-1)}$$

Umuman yutiladigan yoki chiqadigan energiya kvanti (ΔE)

$$\Delta E = E_n - E_{n-1} = h \nu$$

$E_2 : E_1$ ---- E_1 (Layman seriyasi) ultrabinafsha nur

$E_3 : E_2$ ---- E_2 (Balmer seriyasi)

$E_4 : E_3$ } ---- E_3 (Paschen seriyasi)

IV qavatning radiusi $r_4 = 0,053 \cdot 4^2 = 0,848 \text{ }^0\text{A}$

III qavatning radiusi $r_3 = 0,053 \cdot 3^2 = 4,77 \text{ }^0\text{A}$

II qavatning radiusi $r_2 = 0,053 \cdot 2^2 = 2,12 \text{ }^0\text{A}$

I qavatning radiusi $r_1 = 0,053 \text{ nm} = 0,53 \text{ }^0\text{A}$

Atomda elektronlarning joylashuvini to'liq tasavvur etish uchun Lui De Broyl, Shredinger tenglamalari, Geyzenbergning noaniqlik nazariyalarining o'zi etarli emas. Atomning elektron tuzilishini aniq tushunish uchun elektronlarning kvant sonlari tushunchalarini, Gund qoidasi va Pauli prinsipini bilish zarur.

KVANT SONLARI

Atomda elektronning holatini to'liq xarakterlash uchun kvant sonlari (n, L, m_l, m_s) tushunchalari kiritilgan.

Birinchi kvant soni - *bosh kvant soni* (n). Bosh kvant soni elektronning energiyasini belgilaydi, elektronning atom yadrosidan qanday uzoqlikda, ya'ni qanday orbitada joylashganini ko'rsatadi. $n=1,2,3,\dots\infty$ bo'lishi mumkin.

Davriy sistemada n - element joylashgan davrning raqamiga mos keladi. Bosh kvant soni qiymati oshib borishi bilan elektronlarning energiyasi oshib boradi: $n=1$ da E_1 ; $n=2$ da E_2 ... $n = \infty$.

Har bir elektron qavatidagi elektron soni bosh kvant soni qiymati bilan bog'liq. Bu bog'liqlik Pauli formulasi bilan ifodalanadi: $N(e)=2n^2$. Shunga ko'ra 1 qavatda $2 \cdot 1^2 = 2$ ta, II qavatda $2n^2 = 2^2 = 8$ ta va hokazo elektronlar joylashadi.

Orbital kvant soni. Elektronning yadro atrofida harakat ko'rinishini (izini) ifodalash uchun orbital kvant soni $-l$ qabul qilingan. l " n " ning $(n-1)$ qiymatlarini o'z ichiga oladi:

$$n = 1 ; 2; 3; 4; \dots$$

$$l = 0 ; 1; 2; 3 \dots$$

Orbital kvant soni elektron orbital harakati miqdorining momentini ifodalaydi:

$$mvr = M = \frac{h}{2\pi} l(l+1)$$

L - ning har bir qiymatiga elektron bulutining ma`lum bir ko`rinishi mos keladi va bularni elektron orbitallar deyiladi. Bu orbitallarni lotincha s, p, d, f harflari bilan belgilanadi:

L – orbital kvant soni: | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5

Obital belgisi: | s | p | d | f | g | h

Umuman, n, L va unga mos keluvchi orbitallarni quyidagicha tasvirlash mumkin.

Bosh kvant soni	Orbital kvant soni	Orbitalning belgisi
N	L	
1	0	1s
2	0, 1	1s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

Demak, birinchi elektron qavatda (n = 1) faqat 1 ta orbital bo`lib uning belgisi - s, ko`rinishi - sharsimon.(1 - rasm)

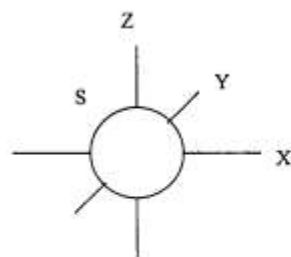
II elektron qavatda (n = 2) (l = 0,1) 2 xil orbital 2s, 2p bo`ladi va h.k. r - orbital gantelsimon ko`rinishga ega. (1- rasm)

Magnit kvant soni – m_l . Bu kvant soni elektron orbitallarning (bulutlarining) biror aniq (masalan fazoning z-o`qi) yo`nalishiga nisbatan proeksiyalari sonini yoki elektron bulutining fazoda qanday joylashganligini ko`rsatadi. Magnit kvant soni orbital kvant sonining (-l) dan to (+l) gacha qiymatlarini qabul kiladi. Boshqacharoq aytganda magnit kvant soni har bir energetik pogonadagi elektron orbitallarga to`g`ri keluvchi energetik yacheykalar sonini bildiradi. Har bir elektron qavatdagi yacheykalar soni shu elektron qavatga tegishli bosh kvant sonining kvadratiga ( $n^2$ ) ga teng. Masalan: 1-qavatda nechta energetik yacheyka bo`lishini hisoblaylik. $n=1$ bo`lgani uchun  $1^2 = 1$  bo`ladi, ya`ni birinchi qavatda faqat 1 ta yacheyka bo`lib, unda ko`pi bilan 2 ta elektron joylashishi mumkin.

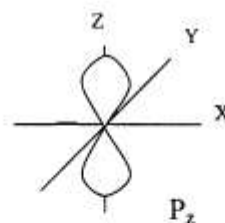
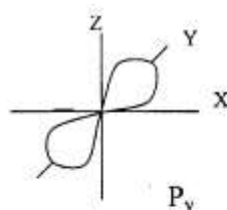
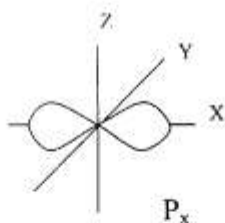
2- elektron qavatda ($n=2$) $2^2 = 4$ ta energetik yacheyka bo`lib, ulardan 1 tasi S, 3 tasi P ( $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ ) yacheykalardir. SHu singari  $l=2$  da (d) 5 ta,  $l=3$  da (f) 7 ta energetik yacheyka bo`ladi.

Spin kvant soni – m_s . Elektron yadro atrofida aylanib yuradi, shu bilan bir vaqtda elektron o`z o`qi atrofida ham aylanma harakatda bo`ladi. Elektronning o`z o`qi atrofida qaysi tomonga (soat millari yo`nalishi bo`yicha yoki soat millari yo`nalishiga teskari) harakatlanishini ko`rsatuvchi kattalik spin kvant soni deyiladi. Agar elektron o`z o`qi atrofida soat millari yo`nalishi bo`ylab harakatlansa, uning spin kvant soni  $m_s = +1/2$ , agar teskari yo`nalishda bo`lsa  $-m_s = -1/2$  ga teng bo`ladi.

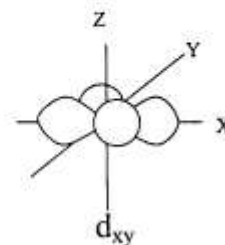
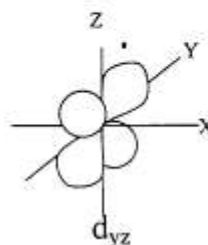
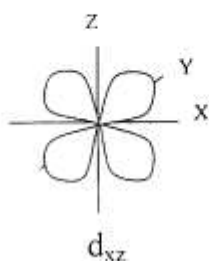
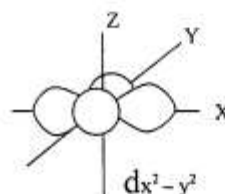
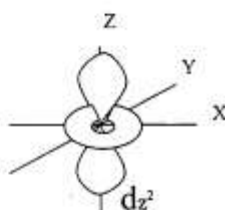
Ko`pchilik hollarda elektronlarni ularning spinlar orqali ham belgilanadi. Agar elektronning spin kvant soni  $+1/2$  ga teng bo`lsa, uni ($\uparrow$) holda belgilab, to`g`ri spinli elektron deyiladi. Agar $-1/2$ ga teng bo`lsa, ( $\downarrow$ ) holda belgilanib, uni teskari spinli elektron deyiladi. Elektronlar bir yacheykada joylashganda o`z spinlarini juflashtirgan holda joylashadilar. Bunday elektronlar juftlashgan spinli ($\uparrow\downarrow$) elektronlar deyiladi. Agar elektronlarning spinlari ($\uparrow$) yoki ($\downarrow$) holda bo`lsa bular toq spinli elektronlar deyiladi, odatda toq spinli elektronlar boshqa-boshqa elektron yacheykalarda joylashadilar.



S – электрон орбиталнинг фазовий куруниши



P – электрон орбиталарининг фазовий куруниши



d – электрон orbitallarining fazoviy ko`rinishi

Rasm 1

PAULI PRINSIPI VA GUND QOIDASI

Pauli prinsipiga ko`ra: "atomda to`rtala kvant soni n , l , m_l , m_s bir xil bo`lgan ikki yoki undan ortiq elektron bo`lishi mumkin emas, hech bo`lmaganda bu elektronlarning to`rtinchi kvant soni (spin kvant) bir-biridan farq qilishi kerak".

Elektron yacheykalarining elektronlar bilan to`lib borishi Gund qoidasiga amal qiladi: "ya`ni elektronlar energetik yacheykalarga joylashayotganda o`z spinlarini

parallel holda yo`naltirib spin kvant sonlarining yig`indisini ($\sum n_s \rightarrow \max$) maksimal qiymatga etkazish uchun harakat qiladilar. Bu qoidaga ko`ra, yacheykalarga kelib joylashadigan har bir elektron bittadan yacheykani band qiladi, keyingi elektronlar esa yana birinchi (yadroga yaqin) yacheykadan boshlab teskari spinli holatda joylasha boshlaydilar. Buni II davr elementlari - B, C, N, O va F misolida ularning tashqi elektron qavatlaridagi P - orbitallarining elektronlar bilan to`lib borishi bilan ko`rsatish mumkin.

Umuman atomdagi elektron orbitallarning elektronlar bilan to`lib borishi quyidagi energetik qatorga asoslangandir:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f \dots$$

Bu qatorda har bir orbital o`z energiyasiga ko`ra joylashtirilgan. Avval energiyasi eng kam bo`lgan, ya`ni bosh kvant soni kichik bo`lgan (yadroga eng yaqin joylashgan) orbital elektron bilan to`ladi, keyin esa boshqa orbital elektron bilan to`lib boradi. Bu qoida hamma element atomlari uchun tegishlidir.

Yuqorida aytilganlarni to`liq o`zida aks ettiradigan qoida ham bor. Bu atom orbitallarining elektronlar bilan to`lib borishi to`g`risida Klechkovski qoidasidir.

Klechkovski qoidasi - atom elektron orbitallarining energetik holati $(n+l)$ yig`indining qiymatiga bog`liqlik qoidasidir.

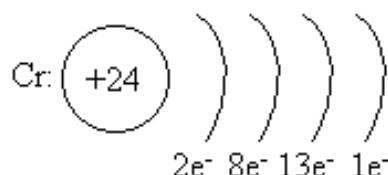
I qoida. Atom yadro zaryadi oshib borishi bilan avval $(n+l)$ yig`indining eng kichik qiymatiga mos keladigan orbital, keyin bu yig`indining katta qiymatlariga mos keluvchi orbitallar elektronlar bilan to`ladi. Shu qoidaga asoslanib,  $(n+l)=1+0=1$ ;  $(n+l)=2+0=2$ ;  $n+l=2+1=3$  qiymatlarga mos keluvchi orbitallarni elektron bilan to`lib borishini ko`rib chiqsak, avval  $n+l=1$  orbital (1s); keyin  $n+l=2$  orbital (2s), keyin  $n+l=3$  orbital (3s) elektronlar bilan to`lib boradi.

II qoida. Agar bir necha orbital uchun $(n+l)$ yig`indining qiymati bir xil bo`lsa, n -ning kichik qiymatidan boshlab elektron orbitallar elektron bilan to`lib boradi.

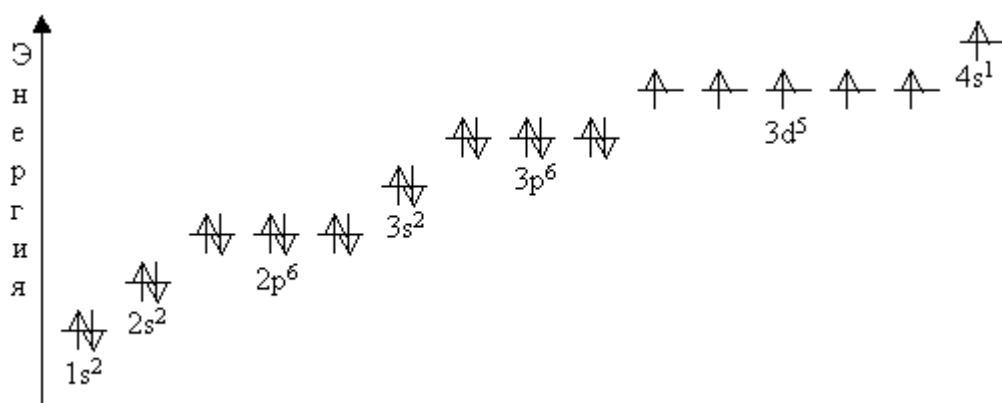
Masalan: $(n+l)=2+1=3$ va $(n+l)=3+0=3$ bo`lsin. Ikkala holat uchun ham  $n+l=3$ . Bu elektron orbitallardan  $n=2$ ;  $l=1$  bo`lgan (2p) orbital avval elektron bilan to`ladi, keyin  $n=3$  va  $l=0$  bo`lgan (3s) orbital elektron bilan to`ladi. Chunki $n+l=2+1$ orbitalning energiyasi $n+l=3+0$ orbitalning energiyasidan kichik.

Shu singari, $(n+l) = 3+2 = 5$; $(n+l) = 4+1 = 5$; $(n+l) = 5+0 = 5$ orbitallarni solishtirsak, avval $n = 3$, keyin $n = 4$ va nihoyat $n = 5$ bo'lgan $3d$; $4p$; $5s$, orbitallar to'lib boradi. Chunki energiyalariga ko'ra bu orbitallar quyidagicha joylashadi: $3d < 4p < 5s$.

Yuqoridagi qoidaga asosan, xrom - Cr element atomining elektron tuzilishini ko'rib chiqaylik. Tartib raqami $z=24$. Demak: yadro zaryadi + 24 ga teng, elektronlar soni ham 24 ta. Bu 24 ta elektron 4 tala elektron qavatda quyidagi tartibda joylashgan:



Agar elektron orbitalar orqali ifodallasak: $1s^2$; $2s^2$; $2p^6$; $3s^2$; $3p^6$; $3d^5$; $4s^1$ bo'ladi. Bundan ko'rinib turibdiki, tashqi ($4s$) va undan oldingi ($3d$) qavatda elektronlar soni noto'g'ri yozilgandek. Lekin bu yozuv haqiqatdan ham to'g'ri. Chunki Cr - atomi elektron orbitallari elektronlar bilan to'lib borishida tashqi qavatdagi $4s$ elektron orbitalidagi 2 ta elektrondan bittasi (bu orbitallarning energiyalari bir-biriga juda yaqin bo'lgani uchun) $3d$ pogonachaga "qulab" tushadi. Shunda $3d$ -energetik orbital turgun holatga o'tadi va $4s$ orbital 1 ta elektron bulib qoladi. Shunda Cr - atomining tashqi va undan oldingi elektron qavatida 6 ta (5 ta- $3d$ va 1 ta $4s$) elektron bo'ladi. Ya'ni elektronlarning spinlar yig'indisi $2m_s \rightarrow \max$ bo'ladi (Gund qoidasi). Bu holatni energetik yacheykalar orqali quyidagicha tasvirlash mumkin:



D.I. MENDELEEVNING DAVRIY QONUNI VA ELEMENTLAR DAVRIY JADVALI

Davriy qonun 1868 yilda D.I. Mendeleev tomonidan kashf etilgan bo`lib, uning klassik ta`rifi quyidagicha: "Kimyoviy elementlar va ular hosil qilgan birikmalarining shakl va xossalari elementlar atom og`irliklariga davriy ravishda bog`liqdir".

Davriy qonun kashf etilgan davrda hali atomning tarkibi va tuzilishi noma`lum edi. Shu sababli elementlarning asosiy xarakteristikasi sifatida ularning atom massalari qabul qilingan. Lekin atom tuzilishi nazariyasi yaratilib, atomning tarkibi (yadro, proton, neytron, elektron) to`g`risida aniq ma`lumotlar yuzaga kelgandan so`ng davriy qonunga berilgan ta`rif o`rniga hozirgi zamon ta`rifi yuzaga keldi: "Kimyoviy elementlar va ular birikmalarining xossa va tuzilishlari element atomlari yadro zaryadlariga davriy ravishda bog`liqdir".

Davriy qonunning grafik tasviri sifatida kimyoviy elementlar jadvalini D.I. Mendeleev 1870 yilda tuzgan. Hozirgi vaqtda uning "qisqacha davrli varianti" va "uzun davrli variant"laridan foydalaniladi. Davriy jadval 7 ta davr (gorizontal qator) va 8 ta guruh (vertikal qator) dan iborat.

Davr deb, ishqoriy metaldan boshlanib, inert gaz bilan tugaydigan elementlarning tabiiy davriy qatoriga aytiladi. Element joylashgan davrning raqami uning atomidagi elektron orbita (qavatlar) sonini ko`rsatadi. Davrlar uchga bo`linadi: kichik davr (I-III); katta davr (IV-VI) lar va tugallanmagan (VII) davr.

Guruh - davriy sistemadagi katta va kichik davr elementlarini o`z ichiga olgan vertikal (tik) qatorlar. Har bir guruh asosiy (A) va qo`shimcha (V) guruhlariga bo`linadi. Guruhlarning raqami, shu guruh elementi tashqi elektron qavatidagi elektronlar soni (maksimal valentligi) ga to`g`ri keladi. Qo`shimcha guruh elementlari faqat katta davr elementlaridan iborat bo`lib, ularning valentligi va tashqi elektron qavatidagi elektronlar soni bir-biriga mos kelmasligi mumkin.

Davriy sistemada elementlar elektron oilalar (s, p, d, f - element)larga bo`lingan bo`lib, IA, IIA, guruhcha elementlari – S - elementlar - N, Ne, ishqoriy va ishqoriy er metallaridan tashkil topgan. Ularning tashqi elektron formulalari ns^1 , ns^2 holida yoziladi. IIIA guruhchadan VIIIA guruhchagacha p-elementlar joylashgan. Ular har bir davrda 6 ta bo`lib, ularning tashqi elektron qavati  $np^1 - np^6$  elektron formula bilan ifodalanadi. Ular hammasi bo`lib davriy jadvalda 30 ta ni tashkil etadi.

IY davrning $Z=31$ Se elementidan boshlab 3d - elektron orbitallar elektronlar bilan to'lib boradi. Bunda tashqi qavatdagi ns qavatga elektronlar bilan to'lib, keyin tashqidan oldingi (n-1)d orbitallar elektronlar bilan to'lib boradi va (n-1)d, ns orbitallardagi elektronlar valent elektronlar deyiladi. Bu elektronlar d-elektronlar (34 ta) deyiladi. Ular qatoriga asosan metall xossasiga ega bo'lgan elementlar kiradi.

Bulardan tashqari 28 ta f-elementlar ham mavjud bo'lib, ularda tashqi qavatlardagi (n-1), ns orbitallardan tashqari (n-2)f orbitallardagi elektronlar ham valent elektronlari vazifasini o'taydi. Jadvalda bu elementlar uchun III guruhning 57-71 gacha va 89-103 o'rinlari ajratilgan. Tartib raqami 58-71 bo'lgan elementlarning xossalari La - lantanga o'xshash bo'lgani uchun lantanoidlar, 90-103 elementlar esa aktiniyga o'xshash xossali bo'lgani uchun aktinoidlar deyiladi.

Davriy jadvaldagi barcha elementlarning asosiy xossalari davriy o'zgarib boradi. Bu xossalar bilan keyingi mavzuda tanishib chiqamiz.

ATOMLARNING XOSSALARI VA ULARNING O'ZGARISHI

Atomlarning xossalarini ifodalovchi asosiy kattaliklar qatoriga atom radiuslari (hajmlari), ionlanish energiyasi, elektronga moyillik va elektromanfiylik kiradi. Ular bilan alohida tanishamiz.

Atomlarning radiusi ($r_{(A)}$) deb, atom yadrosi bilan eng tashqi elektron qavat o'rtasidagi masofaga aytiladi. Lekin atomlarning (orbital) radiuslari o'rnida ko'pincha atom hajmlari iborasi ham ishlatiladi. "Atom hajmi" - qattiq holatdagi "1 mol" atomning egallagan hajmi (sm^3/mol).

Atom radiusi guruhlarda va davrlarda o'ziga xos o'zgarib boradi.

Elementlarning davrlarda tartib raqami ortib borishi bilan atom radiusi kamayib boradi. Masalan, II davr elementlarini tahlil etsak:

Li(z=3) Be(4) B(5) C(6) N(7) O(8) F(9) Ne(10)

$r, ^0A = 1,6 \quad 1,05 \quad 0,75 \quad 0,65 \quad 0,5 \quad 0,45 \quad 0,35 \quad 0,30$

Buning sababi elementning tartib raqami ortishi bilan yadroning musbat zaryadi ortadi va energetik qavatlarning soni ($n=2$) o'zgarmagan holda tashqi elektron qavatdagi

elektronlar soni ham ortadi. Yadro va elektronlarning tortishuvi kuchi ortib elektron qavatlar siqiluvu tufayli atomning (hajmi) radiusi kichrayadi.

Guruhlarda atom radiusi elementlarining tartib raqami ortishi bilan ortadi. Chunki guruhlarda elementlar tartib raqamining ortishi davrning raqami ortishi ya'ni atomdagi elektron qavatlarining soni ortishiga olib keladi va o'z-o'zidan atomning (hajmi) radiusi kattalashuviga sabab bo'ladi. Bu o'zgarish elementlarning elektron oilasiga (p, d, f-element ekanligiga) bog'liq. Agar B guruh elementlarini o'zaro solishtirsak:

p- elementlar As(z=33; r=1,48 ⁰A; d-elementlar V(z=23; r=1,34 ⁰A)

Sb(z=51; r=1,61 ⁰A)

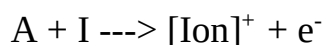
Nb(z=41; r=1,45 ⁰A)

Bi(z=83; r=1,82 ⁰A)

Ta(z=73; r=1,46 ⁰A)

d-elementlarda atom radiusining bunday o'zgarishi, ulardagi d-elektron orbitallari bo'lib, bu orbitallarning d-siqilish hodisasi bilan izohlanadi.

Ionlanish energiyasi: Ionlanish energiyasi deb, neytral atomdan 1 ta elektron ajralib chiqishida yutiladigan (yoki ajralib chiqadigan) energiyaga aytiladi. (I, harfi bilan belgilanib, kj/g. atom yoki ev/atom birliklarida o'lchanadi):

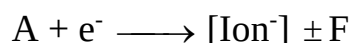


Agar atomdan 1,2,3.... ta elektron ketma-ket ajralib chiqsa, mos ravishda I₁, I₂, I₃ ionlanish energiyasi qiymatlarga ega bo'ladi va doimo I₁ 0 < I₂ < I₃ < qatorida ortib boradi.

Uning qiymati davrlarda tartib raqami ortishi bilan ortadi, ya'ni tashqi qavatdagi elektron bilan yadro o'rtasidagi tortishuv kuchi ortib borgani uchun, elektronni atomdan chiqarish uchun zarur energiya miqdori ham ortib boradi.

Guruhlarda Z-ning qiymati ortishi bilan I ning qiymati kamayadi, chunki atom radiusi kattalashib, tashqi elektron bilan yadroning tortishuv kuchi kamayadi va elektronni atomdan chiqarish uchun kam energiya sarflanadi.

Elektronga moyillik: Neytral atomga bitta elektron birikishida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan energiya miqdoriga elektronga moyillik (F) deyiladi.



O'lchov birligi kj/g. atom, ev/atom.

Atomlarning bu xususiyati ham davrlarda tartib raqami ortib borishi bilan ortadi. Masalan: II davrda Li ning elektronga moyilligi 0,82 ev bo`lsa, 0 da 1,47 ev; F-da esa 3,58 ev ni tashkil etadi. Guruhlarda z-ning ortishi F-ning kamayib borishiga (I guruh:Li = 0,82; Na = 0,47) olib keladi.

Elementlar atomlarining yuqoridagi ikki xossasini umumlashtiruvchi kattalik - elektromanfiylik tushunchasi bilan ham ifodalanadi.

Elektromanfiylik deb, bir atomning boshqa atomdagi elektron bulutini o`ziga qanchalik torta olish xususiyatiga aytiladi:

$$E.M. = 1/2(I+F)$$

Elementlarning elektromanfiyligi Li ning elektromanfiyligiga nisbatan ($E.M.Li = 1$) olinadi. Elektromanfiylikning qiymati davrda z-ortishi bilan ortib boradi. Masalan: III davr elementlari uchun:

Na(z=11), Al(z=13), P(z=15), Cl(z=17)

E.M.=0,9 1,5 2,1 2,0

Guruhlarda E.M. qiymati z - ortishi bilan kamayib boradi. Masalan: VII guruh elementlari:

F(z=9), Cl(z=17), Br(z=35), I(z=53)

E.M.= 4,0 2,8 2,6 2,4

Davriy jadvalda eng yuqori elektromanfiylik (EM) ga ega element F(ftor) bo`lib, u barcha elementlardan elektron "tortib" oladi. Agar ftor inert gazlardan Xe - ksenon bilan ta`sirlashsa, uni oksidlaydi va XeF_2 birikmasini oksidlaydi. Kislorod ham ($E.M.=3,5$) ftorga elektron boradi va O^{2+} - ioniga aylanadi. I guruhning oxirida joylashgan tseziy (Cs) elementi eng kichik E.M. ga ega element ($E.M. = 0,7$). Shu sababli u eng aktiv, ya`ni o`zidan juda oson elektron chiqarib, kuchli qaytaruvchilik xossasiga ega bo`ladi.

Atomlarning elektromanfiyliklari qiymati elementlarning xossalari (oksidlovchilik, qaytaruvchilik, kislota-asos, metallik, metallmaslik) ni tushuntirishda va kimyoviy bog`lanishlarning hosil bo`lishi va ular tabiatini tushuntirishda katta ahamiyatga ega.

Takrorlash uchun savollar

1. Atomning asosiy tarkibiy qismi nimadan iborat?
2. Bor postulatining asosiy mazmuni nimadan iborat?
3. Atomlar qachon energiya chiqaradi va qachon energiya yutadi?
4. Atom tartib raqamining fizik ma`nosi nimadan iborat?
5. Kvant sonlari atomning elektron tuzilishini izohlashda qanday ahamiyatga ega?
6. Kvant sonlarining fizik ma`nosini tushuntiring.
7. Klechkovski qoidasini tushuntiring.
8. Pauli va Gund koidalarini izohlang.
9. Elektromanfiylik nima?
10. s, p, d, f - elementlar deganda nimani tushunasiz?

Tayanch iboralar:

Bu mavzu o`z ichiga quyidagi tayanch iboralarni oladi: atom yadrosi, izotop, izobara, elektron orbita, elektron orbital, Bor postulatlari, kvant sonlari, Gund qoidasi, Pauli prinsipi, ionlanish energiyasi, elektronga moyillik, elektromanfiylik, s, p, d, f - elementlar, davriy qonun, elementlar davriy jadvali.

III MAVZU

KIMYOVIY BOG`LANISH VA UNING TURLARI.

Reja:

1. Kimyoviy bog`lanish turlari.
2. Bog`lanish energiyasi.
3. Bog`lanish uzunligi.
4. Valent burchak va bog`lanish tartibi.
5. Dipol momenti.
6. Molekulalararo ta`sir turlari.
7. Gibridlanish.
8. Molekulyar orbitallar usuli.

Adabiyotlar:

1. H. R. Rahimov "Anorganik kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1981., 59-89 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Visshaya shkola", 1969 g., 47-95 betlar.
3. T.M. Mirkomilov, H.H.Muhitdinov "Umumiy kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1987 y., 51-60 betlar.

Har qanday kimyoviy modda-atomlar va ularning birikishidan hosil bo`lgan kristallar, molekulalar va ionlardan tashkil topgan materiyadir. Bularda atomlar birlari bilan ma`lum turdagi bog`lanishlar (kuchlar) vositasida birikadilar. Bu bog`lanishlar yuzaga kelish mexanizmi, tabiati ularda ishtirok etuvchi zarrachalarning turlariga ko`ra bir necha xil bo`ladi.

Kimyoviy bog`lanishlarga va ularning hosil bo`lishiga atomlarning elektron tuzilishi nuqtai-nazaridan qarash lozim. Chunki kimyoviy bog`lanishlarning hosil bo`lishida ishtirok etuvchi asosiy vosita - elektronlar va elektron bulutlaridir. Umuman har qanday kimyoviy bog`lanish o`zaro birikuvchi atomlar tashqi (va tashqidan oldingi) elektron qavatdagi 1 yoki bir necha elektron bulutlarining yadrolar o`rtasida qayta

taqsimlanishi (bir-birini oʻzaro qoplanishi) natijasida hosil boʻluvchi koʻp yadroli va koʻp elektronli sistemadir.

Kimyoviy bogʻlanishlarning asosiy harakteristikalari qatoriga kimyoviy bogʻlanish energiyasi, bogʻlanish uzunligi, bogʻlar orasidagi burchak (valent burchagi) va bogʻlanish tartibi kiradi.

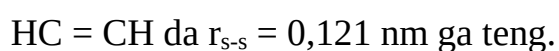
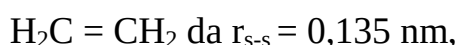
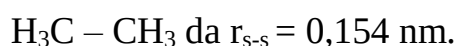
Bogʻlanish energiyasi. Kimyoviy bogʻni uzish uchun zarur boʻlgan eng kam energiya miqdoriga bogʻlanish energiyasi deyiladi. E bilan belgilanib, kJ/mol, kkal/mol da oʻlchanadi.

H₂ - molekulasidagi H - H bogʻlanish energiyasi $E_{(N-N)} = 436$ kJ/mol. Ikki atomli molekulalarda bogʻlanish energiyasi shu moddani atomlarga parchalanish (dissotsiyanish) energiyasiga teng. Agar molekulada 2 va undan ortiq kimyoviy bogʻlanishlar mavjud boʻlsa, har bir bogʻlanish energiyasi qiymati umuman molekulaning parchalanish energiyasini bogʻlanishlar soniga boʻlib hisoblanadi. CH₄ molekulasi uchun parchalanish energiyasi 1649 kJ teng. Bu molekulada 4 ta C - H bogʻi bor. Har bir bogʻning energiyasi $E_{(C-H)} = D/4 = 1649/4 = 412,25$ kJ boʻladi.

Bogʻlanish energiyasi qanchalik katta boʻlsa, bogʻ shunchalik barqaror boʻladi. Bogʻlanish energiyasining qiymati oʻzaro birikuvchi atomlarning tabiatiga, bogʻlanish turiga, tartibiga bogʻliq boʻladi. Masalan: H₂O molekulasida $E_{H-O} = 460,5$ kJ/mol; H₂S molekulasida $E_{H-S} = 229,4$ kJ/mol boʻlsa, H₂Se - molekulasida $E_{H-Se} = 174,8$ kJ/mol; H₂Te da $E_{H-Te} = 140,5$ kJ/mol.

Bogʻning uzunligi. Kimyoviy bogʻning uzunligi r - harfi bilan belgilanib ⁰A, nm da oʻlchanadi.

Bogʻning uzunligi deb, kimyoviy bogʻlanish hosil boʻlishida ishtirok etgan atomlar yadrolari oʻrtasidagi masofaga aytiladi. Vodorod molekulasidagi H-H bogʻning uzunligi $r_{H-H} = 0,074$ nm. Kimyoviy bogʻlanishlar soni ortishi bilan bir xil element atomlari hosil qilgan bogʻning uzunligi quyidagicha oʻzgaradi:



Valent burchagi. Kimyoviy bogʻlanishlar orasidagi burchak valent burchagi deyiladi. Agar H_2O molekulasini olib qaralsa $H - O$ bogʻi bir-biriga nisbatan 104° burchak ostida joylashadi va molekula burchaksimon tuzilishga ega boʻladi. Suv molekulasida valent burchagi 104° ; CH_4 molekulasida bogʻlar orasidagi burchak 109° .

Bogʻlanish tartibi. Oʻzaro kimyoviy bogʻ hosil qilgan atomlar orasida hosil boʻlgan bogʻlanishlar soni boʻlib, birlamchi, ikkilamchi (qoʻsh bogʻ), uchlamchi (uch) bogʻ va baʼzi hollarda toʻrtlamchi bogʻlanish mavjud boʻladi. Bogʻlanishlar tartibi ortishi bilan bogʻning barqarorligi ortadi, uzunligi qisqaradi.

KOVALENT BOGʻLANISH

Atom tuzilishining elektron nazariyasi yuzaga kelgandan soʻng V.Geytler va F.London vodorod molekulasini hosil boʻlishini nazariy oʻrganib quyidagi fikrni ilgari surdilar.

Maʼlumki, vodorod molekulasini ikkita vodorod atomining birikishidan hosil boʻladi: $H + H \longrightarrow H_2$

Alohida turgan vodorod atomlarini $H_{(a)}$ va $H_{(v)}$ deb belgilasak ularning elektron formulasi $1s^1(a)$ va $1s^1(v)$ boʻlib, har bir atom elektronlarining toʻlqin funksiyalari:

$$\Psi_a = \varphi_{(a)}\varphi_{(b)2} \quad \text{va} \quad \Psi_v = \varphi_{(b)}\varphi_{(a)2}$$

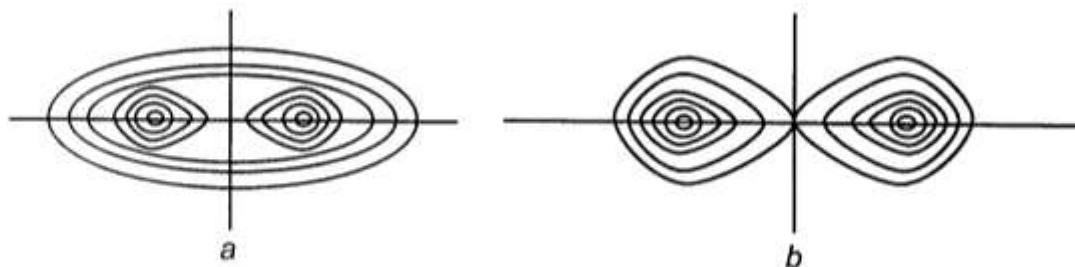
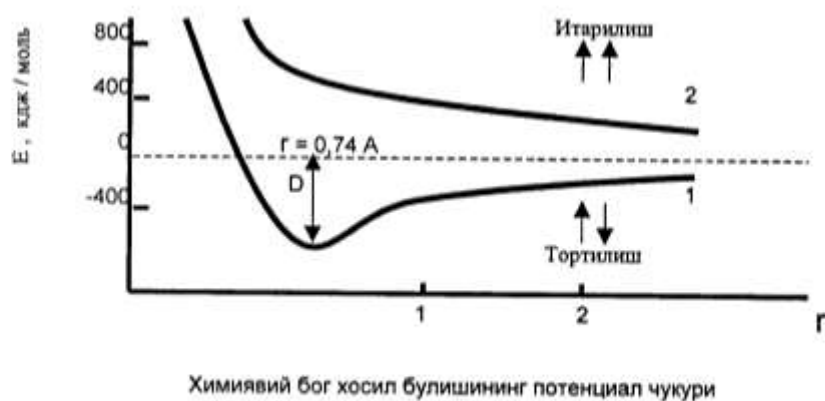
Bu ikkala atom maʼlum (r) masofaga yaqinlashsa ularning elektron bulutlari bir-birini qoplab, hosil boʻlgan molekulaning toʻlqin funksiyasi ikkala atom toʻlqin funksiyalarining "chiziqli kombinatsiyasi" koʻrinishida yoziladi:

$$\Psi_{mol} = \Psi_a \Psi_v = \varphi_{(a)1}\varphi_{(b)2} + \varphi_{(b)1}\varphi_{(a)2}$$

Bundan shunday xulosa kelib chiqadi, vodorod atomlari r masofaga oʻzaro yaqinlashganda 1-vodorod atomining elektroni 2-vodorod atomi yadrosiga, 2-vodorod atomi elektroni 1-vodorod atomi yadrosiga tortiladi. SHu vaqtda bir xil zaryadli boʻlgan uchun elektronlar oʻrtasida oʻzaro itarish kuchlari va yadrolar oʻrtasida ham itarilish kuchlari yuzaga kelib $r = 0,74 \text{ \AA}$ masofada tortishuv kuchlari bilan itarilish kuchlari tenglashadi. Natijada 2 yadroli va 2 elektronli yagona sistema hosil boʻladi. Bu holat yuz berishi uchun 1-vodorod atomida elektronning spini ($\uparrow$) toʻgʻri, 2-vodorod atomi

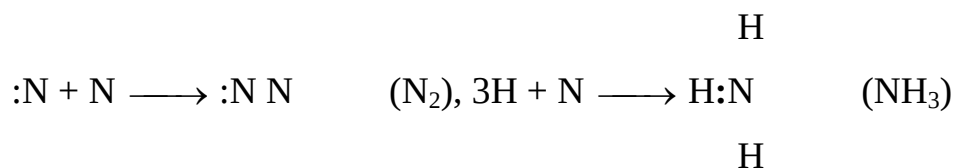
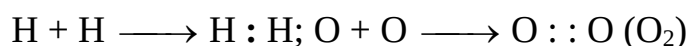
elektron spini ($\downarrow$) teskari yo`nalgan bo`lishi shart. Agar bu shart bajarilmasa ($\uparrow\uparrow$) yoki ($\downarrow\downarrow$) ikkala yadro o`rtasidagi elektronlar bulutining zichligi minimal ( $\psi_{mol} = 0$ ) bo`ladi va kimyoviy bog`lanish yuzaga kelmaydi (2-3 rasmlar).

Yuqoridagilardan kelib chiqib, kovalent bog`lanishga ta`rif bersak: kovalent bog`lanish elektron juftlari vositasida hosil bo`lgan bog`lanishdir. Bunda kimyoviy bog`lanishda ishtirok etuvchi atomlardan 1 yoki bir nechta toq spinli elektronlari boshqa atomdagi toq spinli elektronlar bilan elektron juftlari hosil yuzaga qilib, har bir elektron jufti bitta kimyoviy bog`lanish hosil qiladi. SHunga ko`ra atomlar o`rtasida bir-bog`, qo`shbog`, uchbog` hosil bo`ladi.



2 – Расм а - қарама - қарши спинли электрон булутларининг ўзаро қопланиши
 б - бир хил спинли электрон булутларининг ўзаро қопланиши

Elektron juftlari bir xil element yoki turli element atomlari o`rtasida hosil bo`lishi mumkin:



Kovalent bog`lanish hosil bo`lishida atomning tashqi elektron qavatidagi barcha toq elektronlari va ba`zi hollarda juft elektronlari ham ishtirok etadi. Bu elektronlar soniga ko`ra birikmalarda har bir element atomining valentligi (hosil qilgan bog`lanishlar soni) aniqlanadi.

Har qanday kovalent bog`lanish quyidagi xossalari bilan boshqa bog`lanishlardan ajralib turadi.

Kovalent bogʻlanish yoʻnalganlik xossasiga ega. Kovalent bogʻlanish s,p,d- elektron orbitallardagi elektronlarning oʻzaro juftlashuvi sababli yuzaga keladi. Maʼlumki bu orbitallar fazoda maʼlum yoʻnalish (x, u, z) boʻyicha joylashgan. SHu sababli har bir bogʻlanish hosil boʻlishida toq elektronlar joylashgan elektron orbitallari bir-birlari bilan aniq yoʻnalish boʻyicha "qoplanib" kimyoviy bogʻ hosil qiladi. Agar ularning yoʻnalishlari bir-biriga mos kelmasa bu toq elektronlar oʻzaro juftlasha olmaydi va kimyoviy bogʻlanish hosil boʻlmaydi.

Hosil boʻlgan kimyoviy bogʻlar ham fazoda oʻz yoʻnalishlariga ega boʻladi. Bu bogʻlarning fazoda joylashuviga koʻra δ -sigma va π -pi bogʻlanishlar bor. Sigma bogʻlanish - ikkala birikuvchi atomlarning yadrolarini tutashtiruvchi toʻgʻri chiziq (chiziqlar) boʻylab joylashgan bogʻlanishdir.

Pi bogʻlanish fazoda sigma bogʻlanishga nisbatan perpendikulyar joylashgan tekislik boʻyicha P-elektron orbitallarining oʻzaro qoplashuvidan hosil boʻladigan bogʻlanishdir. Pi - bogʻlari asosan qoʻshbogʻ yoki uchbogʻlar hosil boʻlganda yuzaga keladi. Sigma bogʻlari koʻpchilik birlamchi bogʻlar va qoʻsh, uchbogʻlarda ham uchraydi. PI bogʻlari SIGMA bogʻlariga nisbatan kuchsiz bogʻlanish.

Kovalent bogʻlanish toʻyinuvchanlik xossasiga ega. Chunki bu bogʻlanish toq elektronlarning juftlashishi hisobiga hosil boʻlgani uchun atomda nechta toq elektron boʻlsa u shuncha kovalent bogʻ hosil qiladi. Masalan: vodorod atomida 1 ta toq elektroni bor, shuning uchun u bitta kovalent bogʻ hosil qiladi, kislorodda 2 ta toq elektron 2 ta kovalent bogʻ, azotda 3 ta toq elektron 3 ta kovalent bogʻ hosil qiladi. Boshqacha aytganda kovalent bogʻlanishda ishtirok etuvchi atomlar oʻz toq elektronlari soniga teng bogʻlar hosil qilib, valentliklarini toʻyintiradi.

Kovalent bogʻlanish qutbsiz kovalent va qutbli kovalent bogʻlanishga boʻlinadi. Bu bogʻlanishning donor-akseptor turi ham mavjud boʻlib, uni alohida oʻrganiladi.

Qutbsiz kovalent bogʻlanish. Elektromanfiyliklari bir xil (yoki oʻzaro juda yaqin) boʻlgan elementlar atomlari oʻrtasida yuzaga keladigan bogʻlanish qutbsiz kovalent bogʻlanish deyiladi.

Agar H_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 , Br_2 , N_2 , I_2 -kabi molekulalardagi bogʻlanishni koʻrib chiqadigan boʻlsak, bulardagi bogʻlanishlar elektronlar jufti vositasida hosil boʻlgan.

Har ikkala birikuvchi atomlar bir xil element atomiga tegishli bo'lgan uchun ularning elektromanfiyliklari bir-biriga teng. Shu sababli ikkala atom bog'lovchi elektronlar juftini barobar kuch bilan o'z tomoniga tortadi va bu elektronlar jufti ikkala yadroning o'rtasida bir xil masofada joylashadi, zaryadlarning markazi molekula simmetrik o'qi bilan mos tushadi, molekula qutblanmaydi. Qutbsiz kovalent bog'lanishli moddalar asosan gaz holatida, suyuq va ba'zan (I_2) kristall holatida bo'ladi. Suyuq holdagilari oson bug'lanadigan, kristall holatidagilari (I_2) suyuqlanmasdan gaz holatiga o'tish (sublimatsiyalanish) xossasiga ega bo'ladi. Ular suvda kam eruvchan moddalar qatoriga kiradi.

Qutbli kovalent bog'lanish. Elektromanfiyliklari bir-biridan farq qiluvchi turli elementlar atomlari o'rtasida hosil bo'ladigan kovalent bog'lanish-qutbli bog'lanish deyiladi.

Qutbli bog'lanishli molekulalar qatoriga: H_2O , NH_3 , HCl , HF , HBr , HI , H_2S , H_2Se larni kiritish mumkin.

Agar HCl molekulasidagi kovalent bog'ni hosil bo'lishini tahlil etilsa, vodorod atomining elektromanfiyligi 2,1, xlor atominiki - 3,0 ga teng. Ko'rinib turibdiki xlorning elektromanfiyligi vodorodnikiga nisbatan qariyb 1,5 marta ko'p. Shu sababli $H-Cl$ bog'ini hosil qilgan elektronlar juftini Cl atomi o'z tomoniga tortadi $H : Cl:$ va molekulada zaryadlarning notekis taqsimlanishi tufayli vodorod qisman musbat (δ^+) va xlor atomi manfiy (δ^-) zaryadlanib qoladi $H^{\delta+}-Cl^{\delta-}$. Molekula simmetrik bo'lmasdan, "ellips" ko'rinishida bo'lib, musbat va manfiy zaryadlarning markazi molekula og'irlik markazi bilan mos tushmay qoladi, molekula qutbli zarracha - "dipol"ga aylanadi.

Qutbli molekulalardan iborat molekulalar gazsimon (NH_3 , HF , HCl , HBr , HJ , H_2S), suyuq ?? (N_2O), qattiq (BF_3) holatda bo'ladi. Ularning suvda eruvchanliklari, reaksiyaga kirishish qobiliyatlari qutbsiz kovalent bog'lanishli moddalarga nisbatan ancha yuqori.

Qutbli molekulalarning qutblanganlik darajasini harakterlash uchun "dipol momenti" tushunchasi kiritilgan.

MOLEKULANING DIPOL MOMENTI

Elektromanfiyliklari bir-biridan farq qiluvchi element atmlari oʻzaro birikkanda, ular oʻrtasida hosil boʻlgan kimyoviy bogʻ kovalent qutbli bogʻ boʻladi. Shunday bogʻlanishli molekulalarda musbat va manfiy zarayadlarning assimetrik taqsimlanishini miqdoriy harakterlovchi vektor kattalik molekulaning *dipol momenti* deyiladi. Dipol momenti $\mu = g * L$ boʻlib, bunda L - dipolning uzunligi, m, sm; g - elektron zaryadi.

Agar kimyoviy bogʻning dipol momenti noldan farqli boʻlsa, bogʻ qutblangan deyiladi. Molekulalarda bogʻlarning summar dipol hisobga olinadi.

Shunga koʻra: SO_2 molekulasidagi har bir $S = O$ - bogʻi qutbli, lekin SO_2 - molekulasi qutbsiz molekula, chunki undan 2 ta $S = O$ bogʻi boʻlib, ular bir-biriga nisbatan 180° burchak ostida joylashgan $O = S = O$ simmetrik tuzilishli molekula boʻlgani uchun ikki vektorning yigʻindisi 0 ga teng. Shu singari CH_4 molekulasidagi har bir $C - H$ bogʻi ham qisman qutblangan. Lekin CH_4 molekulasi qutbsiz, CCl_4 molekulasi ham shunday xususiyatga ega.

Suv molekulasi uchun $\mu = 1,85 \text{ D} (> 0)$. Chunki H_2O molekulasida har bir qutbli $H - O$ bogʻlari quyidagicha joylashgan:

Dipol momentining oʻlchov birligi $g = e^- = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ kl}$ va bogʻning uzunligi $l = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ dan foydalanib $M = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ kl} \cdot 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,6 \cdot 10^{-29} \text{ kl} \cdot \text{m}$ da oʻlchanadi. Molekulalarning dipol momenti shunday molekulalarni oʻrgangan.

P. Debay nomiga "debay" larda oʻlchanadi va "D" harfi bilan belgilanib, $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ kl} \cdot \text{m}$ ga tengdir.

Ayrim molekulalarning dipol momenti qiymati (D).

Modda	dip. momenti	Modda	dip. Momenti
1. Suv	1,84	6. Br benzol	1,64
2. Ammiak	1,48	7. Toluol	0,37
3. Dixlormetan	1,57	8. Piridin	2,23
4. Atseton	2,85	9. Propan	0,085
5. Atsetonitril	3,90	10. Propilen	0,364
		11. Propin	0,780

Molekula tuzilishi, konformatsiyasi, izomeriyasini, aniqlanishda moddalarning dipol momenti qiymatidan foydalaniladi.

MOLEKULALARARO TA`SIR TURLARI

Molekulalar o`rtasida elektrostatik va donor-akseptor o`zaro ta`sir turlari bo`lishi mumkin.

Elektrostatik ta`sir: orientatsion, induksion va dispersion ta`sirlarga bo`linadi.

*Dispersion ta`sir:* Ma`lumki vodorod, azot, Cl va inert gazlar ma`lum temperaturada gaz holdan suyulgan holga o`tadi. Buni sababini tushuntirish uchun London "o`zaro ta`sirlashayotgan molekulalar orasida dispersion kuchlar paydo bo`ladi" degan tushunchani kiritdi. Bu kuchlar har qanday atom va molekulalar o`rtasida yuzaga keladi va ularning tuzilishiga bog`liq emas. Bu kuchlarning paydo bo`lishiga sabab: molekulaning kutblanib qolishi tufayli juda qisqa vaqt yashab turuvchi "dipol" hosil bo`ladi. Ana shu dipollarning kelishilgan bir vaqtda sodir qiladigan o`zaro ta`sir turi - dispersion ta`sir deyiladi.

*Orientatsion ta`sir:* Bu ta`sir qutblangan molekulalar o`rtasida ro`y beradi. Issiqlik harakati tufayli tartibsiz joylashib qolgan qutbli zarrachalar qarama-qarshi zaryadli tomonlari bilan bir - birlariga tortilib, bir xil zaryadli tomonlari bilan o`zaro itarishadilar. Bu ta`sirni "orientatsion" ta`sir deyiladi. Molekula qanchalik qutbli bo`lsa,

orientatsion ta'sir shunchalik kuchli bo'ladi. Temperatura qancha yuqori bo'lsa, orientatsion ta'sir shunchalik kuchsiz bo'ladi va aksincha.

Induksion ta'sir: Bu ta'sir indutsirlangan dipol zarrachalar o'rtasida bo'ladi. Ya'ni qutbsiz va qutbli molekulalar ta'sirlashib qutbli molekula qutbsiz molekulani qutblantiradi. Bu yangi qutbli molekula doimiy qutbli molekula bilan o'zaro ta'sirlashib bir-biriga tortiladi. Bu kuch ta'sirida qutbli molekulaning dipol momenti - μ oshadi. Bu kuch t^0 ga bog'liq bo'lmasdan, qutbli molekulaning dipol momentiga va ikkinchi molekulaning qutblanuvchanligiga bog'liq bo'ladi.

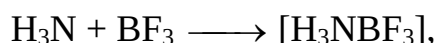
Atomlarda elektron almashinuvisiz yuzaga keladigan molekulalararo ta'sir kuchlari Van-der - Vals kuchlari deyiladi. Yuqoridagi barcha ta'sirlar ana shu kuchlar qatoriga kiradi.

Kovalent bog'lanishga nisbatan Van-der-Vals kuchlari kuchsiz. Masalan Cl_2 ni dissotsiyalanishi uchun 243 kj energiya zarur bo'lsa, siqilgan gazdan hosil bo'lgan Cl_2 kristallarini sublimatsiyasi uchun 25 kj energiya kerak.

MOLEKULALARNING DONOR-AKSEPTOR TA'SIRI

Ba'zi molekulalar tarkibiga kiruvchi atomlarda kimyoviy bog'lanishda ishtirok etmagan - "taqsimlanmagan" elektron juftlari, ba'zi birlarida esa bo'sh elektron orbitallar mavjud. Shunday 2 xil molekulalar o'zaro ta'sirlashganda ular o'rtasida molekulalararo ta'sir kuchlari yuzaga keladi. Bunday ta'sirni "donor - akseptor" ta'siri deyiladi. Hosil bo'lgan bog'lanishni donor-akseptor bog'lanish deyiladi. Donor-akseptor bog'lanish juda ko'p katalitik, solvatatsiya jarayonlarida, kompleks birikmalar hosil bo'lishida yuzaga keladi. Bu ta'sir natijasida hosil bo'luvchi komplekslarning tarkibi, hosil bo'lishi mexanizmi, donor-akseptor ta'sirida ishtirok etuvchi atomlar tabiatiga, elektron orbitallarining turiga bog'liq.

Buni $[\text{H}_3\text{NBF}_3]$ molekulasi hosil bo'lishida ko'rib chiqaylik.



donor akseptor

Bu bogʻlanishda ishtirok etuvchi boʻsh orbitali V atomi akseptor, elektron jufti beruvchi atom - azot atomi donor deyiladi.

[I₂C₆H₆] molekulasida benzol molekulasining π - elektronlarini ioddagi π boʻsh - MO orbitaliga kelib oʻtirishi hisobiga hosil boʻladi.

Bu bogʻlanishning energiyasi 6 12 kJ (1,5-3,0 kkal) dan 200 kJ (50 kkal) gacha boʻladi. Bogʻlanish energiyasi qiymati turli moddalar uchun turli qiymatga ega boʻladi: [I₂CH₃OH] uchun $E_{\text{bog}} = 8$ kJ; [AlCl₃.NH₃] molekulasida uchun $E_{\text{bog}} = 233$ kJ.

Donor-akseptor taʼsir moddalarning bir agregat holatidan ikkinchi holati oʻtishga olib keladi. NH₃ va HCl gaz moddalar, lekin ularning oʻzaro taʼsir mahsuloti NH₄Cl kristall. Donor-akseptor bogʻlanish tufayli hosil boʻladigan juda koʻp sonli kompleks birikmalar mazkur kursning alohida bobida oʻrganiladi.

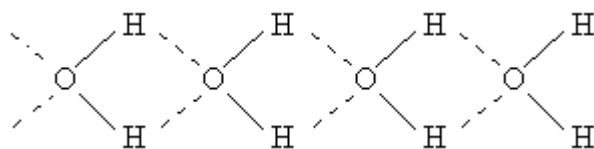
VODOROD BOGʻLANISH

Molekula tarkibidagi vodorod atomining boʻsh orbitali va ikkinchi molekula tarkibidagi boshqa atomining elektron jufti hisobiga yuzaga keladigan bogʻlanish *vodorod bogʻlanish* deyiladi.



bunda $x = O, N, S, Cl, F, Br, I$ boʻlishi mumkin.

Vodorod bogʻlanish Van-der-Vals kuchlaridan barqarorroq boʻlib ($E_{\text{bog}} = 8-40$ kJ), kovalent bogʻlanishdan kuchsizdir. Vodorod bogʻlanish elektromanfiyligi yuqori boʻlgan (F, Cl, O, N, S) elementlarning birikmalariga xosdir. Shu sababli suv moddasini koʻrib chiqadigan boʻlsak, bitta suv molekulasida 4 ta H - bogʻlanish hosil qila oladi:



Vodorod bogʻlanish molekulalarning assotsiyanishida, kristallanishida, erishida, kristallogidratlar hosil qilishida elektrolitik dissotsiyanishda muhim rol oʻynaydi.

Vodorod bolanish molekulalararo va ichki molekulyar vodorod bogʻlanish turlariga boʻlinadi.

Yuqorida ko`rilgan hamma vodorod bog`lanishni molekulalararo vodorod bog`lanish deyiladi. Ichki vodorod bog`lanishga orto-nitrofenol molekulasidagi bog`lanishni misol qilish mumkin.

Shu bilan birgalikda atomlararo vodorod bog`lanish ham mavjud:

$[\text{HF}_2]^-$ ionida $[\text{F} \cdots \text{H} - \text{F}]^-$ ($E_{\text{bog`l}} = 80 \text{ kJ}$);

$[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kationida $[\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}_2\text{H}]$ ko`rinishidagi atomlararo H - bog`i bor.

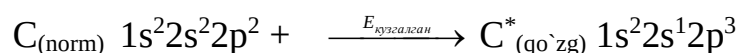
ATOM ORBITALLARINING GIBRIDLANISHI.

Agar davriy jadvaldagi ayrim elementlarning joylashuv o`rniga va ular namoyon etadigan valentliklariga e`tibor bersak: Be atomining tashqi elektron qavatida 2 ta s-elektroni bo`lib, ular o`zaro juftlashgan va shu sababli toq elektroni bo`lmagani uchun kovalent bog` hosil qila olmasligi kerak, ammo 2 ta kovalent bog`lanish hosil qiladi: S - atomida 2 ta s va 2 ta r elektronlar bo`lib, ulardan faqat r elektron toq holatda bo`lgani uchun uglerod atomi birikmalarda faqat ikki valentli bo`lishi kerak edi, lekin uglerod asosan to`rt valentli bo`ladi. SHu singari ko`pchilik metallarning ionlari oksidlanish darajasi past bo`lsada, (Cu^{+2}) kompleks birikmalarda to`rt,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  olti,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$  ikki va h.k. valentli (koordinatsion sonli) bo`ladi va bu holatlarda qandaydir nomuvofiqlik bordek tuyuladi.

Agar yuqoridagi holatlarni chuqurroq tahlil etsak va atomlarning asosiy va qo`zgalgan holatlarining elektron tuzilishi o`rtasida farq mavjudligini hamda atom elektron orbitallari gibridlanishi mumkinligini e`tiborga olsak bu savollarga etarlicha asosli javob berish mumkin.

"Gibridlanish - nima" degan savolga uglerod atomi normal va qo`zgalgan holatining elektron tuzilishini o`rganish bilan javob berish mumkin.

Ma`lumki S - atomining normal holati va qo`zgalgan holatga o`tishi:



$C_{(\text{qo`zg})}$  - atomida 4 ta (1 ta s, 3 ta r) orbitalda 4 ta toq elektron joylashgan. Lekin bu elektron orbitallar bir biridan ko`rinishi va energiyasi (asosan s va p-orbitallar) bilan farq qiladi va ular kimyoviy bog`lanish hosil bo`lishida maksimal darajada boshqa bog`lanuvchi orbitallar bilan "o`zaro qoplana" olmaydi. Bu "noqulaylik" ni bartaraf etish

uchun ko`rinishi va energiyasi bilan o`zaro farq qiluvchi (s va p) - orbitallarning o`zaro qo`shilib ketib yangi energiyasi va ko`rinishlari bir xil bo`lgan yangi elektron orbitalarning hosil bo`lish hodisasi atom orbitallarining gibridlanishi deyiladi.

Gibridlanish natijasida hosil bo`lgan orbitallar nosimmetrik (bir tomoni katta, ikkinchi tomoni kichik bo`lib, kimyoviy bog`lanishda katta tomoni bilan ishtirok etadi. Gibridlanishda eng kamida 2 ta s va p -(yoki boshqa (d, f) orbitallar ishtirok etadi va nechta orbital ishtirok etsa shuncha gibrid orbitallar hosil bo`ladi.

Buni quyidagi misollarda ko`rib chiqamiz:

$C_{qo'zg}$ - atomidagi 1 ta s va 1 p (3 ta r dan) orbital o`zaro gibridlansa: 1 ta s + 1 ta p = 2 ta sp gibrid orbitallar hosil bo`ladi. 2 ta r - orbital gibridlanishda ishtirok etmaydi ular "gantelsimon" ko`rinishda qolaveradi. Hosil bo`lgan 2 ta sp^1 - orbitallar fazoda bir-biriga nisbatan 180^0 burchak ostida joylashadi va ular ishtirokida hosil bo`lgan bog`lanish hamda molekulalar chiziqsimon tuzilishli bo`ladi. Bularga  $BeCl_2$ ,  $BeF_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $Cu_2C_2$ ,  $Ag_2C_2$ ,  $[Ag(NH_3)_2]Cl$  kabi moddalar misol bo`ladi.

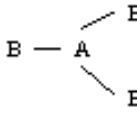
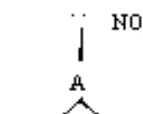
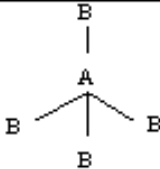
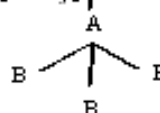
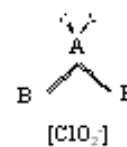
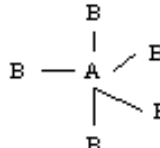
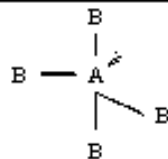
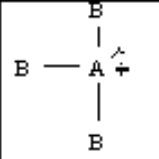
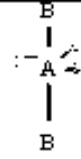
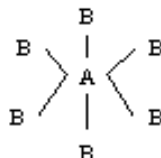
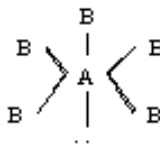
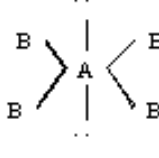
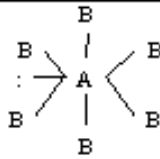
Agar 1 ta s va 2 ta p (3 ta r dan) orbitallar o`zaro gibridlansa: 1 ta s + 2 ta p = 3 ta  $sp^2$  gibrid orbitallar hosil bo`ladi. Bu orbitalar fazoda tekis uchburgak ko`rinishida joylashib, ular orasidagi burgak  $120^0$  ni tashkil etadi. Bu gibridlanish hisobiga hosil bo`lgan kimyoviy bog`lanishli molekulalar va ionlarga msollar:  $BCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $C_2H_4$ , (qo`shbog` hosil qilgan barcha uglerod atomlari), C_6H_6 , SO_3^{-2} , CO_3^{-2} .

1 ta s va 3 ta p - orbitallarning o`zaro qo`shilib ketishi natijasida 1 ta s + 3 ta p = 4 ta sp^3 gibrid orbitallar hosil bo`ladi. Bu gibrid orbitallar fazoda  $109^0$  burchak ostida joylashadi va ular asosan tetraedrik tuzilishli moddalarni hosil qiladilar. Bular qatoriga  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $ClO^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  barcha to`yingan uglerodlar va sikloparafinlardagi uglerod atomlarini kiritish mumkin.

Ma`lumki aksariyat metallarning ionlari kompleks hosil qiluvchilik xossasiga ega. Ularning 4- va 5- elektron qavatlaridagi s, p, d 5 0- orbitallari o`zaro gibridlanib sp^3d^1 , sp^3d^2 kabi murakkab gibrid orbitallarini hosil qiladilar. Shunga asosan ularning tuzilishi sp^3d^1 - bo`lsa asosli kvadrat bo`lgan prizma (k.s = 5), uchyoqlama antiprizma, sp^3d^2 - gibrid orbitallar asosan oktaedrik tuzilishli moddalarni hosil qiladi.

Bu moddalar qatoriga d-metallarning turli koordinatsion birikmalari, SF_6 , $[\text{SiF}]^{-2}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-2}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ va hokazolar kiradi.

Molekuladagi (markaziy) atomning gibridlanish turi va bogʻlanishda ishtirok etmagan elektronlar juftlarining oʻzaro joylashuviga koʻra molekulalarining tuzilishi quyidagicha boʻladi:

Гибридизация типа	Молекулярная геометрия	
Sp^1	$B-A-B$ $BeCl_2$ C_2H_2	
Sp^2	 	
Sp^3 P_4O_{10} P_2S_5 PO_4^{3-} PO_3^{2-}	 $(CH_3)BF_4^-$ $(CCl_3)BH_4^-$ $(ClO_3)^-$ NH_4^+	PCl_3 ; $(NH_3)_3$ PH_3 PH_3 ; $[ClO_3]^-$  H_2O H_2S  $[ClO_2]^-$
Sp^3d^1		  
Sp^3d^2		 
Sp^3df		

KIMYOVIY BOG` HOSIL BO`LISHINING MOLEKULYAR ORBITALLAR USULI (MO) NAZARIYASI

Kimyoviy bog` hosil bo`lishining VB usuli ba`zi bir: kimyoviy bog` bitta elektron hisobiga ham hosil bo`ladimi, kislorod molekulasida nima uchun paramagnit xossasiga ega, nima uchun  $H_2$  hosil bo`ladi-yu, H_2^+ hosil bo`lmaydi, nima uchun NO ga nisbatan  $NO^+$  ionining bog`lanish energiyasi yuqori degan savollarga javob berilmadi.

Shu savollarga kimyoviy bog` hosil bo`lishining kvantmexanik nazariyasi hisoblangan molekulyar orbitallar (MO) usuli nazariyasi javob beradi.

MO usulining mohiyati nimada?

Bu tushunchaga ko`ra molekuladagi barcha elektronlar ma`lum atom orbitallardan hosil bo`lgan molekulyar orbitallarda joylashdi. Ularning holati shu orbitallarning to`lqin funksiyalari shaklida yoziladi. Agar atomlar o`zaro juda yaqin masofaga kelishsa ulardagi elektronning to`lqin funksiyasi o`zgaradi. YA`ni molekula yadrolar va

elektronlar "aralashma" masidan (to'plamidan) iborat bo'lib qoladi. Bunda bir elektron boshqa elektronlar va yadrolarning ta'siri ostida bo'lib, shu molekulalardagi yangi hosil bo'lgan orbitallar bo'ylab qayta taqsimlanadi. Agar biz shu orbitallar turlarini, elektronlarning energiyalariga ko'ra qanday joylashganini Pauli va Xund prinsiplariga ko'ra aniqlasak va sistemasini tuzsak shunda molekula hosil bo'lishini MO nazariyasi bo'yicha tushungan bo'lamiz.

MO hosil bulishida s, p, d, f- atom orbitallari ishtirok etib, bularga mos keluvchi δ , π , γ , ν - molekulyar orbitallarini hosil qiladilar. Ana shu atom orbitallarining o'z energiya va simmetriyalariga mos keluvchi boshqa atom orbitallari bilan chiziqli qo'shilib ketishi (yoki ajralib ketishi) MO hosil bo'lishidagi atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi (LKAO - MO) deyiladi.

Agar A va B elementlarning atom orbitallari to'liq funksiyalarini ψ_A va ψ_B holida belgilasak ularning chiziqli kombinatsiyasi ikkita (ikki xil) molekulyar orbitallari ψ_+ va ψ_- hosil qilishini ko'ramiz: (4-rasm)

$$\psi_+ = S_1\psi_A + S_2\psi_B \text{ va } \psi_- = S_3\psi_A + S_4\psi_B$$

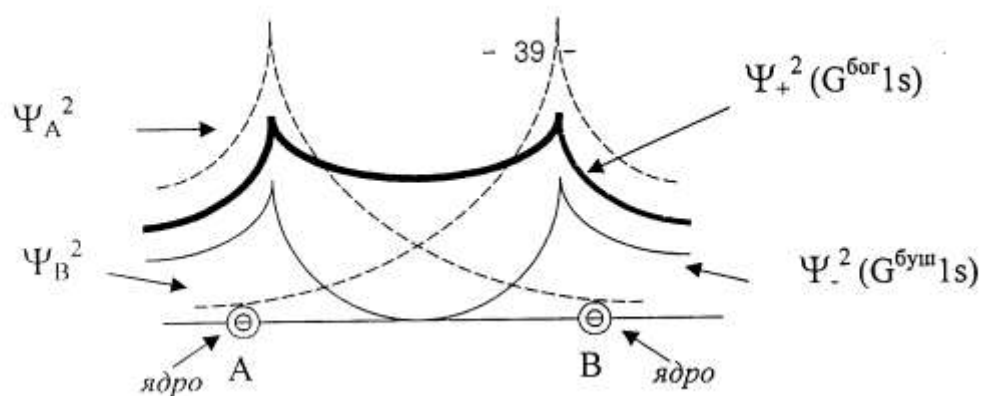
S - har bir atom orbitalni molekulyar orbital hosil bo'lishida qancha ulushi borligini ko'rsatuvchi doimiy son.

Demak, qancha atom orbitali ishtirok etsa shuncha molekulyar orbital hosil bo'ladi (5-6 rasmlar).

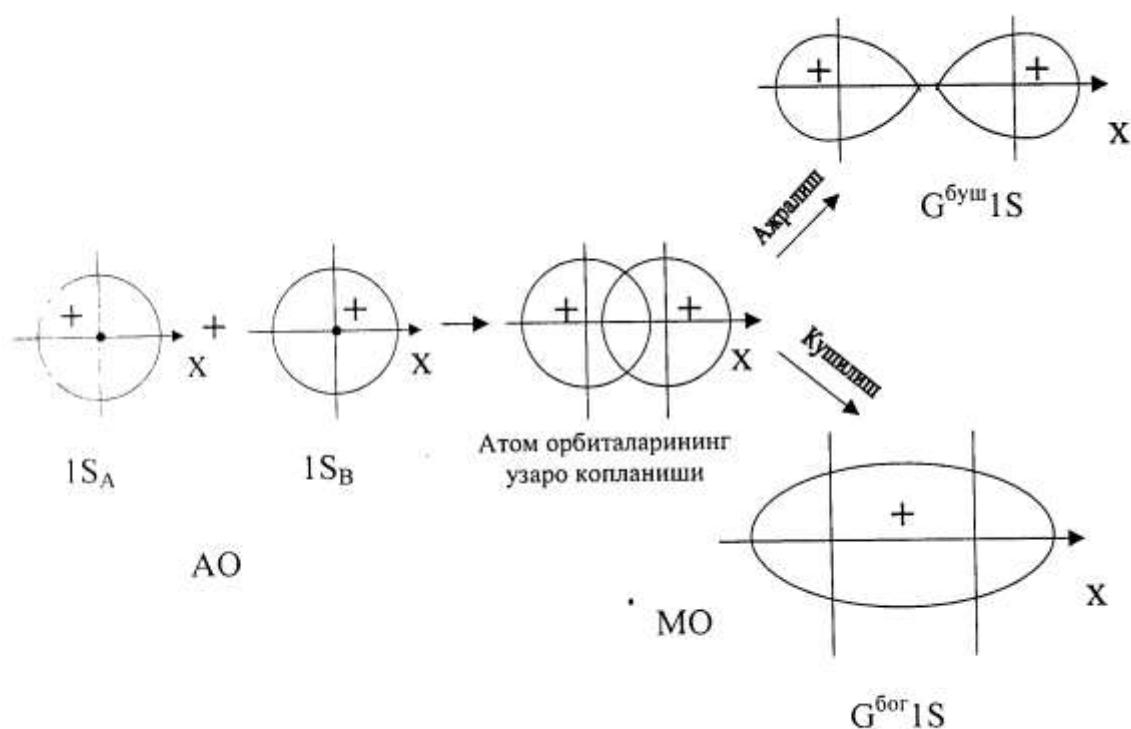
Molekulyar orbital hosil bo'lishi uchun atom orbitallarining energiyalari o'zaro yaqin va simmetriyasi (koordinatalar o'qida joylashishi) bir xil bo'lishi kerak.

N₂ - molekulasi hosil bo'lishi 7-rasmda keltirilgan.

Atom orbitallarining qo'shilishi "musbat qoplanish", ajralishi -"manfiy qoplanish" deyiladi.



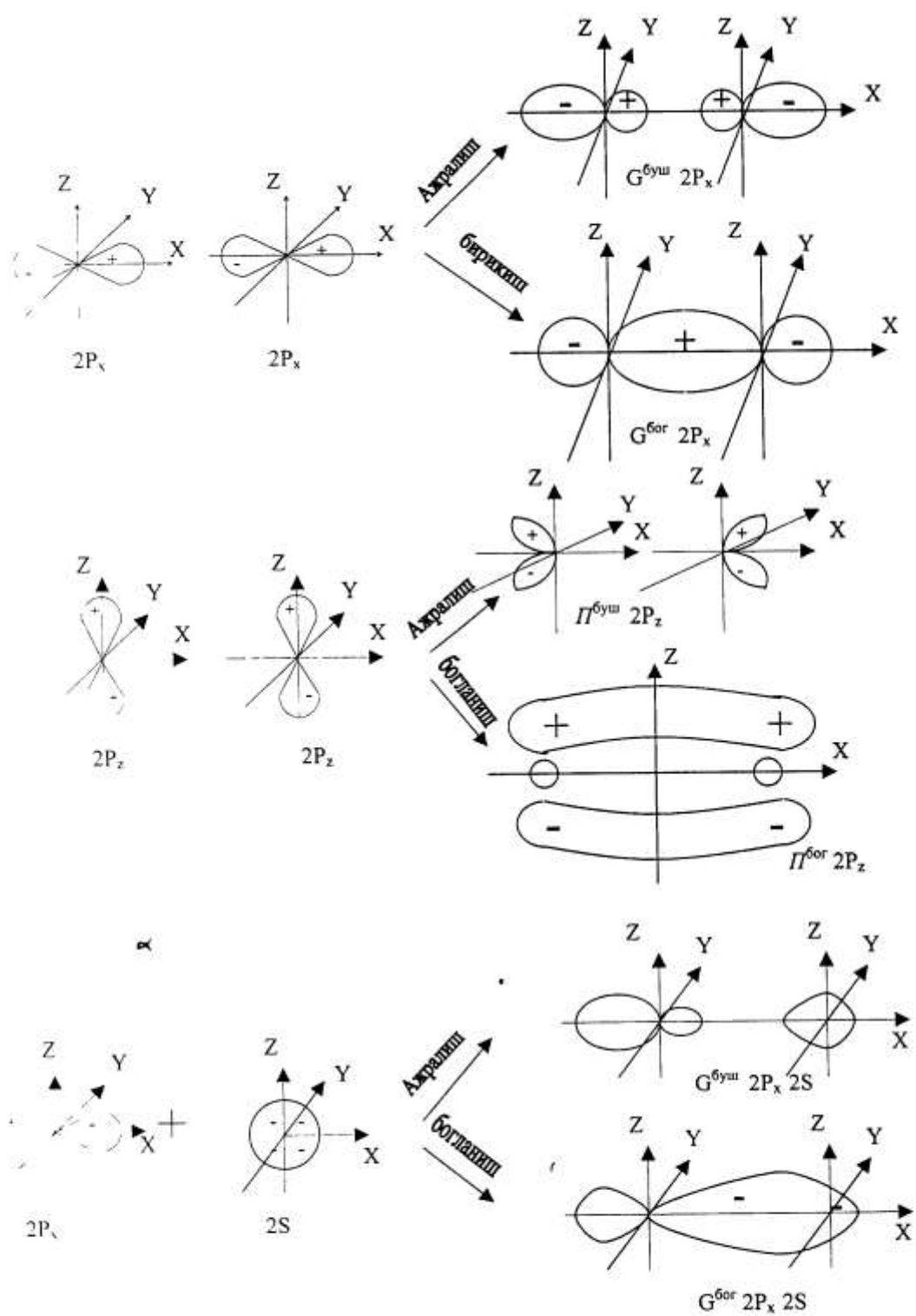
3-Расм АО лардан МО лар хосил булишининг тулкин функциялари графиги



4-Расм S атом орбиталларидан G – МО ларнинг хосил булиш схемаси

Hosil boʻlgan MO ning AO larga nisbatan energiyasi kam, lekin elektron zichligi (yadrolar oʻrtasida) katta qiymatga ega boʻladi. Atom orbitallarining koʻshilishi natijasida hosil boʻlgan MO bogʻlovchi orbital deyiladi va G^{bog} koʻrinishda belgilanadi.

Agar AO oʻzaro ajralishsa yadrolar orasidagi elektron zichligi nolga teng boʻlib qoladi va ular oʻzaro itarishadi. Bu paytda hosil boʻlgan MO lar atomlarni bogʻlay olmaydi. Bunday MO larni boʻshashtiruvchi MO deyiladi va $G^{bo'sh}$ holida



5-Расм Турли МОларнинг хосил булиш механизми

yoziladi. Vodorod atomlari o'zaro G bog' hosil qilib, vodorod molekulasini hosil qiladi. Bunda hosil bo'lgan MO larni quyidagicha yozish mumkin. $G^{\text{bog}} 1s^2$; $G^{\text{bo'sh}} 1s^0$.

G^{bog} - MO orbitallardagi elektronlar soni qancha ko'p bo'lsa, bog' shunchalik kuchli, bo'shashtiruvchi orbitallardagi elektronlar soni qancha ko'p bo'lsa, bog' shunchalik kuchsizlanadi.

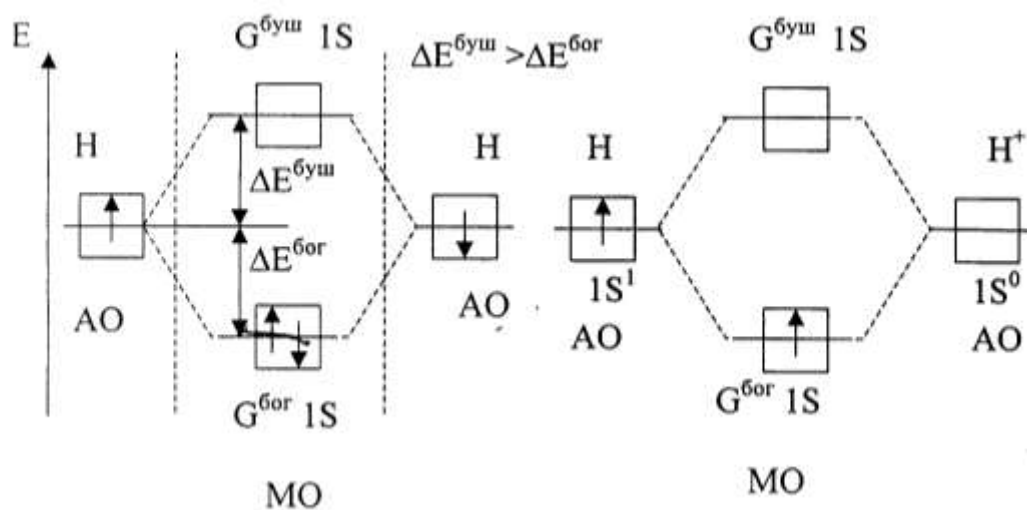
MO lar bir xil simmetriyali R - AO hisobiga ham hosil bo'ladi. X - o'qi bo'ylab yo'nalgan R - AO lar bo'lsa, ular G_r - OMO lar hosil qiladi va $G^{\text{bog}} 2p_x$ va $G^{\text{bo'sh}} 2p_x$ holida yoziladi.

Agar u va z - o'qlari bo'yicha yo'nalgan bo'lsalar: $\pi^{\text{bog}} R_u$ va $\pi^{\text{bo'sh}} 2R_u$; $\pi^{\text{bog}} R_z$ $\pi^{\text{bo'sh}} 2R_z$ orbitallarini hosil qiladilar. Hosil bo'lgan MO larni energetik yacheykalar ko'rinishida ham ko'rsatish mumkin. Bu MO lar hosil bo'lishining energetik diagrammasi deyiladi. N_2 va N_2^+ lar hosil bo'lish MO lari energetik diagrammalari 7 - rasmda keltirilgan. Ko'p elektronli molekulalar hosil bo'lishini ham MO usulida tushuntirish mumkin. Bu molekulalarda ham bog'lanuvchi AO lar soni yig'indisiga teng sonidagi σ va π MO lar hosil bo'lib, ular o'z navbatida teng ikkiga bo'linib (bog'lovchi va bo'shashtiruvchi) orbitallarni hosil qiladilar. $E_{\text{bog}} < E_{\text{bo'sh}}$ bo'lgani uchun bog'lovchi MO lar pastroqda, bo'shashtiruvchi MO lar balandda joylashadi. Chunki bu orbitallar o'zaro itarilishi tufayli energiyasi jihatidan farqlanib turadi (8-rasm).

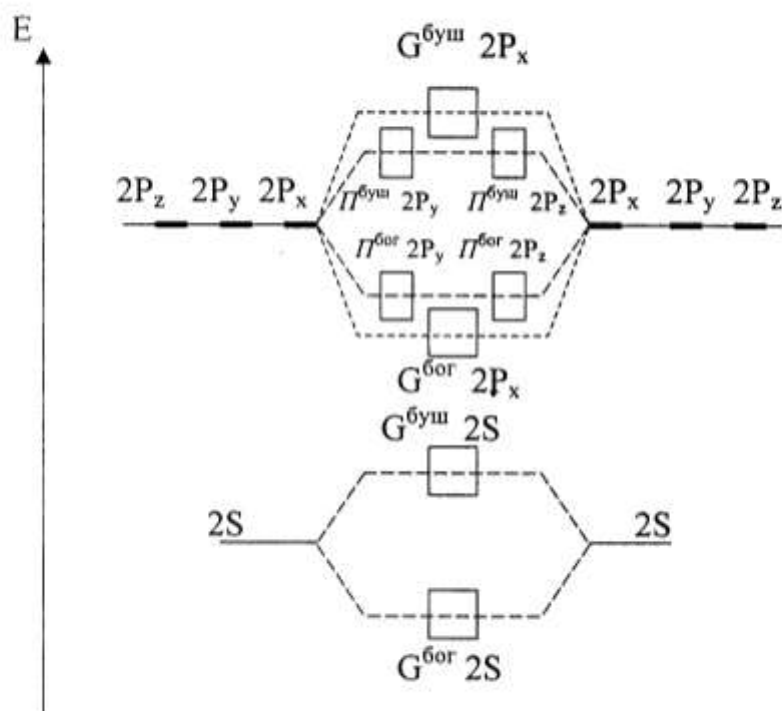
Bu hosil bo'lgan MO - lar elektronlar bilan qanday to'lib boradi?

MO larning elektronlarning bilan to'lib borishi energiyaning oshib borishi prinsipiga bo'ysunadi, ya'ni avval eng kam energiyali orbitallar to'ladi. Agar orbitallarning energiyalari bir xil bo'lib qolsa ($\pi^{\text{bog}} 2r_u$ va $\pi^{\text{bog}} 2r_z$) elektronlar spinlarini maksimal qilgan holda (har orbitalga bitta elektron) joylashadilar. Har bir MO da ko'pi bilan 2 tadan elektron joylashadi. Agar shu orbitallardagi elektronlar juftlashmagan spinli bo'lib qolsalar ($\uparrow$) bular toq spinli elektronlar deyiladi va bunday molekula paramagnit xossaga ega bo'ladi. Hamma elektronlar juftlashgan spinli bo'lsa ($\uparrow\downarrow$) molekula diamagnit xossali bo'ladi.

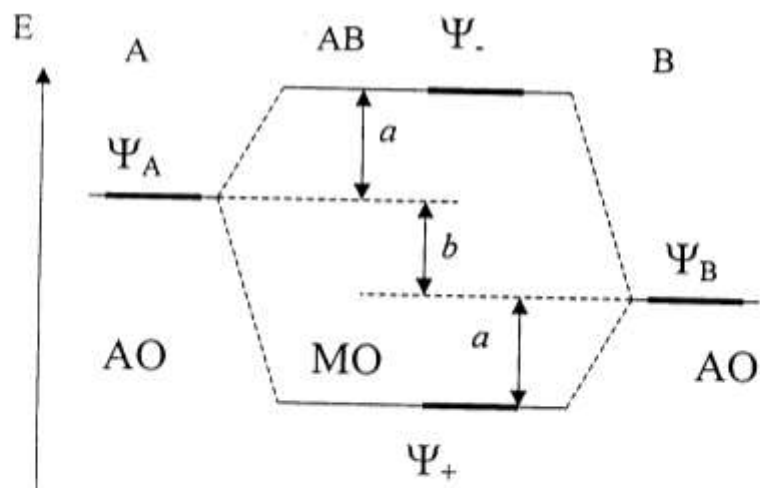
Atom orbitallardan MO hosil bo'lishini yozuvda qanday ifodalash mumkin?



6-Расм H_2 ва H_2^+ ларнинг МО лари ҳосил булишининг энергетик диаграммалари

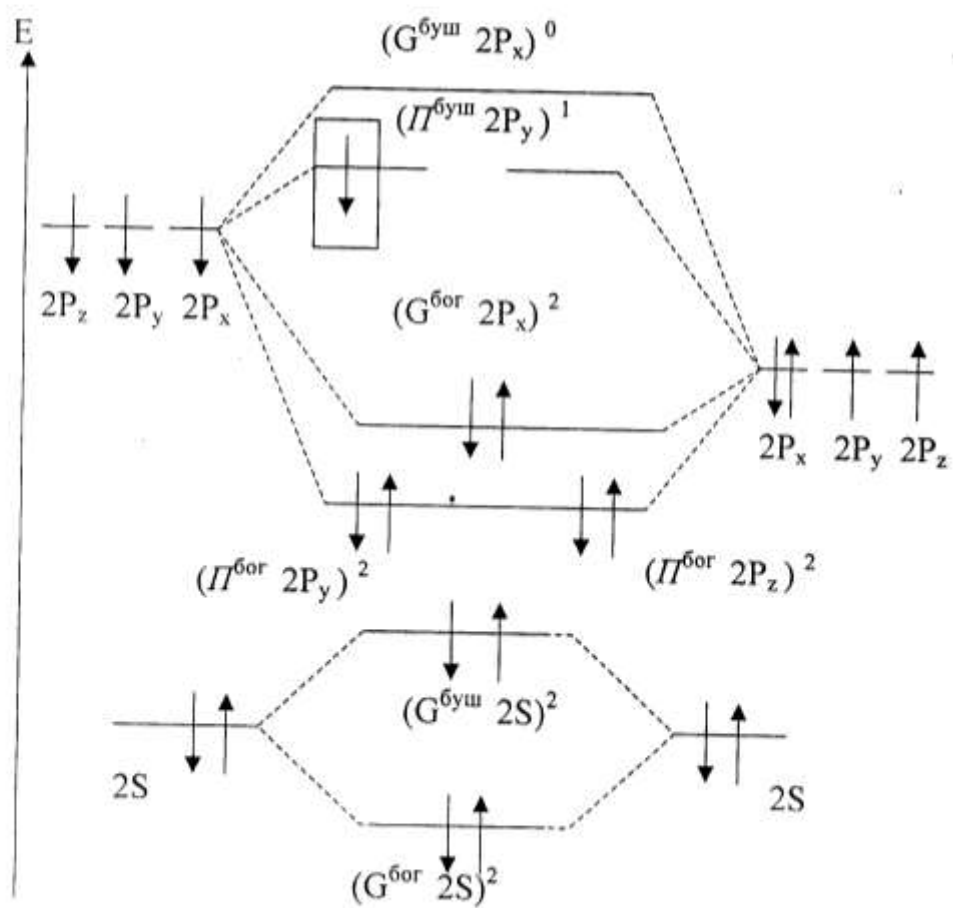


7-Расм Куп электронли атомлардан МО лар ҳосил булишининг энергетик диаграммаси



8-Расм

Электроманфийликлари фарк килувчи атомлардан МО лар ҳосил бўлиш энергетик диаграммаси

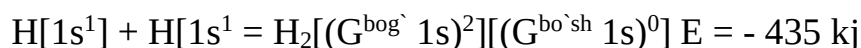


9-Расм

NO^+ ионининг ҳосил бўлиш МО лари энергетик диаграммаси

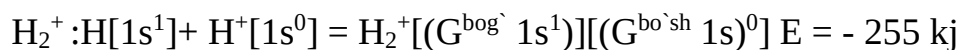
Buni eng oddiy vodorod molekulasini H_2 ning hosil bo'lishi misolida ko'rib chiqamiz. 7-rasmdan ko'rinib turibdiki, ikkita H atomi (elektron tuzilishi $1s^1$) o'zaro birikib H_2 ni ($1s^2$) hosil qiladi.

Ya'ni 2 ta vodorodning AO laridan 2 ta MO (bitta G^{bog} va bitta $G^{bo'sh}$) hosil bo'ladi. Ulardan G^{bog} (MO ning energiyasi kam bo'lgani uchun) avval elektronlar bilan to'ldi va $G^{bo'sh}$ - elektron etishmagani uchun bo'shligicha qoladi. Shu sababli aytilganlarni quyidagicha yoziladi:



$$r = 0,074 \text{ nm}$$

Shu singari H_2^+ , He_2^+ va He_2^0 larning hosil bo'lishi:



$$r = 0,106 \text{ nm}$$



$$r = 0,108 \text{ nm}$$



Bulardan shunday xulosalarga kelish mumkin. $H_2^0 \longrightarrow H_2^+ \longrightarrow He_2^+ \longrightarrow He_2^0$ qatorida bog'lovchi MO orbitallarning elektronlar bilan to'lib borishi bog'lanish energiyasining oshishiga olib keladi. Lekin H_2^+ da bu orbitallardagi elektronning kamayishi va He_2^+ dan boshlab bo'shashtiruvchi MO larda elektronlarning paydo bo'lishi bu energiyani kamayishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun ham nazariy jihatdan He_2^+ molekulasini mavjud bo'lishi mumkin, lekin He_2 molekulasini mavjud bo'la olmaydi.

Aytilganlarni e'tiborga olib, MO usuli bo'yicha atomlar o'rtasida hosil bo'luvchi bog'larning tartibi hisoblanadi:

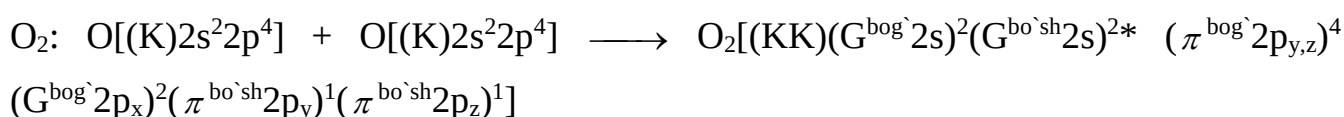
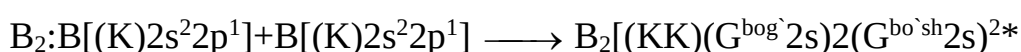
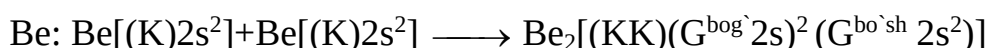
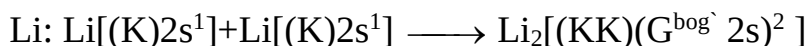
$$\text{Bog'lanish Tartibi (n)} = \frac{\text{Bog'lovchi MO daqi Elektronlar soni} - \text{Bo'shashtiruvchi MO daqi Elektronlar soni}}{2}$$

Demak, vodorodning molekulyar - ionidagi bog'lanish tartibi

$$n = \frac{2-1}{2} = 0.5 \text{ ga teng. SHu singari}$$

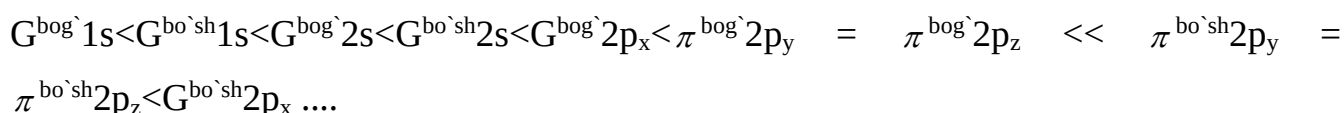
H₂ da n = 1; Ne₂⁺ da n = 0,5 va Ne₂⁰ da n = 0 kelib chiqadi.

Yuqoridagi qoidalaridan kelib chiqib bu atomlardan molekulyar orbitallar hosil bo'lishini shunday ifodalanadi. Faqat yuqoridagidan farqli ravishda bu atomlarda kimyoviy bog` hosil bo'lishida ishtirok etmaydigan 1-, 2- va h.k.z. elektron qavatlar (K, L, M, ...) holida belgilanadi va ular AO larda ham MO larda ham o'zgarishsiz qoladi, deb faraz qilinadi va MO larda (KK), (LL) yoki (KL) kabi ko'rinishda yoziladi. Buni quyidagi misollarda ko'rib chiqamiz:



Agar O₂ molekulasi uchun yozilgan formulaga e'tibor berilsa, oxirgi 2 ta $\pi^{\text{bo'sh}}$ orbitallarda 1 tadan toq spinli elektronlar bor. Shu sababli O₂ (suyuq holda) paramagnit xossa namoyon qiladi.

Spektroskopik ma'lumotlarga ko'ra ikki atomli molekulalarda MO lar energiya qiymatlariga ko'ra shunday joylashadi:



MOLEKULYAR ORBITALLARNING BIR TURDAGI VA TURLI TURDAGI ATOMLAR ORASIDA HAM HOSIL BO'LISHI HAQIDA

Turli atomlar orasida ham MO hosil bo'ladi. Bunda ikki atomli geteroyadroli (turli elementlardan) (AB) molekulalar vujudga keladi. Bunday MO lar hosil bo'lishida ikkala atom elektromanfiyliklarining qiymati asosiy rolni o'ynaydi. Umuman ikkala atom elektromanfiyligi keskin farq qilmasligi kerak. Agar turli atomlar o'rtasida MO hosil bo'lsa, bulardan bog'lovchi MO hosil bo'lishida elektromanfiyligi yuqori bo'lgan

AO larning hissasi katta bo`ladi. Bo`shashtiruvchi orbitalarda esa - elektromanfiyligi kam bo`lgan element elektronlari ulushi ko`proq bo`ladi.

Faraz qilaylik: B element atomining elektromanfiyligi A element atominikidan ko`p. U holda elektronlarning to`lqin funksiyasida $C_2 > C_1$ va $C_3 > C_4$ munosabati o`rinlidir.

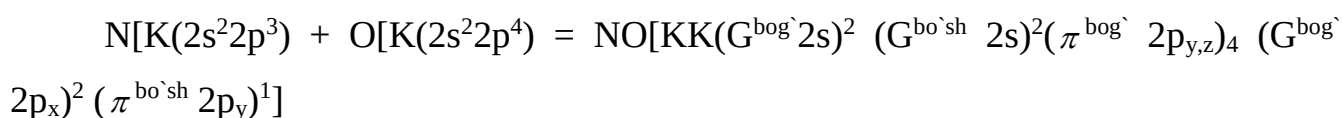
AB tipidagi geteroyadroli molekulaning MO energetik diagrammasi 9-rasmda keltirilgan.

B – element A - elementga nisbatan elektromanfiy.

Diagrammadan ko`rinib turibdiki, bog`lovchi MO energiyasi jihatidan elektromanfiyligi kattaroq element AO lariga yaqinroq. Elektromanfiyligi kichik bo`lgan A element AO lari energiyasi bo`yicha bo`shashtiruvchi MO larga yaqin. Bu nima degani? Buning ma`nosi shuki, bog`lovchi MO dagi elektron o`z vaqtining "ko`p qismini B atom atrofida" va bo`shashtiruvchi MO dagi elektron - A - atom atrofida o`tkazadi. Ikkala atom AO lari o`rtasidagi energiya farqi ular orasidagi bog`ning kutbliligi, (v) - bog`ning ionliligini, (a) - esa, shu bog`ning kovalentligini bildiradi.

ANIQ MISOLDA QANDAY BO`LADI?

Biror aniq misolda ko`radigan bo`lsak. NO - azot (II) oksidi molekulasi hosil bo`lishini ko`rib chiqaylik.



Bu yozuvga mos keluvchi energetik diagramma 10-rasmda keltirilgan. Diagrammadan ko`rinadiki bu molekularning bo`shashtiruvchi ($\pi^{bo'sh} 2p_u$) orbitalida 1 ta elektroni bor. Shuning uchun uning parchalanish (dissotsilanish) energiyasi $D = 680$ kj. Agar shu elektron chiqib ketsa: $NO - e^- \longrightarrow NO^+$ nitrozil ioni hosil bo`ladi. U juda barqaror ( $D=1065$  kj) holatdagi kationga o`tadi. Chunki NO^+ dagi bog`ni bo`shashtiradigan orbital bo`sh qoladi va bog` yanada kuchayadi.

Agar MO - lardagi elektronlar soni bir xil bo`lib ular bir xil (holatda) joylashgan bo`lsalar bunday molekularlar izoelektron molekularlar deyiladi. Masalan: N_2 , CN^- ; CO , NO^+ . Bulardagi MO da 10 tadan elektron bo`lib, ular quyidagicha joylashgan:

$(G_s^{\text{bog}})^2 (G_s^{\text{bo'sh}})^2 (\pi_u^{\text{bog}})^2 (G_u^{\text{bog}})^2 (G_x^{\text{bo'sh}})^2$. Bu molekulalarda bog'lovchi elektronlar soni bo'shashatiruvchilariga nisbatan ancha ko'p. Shuning uchun bu molekulalar ancha barqaror:

Molekula:	N ₂	CN ⁻	CO	NO ⁺
Bog'lanish tartibi	3	3	3	3
Bog'lar uzunligi: A ⁰	1,10	1,14	1,28	1,062
Dissotsiatsiya energiyasi	940	940	1069	1048 kj

Bu molekulalarda elektronlar buluti zichligining taqsimlanishi ham bir xil. Shuning uchun SO va N₂ ning fizik xossalari (o'zaro o'xshash) bir xil. Spektrlari ham bir xil. Kimyoviy xossalarida ham o'xshashliklar bor.

MO HOSIL QILUVCHI ATOMLAR ELEKTROMANFIYLIK LARI KESKIN FARQ QILSA-CHI?

Elektromanfiyligi keskin farq qiladigan elementlar qatoriga H (E.M.= 2,1) va F (E.M.= 4,1) elementlarni kiritish mumkin. Shu sababli HF molekulasi hosil bo'lishini ko'raylik. H ning ionlanish energiyasi 13,6 ev. F niki esa, 17,4 ev. SHu sababli F ning 2S -orbitali kam energiyaga ega bo'ladi va bu vodorodning 1S orbitalining energiyasidan ham kichik. Katta energiya farqi bo'lgani uchun bu orbitallar o'zaro ta'sirlashmaydi. Natijada ftorning 2S - orbitali energiyasi MO hosil bo'lganda o'zgarmay qoladi. Bunday MO larni bog'lamovchi orbitallar deyiladi.

F ning 2P_y va 2P_z orbitallari ham H ning 1S - orbitali bilan ta'sirlasha olmaydi. Chunki 2P_y va 2P_z lar u va z o'qlari bo'yicha vodorodning 1s orbitali x - o'qi bo'yicha yo'nalgan. Ya'ni ularning simmetriyasi (fazoda joylashuvi) bir-biriga to'g'ri kelmaydi. Shu sababli ular ham bog'lamovchi orbitallar hosil qiladi. MO hosil bo'lishida F atomidan faqat bitta 2P_x orbital va vodoroddan 1s orbital ishtirok etadi, chunki ular bir xil simmetriyaga ega, ya'ni x - o'qi bo'ylab yo'nalgan. Natijada H va F atomlari AO laridan 2 ta MO hosil bo'lib, ulardan faqat G^{bog} orbital elektron bilan to'lgan bo'ladi:

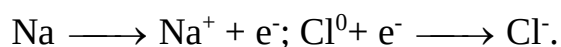
$\text{HF}[(\text{G}^{\text{bog}} \ 1\text{S} \ 2\text{Px})]$. Bu molekula 2 elektronli bog`ga ega. Bog`lanish tartibi 1 ga, bog`lanish energiyasi $E_{\text{H-F}} = 560 \text{ kJ}$ ga teng.

Yuqoridagilardan umumiy xulosa shundayki, MO usuli kimyoviy bog` hosil bo`lishini to`liq tushuntirib beruvchi va moddalarning xossalarini ularning elektron tuzilishi bilan bog`liq ekanligini aniq aytib beruvchi nazariyadir.

ION BOG`LANISH

Kimyoviy bog`lanish hosil bo`lishida elektromanfiyliklari bir-biridan keskin farq qiladigan elementlar (metallar va metalmaslar) ishtirok etsalar kimyoviy bog`lanish turi va uning hosil bo`lish mexanizmi boshqacha bo`ladi. Misol tariqasida Na va Cl atomlari o`rtasida Na-Cl bog`i hosil bo`lishini ko`rib chiqamiz.

Na davriy jadvalining III davr I guruhi elementi, uning elektromanfiyligi 0,9 ga teng. Cl shu davrning VII guruhi elementi, elektromanfiyligi 2,8 ga teng. Bu atomlar o`zaro ta`sirlashganda Cl atomi Na atomining tashqi elektron qavatidagi birta elektronni "tortib" oladi:



Natijada bittadan Na^+ ioni va Cl^- ioni hosil bo`ladi. Bu erkin ionlar o`rtasida o`zaro elektrostatik tortishuv kuchlari yuzaga keladi va Na-Cl (ion) bog`i hosil bo`ladi. Ion bog`lanish deb, qarama qarshi zaryadli ionlarning elektrostatik tortishuv kuchlari vositasida yuzaga keluvchi kimyoviy bog`lanishga aytiladi.

Ion bog`lanishda ishtirok etuvchi elektron(lar) doimo elektromanfiyligi kam bo`lgan atomdan elektromanfiyligi yuqori bo`lgan element atomiga o`tib ketadi. Ion bog`lanishli moddalar (ko`pchilik tuzlar) asosan qattiq (kristall) holda bo`lib, ular suvli eritmalarda eriganda ionlarga ajraladi (dissotsiyanadi). Yuqori temperaturada suyuqlanadi.

Ion bog`lanish to`yinmaganlik va yo`nalmaganlik xossalariga ega. Ma`lumki ionlar sharsimon tuzilishga ega bo`lib, ularda zaryad (ionning butun sirti bo`yicha bir xil tarqaladi. Shu sababli ularning bir-biri bilan tortishuvi uchun ular fazoda ma`lum yo`nalish bo`yicha joylashuvi shart emas, shu sababli ionlar o`zaro xohlagan holatda

tortishadilar. Bunday tortishuv tufayli hosil bo'lgan bog'lanish yo'nalishga ega bo'lmaydi.

Sharsimon zarracha ko'rinishdagi ion(lar) boshqa cheklanmagan sondagi ionlar bilan o'zaro tortishuv kuchlari hosil qiladi va atrofida qarama-qarshi zaryadli boshqa ionlarning bir nechtasini "ushlab" turadi. Bu ion bog'lanishning to'yinmaganligini ko'rsatadi. Bir ion atrofida boshqa zaryadli nechta ion joylashganini ko'rsatuvchi son shu ionning koordinatsion soni (k, s) deyiladi. NaCl molekulasi kristallarida har bir Na ioni atrofida 6 ta Cl va har bir Cl ioni atrofida 6 ta Na ioni joylashgan. Shunga ko'ra Na ning koordinatsion soni 6 ga, Cl ioning koordinatsion soni ham 6 ga teng. Koordinatsion sonning qiymati har bir ionning radiusi r ga va r nisbatiga bog'liq bo'ladi. Agar kation radiusi anion radiusidan katta $R_k < R_a$ bo'lsa, 1 ta kation atrofida bir necha anion joylashadi. va kationning koordinatsion soni katta bo'ladi. R_k / R_a nisbatga ko'ra koordinatsion son 2, 4, 6, 8 va 12 gacha bo'ladi.

METALL BOG'LANISH

Metallarning kristall panjaralarida tuzilishini, ularning xossalarini o'rganish ularda kimyoviy bog'lanishning o'ziga xos turi mavjudligini ko'rsatdi.

Metallarning kristall panjaralari tugunlarida "metall atom -ioni" joylashgan. Bu "atom-ion"lar panjara hosil bo'lishida har bir metall atomidan bir yoki bir necha elektronlarni chiqishi natijasida hosil bo'ladi. Erkin holdagi elektronlar esa xuddi gaz molekulalari singari kristall panjaraning bo'shliqlarida joylashadi. Kristall panjarada uning tugunlaridagi metall atom-ionlari bilan elektronlar o'rtasida yuzaga keladigan tortishuv kuchlari metall bog'lanish deyiladi.

Metall bog'lanish kuchli bog'lanish bo'lib, u asosan barcha metallarning xossalarini belgilab beradi. Metallarda erkin elektronlar oqimi borligi uchun ular issiqlikni, elektr tokini yaxshi o'tkazadilar. Metallarning yaltiroqligi, turli rangda bo'lishi ham ularning elektron tuzilishi bilan tushuntiriladi.

SUYUQLIK VA QATTIQ MODDALARNING TUZILISHI

Qattiq moddalar kristall va amorf tuzilishli bo'lib, moddalarning xossalari ularning tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

Moddalarning kristall tuzilishi: Ko'pchilik moddalar qattiq holda kristall tuzilishiga ega bo'ladilar. Ya'ni qattiq moddada (molekulalar, atomlar) zarrachalar bir-biriga nisbatan juda qattiq (yuqori) tartib asosida joylashadi. Kristall tekis yoqlari, uchlari va to'g'ri chiziqli qirralari bilan harakterlanadi. Kristallar mono va polikristallarga bo'linadi. Polikristallar - ko'p sonli turli "orientirlan" gan kichik kristalldir. Ularning tuzilishi tashqi tomondan betartib bo'lsada, ichki tuzilishi kuchli tartibli bo'ladi. Kristallarning formasi - shaklini o'rganuvchi fan - "Geometrik kristallografiya" deyiladi.

Kristallarni tuzilishini harakterlash uchun 3 ta kristallografik o'qlar kiritilgan (a, v, s).

Kristall moddalarning farqlari ularning tuzilishlaridagina emas, balki ular bir jinsli bo'lsalarda barqarorligi, issiqlik o'tkazuvchanligi, yoruglikka munosabati turlicha bo'ladi.

Sistema	O`qning uzunligi	O`qlar orasidagi
Kub	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Monoklinnik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90; \beta \neq 90$
Triklinnik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$
Geksagonal	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90; \gamma = 120$
Romboedrik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$

Bu xususiyatlari ularning har bir o`qlari bo`yicha ham saqlanib qoladi. Bu xususiyat anizotropiya deyiladi.

Bir modda turli kristall tuzilishiga ega bo`lishi polimorfizm deyiladi. M:  $\text{SiO}_2$  turli tuzilishdagi moddalarni hosil qilgani uchun, bu moddalar o`zaro polimorf moddalar deyiladi. Tarkibi turlicha bo`lgan moddalar bir xil kristall tuzilishli moddalarni hosil qilsa izomorfizm deyiladi. M: Olmos va NaCl kristallari kubsimon tuzilishli kristallar hosil qiladi. Bu moddalar izomorf moddalar deyiladi.

Takrorlash uchun savollar

1. Kimyoviy bog`lanish nima va u qanday hosil bo`ladi?
2. Kimyoviy bog` qanday harakteristikaga ega?
3. Kimyoviy bog`lanishning qanday turlari mavjud?
4. Kovalent bog`lanishning xossalarini tushuntiring.
5. Donor-akseptor bog`i qanday hosil bo`ladi va u qanday moddalar tarkibida uchraydi?
6. Vodorod bog`lanish nima, qanday turlari mavjud?
7. π va δ bog`lanish deganda nimani tushunasiz?
8. Kimyoviy bog`lanishning MO-lar usulining mohiyati nimadan iborat?
9. N_2 , N_2^+ , Ne_2 larning hosil bo`lish bo`lmasligini qanday asoslash mumkin?
10. Atom orbitallarining gibridlanishi deganda nimani tushunasiz?

11. sp^1 , sp^2 , sp^3 , sp^3d^2 gibridlanish turi hisobiga hosil bo'lgan molekulalarga misollar keltiring.
12. Ion bog'lanish va uning xususiyatlari nimadan iborat?
13. Molekulaning dipol momenti deganda nimani tushunasiz?
14. NH_4Cl , CH_4 , $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ molekulalarida qanday bog'lanish va gibridlanish turlari mavjud?
15. Qattiq moddalarning tuzilishi nimaga bog'liq bo'ladi?
16. Moddaning kristall tuzilishini izohlang.
17. Izomorfizm va polimorfizm hodisalarini aniq misollar orqali tushuntiring.

Tayanch iboralar:

Bu mavzuda o'rganiladigan asosiy tayanch iboralar: kimyoviy bog'lanish, bog'lanish energiyasi, uzunligi, valent burchagi, tartibi, kovalent bog'lanish, qutbli va qutbsiz kovalent bog'lanish, dipol momenti, kovalent bog'lanishning yo'nalganligi va to'yinuvchanligi, molekulalararo donor-akseptor bog'lanish, vodorod bog'lanish, orientatsion, induksion va dispersion ta'sir kuchlari, atom orbitallarining gibridlanishi, kimyoviy bog' hosil bo'lishining molekulyar orbitallar (MO) usuli, ion bog'lanish, koordinatsion son, metall bog'lanish, moddalarning agregat holati va tuzilishi.

IV MAVZU

KIMYOVIY JARAYONLAR BORISHINING ASOSIY QONUNIYATLARI. TERMODINAMIKA TUSHUNCHALARI

KIMYOVIY JARAYONLARNING ENERGETIKASI.

Reja:

1. Sistema haqida tushuncha.
2. Energiyaning saqlanish qonuni. Ichki energiya va entalpiya.
3. Gess qonuni.
4. Izobar-izotermik potensial.

Adabiyotlar:

1. H. R. Rahimov "Anorganik kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1981., 56-60 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Visshaya shkola", 1969 g., 160-183 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashg`ulotlar" Toshkent "O`zbekiston" 1997 y., 66-72 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, H.H.Muhitdinov "Umumiy kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1987 y., 15-22 betlar.
5. Q. Axmerov va boshqalar."Umumiy va anorganik kimyo" Toshkent "O`qituvchi", 1988 y., 121-134 betlar.
6. N.X. Maqsudov "Umumiy kimyodan praktikum", Toshkent "O`qituvchi", 1979 y., 65-72 betlar.

SISTEMA HAQIDA TUSHUNCHA

Yuqorida ko`rsatilganidek ushbu mavzuning asosini "sistema" tushunchasi tashkil etadi. Sistema - tashqi muhitdan chegara bilan ajratib olingan fazoning bir qismi bo`lib, u o`zining (tarkibiy qismi) energiyasi -  $E$ ; temperaturasi -  $T$ , bosimi -  $R$ , hajmi -  $V$  ya`ni parametrlari bilan harakterlanadi. Sistema turli xil bo`lib, shular jumlasiga alohida

modda yoki moddalar to'plami, kolbadagi reaksiya (aralashma) eritma, silindrdagi gaz va hokazolar kiradi.

Sistema bir yoki bir necha tarkibiy qism (komponent)dan iborat bo'ladi. Sistemaning bir-biridan sirt chegarasi bilan ajratilgan va mustaqil holda mavjud bo'la oladigan bir jinsli qismi *komponent* deyiladi. Sistemadagi tarkibiy qismlarning agregat holatiga ko'ra *gomogen* va *geterogen* sistema bo'ladi. Agar sistema bir xil agregat holatdagi moddalar (faqat gazsimon moddalar, faqat qattiq yoki faqat suyuq) moddalardan iborat bo'lsa *gomogen (bir jinsli) sistema* deyiladi. Agar turli agregat holatdagi moddalar (gaz-suyuq, qattiq-suyuq, qattiq-gaz) dan iborat bo'lsa *geterogen sistema* deyiladi.

Sistema energiyasining bir turdan boshqasiga aylanishi sababi va qonuniyatlarini o'rganuvchi faning bo'limiga *termodinamika* deyiladi. Termodinamik tushunchalar, kattaliklar va uning qonunlaridan muhandis texnologlar ishlab chiqarish jarayonlarini boshqarishda va modellashtirishda foydalanadilar.

ENERGIYANING SAQLANISH QONUNI. ICHKI ENERGIYA VA ENTALPIYA

Ma'lumki, barcha jarayonlar sistema energiyasining o'zgarishi bilan amalga oshadi. Umuman, har qanday jarayon borishi energiyaning saqlanish qonuniga bo'ysunadi. Masalan, bir jismga ortiqcha issiqlik berilsa (qizdirilsa) avval jism qiziy boshlaydi, ya'ni uning ichki energiyasi (atom, molekula va boshqa zarrachalar energiyalari yig'indisi) o'zgaradi, keyinchalik bu jism o'zidan atrof-muhitga issiqlik chiqara boshlaydi, ya'ni tashqi muhitga nisbatan ish bajaradi. Bu holatni quyidagicha ifodalash mumkin:

$Q = \Delta U + A$. Bunda Q -berilgan issiqlik miqdori. ΔU – ichki energiya o'zgarishi; A - bajarilgan ish.

Jarayonlar (reaksiyalar) o'zgarmas hajm ($V = \text{const}$ $\Delta V = 0$)da borishi (izoxor jarayon) yoki o'zgarmas bosim ($P = \text{const}$ $\Delta P = 0$)da borishi (izobar jarayon) mumkin.

Bajarilgan ish $A = r \Delta V$ ekanligini e'tiborga olsak, izoxor jarayonlarning issiqlik effekti: $Q = \Delta U + r \Delta V$; bo'lib, $A = r \Delta V = 0$ bo'lgan uchun $Q = \Delta U$ bo'ladi. Demak, hajm o'zgarmasdan boradigan jarayonlarning issiqlik effekti (Q) shu sistemaning ichki

energiyasi o'zgarishiga (ΔU) teng. Ichki energiya energiyaning boshqa turlari singari sistema holatining funksiyasi hisoblanib, sistema dastlabki holati bilan oxirgi holatiga bog'liq: $\Delta U = U_{ox} - U_{bosh}$. Bunda U_{ox} va U_{bosh} - sistemaning oxirgi va dastlabki holatdagi ichki energiyalari, kJ/mol.

Izobar jarayonlar uchun $Q = \Delta U_r + p \Delta V$ bo'ladi. $\Delta U = U_2 - U_1$ va $\Delta V = V_2 - V_1$ ekanligini e'tiborga olsak $Q_r = (U_2 - U_1) + r(V_2 - V_1) = (U_2 + rV_2) - (U_1 + rV_1)$ bo'ladi. Bu ifodadagi $(U + rV)$ yig'indi sistemaning biror holatini belgilab: $(U + rV) = N$ ga tengdir. Bu erda N - entalpiya (ya'ni sistemaning (moddaning) issiqlik saqlami deyiladi.

Demak, izobar jarayonlarda issiqlik effektning o'zgarishi $Q = \Delta N$ bo'lib, sistema entalpiyasi o'zgarishiga teng: $Q_r = \Delta H = H_2 - H_1$

Har qanday reaksiyaning issiqlik effekti uning qanday va necha bosqichda borganligiga emas, balki moddalarning boshlangich va oxirgi holatlariga bog'liqdir. Bu Gess qonuni deyiladi, bu matematik ko'rinishda quyidagicha yoziladi:

$$\Delta H_{X.P.} = \sum \Delta H_{Maxsulot}^{X.B} - \sum \Delta H_{Dast.modda}^{X.B}$$

Bu ifodada $\Delta H_{X.P.}$ moddalarning hosil bo'lish issiqligi bo'lib uning ma'nosi - oddiy moddalardan "1 mol" murakkab modda hosil bo'lishida ajralib chiqadigan (yoki yutiladigan) issiqlik miqdordir. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlarini hisoblashda standart hosil bo'lish issiqligi qiymatidan foydalaniladi.

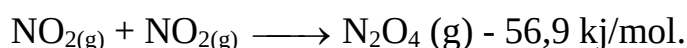
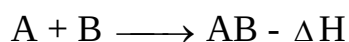
Bu erda: $\sum \Delta H_{Maxsulot}^{X.B}$ reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar hosil bo'lish issiqlarining;

$\sum \Delta H_{Dast.modda}^{X.B}$ reaksiyaga kirishayotgan moddalar hosil bo'lish issiqlarining yig'indisi.

Moddalarning standart (25°C yoki 298 K va 101,325 kPa) da o'lchangan hosil bo'lish issiqligi shu moddaning standart hosil bo'lish issiqligi deyiladi va ΔH_{298}^{hb} holida belgilanadi. Shuni unutmaslik kerakki, oddiy moddalar (Fe, C, S, Cr, Al, Si, H₂, O₂, Cl₂, Br₂, J₂, F₂ va hokazo) ning standart hosil bo'lish issiqliklari qiymati nolga teng ya'ni $\Delta H_{298}^{hb} = 0$ kJ/mol. Boshqa ba'zi moddalar uchun ΔH_{298}^{hb} ning qiymatlari 1 jadvalda keltirilgan. Shu jadvaldagi qiymatlardan va Gess qonuni matematik ifodasidan

foydalanib har qanday kimyoviy jarayonning issiqlik effekti va biror reaksiyada ishtirok etayotgan moddaning hosil bo'lish issiqligi qiymatlarini hisoblash mumkin.

Agar kimyoviy reaksiya natijasida issiqlik chiqsa ($\Delta H < 0$) sistemaning entalpiyasi kamayadi, bunday jarayonlar ekzotermik jarayonlar deyiladi. Reaksiya tenglamasida ($-\Delta H$) ifoda qo'shib yoziladi:



Agar kimyoviy reaksiya natijasida issiqlik yutilsa, ($\Delta H > 0$) sistemaning entalpiyasi (issiqlik saqlami) ortadi. Bu jarayonlar endotermik jarayon deyiladi. Reaksiya tenglamasida ($+\Delta H$) ifoda qo'shib yoziladi:



Agar kimyoviy reaksiya tenglamasida ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori ko'rsatilsa bunday tenglama termokimyoviy tenglama deyiladi. Kimyo fanining reaksiyalar issiqlik effektlarini o'rganuvchi bo'limiga termokimyoviy deyiladi.

Entropiya haqida tushuncha: kimyoviy reaksiyalar paytida gazsimon moddalardan suyuq yoki qattiq modda; qattiq moddalardan suyuq yoki gazsimon moddalar; suyuq moddalardan gazsimon va qattiq moddalar hosil bo'ladi. Moddalarning agregat holatlari o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalar natijasida sistemaning "tartibsizlik" darajasi o'zgaradi. Boshqacha aytganda sistemaning entropiyasi o'zgaradi.

Sistemada zarrachalarning "tartibsizlik" holatini miqdoriy harakteristikasi sifatida entropiya tushunchasi kiritilgan bo'lib, u S harfi bilan belgilanadi va kJ/ mol*K yoki J/ mol*K. birliklarda o'chlanadi. Jarayonlar o'z-o'zidan borishi uchun sistemaning entropiyasi reaksiyadan oldingi holatdagiga nisbatan reaksiyadan keyin oshishi kerak, ya'ni $\Delta S_{x,r} > 0$ bo'lishi kerak. M: NaCl kristallari suvda eriganda kristall panjaradagi NaCl molekullari eritmaga o'tib tartibsiz holatga o'tadi. Bu molekullar suvda ionlanadi. Na^+ , Cl^- ionlari molekuladagiga nisbatan yanada betartib holatga o'tadi. Shu sababli $S_{\text{NaCl}(k)} < S_{\text{NaCl}(\text{eritma})} < S_{\text{ionlangan}(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)}$ bo'ladi.

Shu singari suvning agregat holati o'zgarishida $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}(\text{muz})} < \Delta S_{\text{H}_2\text{O}(\text{suyuq})} < \Delta S_{\text{H}_2\text{O}(\text{bug'})}$ bo'ladi.

Agar CaCO_3 ni qizdirsak $\text{CaCO}_3(\text{q}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{q}) + \text{CO}_2(\text{g})$ o'zgarish borib, kristall modda (CaCO_3) ikkita modda CaO (qattiq) va CO_2 (gaz) moddalariga parchalanadi. Shu sababli sistemadagi zarrachalar soni va ularning tartibsizligi oshib ketib sistemaning entropiyasi $\Delta S_{\text{x.r.}} > 0$ bo'ladi.

Kimyoviy reaksiya entropiyasining o'zgarishi esa $\Delta S_{\text{x.r.}}$ holida yoziladi. Umuman kimyoviy reaksiyalarda entropiya o'zgarishi quyidagi asosiy formula bilan hisoblanadi:

$\Delta S_{\text{x.r.}} = \sum S_{298}(\text{mahsulot}) - \sum S_{298}(\text{dast.mahsulot})$ Bunda : $\sum S_{298}(\text{mahsulot})$ reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar standart entropiyalarining yig'indisi.

$\sum S_{298}(\text{dast. modda})$ reaksiyaga kirishayotgan moddalar standart entropiyalari yig'indisi.

IZOBAR - IZOTERMİK POTENSIAL HAQIDA TUSHUNCHA

Kimyoviy reaksiyalar sodir bo'ladigan paytda bir vaqtning o'zida sistemaning entalpiyasi va entropiyasi o'zgaradi. Ana shu ikki effektlarning yig'indisi sistema (reaksiya) ning Gibbs energiyasi deyiladi. Bu paytda sistemaning temperaturasi va bosimi o'zgarmas bo'lgani uchun Gibbs energiyasini boshqacha qilib sistema izobar-izotermik potensialining o'zgarishi ham deyiladi va ΔG holida belgilanadi, uning o'lchov birligi - kJ/mol, kkal /mol, "1 mol" moddaning standart sharoitda hosil bo'lishida reaksiya izobar- izotermik potensialining o'zgarishi shu moddaning standart hosil bo'lish izobar-izotermik potentsiali o'zgarishi deyiladi va $\Delta G^{\text{h.b.}}_{298}$ yoki ΔG_{298} ko'rinishda yoziladi. Ayrim moddalarning $\Delta G^{\text{h.b.}}_{298}$ qiymati jadvalda berilgan.

Har qanday kimyoviy reaksiya izobar-izotermik potensialining o'zgarishi - $\Delta G_{298 \text{ x.r.}}$ quyidagi formula yordamida xisoblanadi:

$$\Delta G_{298(\text{x.r.})} = \sum \Delta G^{\text{h.b.}}_{298}(\text{mahsulot}) - \sum \Delta G^{\text{h.b.}}_{298}(\text{dast.modda})$$

Bunda ; $\sum \Delta G^{\text{h.b.}}_{298}(\text{mahsulot})$ reaksiya natijasida hosil bo'lgan

moddalar standart izobar-izotermik potentsiallari o'zgarishining yig'indisi, kJ/ mol.

$\Delta G^{\text{h.b.}}_{298}(\text{dast.modda})$ reaksiyaga kirishayotgan moddalar standart izobar-izotermik potentsiallari o'zgarishining yig'indisi, kJ/ mol.

Umuman sistemaning temperaturasi (T), entalpiya o'zgarishi (ΔH) entropiya o'zgarishi (ΔS) hamda izobar-izotermik potentsiali o'zgarishi ΔG o'rtasida quyidagi bog'lanish mavjud:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Izobar- izotermik potentsialning qiymatiga qarab standart sharoitda reaksiyalarning borish bormasligi va reaksiyaning yo'nalishi to'g'risida xulosa qilinadi.

a) Agar kimyoviy reaksiya izobar-izotermik potentsiali o'zgarishining qiymati $\Delta G_{298(x.r.)} > 0$, ya'ni musbat bo'lsa, bu reaksiyalar standart sharoitda o'z-o'zidan bormaydi;

b) agar $\Delta G_{298(x.r.)} < 0$ ya'ni manfiy bo'lsa bu reaksiyalarni standart sharoitda o'z-o'zidan boradi.

v) Agar $\Delta G_{298} = 0$ bo'lsa, bunda sistema kimyoviy muvozanat holida bo'ladi. Muvozanatni zarur reaksiya boradigan tomonga yo'naltirish uchun sistema parametrlari R, T, S, V larni o'zgartirish kerak bo'ladi.

Umuman termodinamik kattaliklarni bilish texnologik jarayonlarni boshqarishni o'rgatib, u yoki bu jarayonlar borishini asoslab beruvchi fundamental tushunchalardir.

Takrorlash uchun savollar.

1. Sistema, komponent, sistema parametrlari deganda nimani tushunasiz?
2. Kimyoviy reaksiyaning energetik effekti deganda nimani tushunasiz?
3. Reaksiyalarning issiqlik effekti nima, u qanday belgilanadi va o'lchov birligini izohlang.
4. Hosil bo'lish issiqligi nima?
5. Ekzotermik va endotermik reaksiyalar deb nimaga aytiladi? Ularga misollar keltiring.
6. Gess qonunining ta'rifi va matematik ifodasini izohlang.
7. Entropiya tushunchasini izohlab bering.
8. Izobar-izotermik potentsial nima?
9. Gibbs energiyasi qiymatining amaliy ahamiyati nimadan iborat?
10. Ichki energiya, izoxor, izobar jarayonlar tushunchalariga izoh bering.

Tayanch iboralar:

Mavzu o'z ichiga quyidagi asosiy tayanch iboralarni oladi: termodinamika tushunchasi. Sistema. Energiyaning saqlanish qonuni. Ichki energiya va entalpiya. Ekzotermik va endotermik jarayonlar. Termokimyo. Gess qonuni va uning termokimyoviy hisoblashlarda qo'llanilishi. Modda (sistema) ning "standart" holati. Standart hosil bo'lish entalpiyasi (issiqligi). Entropiya to'g'rsida tushuncha. Standart entropiya va turli jarayonlarda entropiya o'zgarishi. Gibss energiyasi (izobar - izotermik potensial) va uning o'zgarishi jarayonlar borishining asosiy me'zoni. Jarayonlar borishining entalpiya va entropiya omillari. Standart Gibss energiyasi.

V MAVZU

KIMYOVIY REAKSIYALARNING KINETIKASI

Reja:

1. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi.
2. Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi.
3. Massalar ta'siri qonuni.
4. Reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar.
5. Kimyoviy reaksiyalarning mexanizm bo'yicha turlari.

Adabiyotlar:

1. H. R. Rahimov "Anorganik kimyo", Toshkent "O'qituvchi", 1981., 89-95 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Visshaya shkola", 1969 g., 184-188 betlar.
3. T.M. Mirkomilov, H.H.Muhitdinov "Umumiy kimyo", Toshkent "O'qituvchi", 1987 y., 70-73 betlar.
4. H.R. Rahimov va boshqalar."Anorganik kimyodan praktikum", Toshkent "O'qituvchi", 1980 y., 82-90 betlar.
5. N.X. Maqsudov "Umumiy kimyodan praktikum", Toshkent "O'qituvchi", 1979 y., 72-79 betlar.
6. Z.Q. Kodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar", Toshkent "O'qituvchi", 1996 y., 34-36 betlar.

Avvalgi mavzularda kimyoviy jarayonlar (reaksiya) lar borish ehtimolligini va ularning energetik effektlarini o'rgandik. Lekin bu tushunchalar reaksiyalar qanday tezlikda boradi va ularning tezligi qanday faktorlar (omillar)ga bog'likligini tushuntirib bera olmadi. Shu boisdan har bir murakkab reaksiyalarning haqiqiy mexanizmi, bu reaksiyalarni boshqarish istiqbollarini, texnologik jarayonlarni matematik modellashtirish, optimallashtirish, avtomatlashtirish kabi asosiy muammolarni hal etish kimyoviy reaksiya tezligini chuqurroq bilishni talab etadi.

Kimyoviy reaksiya tezligi va unga ta'sir etuvchi faktorlarni o'rganuvchi kimyo fanining bo'limi *kimyoviy kinetika* deyiladi.

KIMYOVIY REAKSIYALARNING TEZLIGI

Ma'lumki har qanday kimyoviy hodisa natijasida bir modda boshqa moddaga aylanadi. Bu ma'lum vaqt ichida dastlabki modda miqdorini kamayishi va yangi hosil bo'layotgan modda miqdorini ortib borishi bilan ro'y beradi ya'ni har bir reaksiya ma'lum tezlik bilan boradi. Ushbu mulohazadan kelib chiqib kimyoviy reaksiyalar tezligiga ta'rif beraylik.

Reaksiya tezligi deb, vaqt birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi (yoki hosil bo'luvchi) moddalar konsentratsiyasining o'zgarishiga aytiladi.

Agar vaqt $-t$ (sek) va konsentratsiya – S (mol/l) bilan belgilansa, reaksiya tezligi $V = \pm dS/dt$ bo'lib, o'lchov birligi -mol/l.sek bo'ladi.

Reaksiya gomogen sistemada, ya'ni bir xil agregat holatdagi moddalar (M : faqat gazsimon yoki suyuq holatdagi moddalar o'rtasida) borsa, reaksiya tezligi yuqoridagi birlikda ifodalaniladi.

Agar reaksiya geterogen sistemada, turli agregat holatlardagi moddalar, ya'ni (gaz-qattiq; qattiq-suyuq) o'rtasida borsa, qattiq modda reaksiyada faqat sirti bilan gaz (suyuq) modda bilan ta'sirlashadi. Bunday reaksiya tezligi birligini ifodalashda qattiq moddaning sirt yuzasini hisobga olinadi va mol/(m²*s) birlikda o'lchanadi. Bunday reaksiyalarga enish reaksiyalari, metallarning gazlar (O₂ , Cl₂ , F₂ ...) muhitida oksidlanish, NH₃, H₂, CO ishtirokida qaytarilish, metallarning korroziyalanishi misol bo'ladi.

Umuman: $aA + vB = rC + dD$ tenglamaga mos keluvchi reaksiya bo'lsa, bu reaksiya tezligini dastlabki (A va B) moddalar konsentratsiyalari orqali yoki hosil bo'luvchi (C va D) moddalar konsentratsiyalari orqali ifodalash mumkin.

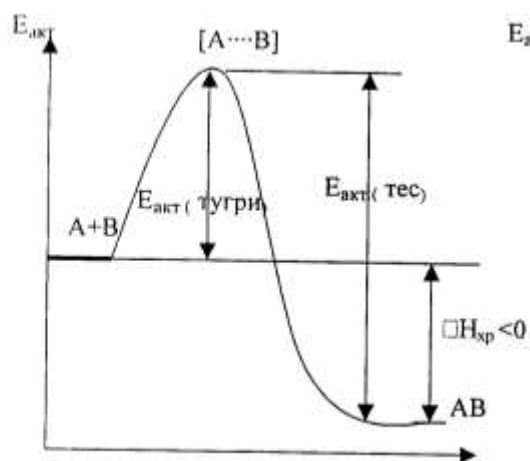
Reaksiya tezligi dastlabki moddalar konsentratsiyalari orqali ifodalansa, (bu moddalar konsentratsiyalari reaksiya mobaynida kamayib borgan uchun): $V = -dC / dt$ ko'rinishda, agar hosil bo'layotgan moddalar (ularning miqdori vaqt o'tishi bilan ko'payib boradi) konsentratsiyasi orqali ifodalansa $V = +dC / dt$ ko'rinishda bo'ladi.

Ko'pchilik hollarda juda qisqa vaqt ichida (dt) reaksiya tezligini o'lchashga to'g'ri keladi. Bu tezlik "ayni vaqt" dagi yoki "oniy" tezlik deyiladi va moddalar konsentratsiyasi o'zgarishining vaqt bo'yicha hosilasi holida yoziladi.

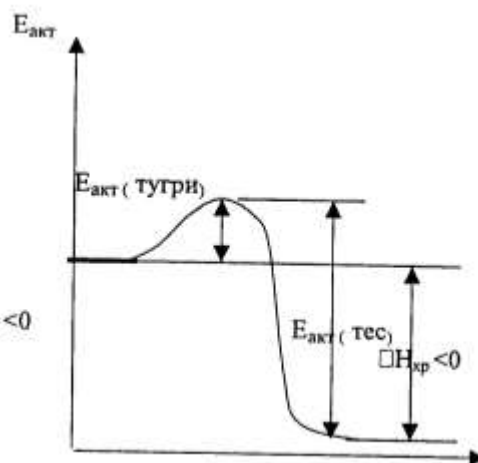
Bunday tezlikni aniqlash uchun grafik usulidan foydalaniladi. Reaksiyaning har bir ma'lum vaqtida modda konsentratsiyasi o'zgarishi aniqlab boriladi va bu qiymatlar asosida $S \sim t$ bog'lanishini ko'rsatuvchi grafik chiziladi (10-rasm). Grafikdagi urinmaning vaqt o'qi bilan kesishuv burchagining tangensi (tg) reaksiyaning "oniy" tezligi qiymatiga teng bo'ladi.

Bu usul bilan aniqlangan tezlik qiymati reaksiyalarning mexanizimini aniqlashda foydalaniladi.

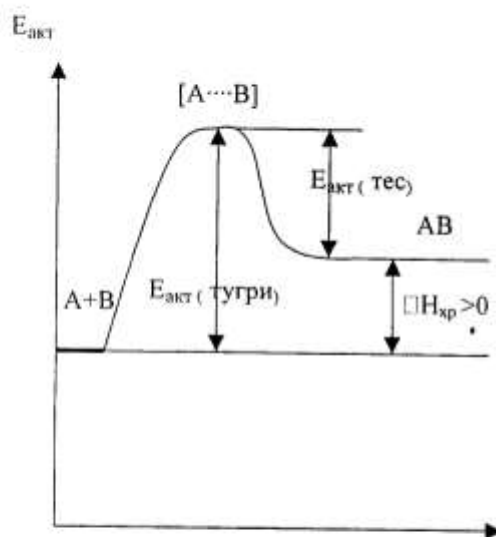
Reaksiyalarning kinetik karakteristikalariga reaksiya tezligidan tashqari, reaksiyaning molekulyarligi, tartibi kiradi.



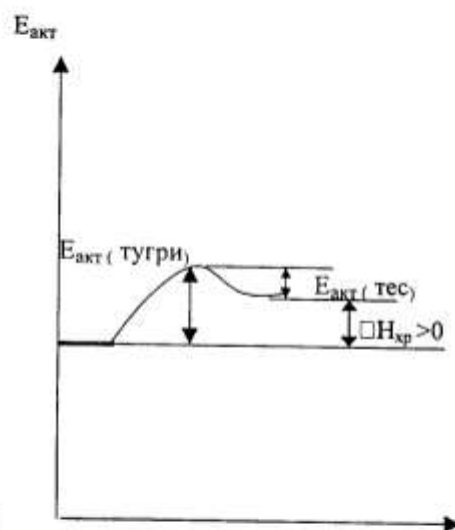
а) Экзотермик реакцияларнинг энергетик графиги



б) Жуда тез борувчи экзотермик реакцияларнинг энергетик графиги



в) Эндотермик реакцияларнинг энергетик графиги



г) Жуда тез борувчи эндотермик реакцияларнинг энергетик графиги

10 - Расм.

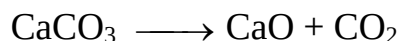
Турли реакциялар учун активланиш энергияси диаграммалари

REAKSIYANING MOLEKULARLIGI

Kimyoviy o'zgarishlar ro'y berishida reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar molekulalarining o'zaro to'qnashuv jarayonida, ya'ni "elementar akt" da bitta molekula, ikkita molekula va uchta molekula bir vaqtda baravariga o'zaro to'qnashuvi ishtirok etishi mumkin. Shunga ko'ra reaksiya bir (mono) molekulyar, ikki (bi) molekulyar, uch (tri) molekulyar turlarga bo'linadi.

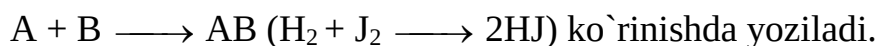
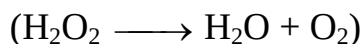
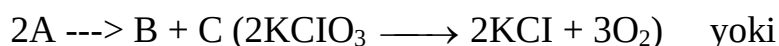
Monomolekulyar reaksiya. Bunday reaksiyalarda kimyoviy o'zgarishda bitta modda molekulasi ishtirok etadi. Umumiy ko'rinishda bu reaksiya:

$A \longrightarrow V + S + D$ bo'ladi. Monomolekulyar reaksiyalarga ko'pchilik parchalanish:



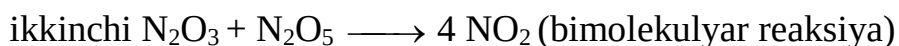
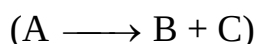
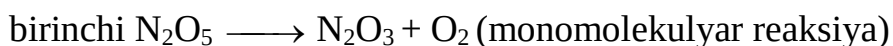
reaksiyalari misol bo'ladi.

Bimolekulyar reaksiyalar. Bu reaksiyalarda bir vaqtning o'zida 2 ta molekula o'zaro ta'sirlashadi, boshqacha aytganda reaksiya sodir bo'lishi uchun reaksiyaga kirishuvchi moddaning 2 ta molekulasi o'zaro to'qnashuvi ro'y beradi. Umumiy holda:



Yukoridagilarga ko'ra, reaksiyaning molekulyarligini aniqlash uchun reaksiyaga kirishuvchi moddalar oldidagi koeffitsientlarni bilish kifoyadek ko'rinadi. Haqiqatda esa, har bir kimyoviy o'zgarish bir necha o'zaro ketma - ket yoki parallel boruvchi reaksiyalarni o'z ichiga oladi. Shu sababli har doim ham reaksiyaning molekulyarligini aniqlashda bunday yo'l tutib bo'lmaydi.

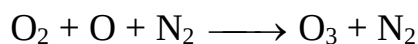
M: $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$ reaksiya bimolekulyar bo'lsada, bunda ikki reaksiya:



($B + A \longrightarrow 4C$) o`zaro ketma-ket boradi. Bu reaksiyalarning qaysi biri sekinlik bilan borsa, reaksiyaning molekulyarligi shu reaksiya molekulyarligi bilan harakterlanadi.

TRIMOLEKULAR REAKSIYALAR

Kimyoviy reaksiyalar borishida bir vaqtda 3 ta molekulaning o`zaro to`qnashish ehtimolligi juda kam. Shuning uchun ($A + B + C \longrightarrow D$) uchmolekulyar reaksiya (to`rt molekulyar reaksiya ham) deyarli uchramaydi. Lekin quyidagi reaksiyani uchmolekulyar reaksiyaga misol keltirish mumkin. Bu - azot molekulasi ishtirokida tabiatda ozon gazining hosil bo`lishi:



Bu reaksiyada azot molekulasi kislorod molekulasi va atomi ta`sirida ajralib chiqadigan ortiqcha energiyani "yutib" oluvchi modda vazifasini o`taydi. Aks holda bu energiya qaytadan $O_3 \longrightarrow O_2 + O$ hosil bo`lishiga olib keladi. Shu singari $2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$ reaksiyasi ham uch molekulyar reaksiyadir.

REAKSIYANING TARTIBI

Reaksiyalarning tartibi reaksiya tezligi moddalar konsentratsiyasining qanday darajasiga bog`liqligini ko`rsatadi. Agar $nA + mB \longrightarrow qC$ reaksiya uchun tezlik ifodasini

$$V = K \cdot C_a^n \cdot C_b^m$$

ko`rinishda yozsak, n va m larning yig`indisi (n + m) shu reaksiyaning tartibi deyiladi.

Reaksiya tartibiga ko`ra nolinchi, I, II, III va ko`p tartibli bo`lishi mumkin.

Agar $NH_4Cl + H_2O \longrightarrow NH_4OH + HCl$ gidroliz reaksiyasini ko`rib chiqadigan bo`lsak, bu reaksiya suyultirilgan eritmada boradi deb faraz qilamiz. U holda $V = K \cdot C_{NH_4Cl} \cdot C_{H_2O}$ holida yoziladi va darajalar yig`indisi  $1+1=2$  bo`ladi, demak buni ikkinchi tartibli reaksiya deb hisoblash mumkin. Aslida, eritmada H_2O molekulalari soni juda ko`p va gidroliz davomida  $C_{H_2O} = const$  bo`lgani uchun bu reaksiyaning tezligi faqat

tuzning konsentratsiyasiga (C_{NH_4Cl}) bog'liq bo'ladi. Shuning uchun bu birinchi tartibli reaksiya.

Agar reaksiya davomida reaksiya tezligi o'zgarmasa, ya'ni $V = \text{const}$ bo'lsa, bu nolinchi tartibli reaksiya deyiladi. Bunday reaksiyalarga radioaktiv parchalanish reaksiyalari kiradi.

Reaksiya tartibi asosan eksperimental usullar bilan aniqlanadi.

REAKSIYA TEZLIGIGA TA'SIR ETUVCHI OMILLAR

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasiga, bosimga, temperaturaga, katalizatorga va moddalarning tabiatiga, agregat holatiga (qattiq moddalar uchun maydalanish darajasi - dispersligiga) bog'liq bo'ladi.

Moddalar konsentratsiyasining ta'siri

Ma'lumki, moddalar bir turdan ikkinchi turga o'tishi, ya'ni kimyoviy reaksiya borishi uchun reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar molekulalari o'zaro to'qnashuvi kerak. Agar biror hajm (yoki yuza) birligida ma'lum vaqt oraligida zarrachalarning o'zaro to'qnashuvlar soni qanchalik ko'p bo'lsa, yangi modda hosil bo'lishi ham shunchalik ko'p bo'ladi. O'z - o'zidan ayonki, zarrachalar soni bevosita moddalarning konsentratsiyasi (hajm birligiga to'g'ri keladigan "mol" lar soni) ga bog'liq bo'lgani uchun reaksiyaning tezligi bevosita moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Yuqoridagi bog'liqlikni K.M.Guldberg va M.Vaage (1867 y) o'rganib turli reaksiyalar uchun moddalar massalari ta'siri qonunini kashf etgan.

Bu qonunga ko'ra: kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsionaldir. Bu qonun kimyoviy kinetikaning asosiy qonuni deyiladi va $aA + vV \longleftrightarrow rS + dD$ reaksiya uchun uning matematik ifodasi:

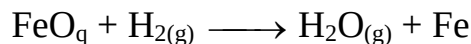
$$V_{\text{myzpu}} = K * C_A^a * C_B^b \text{ (to'g'ri reaksiya uchun)}$$

$$V_{\text{teskari}} = K * C_C^p * C_D^d \text{ (teskari reaksiya uchun) holida yoziladi.}$$

Agar reaksiyada gazsimon moddalar ishtirok etayotgan bo'lsa, konsentratsiya o'rniga har bir gazning parsial (xususiy) bosimi yoziladi:

$$V_{myzpu} = K * P_A^a * P_B^b \quad \text{va} \quad V_{mekapu} = K * P_C^p * P_D^d$$

Agar reaksiyada qattiq modda ishtirok etsa:



reaksiyasi uchun tezlik ifodasi $V_{to'g'ri} = K * P_{H_2}$ ko'rinishida bo'ladi, ya'ni tezlik formulasida qattiq modda konsentratsiyasi yozilmaydi. Chunki, qattiq modda reaksiyada faqat sirti bilan reaksiyaga kirishadi va bunda uning konsentratsiyasi o'zgarmas bo'lib doimo "1 mol/l" ga teng deb olinadi va odatda "1" raqami formulalarda yozilmaydi, ya'ni $[S_{(qattiq)} = \text{const} = 1 \text{ mol/l}]$.

Yuqoridagi formulalarda S - moddalarning molyar konsentratsiyasi (mol/l); R- gazlarning parsial bosimi, K- reaksiyaning tezlik doimiysidir.

K - tezlik doimiysi har bir reaksiya uchun asosiy miqdoriy kinetik kattalik bo'lib, uning ma'nosi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalar $C_A = C_B = 1 \text{ mol/l}$ bo'lganda kimyoviy reaksiya tezligi deyiladi va u holda $V = K$ bo'ladi. Ba'zi hollarda K ni solishtirma tezlik ham deyiladi.

K - har bir reaksiya uchun o'ziga hos qiymatga ega bo'ladi. Uning qiymati, asosan, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, temperaturaga, katalizatorga bog'liq bo'lib, moddalarning konsentratsiyasi (yoki parsial bosimi) ga bog'liq bo'lmaydi.

Temperaturaning ta'siri

Kimyoviy reaksiyalarning borishi va ularning tezligi ko'pchilik hollarda sistemaning temperaturasiga bog'liq bo'ladi. Bu bog'liqlikni Vant-Goff qoidasi bilan tushuntirilib, u quyidagicha ta'riflanadi: sistema temperaturasi har 10^0S ga o'zgarganda kimyoviy reaksiya tezligi 2 - 4 marta o'zgaradi. Bu qoidaning matematik ifodasi:

$$V_{t_{ox}} = V_{t_{\delta ou}} \cdot \gamma^{\frac{t_{ox} - t_{\delta ou}}{10}} = V_{t_{\delta ou}} \cdot J^{\frac{\Delta t}{10}}$$

Bu erda: $V_{t_{ox}}$ va $V_{t_{oou}}$ - temperaturaning oxirgi va boshlangich qiymatiga to'g'ri keladigan reaksiya tezliklari; Δt – temperatura farqi, γ - reaksiya tezligining temperatura koeffitsienti, uning qiymati 2 dan 4 gacha bo'ladi.

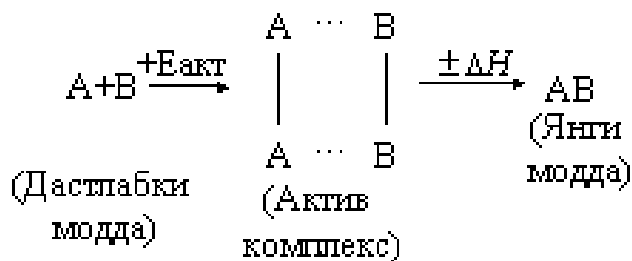
Formuladagi $\gamma^{\frac{dt}{10}} = \frac{V_{t_{ox}}}{V_{t_{oou}}}$ ifoda temperatura dt birlikka o'zgarganda reaksiya

tezligi necha marta o'zgarishini bildiradi. Yuqoridagi fikrlardan quyidagi tabiiy savol kelib chiqadi. Nima uchun ko'pchilik hollarda temperaturaning ortishi bilan kimyoviy reaksiya tezligi ortadi.

Bu savolga javob berish uchun har qanday kimyoviy o'zgarishning asosiy sharti bo'lgan - reaksiyaga kirishuvchi modda molekulalari (atom, ionlari) ning o'zaro to'qnashuvi shart degan tushunchaga e'tibor berish kerak. Boshqacha aytganda reaksiyaning aktivlanish energiyasi tushunchasini bilish kerak.

Reaksiyalarning aktivlanish energiyasi.

Kimyoviy reaksiyalar ro'y berishining asosiy sharti - reaksiyada ishtirok etuvchi zarrachalarning o'zaro to'qnashuvidir. Lekin, zarrachalar o'rtasida, yuz beradigan har qanday to'qnashuv ham yangi modda hosil bo'lishiga olib kelavermaydi. Juda kamchilik to'qnashuvlarga kimyoviy o'zgarishlarga olib keladi. Bunday to'qnashuvlar "aktiv to'qnashuv" deyiladi. Bunda $A + V \longrightarrow AV$ aktiv to'qnashuv tufayli dastlabki A va V moddalar molekulalari tarkibidagi "eski" kimyoviy bog'lar uzilib, yangi bog'lar hosil bo'ladi. Bu jarayon amalga oshishi paytida oraliq modda - "aktiv kompleks" hosil bo'ladi:



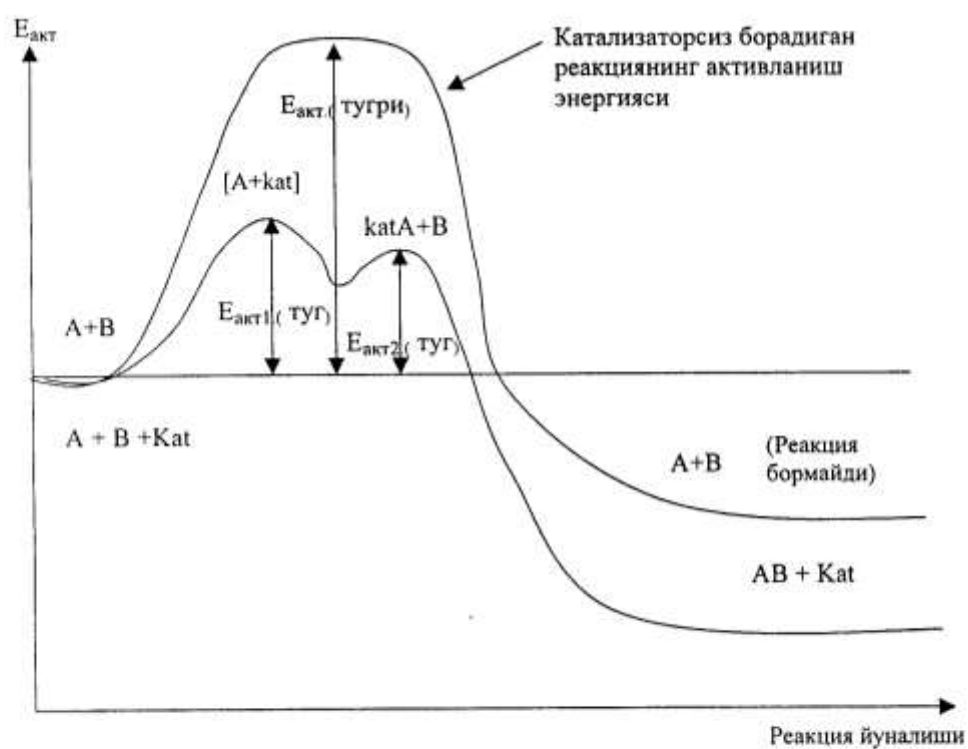
Ana shunday "aktiv to'qnashuv" ro'y berishi uchun zarrachalar odatdagidan yuqoriroq energiyaga ega bo'lishi kerak.

Zarrachalar o'rtasida aktiv to'qnashuv uchun zarur bo'lgan eng kam energiya miqdori kimyoviy reaksiyaning aktivlanish energiyasi deyiladi.

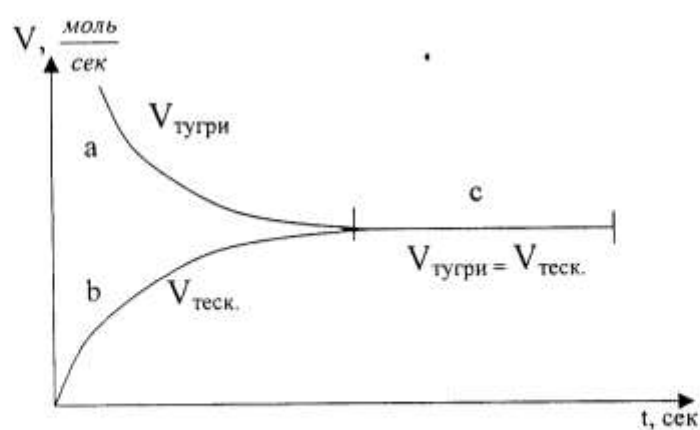
Aktivlanish energiyasi E_{akt} holida belgilanadi, kkal/mol yoki kj/mol birliklarda o'lchanadi. E_{akt} kimyoviy reaksiyalarning asosiy kinetik harakteristikasi hisoblanadi. Aktivlanish energiyasi va reaksiyaning yo'nalishi o'rtasidagi bog'lanish aktivlanish energiyasi grafigi deyiladi. Yuqoridagi umumiy tenglama bilan ifodalanuvchi reaksiya yo'nalishi va aktivlanish energiyasi o'zgarishi o'rtasidagi bog'lanish (grafik) 11-rasmda keltirilgan.

Grafikdan ko'rinib turibdiki, E aktivlanish energiyasi dastlabki moddalarni reaksiya mahsulotiga aylanishidagi asosiy energetik "to'siq" dir. Agar bu "to'siq" ning balandligi (E_{akt} - qiymati) qanchalik kichik bo'lsa, kimyoviy reaksiya shunchalik tez va oson amalga oshadi. Ma'lumki, reaksiya boradigan sistema temperaturasi oshishi reaksiya tezligini ortishiga, ya'ni berilgan issiqlik energiyasi zarrachalarning aktiv to'qnashuvi uchun zarur bo'lgan energiyaga tezroq etishiga olib keladi. Bu o'z navbatida zarrachalarning (E_{akt} - energiyasiga teng bo'lsa) to'siqdan "tez o'tishiga", ya'ni reaksiya qisqa vaqtda sodir bo'lib, ko'p mahsulot hosil bo'lishiga sabab bo'ladi, shuning uchun reaksiya tezligi temperatura ortishi bilan keskin o'zgaradi.

To'g'ri reaksiya uchun ham ($E_{to'g'ri}$), teskari reaksiya uchun ($E_{teskari}$) ham aktivlanish energiyasining o'ziga xos qiymati bor. Ko'pchilik hollarda $E_{to'g'ri} < E_{tes}$ bo'ladi. Bu energiyalar o'rtasidagi farq $E_{teskari} - E_{to'g'ri} = \Delta N$ kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektiga teng bo'ladi.



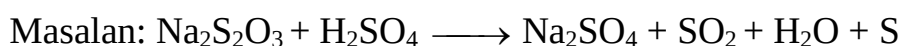
11- Расм. Каталитлик реакцияларнинг энергетик графиги



12 - Расм. Химиявий мувозанат графиги.

Reaksiyalar tezligi E_{akt} qiymatiga bevosita bogʻliq. Agar reaksiyaning $E_{akt} < 40$ kJ/mol boʻlsa, bu reaksiya juda tez boruvchi reaksiya boʻladi. Bularga ionlar oʻrtasidagi reaksiyalar, enish, portlash reaksiyalari misol boʻladi. Baʼzi hollarda bu reaksiyalarning tezligini oʻlchab ham boʻlmaydi.

Agar reaksiya uchun $40 \text{ kJ/mol} < E_{akt} < 120 \text{ kJ/mol}$ boʻlsa, bular oʻrtacha tezlikda boruvchi reaksiyalar boʻlib, ularning tezligini laboratoriya sharoitida oʻrganish mumkin.



reaksiya Agar $E_{akt} > 120 \text{ kJ/mol}$ boʻlsa, bu reaksiyalar juda qiyin va uzoq davom etadigan reaksiyalardir. Bu reaksiyalarni amalga oshirish qiyin yoki ularni tezligini oshirish uchun katta energiya sarflash kerak. Odatda, hozirgi zamon texnologiyasi uchun bunday reaksiyalar yaroqsizdir.

Katalizator taʼsiri. Katalitik reaksiyalar.

Shunday reaksiyalar borki, agar ikkala asosiy dastlabki moddalar ($A + V$) oʻzaro taʼsir ettirilsa, ular oʻzaro taʼsirlashmaydilar. Chunki, ular oʻrtasida boruvchi reaksiyaning aktivlanish energiyasi $E_{akt} > 120 \text{ kJ/mol}$. Lekin, bu sistemaga uchinchi (K) modda kiritilsa ($A + B + K$) aralashmada juda tezlik bilan reaksiya boradi, AV - modda hosil boʻladi va K moddasi oʻzgarishsiz ajralib chiqadi: $A+B+K \longrightarrow AB+K$.

Bu keltirilgan misoldan koʻrinib turibdiki, reaksiyalar tezligi asosiy moddalardan tashqari uchinchi modda ishtirokiga ham bogʻliq ekan. Bunday moddalar katalizatorlardir.

Katalizator - reaksiyaga kirishib, reaksiya tezligini oʻzgartirib, reaksiyadan soʻng oʻzgarishsiz ajralib chiqadigan kimyoviy moddalardir.

Katalizator ishtirok etadigan reaksiyalar katalitik reaksiyalar deyiladi.

Katalizator taʼsirida reaksiya tezligini oʻzgarish hodisasi *kataliz* deb aytiladi.

Katalizatorlar ikki xil boʻladi: Ijobiy katalizator, yaʼni reaksiya tezligini oshiruvchi moddalar. Ingibitorlar - reaksiya tezligini sekinlashtiruvchi katalizator moddalar. Ingibitorlar, Fe korroziyasini sekinlashtirish uchun anilin yoki $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ingibitor boʻlsa, HCl sintezini O_2 - ingibitori taʼsirida sekinlashtirish mumkin.

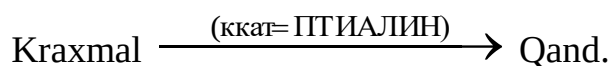
Reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar va katalizatorlarning agregat holatiga ko'ra gomogen va geterogen kataliz bo'lishi mumkin. Gomogen kataliz - reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bir agregat holatda boradigan katalitik reaksiyalardir.

$$\text{CO(g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \xrightarrow{\text{Kat} + \text{H}_2\text{O}(\text{z})} \text{CO}_2$$
 . CO gazini CO₂ gazi gacha oksidlanishi suv bug'i katalizatori ta'sirida boradi.

$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3$ reaksiyada NO - nitrozo gazi-katalizatoridir.

$$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-})} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$
 reaksiyasi eritmada boruvchi gomogen katalitik reaksiyadir.

Gomogen katalizga tirik organizmda boruvchi barcha katalitik reaksiyalarni kiritish mumkin. M:



Tirik organizmda faoliyat ko'rsatuvchi katalizatorlarni biokatalizatorlar yoki fermentlar deb aytiladi. Shunday fermentlar qatoriga "PTIALIN" dan tashqari "pepsin" moddasi ham kiradi. Bu katalizator oshqozonda oqsilli moddalarni tezroq parchalanishiga yordam beradi.

Eritmalarda boradigan katalitik reaksiyalarda ko'pchilik hollarda erituvchi molekulalari katalizator vazifasini o'taydi. Bu jarayonlarda ba'zan $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O})^+$ va OH^- ionlari ham ishtirok etishi mumkin.

Geterogen kataliz - katalizator va reaksiyalarga kirishuvchi moddalar turli agregat holatlarda boradigan katalitik reaksiyalar. Bu kataliz turiga ammiak sintezi:

$$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{kat}=\text{Fe}(\text{Al}_2\text{O}_3)} 2\text{NH}_3$$
 katalizator qattiq holda. kontakt usulida sulfat kislota sintezida:



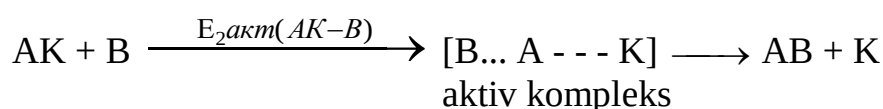
Shunday reaksiyalar borki, ularda alohida katalizator qo'llanilmaydi. Lekin, reaksiya davomida hosil bo'ladigan moddalardan birortasi katalizator vazifasini bajaradi. Bu jarayonni "avtokataliz" deyiladi. M: permanganat ion MnO_4^- bilan boradigan ($\text{pH} <$

7) oksidlanish - qaytarilish reaksiyalari avval sekinrok borib, bir oz vaqtdan so`ng juda tezlashib ketadi:

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ Chunki, reaksiya natijasida hosil bo`luvchi  $\text{Mn}^{2+}$  ioni katalizator vazifasini bajarib, reaksiyani tezlashuviga sabab bo`ladi.

Ko`pchilik hollarda katalizator nima sababdan reaksiya tezligini oshiradi degan savol turadi. Bu savolga javob berish uchun katalitik reaksiyalarning energetik xususiyatlari va mexanizmini bilish zarur.

12-rasmga e`tibor berilsa,  $\text{A} + \text{V} \longrightarrow \text{AV}$  reaksiya bormaydi. Chunki bu reaksiyaning  $E_{\text{akt}}$  juda katta qiymatga ega. Agar ularga katalizator qo`shilsa, bu moddalardan biri katalizator bilan (E_{akt} ancha kichik bo`lgani uchun) juda tez reaksiyaga kirishib,  $\text{A} + \text{K} \xrightarrow{-E_1} \text{AK}$  moddasi oralik mahsulotni hosil qiladi. Keyingi bosqichda AK - oraliq mahsulot V moddasi bilan ta`sirlashadi:



AB - asosiy mahsulotni hosil qiladi va katalizator erkin holda katalizator ajaralib chiqadi. Bu reaksiyaning ham aktivlanish energiyasi juda kichik, shu sababli reaksiya juda tez amalga oshadi.

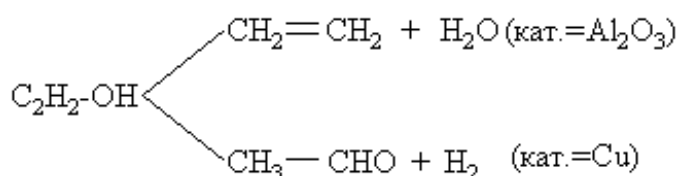
Demak, katalizatorning asosiy vazifasi reaksiyalarning aktivlanish energiyasini kamaytirishdan iborat.

Buning isboti sifatida quyidagi dalillarni keltirish mumkin.

$2\text{HJ} \longleftrightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$ reaksiyani tahlil etib ko`raylik.

Agar reaksiyada katalizator ishlatilmasa $E_{\text{akt}} = 168 \text{ kJ/mol}$. Agar katalizator - Au (oltin) bo`lsa,  $E_{\text{akt}} = 105 \text{ kJ/mol}$ ; agar katalizator - Pt (platina) bo`lsa, $E_{\text{akt}} = 59 \text{ kJ/mol}$ bo`ladi.

Katalizator "selektivlik" (tanlovchanlik) xossasiga ega. Chunki, aynan 2 ta bir xil modda o`rtasida boruvchi katalitik reaksiyada katalizatorlarni o`zgartirish bilan turli reaksiya mahsulotlari hosil qilish mumkin:



Umuman, katalitik reaksiyalarning kinetik tenglamasidan kelib chiqqan holda

$$K = Z \cdot e^{\frac{E_{akt}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_{akt}}{R}}$$

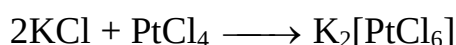
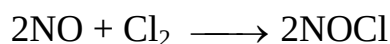
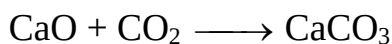
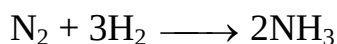
ifodasini e'tiborga olsak, E_{akt} qiymati eksponensialning manfiy ishorali darajasida turibdi. Shunga ko'ra har qanday reaksiyaning E_{akt} qiymatining ozgina kamayishi K ning qiymatini keskin ortishiga, boshqacha aytganda reaksiya tezligini ortishiga olib keladi.

Shunday moddalar ham borki, ularning o'zlari katalizatorlik qila olmasalarda, biror katalizatorning aktivligini oshiradilar. Bunday moddalarni "*promotor*" lar deb aytiladi. M: V_2O_5 katalizatorning promotori Na_2SO_4 tuzidir.

Aksincha, katalizator aktivligini keskin kamaytirib yuboruvchi moddalar "katalizator zahari" deyiladi. Bular - HCN , As_2O_3 , SO_2 va boshqa moddalar.

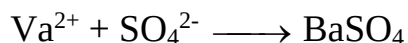
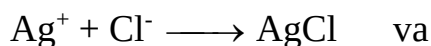
O'zaro ta'sirlashuvchi moddalarning tabiatiga, "elementar akt" da qatnashuvchi zarrachalar (atom, molekula, radikallar, ionlar) holatiga ko'ra quyidagi reaksiya turlari mavjud.

Oddiy reaksiyalar - bu molekulalar o'rtasida boruvchi kimyoviy o'zgarishlardir:

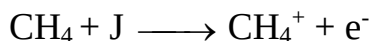
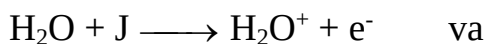


Bunday reaksiyalar valentliklari to'yingan zarrachalar o'rtasida borib, ularning aktivlanish energiyasi ($E_{akt} = 150-450$ kJ/mol) juda yuqori bo'lgani uchun ancha qiyinchilik bilan sodir bo'ladi va maxsus sharoitlarda boradi.

Aksariyat hollarda moddalar erituvchida eritilib, reaksiya eritmada boradi. Eritmada moddalar ionlarga parchalangani uchun ionlar o'rtasida o'zaro ta'sirlashuv $E_{akt} < 80$ kJ/mol bo'lgani uchun juda tez boradi. Masalan:



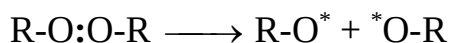
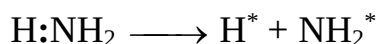
Ba`zi hollarda: elektrorazryad, qizdirish, nurlanish va mexanik ta`sir natijasida moddalar elektron chiqarishi tufayli molekulyar ionlar hosil bo`ladi. Bunday reaksiyalar juda tez boradi. M:



J - ionlanish uchun zarur bo`lgan energiya.

Yuqoridagi ta`sirlar natijasida molekular tarkibidagi bog`larni hosil qiluvchi elektronlar jufti ikkala atomlar o`rtasida teng taqsimlanmaydi. Bu geterolitik parchalanish deyiladi. Shunday reaksiyalar ham borki, ularda kimyoviy bog`ni hosil qilgan elektron jufti atomlar o`rtasida teng taqsimlanadi, ya`ni gomolitik ajralish natijasida valent to`yinmagan aktiv zarrachalar - radikallar hosil bo`ladi. Ko`pchilik reaksiyalar radikal mexanizmida boradi va bu reaksiyalar ($E_{\text{akt}} < 40 \text{ kJ/mol}$) juda tezlik bilan boradilar.

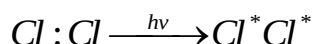
Radikallar hosil bo`lishiga misollar: $\text{H}:\text{OH} \longrightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$



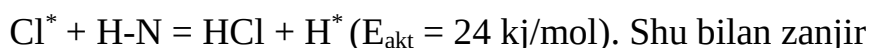
Radikal mexanizmida ko`pchilik polimerlanish reaksiyalari va zanjir reaksiyalari boradi.

Zanjir reaksiyalari. Biror aktiv markaz hosil bo`lib, bu aktiv markaz reaksiyaga kirishuvchi moddalarni o`zaro ta`sirini bir-biriga uzatilishi bilan boruvchi reaksiyalardir. Misol sifatida HCl sintezini ko`rib chiqaylik:

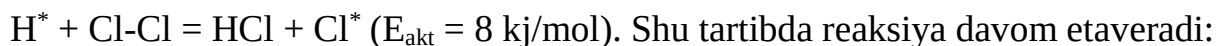
Reaksiyaning umumiy tenglamasi: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$. Reaksiya borishi uchun H_2 va Cl_2 gazlari aralashmasiga ultra binafsha nuri, quyosh nuri, yonib turgan magniy metali ta`sir ettirilsa bo`ldi, bunda xlor molekulasidan Cl^* radikallari hosil bo`ladi:

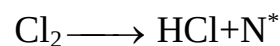
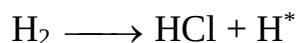
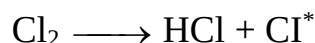
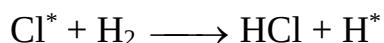


Hosil bo`lgan  $\text{Cl}^*$  - atom radikallari vodorod molekulasiga ta`sir etadi:



reaksiya boshlanib, N^* - atom radikali Cl- molekulasiga ta`sir etadi:





Zanjirning uzunligi bir necha yuz ming birlikkacha boradi. Hosil bo'lgan radikallarning o'zaro to'qnashuvlari:



zanjirning uzilishiga sabab bo'ladi. Reaksiya sekinlashadi va to'xtaydi. Buni zanjirning rekombinatsiyasi deyiladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Kimyoviy kinetika deganda nimani tushunasiz?
2. Reaksiya tezligi nima?
3. Moddalar massalari ta'siri qonunining mohiyatini tushuntiring.
4. Vant-Goff qoidasini tushuntiring.
5. Aktivlanish energiyasi nima, uning ahamiyati nimadan iborat?
6. Katalizator nima? Uning asosiy "vazifa"si nimadan iborat?
7. Gomogen va geterogen kataliz deganda nimani tushunasiz?
8. Ingibitorlar nima?
9. Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi deganda nimani tushunasiz?
10. Zanjir reaksiyalar haqida izoh bering.

Tayanch iboralar:

Mavzuda o'rganiladigan asosiy tayanch iboralari: kimyoviy kinetika, kimyoviy reaksiya tezligi, reaksiyaning molekulyarligi, tartibi, tezlik doimiysi, o'rtacha tezlik, reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar, moddalar massasi ta'siri qonuni, Vant-Goff qoidasi, aktivlanish energiyasi, katalizator, kataliz, katalitik reaksiyalar, zanjir reaksiyalar.

VI MAVZU

KIMYOVIY MUVOZANAT

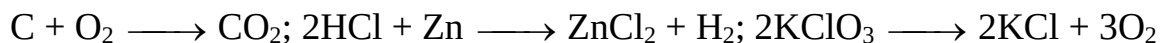
Reja:

1. Kimyoviy muvozanat haqida tushuncha. Qaytar reaksiyalar.
2. Kimyoviy muvozanatning siljishiga konsentratsiyaning ta'siri.
3. Kimyoviy muvozanat siljishiga bosimning ta'siri.
4. Kimyoviy muvozanat siljishiga temperaturaning ta'siri.
5. Kimyoviy muvozanat doimiysi. Le-Shatele prinsipi.

Adabiyotlar:

1. H. R. Rahimov "Anorganik kimyo", Toshkent "O'qituvchi", 1981., 96-101 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Visshaya shkola", 1969 g., 172-175 betlar.
3. T.M. Mirkomilov, H.H.Muhitdinov "Umumiy kimyo", Toshkent "O'qituvchi", 1987 y., 73-77 betlar.
4. N.X. Maqsudov "Umumiy kimyodan praktikum", Toshkent "O'qituvchi", 1979 y., 79-85 betlar.
5. Z.Q. Qodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar", Toshkent "O'qituvchi", 1996 y., 39-40 betlar.

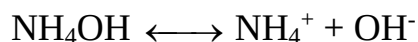
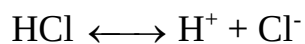
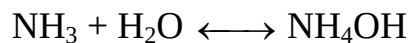
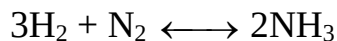
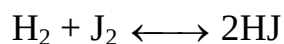
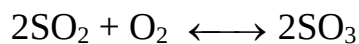
Umuman, barcha kimyoviy reaksiyalarni ikki turga: qaytar va qaytmas reaksiyalarga bo'lish mumkin. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar to'liq reaksiya mahsulotlariga aylanadigan jarayonlar - qaytmas reaksiyalar deyiladi. M:



Qaytmas reaksiyalar faqat bir yo'nalishda boradi va bular amalda to'liq, oxirigacha boradigan reaksiyalardir. Agar dastlabki moddalar stexiometrik nisbatda olingan bo'lsa, reaksiya mahsulotlari dastlabki moddalar bilan ifloslanmagan, ya'ni toza moddalar hosil bo'ladi.

Aksariyat kimyoviy jarayonlar qaytar reaksiyalardir. Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning bir qismi reaksiya mahsulotlariga aylanib, ayni vaqtda reaksiya

mahsulotlari qaytadan dastlabki moddalarga aylanib turadigan kimyoviy jarayonlar qaytar reaksiyalar deyiladi. Masalan:

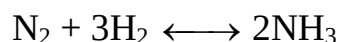


Bu misollardan ko`rinib turibdiki qaytar reaksiyalar ikkita o`zaro qarama-qarshi boruvchi reaksiyalardan iborat bo`lib, ular qatoriga ko`pchilik birikish, dissotsiylanish, gidrolizlanish, kompleks hosil bo`lish reaksiyalarini kiritish mumkin.

Bu reaksiyalar davomida reaksiya boruvchi sistema (avtoklav, stakan, kolba) da doimo dastlabki moddalar ham, reaksiya mahsulotlari ham birgalikda uchraydi. Shu sababli aksariyat texnologik jarayonlarda qaytar reaksiyalarning kechishi ishlab chiqarishni ancha qiyinlashtiradi. Bu qiyinchiliklar asosan, reaksiya tezligini ma`lum vaqtdan so`ng o`zgarmay qolishida, reaksiya mahsulotlarini ifloslanishida, ishlab chiqarish unumining pasayishida namoyon bo`ladi. Qaytar reaksiyalarning o`ziga xos xususiyati ularda kimyoviy muvozanat holatining yuzaga kelib qolishidir.

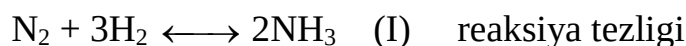
Yuqorida keltirilgan qaytar reaksiyalardan xohlagan birortasini tahlil etsangiz, har birida quyidagi holatni ko`rish mumkin: (ammiak hosil bo`lish jarayonini ko`rib chiqamiz).

1 mol N_2 gazi bilan 3 mol H_2 gazi aralashtirilib, tegishli sharoit yaratilsa, bu moddalar o`zaro ta`sirlashadi:



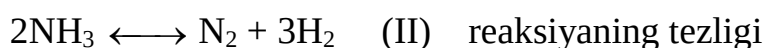
Ma`lum vaqt davomida reaksiya boradi, bir ozdan so`ng go`yo reaksiya to`xtab qolgandek tuyuladi. Shu paytda reaksiya aralashmani analiz qilib ko`rilsa, unda dastlabki moddalar  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  va mahsulot  $\text{NH}_3$  -ammiak moddasi borligini ko`rish mumkin. Agar sharoit o`zgartirilsa, moddalarning konsentratsiyalari ham o`zgarishi, lekin ularning miqdoriy nisbatlari har bir holatda deyarli bir xil qolishi aniqlangan.

Buning sababini quyidagicha izohlanadi: moddalar aralashtirilganda reaksiya boshlanib, ammiak hosil bo'la boshlaydi:



$$V_{\text{to'g'ri}} = K_{\text{to'g'ri}} [\text{N}_2] * [\text{H}_2]^3;$$

vaqt o'tishi bilan hosil bo'lgan mahsulot – NH_3 ning bir qismi parchalanib, qaytadan dastlabki moddani hosil qila boshlaydi:



$$V_{\text{teskari}} = K_{\text{teskari}} * [\text{NH}_3]^2 \text{ bo'ladi.}$$

Vaqt o'tishi bilan I reaksiya tezligi kamayib boradi. Chunki, massalar ta'siri qonuniga ko'ra N_2 va H_2 konsentratsiyalari kamayib borishi bilan $V_{\text{to'g'ri}}$ ning qiymati kamaya boshlaydi (12-rasm a-chiziq). II reaksiya tezligi esa, aksincha orta boshlaydi. Chunki, vaqt o'tishi bilan ammiakning konsentratsiyasi ortib boradi va V_{teskari} ning qiymati ortishiga olib keladi (b-chiziq).

Sistemada shunday holat yuzaga keladiki, u paytda I va II reaksiyalarning tezliklari o'zaro teng bo'lib qoladi:

$V_{\text{to'g'ri}} = V_{\text{teskari}}$ (s-chiziq). Bunda vaqt birligi ichida azot va vodoroddan qancha ammiak hosil bo'lsa, shu vaqt ichida ana shuncha miqdordagi ammiak qayta parchalanib azot va vodorodni hosil qiladi, ya'ni to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklari teng bo'lib qoladi. Bunga sistemaning kimyoviy muvozanat holati deyiladi. Kimyoviy muvozanat paytida kimyoviy reaksiyalar to'xtab kolmaydi, reaksiya davom etaveradi. Lekin qarama - qarshi reaksiyalarning tezliklarigina teng bo'lib turaveradi. Shu sababli buni dinamik (harakatchan) muvozanat deyiladi.

Kimyoviy muvozanatning miqdoriy harakteristikasi sifatida muvozanat doimiysi – $K_{\text{muv.}}$ qabul qilingan.

Muvozanat doimiysi. YUqorida ko'rib chiqilgan reaksiyalar uchun: to'g'ri reaksiya tezligi $V_{\text{to'g'ri}} = K[\text{N}_2] * [\text{H}_2]^3$; teskari reaksiya tezligi: $V_{\text{teskari}} = K[\text{NH}_3]^2$ bo'lsa, kimyoviy muvozanat sharti: $V_{\text{to'g'ri}} = V_{\text{teskari}}$ ga ko'ra: $K[\text{N}_2] * [\text{H}_2]^3 = K[\text{NH}_3]^2$ bo'ladi. Bu tenglikdagi doimiylarini bir tomonga, moddalar konsentratsiyalarini ikkinchi tomonga o'tkazib yozsak:

$$K_{\text{muv.}} = K_{\text{to'g'ri}} / K_{\text{teskari}} = [\text{NH}_3]^2 / [\text{N}_2] * [\text{H}_2]^3$$

tenglamaga kelimiz. Agar doimiylar nisbati ham bir doimiy o'zgarmas songa teng bo'lishini e'tiborga olsak reaksiyalar tezlik doimiylarining nisbatlari $K_{\text{to'g'ri}} / K_{\text{teskari}} = K_{\text{muv.}}$ ekanligi kelib chiqadi. Buning ma'nosi - kimyoviy muvozanatda turgan sistemada reaksiyada hosil bo'lgan moddalar konsentratsiyalar ko'paytmasining muvozanatda turgan dastlabki moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasiga nisbati ayni temperaturada doimiy sonidir.

Gazsimon moddalar ishtirok etadigan sistemalar uchun $K_{\text{muv.}}$ - ifodasi konsentratsiya o'rnida gazsimon moddaning parsial bosimlari yoziladi. Masalan umumiy reaksiya: $aA + bV = sS + dD$ uchun

$$K_{\text{muv.}} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Har qanday reaksiya muvozanat doimiysining qiymati reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar tabiatiga va temperaturaga bog'liq bo'lib, moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Umuman, muvozanat doimiysi va reaksiyaning asosiy termodinamik harakteristikalar (ΔG , ΔH , ΔS) o'rtasida uzviy bog'lanish mavjud.

Ma'lumki $\Delta G = RT \ln K_{\text{muv.}}$. Agar $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ekanligini eslasak, u holda $\Delta H - T \Delta S = RT \ln K_{\text{muv.}}$ kelib chiqadi. Tenglamani ΔH va $T \Delta S$ ga nisbatan echib $K_{\text{muv.}}$ qiymatini topsak:

$K_{\text{muv.}} = e^{-\Delta H / RT} \cdot e^{\Delta S / R}$ kelib chiqadi. Bu formulada ΔH , ΔS va T lar eksponensialning darajasida turibdi. Bundan ko'rinadiki $K_{\text{muv.}}$ ning qiymati temperatura o'zgarishiga juda sezgir bo'lib, moddalarning tabiati (entalpiya va entropiya) ga bog'liqdir. Bu xulosalar har qanday qaytar reaksiya (birikish, parchalanish, dissotsiylanish, cho'qmaning erishi, kompleks hosil bo'lishi, gidrolizlanish) uchun o'rinlidir.

Kimyoviy muvozanatning siljishi. Le-SHatele prinsipi.

Agar muvozanatda turgan sistemaning biror parametri yoki reaksiya muhitning sharoiti o'zgartirilmasa, sistema uzoq vaqt mobaynida bu muvozanat holatida turaveradi. Agar shu sistemaning biror parametri (sharoiti) o'zgarsa, sistemaning muvozanat holati buziladi. Boshqacharoq aytganda $V_{\text{to'g'ri}} \neq V_{\text{teskari}}$ (muvozanat holat) sharti o'zgarib,

$V_{\text{to'g'ri}} = V_{\text{teskari}}$ bo'lib qoladi. Bu holat faqatgina quyidagi ikki shart: $V_{\text{to'g'ri}} > V_{\text{teskari}}$ yoki $V_{\text{to'g'ri}} < V_{\text{teskari}}$ dan biri amalga oshganda ro'y beradi. Bunga kimyoviy muvozanatning siljishi deyiladi. Muvozanat o'ngga yoki chap tomonga siljiydi. Sistema kimyoviy muvozanati moddalar konsentratsiyalari (s), bosim (R) va temperatura (T) o'zgarganda siljishi mumkin. Bu faktorlarning muvozanatni siljishiga qanday ta'sir etishini ko'rib chiqamiz.

Kimyoviy muvozanat siljishiga moddalar konsentratsiyasining ta'siri.

Agar ammiak hosil bo'lishi reaksiyasida (muvozanatda turgan) dastlabki moddalardan N_2 (yoki N_2) ning konsentratsiyasini oshirsak massalar ta'siri konuniga ko'ra $V_{\text{to'g'ri}} = K_{\text{to'g'ri}} [N_2] \cdot [H_2]^3$ ifodaga muvofiq to'g'ri reaksiya tezligi ortishiga olib keladi. Bunda sistemada N_2 va H_2 ning miqdori kamaya boshlaydi. NH_3 miqdori muvozanat holatidagi nisbatan ortadi. Reaksion aralashmada NH_3 miqdorining ortishi o'z navbatida teskari reaksiya $NH_3 \longleftrightarrow N_2 + 3H_2$ tezligi V_{teskari} ortishiga sabab bo'ladi va ma'lum vaqtdan so'ng sistemada yangi muvozanat holati qaror topadi.

Bu muvozanatda turgan sistemada yana N_2 (yoki N_2) ning miqdorini oshirsak yana xuddi yuqoridagi singari holat qaytariladi. Kimyoviy muvozanat o'ng tomonga siljiydi ($V_{\text{to'g'ri}} > V_{\text{teskari}}$) va yana qaytadan muvozanat qaror topadi ($V_{\text{teskari}} = V_{\text{to'g'ri}}$).

Agar sistemada reaksiya mahsuloti NH_3 ning miqdori oshirilsa, muvozanat teskariga - chapga siljiydi ($V_{\text{to'g'ri}} < V_{\text{teskari}}$) va yana qaytadan muvozanat qaror topadi.

Umuman, muvozanatda turgan sistemada dastlabki moddalar konsentratsiyasining ortishi bu moddalar miqdorini kamaytiruvchi reaksiya tezligi ortishi ($V_{\text{to'g'ri}} > V_{\text{teskari}}$) ga olib keladi, muvozanat o'ngga, ya'ni reaksiya mahsulotlari miqdori ortishi tomonga siljiydi.

Reaksiya mahsulotlaridan birining miqdorini ortishi, shu mahsulot miqdorini kamaytiruvchi reaksiya, ya'ni dastlabki moddalar hosil bo'lish reaksiyasi ($V_{\text{to'g'ri}} < V_{\text{teskari}}$) tezligi ortishiga, muvozanatni chapga siljishiga olib keladi.

Yuqorida aytilgan misolimizda dastlabki moddalar konsentratsiyalarining kamayishi teskari reaksiya, $V_{\text{teskari}} < V_{\text{to'g'ri}}$ ortishiga, ya'ni shu moddalar miqdorini oshiruvchi reaksiya tezligi ortishiga olib keladi.

Hosil bo'lgan mahsulot NH_3 - ning miqdorini kamayishi $V_{\text{to'g'ri}} > V_{\text{teskari}}$ ga olib keladi, muvozanat o'ngga siljiydi.

Aksariyat hollarda, gazsimon moddalar ishtirokida boruvchi reaksiya (sistema) larda bosim o'zgarishining kimyoviy muvozanat siljishiga ta'siri ham xuddi yuqorida bayon etilgandek tushunilishi kerak.

Azot, vodorod va ammiakdan iborat kimyoviy muvozanatda turgan sistemaning umumiy bosimi 3 marta (sistema hajmini 3 marta kamaytirish bilan) oshirilganda muvozanat qaysi tomonga siljishini tahlil etaylik.

Bunda, bosimning 3 marta ortishi gazsimon moddalarning miqdori 3 marta ortishiga va muvozanat siljishiga sabab bo'ladi. Natijada muvozanat qaysi tomonga siljiydi? Shu savolga javob beraylik.

Bosim o'zgarishigacha barcha moddalar konsentratsiyasi: $[\text{N}_2]_{\text{muv.}}$, $[\text{H}_2]_{\text{muv.}}$, $[\text{NH}_3]_{\text{muv.}}$. Reaksiyalar tezliklari:

$V_{\text{to'g'ri}} = K [\text{N}_2]_{\text{muv.}} \cdot [\text{H}_2]_{\text{muv.}}^3$ va $V_{\text{teskari}} = K [\text{NH}_3]_{\text{muv.}}^2$. Gazlarning bosimi 3 marta oshirilganda ularning konsentratsiyalari: $3[\text{N}_2]_{\text{muv.}}$; $3[\text{H}_2]_{\text{muv.}}$ va $3[\text{NH}_3]$ bo'ladi. Har bir reaksiyaning tezligi:

$$V_{\text{to'g'ri}} = K(3[\text{N}_2]_{\text{muv.}})(3[\text{H}_2]_{\text{muv.}})^3 = 81 K[\text{N}_2]_{\text{muv.}}[\text{H}_2]_{\text{muv.}}^3$$

$$V_{\text{teskari}} = K(3[\text{NH}_3]_{\text{muv.}})^2 = 9K[\text{NH}_3]_{\text{muv.}}^2 \text{ bo'ladi.}$$

Demak, sistema bosimining 3 marta ortishi to'g'ri reaksiya tezligini 81 martaga, teskari reaksiya tezligini esa 9 marta ortishiga olib kelar ekan. Natijada to'g'ri reaksiya tezligi teskari reaksiya tezligidan 3 marta yuqori bo'lib, muvozanat buzilib ($V_{\text{to'g'ri}} \gg V_{\text{teskari}}$ bo'lgani uchun) o'ngga siljiydi.

Bu holat reaksiya tenglamasining o'ng va chap tomonlaridagi stexiometrik koeffitsientlar ($1 \text{ mol N} + 3 \text{ mol H} = 2 \text{ mol NH}_3$) yig'indisi ($4 \text{ mol} \neq \text{mol}$) o'zaro teng bo'lmagani uchun ro'y beradi. Agar tenglamada dastlabki moddalar "mol" lar soni hosil bo'lgan moddalar "mol" lari soni bilan teng bo'lsa, masalan $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ ($1 \text{ mol} + 1 \text{ mol} = 2 \text{ mol}$) bosimning o'zgarishi sistema muvozanatini o'zgaruviga olib kelmaydi. Lekin tenglamadagi moddalardan birortasining konsentratsiyasi o'zgarishi, muvozanatni u yoki bu tomonga siljitgan bo'lar edi.

Yuqoridagilarga asosan xulosa qilsak, sistema hajmini kamaytirish bilan bosimning ortishi kimyoviy muvozanatni gaz molekulalari soni kamayadigan tomonga, ya'ni bosim kamayadigan tomonga siljitadi. Bosimning kamayishi esa muvozanatni bosim ortadigan tomonga siljitadi. Reaksiyaning o'ng va chap tomonlaridagi stexiometrik koeffitsientlar yig'indisi o'zaro teng bo'lsa, bosimning o'zgarishi muvozanat siljishiga ta'sir etmaydi.

Temperaturaning ta'siri

Kimyoviy muvozanat siljishiga temperaturaning ta'siri reaksiyaning endotermik yoki ekzotermik ekanligiga, ya'ni reaksiyaning issiqlik effektiga bog'liq bo'ladi.

Agar ammiak hosil bo'lishi reaksiyasining o'rganishni davom ettiradigan bo'lsak:

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longleftrightarrow 2\text{NH}_3 - \Delta H = - 46,2 \text{ kJ/mol.}$$
 Bu reaksiya issiqlik chiqishi bilan boradi, ekzotermik reaksiya ($\Delta H < 0$). Bu sistemada temperaturani oshirsak temperatura yutilishi bilan boradigan reaksiya $2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ tezligi ortadi ($V_{\text{to'g'ri}} < V_{\text{teskari}}$) va muvozanat chap ga siljiydi.

Temperatura pasaytirilsa, issiqlik chiqishi bilan boradigan reaksiya to'g'ri tezligi ortadi ($V_{\text{to'g'ri}} > V_{\text{teskari}}$) va muvozanat o'ngga NH_3 hosil bo'lishi tomonga siljiydi.

Har qanday muvozanatda turgan sistemada temperaturaning ortishi endotermik reaksiya tezligi ortishiga, temperaturaning pasayishi - ekzotermik reaksiya tezligi ortishiga olib keladi.

Ko'rib chiqilgan kimyoviy muvozanat siljishiga uch faktor ta'siridan umumiy xulosa: agar muvozanatda turgan sistemaga tashqaridan ta'sir etilsa (moddalar konsentratsiyasi, bosimi, temperatura o'zgartirilsa) sistema o'z muvozanatini shu ta'sir kamayadigan reaksiya borishi tomoniga siljitadi. Buni kimyoviy muvozanat siljishi to'g'risida Le-Shatele prinsipi (yoki qoidasi) deyiladi. Bu qoida har qanday kimyoviy muvozanatda turgan reaksiya (texnologik jarayon) uchun qo'llanilib, jarayonlar borishini boshqarishning asosini tashkil etadi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Qaytar va qaytmas reaksiyalar deb qanday reaksiyalarga aytiladi.

2. Kimyoviy muvozanat nima?
3. Muvozanat doimiysi nima va uning fizik ma`nosi nimada?
4. Le-Shatele prinsipining mohiyatini tushuntiring.
5. Muvozanatga temperatura ta`sirini tushunish uchun nimaga e`tibor berish kerak?
6. Qanday sistemalarda muvozanatning siljishi bosimga bog`liq emas?
7. Muvozanatning siljishiga:
 - a) dastlabki moddalar miqdorining ortishi qanday ta`sir etadi?
 - b) dastlabki moddalar miqdorining kamayishi qanday ta`sir etadi?
 - v) mahsulotlar miqdorining ortishi qanday ta`sir etadi?
 - g) mahsulotlar miqdorining kamayishi qanday ta`sir etadi?

Tayanch iboralar:

Mavzuda o`rganiladigan asosiy tayanch iboralar: qaytar va qaytmas reaksiyalar, kimyoviy muvozanat, muvozanat doimiysi, muvozanatning siljishi, Le-SHatele prinsipi.

VII MAVZU.
DISPERS SISTEMALAR. ERITMALAR.

Reja:

1. Dispers sistemalar va ularning turlari.
2. Chin eritmalar va ularning hosil bo`lishi.
3. Moddalarning eruvchanligi.
4. Eritmalar konsentratsiyasi va ularni ifodalash usullari.
5. Eritmalardagi osmos hodisasi.
6. Eritmalarning bug` bosimi. Raul qonunlari.

Adabiyotlar:

1. H. R. Rahimov "Anorganik kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1981., 108-119 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Visshaya shkola", 1969 g., 145-160 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashg`ulotlar" Toshkent "O`zbekiston" 1997 y., 32-100 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, H.H.Muhitdinov "Umumiy kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1987 y., 78-85 betlar.
5. Q. Axmerov va boshqalar."Umumiy va anorganik kimyo" Toshkent "O`qituvchi", 1988 y., 135-140 betlar.
6. H.R. Rahimov va boshqalar. "Anorganik kimyodan praktikum", Toshkent "O`qituvchi", 1980 y., 74-100 va 122-124 betlar.
7. N.X. Maqsudov "Umumiy kimyodan praktikum", Toshkent "O`qituvchi", 1979 y., 44-52 betlar.

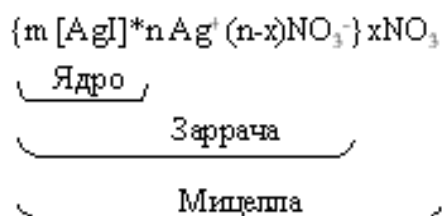
Ko`pchilik moddalar bir-birida (gaz - suyuqlik, suyuqlik-suyuqlik, qattiq modda - gaz, qattiq modda - suyuqlik) tarqaladi. Tarqalish natijasida geterogen yoki gomogen sistemalar hosil bo`ladi.

Bir modda ichida (muhitida) ikkinchi moddaning juda kichik zarrachalar holida tarqalishi (disperslanishi) dan hosil bo'lgan mikroeterogen sistemalar *dispers sistemalar* deyiladi. Har qanday dispers sistema dispers muhitdan va unda tarqalgan modda zarrachalari - dispers fazadan iborat bo'ladi. Dispers sistemalar bir-biridan dispers muhit va dispers fazaning agregat holati, zarrachalarning o'lchami (katta-kichikligi), ya'ni disperslik darajasi bilan farq qiladi.

Disperslik darajasiga ko'ra: dagal dispers sistemalar ($r = 100 - 10000 \text{ nm} \longleftrightarrow = 10 \text{ mkm}$) mavjud. Bunday sistemalar suspenziyalar (dispers muhit - suyuqlik, dispers faza - qattiq modda zarrachalari) - loyqa suv; unning suvdagi aralashmasi, emulsiyalar (dispers faza va dispers muhit - suyuqlik) - bo'yoqlar, sut kabi aralashmalar kiradi. Bu dispers sistemalar noturgun sistemalar bo'lib vaqt o'tishi bilan buziladi. Masalan, loyqa suv ma'lum vaqt tinch tursa tiniydi, ya'ni tuproq zarrachalari cho'kadi. Bu sistemalarga chang (qattiq modda - dispers faza, havo - dispers muhit); tutun - dispers faza va dispers muhit gazsimon moddalar; ko'piklar - (dispers muhit - suyuqlik, dispers faza - gaz); tuman (dispers faza - suyuqlik -(suv), dispers muhit - havo) ham kiradi.

Nozik dispers sistemalar yoki kolloid eritmalar. ($r = 1-100 \text{ nm}$, yoki $0,1 - 10,0 \text{ mkm}$) kolloid eritmalarini boshqacha "Zollar" ham deyiladi. Kolloid eritmalar dagal dispers sistemalarga nisbatan barqarordir. Ularga qogoz kleysi (K_2SiO_3 yoki Na_2SiO_3 ning suvli aralashmasi - "suyuq shisha"), AgI , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2S_3 - zollari misol bo'ladi. Kolloid eritmadagi zarrachalar murakkab tarkibli bo'lib bu zarrachalar **"MITSELLA"** deyiladi.

KI va AgNO_3 tuzlari eritmalarini aralashuvidan hosil bo'lgan AgI - zolini quyidagicha tasavvur etish mumkin.



Mitsellaning zaryadiga ko'ra zollarni "gidrofil zol" (musbat kolloid) ga va "gidrofob zol" (manfiy kolloid) ga bo'linadi. Bularga misollar sifatida Fe_2O_3 ning

gidrofil zoli - $\{[xFe_2O_3] \cdot yH_2O \cdot zFe^{3+} \cdot Cl^-\}$ va As_2S_3 ning gidrofob zoli $\{[xAs_2S_3] \cdot zHS^- \cdot zH^+\}$ ni ko'rsatish mumkin.

Ko'pchilik yuqori molekulyar birikmalarning eritmalarida ular zarrachalarining o'lchamlari katta bo'lganligi uchun bu moddalarning eritmalarini ham kolloid eritmalarga kiritiladi.

Umuman, kolloid eritmalarni olinishi, xossalari, ishlatilishi o'rganuvchi kimyo fanining bo'limi mavjud bo'lib uni "kolloid kimyo" deyiladi va maxsus o'rganiladi.

O'ta nozik dispers sistemalar. Bu sistemalarda r zarracha $< 10^{-8}$ sm bo'lib, modda ion yoki molekulalar holida dispers muhitda tarqalgan bo'ladi. Bu sistemlardagi zarrachalarni oddiy ko'z bilan ko'rib bo'lmaydi. O'ta nozik dispers sistemalarni chin (haqiqiy) eritmalar ham deb aytiladi. Chin eritmalarni alohida o'rganib chiqamiz.

Chin eritmalar.

Ko'pchilik kimyoviy o'zgarishlar, shu jumladan texnologik jarayonlar eritmalarda kechadi. Xomashyo va mahsulotlar sifatini nazorat qilish, kimyoviy jarayonlar mexanizmini to'liq o'rganish, moddalarni sintez qilish, ularning xossa va tuzilishlarini aniqlash uchun eng ko'p qo'llaniladigan sistemalar - eritmalaridir.

Eritma - ikki yoki undan ortiqcha komponent (tarkibiy qism) dan iborat bo'lgan gomogen sistemadir.

Eritmalar moddalarning agregat holatiga ko'ra qattiq, suyuq, gazsimon holatlarda bo'ladi. Qattiq eritmalar - bular turli tarkibga ega bo'lgan metallarning qotishmalari (po'lat, cho'yan, dyuralyuminiy, bronza, latun) va shishalardir.

Gazsimon eritmalarga havo (azot, kislorod va boshqa gazlardan iborat) va boshqa gazlarning aralashmalari kiradi.

Qattiq va gazsimon eritmalarida qaysi komponentning miqdori ko'p bo'lsa, shu komponent erituvchi hisoblanadi. Masalan: Cho'yan - uglerod (4%) ning temir (96%) dagi eritmasi bo'lsa, havo - azotdagi (78%) kislorod (21%) ning eritmasi bo'ladi.

Eng ko'p o'rganiladigan va ko'p uchraydigan eritmalar suyuq eritmalaridir. Suyuq eritmalar - asoslar, kislotalar, tuzlarning va organik moddalarning suv yoki boshqa suyuq moddalarda erishidan hosil bo'lgan sistemalaridir. SHu sababli eritmalar qatoriga

ko'pchilik suyuqliklar (suv-spirt, spirt-efir, benzol-efir, atseton-suv, atseton-spirt, benzol-benzin va hokazo) ning o'zaro aralashmalarini kiritish mumkin. Suyuq eritmalarida eritma hosil bo'lish jarayonida agregat holatini uzgartirmaydigan komponent erituvchi deyiladi. Masalan: suvda osh tuzi eriganda (miqdoridan qat'iy nazar) osh tuzi kristallari suv ta'sirida kristall holatini yo'qotadi, suv esa suyuq holicha qolaveradi. SHuning uchun bunday eritmalarining barchasida suv erituvchi bo'ladi.

Agar suyuqliklarning o'zaro aralashuvidan hosil bo'lgan eritmalar bo'lsa, miqdori ko'p bo'lgan suyuqlik erituvchi hisoblanadi.

Eritmalarning hosil bo'lishi.

Eritmalarning hosil bo'lishini fizikaviy va kimyoviy (gidratlar) nazariyalari quyidagicha tushuntiradi.

Eritma erituvchilarda turli modda molekulalarini tarqalib ketishi, ya'ni erishi natijasida hosil bo'ladi. Qattiq moddalar erishida uning sirtidagi molekulalar erituvchi molekulalari ta'sirida sirtidan "uzilib" eritmaga o'tadi. Diffuziya hodisasi va molekulalalar ta'sir tufayli molekulalar eritma "ichiga" singib ketadi. SHu tariqa kristall panjarani tashkil etgan barcha molekulalar (eritma erigan moddaga to'yinmaguncha) eritmaga o'tadi va eritma hosil bo'ladi. Bu jarayon natijasida bir jinsli sistema hosil bo'ladi va bunda erituvchining tabiati va qattiq moddaning tuzilishi, kimyoviy xossasi asosiy rolni o'ynaydi.

Suyuq moddalarning eritmaları hosil bo'lishida erituvchi va eriydigan moddalarning molekulalari o'zaro aralashib (diffuziya hodisasi tufayli) ketadi. Bu jarayonda moddalarning dipol momenti, qutblanuvchanligi kabi xususiyatlari asosiy o'rinni egallaydi. Shu sababli qutbli moddalar qutbli eruvchida, qutbsiz moddalar qutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi.

Eritmalarning bir jinsli bo'lishi, erish jarayonida issiqlikning yutilishi yoki ajralib chiqishi eritmaları kimyoviy moddalar deb aytishga asos bo'ladi.

Lekin, eritmalar tarkibining har xilligi va o'zgaruvchanligi ularni mexanik aralashmalarga taalluqli degan xulosaga olib keladi. Shu sababli eritmaları kimyoviy moddalar bilan mexanik aralashmalar o'rtasidagi "oraliq sistema" deb qarash kerak.

Yuqoridagi hollarda va har qanday eritmalarining hosil bo'lishida erituvchi molekulalari bilan eriydigan modda molekulalari o'rtasida o'zaro kimyoviy reaksiya boradi. Bu reaksiyaning mahsuloti sifatida erigan modda molekulalarining solvatlari hosil bo'ladi. Agar A-moddasi biror eruvchi (lotincha "solven") da erisa, eritmada hosil bo'lgan yangi modda - solvat $[A \cdot n\text{solv}]$ ko'rinishida yoziladi. Erituvchi suv bo'lsa hosil bo'lgan moddalar $(A \cdot n\text{H}_2\text{O})$ gidratlar deyiladi. Eritmalar hosil bo'lishining solvatlar (gidratlar) nazariyasini D.I.Mendeleev yaratgan.

Suvli eritmalaridan ajratib olingan ko'pchilik kristall modddalar tarkibida bir necha molekula suv bo'ladi: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ va hokazo.

Demak, gidratlar (solvatlar) ning tarkibi erigan modda tarkibiga, tabiatiga, erituvchining miqdoriga va tabiatiga bog'liq bo'ladi.

Barcha kimyoviy jarayonlar singari moddalarning erishi ham sistemaning entalpiyasi (ΔH), entropiyasi (ΔS) va izobor-izotermik potentsiali ΔG o'zgarishi bilan harakterlanadi. Termodinamika nuqtai nazaridan biror modda boshqa ikkinchi moddada eriganda $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ shart bajarilishi kerak.

Bundan ko'rinib turibdiki, doimiy temperaturada ΔG ning qiymati erish jarayonida zarrachalarning tartibsizligi (ΔS) - entropiya va entalpiya (ΔH) o'zgarishidan iborat.

Bu ikkala kattalikning erish jarayoniga ta'siri quyidagicha tushuntiriladi.

Suyuqlik yoki qattiq modda eriganda "tartibli" holatdan tartibsiz holatga o'tadi, ya'ni eruvchida tarqalib ketadi. Buning natijasida sistemaning entropiyasi ortadi ($\Delta S > 0$), bu erish jarayonini o'z-o'zidan borishiga va $\Delta G > 0$ bo'lishida entropiya faktori hissasini ortishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun ham aksariyat hollarda qattiq va suyuq moddalarning erishi temperatura ortishi bilan ortadi.

Gazsimon moddalarning suyuqliklarda erishida zarrachalar (gaz holatdagi) tartibsiz holatdan tartibi yuqori bo'lgan (suyuqlik) holatga o'tadi va $\Delta S < 0$, ya'ni bu jarayon entropiyaning kamayishiga olib keladi. Bunda ΔG -ning qiymatiga entropiya

faktorining qo'shadigan hissasi kam bo'ladi. Shu sababli gazsimon moddalarning eruvchanligi temperatura ortishi bilan kamayib, temperatura pasayishi bilan ortadi.

Eritma hosil bo'lish jarayonida sistemaning entalpiyasi yoki ortishi $\Delta H > 0$, yoki kamayishi $\Delta H < 0$ mumkin. Agar $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ ekanligini e'tiborga olsak va erish jarayonida hajm o'zgarmaydi ($\Delta V = 0$) deb qabul qilsak, (sistema tashqi muhitga nisbatan ish bajarmaydi $A = p\Delta V = 0$) u holda erish paytida entalpiya o'zgarishi faqatgina sistemaning ichki energiyasi o'zgarishidan $\Delta H = \Delta U$ iborat bo'ladi. Boshqacharoq aytganda, ΔH (erish) asosan moddaning tuzilishi, kristall panjarasi buzilishiga sarflangan energiya (ΔH tuzilish) bilan yangi hosil bo'lgan moddalarning (solvatlanish gidratlanish) hosil bo'lish energiya ($\Delta H_{\text{solv.}}$) lari farqi $\Delta H_{\text{erish}} = \Delta H_{\text{tuzilish}} - \Delta H_{\text{solv.}}$ dan iborat bo'ladi.

Gazsimon moddalar uchun $\Delta H = 0$ bo'lgani, uchun $\Delta H_{\text{erish}} = -\Delta H_{\text{solv.}}$ bo'ladi, ya'ni gazlarning suyuqliklarda erishida gaz molekulalari bilan erituvchi molekulalari o'rtasidagi o'zaro ta'sir energiyasi asosiy faktor hisoblanadi va shu sababli doimo gazlarning erishi ($\Delta H_{\text{erish}} < 0$) ekzotermik jarayondir.

Shuningdek shakar, glitserin, spirt, NaOH, KOH, Na₂SO₄, sulfat, xlorid, nitrat kislotalarning erishi ham ekzotermik jarayondir. Chunki, molekulyar kristallarning tuzilish energiyasi va suyuq moddalardagi molekulalararo vander-vaals kuchlarining energiyasi bu moddalarning solvatlanish (gidratlanish) energiyasidan kichik, ya'ni $\Delta H_{\text{tuzilish}} < \Delta H_{\text{gidratlanish}}$.

Ionli kristallardan iborat moddalar (NaNO₃, NH₄Cl, KCNS, NaCl, KNO₃, KCl, NH₄NO₃, CuSO₄ va boshqalar) da molekulalar orasidagi bog'lanish energiyasi juda katta qiymatga ega. Shuning uchun bu moddalar eriganda $\Delta H_{\text{tuzilish}} > \Delta H_{\text{solv.}}$ bo'lgani tufayli entalpiya o'zgarishi $\Delta H > 0$ bo'ladi. Bu moddalarning erishi endotermik reaksiyalardir, boshqacha aytganda bu moddalarning erishi temperatura ortishi bilan ortib boradi. Moddalar eriganda issiqlikning yutilishidan foydalanib ba'zi bir sovutgich aralashmalar hosil qilinadi. Agar 60 g. NH₄NO₃ ni 100 gr. H₂O da eritilsa, sistemaning harorati 30°C ga pasayadi, agar 88 g. NH₄NO₃ ni 100 g. suvda eritilsa 36°C ga temperaturani pasaytirish mumkin.

Ba`zi moddalarda  $\Delta H_{\text{tuzilish}} = \Delta H_{\text{solv.}}$  bo`ladi. Bular molekulyar tuzilishli qutblanmagan moddalar bo`lib, ularning erishi entalpiya o`zgarishisiz ($\Delta H_{\text{erish}} = 0$) ro`y beradi. Bu erish jarayonida  $\Delta G < 0$  bo`lishi uchun asosan, entropiyaning o`zgarishi ( $\Delta S > 0$ ) hal qiluvchi rol o`ynaydi. Bunga misol sifatida I_2 kristallarning CCl_4 da erishini keltirish mumkin. Bu eritma hosil bo`lishida erituvchi va erigan modda molekulari o`rtasida yangi modda (solvat) hosil bo`lmaydi va bunday eritmalar ko`pincha oddiy ikkita moddaning aralashmasiga, ya`ni ideal eritmalarga yaqin bo`ladi.

Moddalarning eruvchanligi.

Har qanday kimyoviy toza modda boshqa moddada eriydi. Moddalarning eruvchanligi shu moddaning va erituvchining tabiatiga, temperaturaga bog`liq.

Moddalarning eruvchanligi deb, ayni temperaturada 100 g. erituvchida erigan moddaning gramm miqdoriga aytiladi. Odatda buni moddalarning "eruvchanlik koeffitsienti" deyiladi.

Kengroq ma`noda moddalarning eruvchanligi sifatida ayni sharoitda to`yingan eritmaning konsentratsiyasini qabul qilsa ham bo`ladi. Shunga muvofiq, eruvchanlik miqdoran erigan modda massasining to`yingan eritma massasiga nisbatini ifodalovchi foiz qiymatga tengdir. Ba`zan 1 litr to`yingan eritmadagi erigan moddaning "mol" lar soni ham moddaning eruvchanligi deyiladi.

Ko`pchilik hollarda erituvchi sifatida suv ishlatilgani uchun moddalarning suvda eruvchanligi quyidagicha harakterlanadi: agar 100 g suvda 10 g. va undan ko`p miqdordagi modda erisa - yaxshi eruvchan; agar 10 g. dan 0,01 gacha erisa - kam (yomon) eriydigan; agar 0,01 g. dan kam erisa - amalda erimaydigan modda deyiladi.

Moddalarning eruvchanligi ularning tabiatiga bog`liq. Qutbli moddalar qutbli erituvchida (spirt - suvda, ammiak - suvda, vodorod xlorid - suvda) yaxshi eriydi: qutbsiz moddalar qutbsiz erituvchilarda (iod - xloroformda, eg - benzolda, naftalin - benzolda) yaxshi eriydi.

Temperaturaning ortishi bilan moddalarning eruvchanligi ham ortib boradi. Buning sababi moddalarning erish issiqligi mavzusida batafsil bayon etildi. Moddalar eruvchanligini temperaturaga bog`liqligi eruvchanlik grafigida ko`rsatiladi. Ushbu

grafikdan foydalanib xohlagan temperaturada (100°C gacha) turli moddalarning 100 g. erituvchida necha gramm erishini bilib olish mumkin.

Qattiq moddalarning eruvchanligi bosimga bog'liq bo'lmaydi.

Suyuq moddalar suyuqliklarda eriganda turlicha (cheksiz yoki cheklangan miqdorda) eriydi yoki aralashadi. Masalan, spirt suvda cheklanmagan miqdorda eriydi, boshqacha aytganda spirt va suv xohlagan miqdoriy nisbatlarda aralashadi.

Dietil efiri ($\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$) xona temperaturasida suvda cheklanmagan miqdorda eriydi, ya'ni suv va efir aralashmasi ikki qavatdan iborat bo'ladi. Yuqori qatlam - suvning efirdagi to'yingan eritmasi bo'lsa, pastki qatlam efirning suvdagi to'yingan eritmasidir. Temperaturaning ortishi bu moddalarni bir-biridan eruvchanligini oshiradi va ma'lum temperaturada ikkala modda o'zaro xohlagan nisbatda aralashadi.

O'zaro cheklangan miqdorda eruvchi suyuqliklarning cheksiz eruvchanlik holatiga o'tadigan temperatura suyuqliklarning kritik erish temperaturasi deyiladi. Bunga misol: fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) $66,4^{\circ}\text{C}$ da suvda cheklangan miqdorda eriydi, $66,4^{\circ}\text{C}$ dan boshlab esa, fenol cheklanmagan miqdorda suvda, suv esa fenolda eriydi (aralashadi). Shuning uchun "fenol-suv" sistemasi uchun $66,4^{\circ}\text{C}$ kritik erish temperaturasi deyiladi.

Ma'lumki ikkita o'zaro aralashmaydigan suyuqlik aralashmasiga uchinchi - bu ikkala moddada o'z eruvchanlik koeffitsientiga proporsional holda eriydigan modda qo'shilsa, bu modda ikkala suyuqlikda turlicha eriydi.

O'zaro aralashmaydigan moddalar aralashmasida erigan (tarqalgan) moddaning konsentratsiyalari nisbati ayni temperaturada doimiy son bo'lib, erigan moddaning umumiy miqdoriga bog'liq emas. Buni "tarqalish qonuni" deyiladi. Agar S - erigan moddaning birinchi erituvchidagi konsentratsiyasi, C - erigan moddaning ikkinchi erituvchidagi konsentratsiyasi bo'lsa, uning tarqalish koeffitsienti K quyidagicha ifodalanadi:

$$K = \frac{C_{\text{Органик}}}{C_{\text{Суг}}}$$

Iodning suvga nisbatan xloroformda tarqalish koeffitsienti $K=130$ ga teng, ya'ni xloroformda erigan iod miqdori suvdagiga nisbatan 130 marta ko'p.

"Tarqalish qonuni"ga asoslanib moddalarni bir-biridan ajratish, miqdorini oshirish - konsentrlash va ajratib olish (ekstraksiyalash) mumkin.

Gazlar ham suyuqliklarda eriydi. Bu jarayon ekzotermik jarayon. Gazlarning suyuqliklarda erishi Genri qonuniga bo'ysunadi.

Doimiy temperaturada o'zgarmas hajmdagi suyuqlikda erigan gaz miqdori shu gazning parsial bosimiga to'g'ri proporsional.

$$C = K * P$$

bunda C - gazning to'yingan eritmadagi miqdori, P-gazning parsial bosimi va K - proporsionallik koeffitsienti yoki Genri doimiysi.

Agar suyuqlikda bir necha gazlar aralashmasi erisa, har bir gazning eruvchanligi gazlarning umumiy bosimiga emas, balki shu gazning parsial bosimigagina bog'liq bo'ladi.

Gazlarning eruvchanligi "ml/100 ml" birlikda ifodalanadi.

Ba'zi gazlarning suvda eruvchanligi "ml/100 ml H₂O"

GAZ	Eruvchanligi		Gaz	Eruvchanligi	
	0°	20°C		20°C	0°
Vodorod	2,15	1,8	SO ₂	171	87.8
Kislород	4,9	3,1	Cl ₂	461	236
Azot	2,35	1,5	N ₂	5,5	3,3
Ammiak	--	700	NH ₃	--	--

Moddalarning eruvchanlik koeffitsientiga ko'ra to'yinmagan, to'yingan va o'ta to'yingan eritmalarga ajratiladi.

To'yinmagan eritma. Ayni temperaturada ma'lum miqdor erituvchida erish koeffitsientidan kam miqdordagi modda erishidan hosil bo'lgan eritma - to'yinmagan eritma deyiladi. Agar eruvchanlik grafigiga e'tibor berilsa, 20°C da 100 ga suvda 36 g. NaCl eriydi. Agar shu sharoitda 15 g. NaCl erisa, to'yinmagan eritma hosil bo'ladi. Bu eritmada yana qo'shimcha 21 g. modda eritib to'yingan eritma hosil qilinadi.

To'yingan eritma - ayni temperaturada ma'lum miqdordagi erituvchida erish koeffitsientiga teng yoki undan ko'proq miqdordagi modda erishidan hosil bo'lgan eritmadir. To'yingan eritmada doimo erigan modda miqdori kristall (erimay qolgan) modda miqdori bilan muvozanatda bo'ladi, ya'ni eritmaga o'tayotgan zarrachalar soni eritmadan kristalga o'tayotgan molekulalar soniga teng bo'ladi.

O'ta to'yingan eritma. Agar to'yingan eritmada erigan modda ustiga yana shu moddadan qo'shib temperatura oshirilib boraverilsa ortiqcha qo'shilgan modda erib ketadi. Yana modda qo'shib temperatura oshirilsa modda yana erib ketadi va natijada o'ta to'yingan eritma hosil bo'ladi. O'ta to'yingan eritmalar azaldan (T.E.Lovis, 1794 y) ma'lum bo'lib, ular oddiy sharoitda noturg'un sistemadir.

Shu tufayli bu eritmaga ozgina mexanik ta'sir (eritma turgan idishga oddiy zarb) berilsa yoki ozgina qattiq modda zarrachasi qo'shilsa, temperatura pasaytirilsa eritmani bo'zilishiga - erigan moddaning ortiqcha miqdori qayta kristallanib ajralib chiqadi. SHu usul (qayta kristallash) bilan ko'pchilik moddalar tozalanadi. Bunda ko'pincha kristallogidratlar olinadi. Masalan: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (natriy tiosulfat kristallogidрати), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Glauber tuzi), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (bura), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mis kuporosi).

Eritmalarning konsentratsiyalarini ifodalash usullari.

Eritmaning biror hajmi yoki massasi birligida erigan modda miqdorini ko'rsatuvchi qattalik eritmaning konsentratsiyasi deyiladi va S - harfi bilan belgilanadi.

Eritma konsentratsiyasini ifodalashning quyidagi turlari mavjud:

- a) erigan moddaning massa ulushi (ω) yoki foiz konsentratsiya (S %)
- b) molyar konsentratsiya (S_m , mol/l)
- v) normal yoki ekvivalent konsentratsiyasi (S_n ; N, g-ekv/l)
- g) Titr (T, g/ml)
- d) molyal konsentratsiyasi (m, mol/1000 g)
- e) molyar qism (N, mol)

Har bir konsentratsiyasi turini alohida qarab chiqamiz.

Foiz konsentratsiya.

Har qanday eritmaning 100 gramida erigan moddaning gramm miqdorini ko'rsatuvchi qiymat foiz konsentratsiya deyiladi.

Foiz konsentratsiya quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$C\% = \frac{m_{\text{modda}}}{m_{\text{eritma}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{modda}} \cdot 100\%}{m_{\text{eritma}} + m_{\text{modda}}}$$

Ko'pchilik hollarda bu konsentratsiyani "massa ulushi" holida:

$$W = \frac{m_{\text{modda}}}{m_{\text{eritma}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{modda}} \cdot 100\%}{m_{\text{eritma}} + m_{\text{modda}}}$$

ifodalanadi. Uning ma'nosi eritma umumiy og'irligining qanchasi erigan modda hissasiga to'g'ri kelishini bildiradi.

Ma'lumki, eritmalar suyuq holda bo'lgani uchun uning miqdori hajm birligida (V, ml, sm³, litr) ifodalanadi. Bunday hollarda eritma massasi bilan hajmi o'rtasidagi bog'lanish $m = V \cdot d$ holida yoziladi. Bu erda d – 1 eritmaning zichligi, ya'ni 1 ml (sm³) hajmdagi eritmaning og'irligi deyiladi va g/ml, g/sm³, kg/m³ birlikda o'lchanadi. Masalan, 98% li H₂SO₄ eritmasining zichligi 1,84 g/sm³ ga teng deganda shu eritmaning 1 sm³ yoki 1 millilitri 1,84 g. massaga ega, deb tushunish kerak.

Yuqoridagilarni e'tiborga olsak, eritmaning foiz konsentratsiyasi:

$$C\% = \frac{m_{\text{modda}}}{V \cdot d} \cdot 100 \text{ yoki } \% = \frac{m_{\text{modda}}}{V \cdot D} \cdot 100$$

Faraz qilaylik, osh tuzi eritmasining konsentratsiyasi 15% (0,15) li bo'lsin. Buning ma'nosi, osh tuzi eritmasining 100 gramida 15 g. NaCl moddasi 85 g. H₂O da erigan. Boshqacha aytganda, shu eritmaning 1 og'irlik qismi (g.) da 0,15 og'irlik qism (g.) NaCl va 0,85 og'irlik qism (g.) H₂O dan iborat.

Molyar konsentratsiya.

Eritmalarning molyar, normal konsentratsiyalari va titr hajmiy konsentratsiyalar qatoriga kirib, eritmaning hajmi birligida erigan modda miqdorini ifodalaydi.

1 litr (1000 ml) eritmada erigan moddaning "mol" lar miqdorini ko'rsatuvchi qiymat molyar konsentratsiya deyiladi. Uni hisoblash formulasi:

$$C = \frac{n_{(моль)}}{V_{(литр)}} \text{ bo`ladi.}$$

Bu erda V - eritmaning hajmi, n - erigan moddaning "mol" lar soni. Agar $n = m/M$ va hajmni millilitrda ifodalasak, u holda:

$$C = \frac{m_{modda} \cdot 100\%}{M \cdot V_{(мл)}} \text{ bo`ladi.}$$

Bu erda m modda - erigan modda massasi, gr, M erigan moddaning molekulyar massasi, g/mol.

Agar, H_2SO_4 ning 0,5 mol/l (molyar) konsentratsiyali eritmasi deyilsa, har bir litr eritmada 0,5 mol (yoki $0,5 \cdot 98 = 49$ gramm) H_2SO_4 erigan, degan ma`noni tushunish kerak.

Normal (ekvivalent) konsentratsiya

Har qanday eritmaning 1 litri (1000 millilitr) da erigan moddaning gramm - ekvivalent soni (ekvivalent miqdori) ni bildiruvchi qiymatga normal konsentratsiya deyiladi. Normal konsentratsiyani hisoblash formulalari:

$$C_H = \frac{n_{(эп.экв)}}{V} \text{ yoki } n_{(эп.экв)} = \frac{M_{modda}}{\mathfrak{E}_{modda}}$$

$V = 1000$ ml ekanligini e`tiborga olsak:

$$C_H = \frac{m_{modda} \cdot 1000}{\mathfrak{E}_{modda} \cdot V_{(мл)}} (n) (g.ekv/l) \text{ bo`ladi.}$$

Ushbu konsentratsiyani hisoblash uchun "kimyoning asosiy qonunlari" mavzusidagi murakkab moddalarning ekvivalentini hisoblash formulalarini bilish shart.

Agar, NaOH ning 0,25 n li eritmasi deyilsa, shu eritmaning har 1 litrida 0,25 g.ekv (yoki $0,25 \cdot 40 = 10$ g.) NaOH erigan, degan ma`noni anglash lozim.

Molyar va normal konsenratsiyalarning formulalaridan ko`rinib turibdiki, eritmaning konsentratsiyalari eritma hajmiga teskari proporsionaldir, ya`ni aniq

konsentratsiyali eritmaning hajmi avvalgisiga nisbatan necha marta ortsa, eritma konsentratsiyasi shuncha kamayadi.

Aksariyat hollarda molyar va normal konsentratsiyalar foiz konsentratsiya bilan almashtirilishi yoki aksincha masalalarni hal etishga to'g'ri keladi. SHunday hollarda quyidagi formulalardan foydalanish mumkin:

$$C_M = \frac{C\% \cdot V \cdot d \cdot 1000}{100 \cdot V \cdot M} = \frac{C\% \cdot d \cdot 10}{M}; \quad C\% = \frac{C_M \cdot M}{d \cdot 10}$$

$$C_H = \frac{C\% \cdot V \cdot d \cdot 1000}{100 \cdot V \cdot \mathcal{E}} = \frac{C\% \cdot d \cdot 10}{\mathcal{E}}; \quad C\% = \frac{C_H \cdot \mathcal{E}}{d \cdot 10}$$

Eritmaning titri.

Eritmaning 1 millilitr (sm^3) da erigan moddaning gramm miqdorini ko'rsatuvchi qiymatga eritmaning titri deyiladi.

Yuqoridagi qoidaga ko'ra, xlorid kislota (HCl) eritmasining titri 0,00365 g/ml teng deylik. Bu eritmaning 1 ml da 0,00365 g. HCl erigan degan ma'noni anglatadi.

Umuman, eritmaning titri bilan molyar va normal konsentratsiyalari o'rtasida quyidagicha bog'lanish bor:

$$T = \frac{m_{\text{modda}}}{V_{\text{eritma}}} = \frac{C_H \cdot \mathcal{E}}{1000} \quad \text{ba} \quad T = \frac{C_M \cdot M}{1000}$$

Molyal konsentratsiya.

Molyal konsentratsiya odatda kam ishlatiladigan konsentratsiya turidir.

Molyal konsentratsiya deb, 1000 g. erituvchida erigan moddaning "mol" lar soniga aytiladi va $M = n / 1000$ g. formula bilan hisoblanadi. Agar 1000 g. erituvchida 1 mol modda erigan bo'lsa, bu eritma 1 molyalli deyiladi.

Molyar qism.

Ko'pchilik hollarda eritmalar konsentratsiyasi molyar qism orqali ifodalandi. Umuman, eritmada erigan modda va erituvchining miqdori 1 mol deb olinsa, shu 1

molning qanday hissassi erigan moddaga va qanday qismi erituvchiga to'g'ri kelishini ko'rsatuvchi miqdorga molyar qism deyiladi. Shunga ko'ra, erituvchining molyar qismi:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \text{ erigan moddaning molyar qismi esa,}$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_1}; \text{ holida ifodalanadi.}$$

Bunda n_1 - erituvchining " mol" lar soni, n_2 - erigan moddaning "mol" lar soni va ular quyidagicha ifodalanadi:

$$n_1 = \frac{m_{\text{эритувчи}}}{M_{\text{эритувчи}}}; \quad n_2 = \frac{m_{\text{эриган модда}}}{M_{\text{эриган модда}}}$$

Har qanday eritma uchun $N_1 + N_2 = 1$ ga teng. Bu formulalardan tegishli hisoblashlarda foydalaniladi.

Eritmalardagi osmos hodisasi.

Ma'lumki eritma hosil bo'lishida yoki konsentratsiyalari bir-biridan farq qiluvchi eritmalar o'zaro aralashtirilganda eritmadagi modda zarrachalari va erituvchi molekulalari eritma ichida tartibsiz (Broun) harakat qila boshlaydi. Bunga misol turli konsentratsiyali shakar eritmaları aralashmasi bo'la oladi. Agar konsentratsiya kam shakar eritmasiga konsentratsiyasi yuqori bo'lgan shakar eritmasi qo'shilsa, eritma ichida shakar molekulalari ko'p joydan kam joyga, erituvchi molekulalari ham ko'p joydan kam joyga o'tadi. Eritmada diffuziya hodisasi ro'y beradi. Bunda eritmaning entropiyasi $\Delta S \rightarrow \max$ bo'lguncha, ya'ni eritmada yangidan erigan modda (shakar) molekulalari qayta tekis taqsimlanmagunicha davom etadi. Bu ikki *yoqlama diffuziya* deyiladi.

Agar shakar eritmasi solingan, devori yarim o'tkazgich xossaga (bir tomonlama o'tkazuvchan) idishni suvli idishga tushirilsa, bir yoqlama diffuziya ro'y beradi. Suvli idishdagi suv molekulalari (o'lchami kichik bo'lgani uchun) shakar eritmasiga - ichki idishga o'ta boshlaydi. Ichki idishdagi shakar molekulalari idish devoridagi

teshiklarning o'lchamidan katta bo'lgani uchun tashqi suvli idishga o'ta olmaydi. Natijada ichki idishdagi eritma hajmi orta boshlaydi va eritma idishga tutashtirilgan nay orqali ko'tarila boshlaydi. Bunga *osmos hodisasi* deyiladi.

Osmos hodisasi tufayli ichki idishdagi bosim (gidrostatik bosim) ortadi va suyuqlik tashqi bosimga nisbatan ish bajarib yuqoriga ko'tariladi. SHu jarayonda bajarilgan ishga osmotik bosim deyiladi. Ayni misolda osmotik bosim suyuqlikning dastlabki va oxirgi holatdagi sathlari farqiga teng bo'ladi.

Osmos hodisasi tufayli yuzaga kelgan gidrostatik bosim tashqi muhitdagi bosim bilan tenglashganda osmos hodisasi to'xtaydi.

Umuman eritmalaridagi osmotik bosim Vant-Goff qonuniga ko'ra eritmada erigan modda miqdori S va temperatura (T) ga to'g'ri proporsionaldir:

$P_{\text{osm.}} = CRT$; bunda $P_{\text{osm.}}$ - eritmaning osmotik bosimi, Pa, KPa, mm. sim. ust.; R - gaz doimiysi 8,314 J/mol*K.

Agar $C = n/v$ molyar konsentratsiyasi ekanligini va $n = m/M$ ekanligini va hajm (V) millilitrda o'lchanishini e'tiborga olsak eritma osmotik bosimi quyidagiga ifodalanadi:

$$P_{\text{osm.}} = 1000 \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$$

Ko'rinib turibdiki, eritmada erigan moddaning molekulyar og'irligi qanchalik kichik, temperatura va erigan modda miqdori qanchalik katta bo'lsa, osmotik bosim shunchalik yuqori bo'ladi.

Osmotik bosim odam organizmi, o'simliklar hayotida katta ahamiyatga ega.

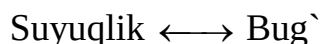
O'simliklar ildizi ham yarim o'tkazgichlik xossasiga ega. Tuproqdagi nam (H_2O) ni tortib olib o'simlik tanasida katta bosim hosil qiladi. Buning isboti o'simlik shoxchasi kesib olinsa va bir oz vaqt qo'yilsa so'lib qoladi va qaytadan suvli idishga (yoki nam tuproqqa) qo'yilsa qaytadan o'z holiga keladi. SHu sababli o'simlik hatto tuproq tagidan unib chiqadi, daraxtning shoxlari egilib qo'yilgan bo'lsada yana yuqoriga qarab o'sadi.

Tajribalarning ko'rsatishicha, agar erdagi namlik 6% ga teng bo'lib, harorat $20^{\circ}C$ bo'lsa, bunday erga ekilgan don ekinlari urugi ichida osmotik (gidrostatik) bosim $4,05 \cdot 10^6$ Pa ni tashkil etar ekan.

Odam organizmidagi hujayra va to'qimalar ham yarim o'tkazgich parda xossasiga ega. Iste'mol qilinadigan suyuqliklar, oziq-ovqatlarning odam tanasiga singishi, muskullarning rivojlanishi osmos hodisasi tufayli sodir bo'ladi.

Eritmalarning bug` bosimi, qaynash va muzlashi. Raul qonunlari.

Ma'lumki har qanday suyuq modda temperaturaning xohlagan qiymatida doimo o'z bug`i bilan muvozanatda bo'ladi:



Suyuqlik ustidagi bug`-gazsimon modda bo'lgani uchun o'z bosimiga ega. Suyuqlik ustidagi bug`ning bosimi (har bir temperatura qiymatida) doimiy sonidir.

Toza suyuqlik, masalan, suv erituvchi bo'lsa, uning ayni temperaturadagi to'yingan bug` bosimi  $P_1$  ga teng. Suvda biror modda (shakar, glyukoza, mochevina) eritilsa, hosil bo'lgan eritma ustidagi bug` bosimi P_2 bo'ladi va uning qiymati ayni temperaturada toza suvning to'yingan bug` bosimidan past bo'ladi: $P_1 > P_2$.

Ikkala bosim o'rtasidagi farq $\Delta P = P_1 - P_2$ eritma to'yingan bug` bosimining pasayishi deyiladi. Bu  $\Delta P$  farqning toza erituvchi (suv) to'yingan bug` bosimiga nisbati $\Delta P/p_1 = P_1 - P_2/p_1$ eritma to'yingan bug` bosimining nisbiy pasayishi deyiladi.

Fransuz fizigi Raul (1887 y) eritma to'yingan bug` bosimini o'rganib o'zining birinchi qonunini yaratdi. Uning fikri – eritma to'yingan bug` bosimining nisbiy pasayishi eritmada erigan moddaning molyar qismiga to'g'ri proporsionaldir:

$$\frac{\Delta P}{P_1} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

bunda: N_2 - erigan modda ning molyar qismi;

n_1 va n_2 - erituvchi va erigan moddaning eritmada "mol" lar soni.

Buning sababi yuqoridagi "suyuqlik - bug`" muvozanat holatidan kelib chiqadi. Chunki, suvda modda eriganda suv molekulalari erigan modda molekulalari bilan birikma - gidratlarni hosil qilgani uchun suvdagi suv molekulalari miqdori kamayadi. Bu kamaygan molekulalarni suvli eritma o'z ustidagi (bug` holatidagi) suv molekulalarini suyuqlikka aylanishi, ya'ni $(\text{H}_2\text{O})_{\text{suv}} \longleftrightarrow (\text{H}_2\text{O})_{\text{bug`}}$  muvozanatni chapga siljishi tufayli to'ldiradi. Bug` holatidagi suv molekulalarining sonini kamayishi ayni temperaturadagi

bosimni kamayishiga sabab bo`ladi va eritma ustidagi bug` bosimi toza suvnikidan past bo`ladi. Bu xulosa har qanday eritma uchun doim o`rinlidir.

Bu xulosalar suv va eritmaning holat diagrammasi tuzilib, izohlanadi. Bu grafikka asosan toza suvning barcha holatlardagi bug` bosimi ( $R_1$ ) suvli eritmaning bug` bosimi (R_2) dan yuqori va eritmaning konsentratsiyasi qanchalik yuqori bo`lsa grafikdagi suv va eritmani ifodalovchi egri chiziqlar o`rtasidagi farq shunchalik katta bo`ladi.

Eritmaning qaynash va muzlash temperaturasi

Eritmalarning qaynash va muzlash temperaturalarini ham oddiy toza erituvchi yoki toza kimyoviy moddanikidan farq qiladi.

Ma`lumki, har qanday suyuq modda ma`lum temperaturada qaynaydi. Ya`ni uning ichki bosimi tashqi muhit bosimiga teng bo`lganda u gazsimon holatga o`tadi. Xuddi shu singari suv  $100^{\circ}\text{S}$  da ( $R = 101,3 \text{ KPa}$ ) qaynaydi.  $0^{\circ}\text{C}$  da suyuq holatdan qattiq holatga o`tadi - muzlaydi.

Suvda moddalar eriganda suvning (aniqrogi hosil bo`lgan eritmaning) qaynash temperaturasi va muzlash temperaturasi o`zgaradi. Eritmalar toza moddalardan farqli ravishda biror temperatura oraligida qaynaydi va muzlaydi. Buning sababi eritmada turli tarkibli gidratlar (solvatlar) ning hosil bo`lishidir.

Eritma qaynay boshlagan (yoki muzlay boshlagan) temperatura eritmaning qaynash (yoki muzlash) temperaturasi deyiladi va $t_{\text{qayn. eritma}}$ eritma yoki $t_{\text{muz eritma}}$ eritma holida belgilanadi. Eritmalarning qaynash temperaturasi erituvchining qaynash temperaturasidan doimo yuqori bo`lib, muzlash temperaturasi erituvchi muzlash temperaturasidan past bo`ladi.

Eritma qaynash temperaturasi ($t_{\text{qayn. eritma}}$) bilan toza erituvchi qaynash temperaturasi ($t_{\text{qayn. erituvchi}}$) o`rtasidagi farq $\Delta t_{\text{qayn.}} = t_{\text{qayn. (eritma)}} - t_{\text{qayn. erituvchi}}$ eritma qaynash temperaturasining ortishi deyiladi.

Erituvchi muzlash temperaturasi bilan eritma muzlash temperaturasi ($t_{\text{muz erituvchi}}$) o`rtasidagi farq $\Delta t_{\text{muz}} = t_{\text{muz (erituvchi)}} - t_{\text{muz (eritma)}}$ esa, eritma muzlash temperaturasining pasayishi deyiladi.

Raulning ebulioskopik (qaynash) va krioskopik (muzlash, qotish) konunlariga ko`ra:

a) eritma qaynash temperaturasi ortishi eritmada erigan modda miqdoriga to`g`ri proporsional:

$$\Delta t_{(kai)} = m \cdot E = \frac{a \cdot 1000 \cdot E}{M \cdot \epsilon}$$

b) Eritma muzlash temperaturasi pasayishi eritmada erigan modda miqdoriga to`g`ri proporsional:

$$\Delta t_{(kai)} = m \cdot K = \frac{a \cdot 1000 \cdot K}{M \cdot \epsilon}$$

bu formulalarda m - eritmaning molyal konsentratsiyasi;

a -erigan modda massasi, g.; v- erituvchining massasi, g.;

M - erigan modaning molekulyar massasi, g./mol.

E - erituvchining ebulioskopik doimiysi bo`lib, 1000 g. erituvchida 1 mol modda eriganda erituvchi qaynay temperaturasi necha gradusga ortishini ko`rsatadi. Uning qiymati erituvchining tabiatiga bog`liq.

K - erituvchining krioskopik doimiysi, 1000 g. erituvchida 1 mol modda eriganda uning muzlash temperaturasi necha gradusga pasayishini ko`rsatadi. K-ning qiymati faqat erituvchining tabiatiga bog`liq.

Quyida turli erituvchilar uchun E va K ning qiymatlari keltirilgan:

<i>Erituvchi</i>	<i>E, °C</i>	<i>K, °C</i>
Suv	0,52	1,86
Benzol	2,64	5,12
Sirka kislota	3,10	3,90

Ko'pchilik hollarda yuqoridagi qonuniyatlardan foydalanib ebulioskopik yoki krioskopik usullarda moddalarning molekulyar og'irliklari tajribada aniqlanadi.

Ba'zi hollarda nazariy hisoblash asosida amalda past temperaturada muzlovchi aralashmalar hosil qilinadi. Shu yo'l bilan suvda ma'lum miqdordagi NaCl eritilib - 21°C gacha muzlamaydigan aralashma hosil qilsa bo'ladi va hokazo.

Takrorlash uchun savollar.

1. Dispers sistema, disperslik tushunchalarini izohlang.
2. Dispers sistemalar qanday klassifikatsiyalanadi?
3. Eruvchanlik koeffitsienti - nima?
4. To'yinmagan, to'yingan, o'ta to'yingan eritmalarga izoh bering.
5. Eritma konsentratsiyasi deganda nimani tushunasiz? Molyar, normal konsentratsiyalarni izohlang.
6. Eritgan moddaning massa ulushi (foiz konsentratsiya) va eritma titri deganda nimani tushunasiz?
7. Eritmalarda diffuziya va osmos hodisalarining mohiyatini tushuntiring.
8. Eritmalarning muzlash va qaynash temperaturasi deganda nimani tushunasiz.
9. Ebulioskopik va krioskopik doimiylarning ma'nosini tushuntiring.
10. Gazlarning eruvchanligiga oid Genri qonunini izohlang.
11. Raul qonunlarining ma'nosini tushuntiring.
12. Osmotik bosim to'g'risida Vant-Goff qonunini izohlang.

Tayanch iboralar:

Bu mavzuda o'rganiladigan tayanch iboralar: dispers sistema, dispers muhit, dispers faza, dagal, nozik dispers sistemalar, suspenziya, emulsiya, kolloid eritma,

zollar, chin eritma, qattiq, suyuq, gaz eritmalar, gidratlar, solvatlar, erish issiqligi (entalpiya), moddalarning eruvchanligi, tarqalish koeffitsienti, Genri qonuni, to`yingan, to`yinmagan, o`ta to`yingan eritmalar, eritma konsentratsiyasi (foiz, normal, molyar, titr, molyal, molyar qism), osmos hodisasi, Raul qonuni, ebulioskopik va krioskopik qonunlar.

VIII MAVZU

ELEKTROLITLARNING ERITMALARI.

Reja:

1. Elektrolitlar haqida tushuncha.
2. Izotonik koeffitsient.
3. Elektrolitik dissotsiylanish nazariyasi.
4. Dissotsiylanish darajasi va doimiysi.
5. Suvning ion ko'paytmasi. rN haqida tushuncha.

Tayanch iboralar:

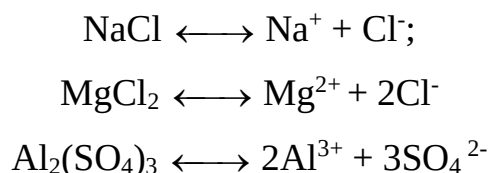
Bu mavzuda o'rganiladigan asosiy tayanch iboralar: elektrolit, elektrolitik dissotsiylanish, izotonik koeffitsient, kation, anion, dissotsiylanish darajasi, dissotsiylanish doimiysi, kuchli va kuchsiz elektrolitlar, suyultirish qonuni, aktivlik, aktivlik koeffitsienti, ion kuchi, suvning ion ko'paytmasi, pH, pOH haqida tushuncha, pH shkalasi.

Adabiyotlar:

1. H. R. Rahimov "Anorganik kimyo", Toshkent "O'qituvchi", 1981., 119-124 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Visshaya shkola", 1969 g., 186-187 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashg'ulotlar" Toshkent "O'zbekiston" 1997 y., 100-107 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, H.H.Muhitdinov "Umumiy kimyo", Toshkent "O'qituvchi", 1987 y., 87-94 betlar.
5. Q. Axmerov va boshqalar."Umumiy va anorganik kimyo" Toshkent "O'qituvchi", 1988 y., 141-143 betlar.
6. H.R. Rahimov va boshqalar."Anorganik kimyodan praktikum", Toshkent "O'qituvchi", 1980 y., 86-100 betlar.
7. Z.Q. Qodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar", Toshkent "O'qituvchi", 1996 y., 53-68 betlar.

Ko'pchilik tajribalar shuni ko'rsatadiki, aksariyat kislota, asos va tuzlarning eritmalari osmotik bosimi, qaynash temperaturasiining ortishi, muzlash temperaturasiining pasayishi va eritma bug' bosimini nisbiy pasayishi ularning molyar konsentratsiyalari qiymatiga nisbatan ikki, uch va bir necha marta yuqori bo'ladi. Masalan: osh tuzi 1% li eritmasining tajribada topilgan $\Delta t(\text{muz})$ qiymati Raulning krioskopik qonuni formulasi bo'yicha hisoblangan qiymatdan qariyb ikki marta, MgCl_2 uchun - 3 marta va $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ eritmasi uchun - 5 marta katta chiqadi.

Buning sababi shuki, bu moddalarning suvli eritmasida yoki suyuqlanmasida zarrachalarning soni 2,3, ...5 marta ko'p, ya'ni kislota, asosiy tuzlar eriganda yoki suyuqlanmaga o'tganda musbat va manfiy zaryadli ionlarga parchalanadi:



Moddalarni qarama - qarshi zaryadli ionlarga parchalanishi elektrolitik dissotsiyalanish (parchalanish) deyiladi. Eritmada va suyuqlanmada musbat va manfiy zaryadli ionlarga parchalanib elektr tokini o'tkazish xossasiga ega bo'lgan moddalarni elektrolitlar deyiladi.

Yuqoridagi misollardan ko'rinib turibdiki, NaCl dissotsiyalansa uning 1 molekulasida 2 ta ionga, MgCl_2 -3 ta (1 ta Mg va ikkita - Cl) ionlariga, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ esa - 5 ta (2 ta - Al , 3 ta - SO_4) ionga parchalanadi. SHu sababli bu moddalarning eritmalari $\Delta t(\text{muz})$ qiymati Raul qonunidan 2,3 va 5 marta chetga chiqadi. Bu chetlanishlarni e'tiborga oluvchi kattalik - izotonik koeffitsient tushunchasi kiritilgan. Izotonik koeffitsienti i-harfi bilan belgilanib, uning qiymati elektrolit eritmasining osmotik bosimi, to'yingan bug' bosimi, qaynash va muzlash temperaturalarining tajribada topilgan qiymati ayni konsentratsiyali eritma uchun nazariy hisoblangan qiymatdan necha marta farq qilishini ko'rsatadi va quyidagicha hisoblanadi:

$$i = \frac{P_{\text{осм(тажр)}}}{P_{\text{осм(наз)}}} = \frac{\Delta t_{\text{муз(таж)}}}{\Delta t_{\text{муз(назар)}}} = \frac{\Delta t_{\text{кай(таж)}}}{\Delta t_{\text{кай(назар)}}$$

Izotonik koeffitsientning tarjimasi "izos"-"bir xil" "teng", "tonos" - "kuch", "bosim" degan ma`noni bildiradi.

Elektrolitlar eritmasida ham osmos hodisasi ro`y beradi. Lekin bu osmotik bosimning qiymati elektrolitmas moddalarning osmotik bosimidan farq qiladi va quyidagicha matematik ko`rinishida ifodalanadi:

$$P_{osm.} = iCRT \text{ yoki}$$

$$P_{osm} = \frac{I \cdot m \cdot 1000 \cdot R \cdot T}{M \cdot V}$$

Xuddi shuningdek elektrolit eritmalarining qaynash va muzlash temperaturalarining o`zgarishi

$$\Delta t_{kaii} = i \cdot E \cdot m = \frac{i \cdot a \cdot E \cdot 1000}{M \cdot B} \text{ va } \Delta t_{myz} = i \cdot K \cdot m = \frac{i \cdot a \cdot K \cdot 1000}{B \cdot M}$$

formulalar bilan hisoblanadi.

Yuqoridagi fikrlarning isboti sifatida quyidagi jadvalni keltiramiz:

Ba`zi tuzlarning 0,2 n eritmasi uchun i-ning qiymatlari:

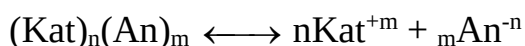
Tuzning nomi	Formulasi	Muzlash temp-ning pasayishi		$i = \frac{\Delta t_{myz(majc)}}{\Delta t_{myz(naz)}}$
		Tajribada	Nazariy	
Kaliy xlorid	KCl	0,673	0,372	1,812
Kaliy nitrat	KNO ₃	0,664	0,372	1,782
Magniy xlorid	MgCl ₂	0,519	0,186	2,793
Kalsiy nitrat	Ca(NO ₃) ₂	0,461	0,186	2,483

Shuni e`tiborda tutish kerakki, yuqoridagi singari osmotik bosimning yuqori bo`lishi nafaqat elektrolit eritmalariga xos bo`lib qolmay, balki ba`zi gazsimon va gazga aylanadigan moddalar uchun ham xosdir. Masalan, PCl₅ fosfor pentaxlorid qizdirilganda PCl₅ → PCl₃ + Cl₂ tenglama bo`yicha termik dissotsiyalanadi va sistemadagi zarrachalar soni ikki marta ortadi. Shu tufayli sistemaning tajribada aniqlangan osmotik bosimi Raul qonuni bo`yicha hisoblanganidan ikki marta yuqoridir.

Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi.

Shved olimi S.Arrenius elektrolit eritmalarining Raul qonunidan chetlanishi va elektr tokini o'tkazish xossalarini o'rganib elektrolitik dissotsiylanish nazariyasini yaratdi. Uning nazariyasiga ko'ra:

har qanday elektrolit suvli eritmada yoki suyuqlanmada musbat va manfiy zaryadli ionlarga parchalanadi:



elektrolit $\longleftrightarrow$ kation anion

- musbat zaryadli ionlar - kation (elektrning manfiy zaryadli qutbi - katodga tortiluvchi ion);). Bular H^+ , NH_4^+ va barcha metallarning ionlari.

- manfiy zaryadli ionlar - anion (elektrning musbat qutbi -anodga tortiluvchi ion) deb aytiladi. Bu ionlarga OH^- va barcha kislota qoldigi ionlari kiradi.

- Kation va anionlar eritmada va suyuqlanmada elektr tashuvchilik vazifasini bajaradilar va shuning uchun elektrolitlar eritma va suyuqlanmalari elektr o'tkazuvchanlik xossasiga ega bo'ladi. Elektrolitlar ikkinchi tur o'tkazgichlar deb aytiladi.

Elektrolitlarning suvda dissotsiylanish mexanizmi molekulalararo ta'sirning induksion, orientatsion turlari va eritma hosil bo'lishining gidratlar nazariyasidan kelib chiqadi.

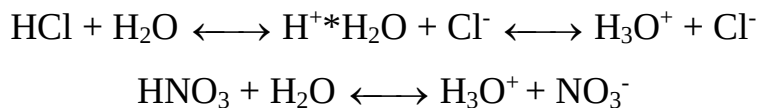
Suvda erigan elektrolit molekulasini ionlardan iborat bo'lgan yoki qutbli molekula bo'lgani uchun suv molekulalari bilan elektrolit molekulalari (yoki kristall panjaradagi ionlar) o'rtasida orientatsion ta'sir yuzaga keladi va bu ta'sir natijasida kristall panjaraning "tugun"larida joylashgan ionlar o'rtasidagi elektrostatik tortishuv kuchlari (ion bog'lanish) kuchsizlanib, elektrolit musbat va manfiy ionlarga ajraladi.

Agar qutbli modda molekulasini bo'lsa, suv molekulalarining orientatsion ta'siri tufayli qutbli molekulaning qutbligi yanada ortadi va natijada qutbli molekula parchalanadi - musbat va manfiy ionlar hosil bo'ladi.

Keltirilgan sxemadan ko'rinib turibdiki, eritmaga o'tgan har bir kation yoki anion erkin holda bo'lmaydi. Bu ionlar erituvchi -suv molekulalari bilan qurshab olingan,

ya`ni gidratlangan holda bo`ladi. SHu sababli bu ionlarni $Kat \cdot xH_2O$ va $An \cdot u H_2O$ holida yozish kerak.

Masalan: kislotalar dissotsiyalanganda kation sifatida H^+ ionlari va anion - kislota qoldigini hosil qiladi:



Hosil bo`lgan vodorod ionining gidrati ($H^+ \cdot H_2O$) ni H_3O^+ - gidroksoniy ionini deyiladi.

Lekin reaksiya tenglamalarini tuzishda bunday yozuv usuli qiyinchiliklar tug`dirishi sababli ionli tenglamalarda suv molekullari yozilmaydi.

SHuni unutmaslik kerakki, faqatgina suv molekullari dissotsiyalovchi bo`libgina qolmay, balki ko`pchilik suyuq holdagi moddalar (HNO_3 , $HCOOH$ - chumoli kislotasi, C_2H_5OH - etil spirti, ammiak $-NH_3$) ham ionlovchi moddalar (erituvchilar) qatoriga kiradi.

Dissotsiyalanish darajasi. Dissotsiyalanish doimiysi.

Ma`lumki, S.Arreniusning nazariyasiga asosan, elektrolitik dissotsiyalanish jarayoni qaytar reaksiyadir. Erituvchida eritilgan yoki suyuqlanmadagi elektrolit molekullari to`liq ionlarga ajralib ketmaydi.

Elektrolitlarning dissotsiyalanishini miqdoriy ifodalash uchun dissotsiyalanish darajasi tushunchasi (α) kiritilgan. Dissotsiyalanish darajasi - umuman eritilgan elektrolit molekullaridan qanday qismi ionlarga ajralganini ko`rsatadi va ionlangan molekullar sonining (n) umumiy eritilgan elektrolit molekullari soniga (N) nisbatiga tengdir:

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

α - ning qiymati o`lchovi birligisiz (0-1) va foizlarda (0-100%) ifodalanadi.

Dissotsiyalanish darajasining qiymatiga ko`ra elektrolitlarni kuchli va kuchsiz elektrolitlarga ajratiladi. Agar elektrolitning  $\alpha < 30\%$  (0,3) bo`lsa - kuchsiz elektrolit,

$30 < \alpha < 60\%$ ($0,3 < \alpha < 0,6$) bo'lsa, o'rta kuchli elektrolit, $\alpha > 60$ ($0,6$) bo'lsa - kuchli elektrolit deyiladi.

Umuman, elektrolitning dissotsiylanish darajasi eritmaning osmotik bosimi, qaynash (muzlash) temperaturasi va izotonik koeffitsienti (i) bilan uzviy bog'liq. Bu bog'lanishni quyidagi formulalardan ko'rish mumkin:

$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$ bunda i -izotonik koeffitsienti; bir molekula elektrolit dissotsiyalanganda hosil bo'ladigan ionlar soni.

Binar elektrolit: $Kat An \longleftrightarrow Kat^+ + An^-$ uchun $n = 2$ ga teng bo'lgani sababli

$\alpha = \frac{i-1}{2-1} = i - 1$ bo'ladi.

Uch ionli elektrolit uchun $Kat(An)_2$ yoki $(Kat)_2 An$ lar uchun $n = 3$ bo'lib,

$\alpha = \frac{i-1}{3-1} = \frac{i-1}{2} = 0,5$ ($i-1$) bo'ladi va hokazo.

$$i = \frac{\Delta t_{muz(maj)}}{\Delta t_{muz(haz)}} = \frac{\Delta t_{kay(maj)}}{\Delta t_{kay(haz)}} = \frac{\Delta P_{osm(maj)}}{\Delta P_{osm(haz)}} \text{ ekanligini e'tiborga}$$

$$\alpha = \frac{P_{osm(maj)}}{P_{osm(haz)}} - 1 \text{ bo'ladi.}$$

Dissotsiylanish darajasining qiymati elektrolitning, erituvchining tabiatiga, temperaturaga va eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Kuchsiz elektrolitlarning dissotsiylanishini yanada aniqroq harakterlash uchun dissotsiylanish doimiysi tushunchasi kiritilgan. Har qanday kuchsiz elektrolit uchun: dissotsiylanish qaytar reaksiya $Kat_n An_m \longleftrightarrow nKat^{+m} + mAn^{-n}$ bo'lgani uchun massalar ta'siri qonunini qo'llasak, bu reaksiya uchun muvozanat doimiysi ifodasi (K_{muv}) kelib chiqadi:

$$K_{muz} = K_{duc} = \frac{[Kat^+]^n \cdot [An^-]^m}{[Kat_n An_m]};$$

Bunda $[Kat^+]$ - kationning muvozanat konsentratsiyasi (mol/l), $[An^-]$ - anionlarning muvozanat konsentratsiyasi (mol/l) $[Kat_n An_m]$ - elektrolitning muvozanat konsentratsiyasi (mol/l).

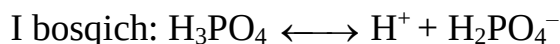
Bu ifodani quyidagi kuchsiz elektrolit (CH_3COOH -sirka kislota) uchun yozsak:
 $\text{CH}_3\text{COOH} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

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

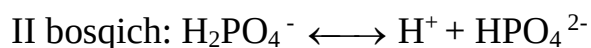
Dissotsiyanish doimiysi o'lchov birligisiz kattalik bo'lib, uning ma'nosi - ayni temperaturada muvozanatda turgan ionlar konsentratsiyalari ko'paytmasining muvozanatdagi elektrolit konsentratsiyasiga nisbati o'zgarmas sonidir. $K_{\text{dis.}}$ qiymati erituvchining, elektrolitning tabiatiga va temperaturaga bog'liq bo'lib, eritma konsentratsiyasiga bog'liq emas.

$K_{\text{dis.}}$ - qiymati qanchalik katta bo'lsa, elektrolit shunchalik kuchli hisoblanadi. Agar HCOOH va CH_3COOH larni o'zaro solishtirsak: $K_{\text{HCOOH}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ va $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$. Bu jumli kislotasi (HCOOH) sirka kislotasiga nisbatan 10 marta kuchli ekanligini ko'rsatadi.

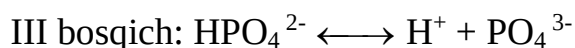
Ma'lumki, ko'pchilik kislota va asoslar bosqichli dissotsiyanadi. Focfat kislotasi (H_3PO_4) ning uch bosqichli dissotsiyasi uchun 3 xil $K_{\text{dis.}}$ qiymati mavjud, ya'ni har bir bosqich o'ziga xos dissotsiyanish doimiysi bilan harakterlanadi:



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 8 \cdot 10^{-2}$$



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 5 \cdot 10^{-8}$$

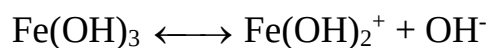


$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-12}$$

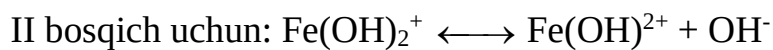
Bunday elektrolitlarning umumiy dissotsiyanish doimiysi

$$K_{\text{H}_3\text{PO}_4} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{-3}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

Asoslar uchun ham shunday dissotsiyanish xos bo`lib, ularning ham har bir bosqichi uchun o`ziga xos dissotsiyanish doimiysi mavjud:



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3]}$$



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}$$



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}$$

Umumiy dissotsiyanish doimiysi:

$$K_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3}{[\text{Fe}(\text{OH})_3]}$$

Ba`zi kuchsiz elektrolitlarning dissotsiylanish doimiysi qiymatlari ($t = 25^0 \text{ C}$).

Elektrolit		K_{dis}	Elektrolit		K_{dis}
Nomi	Form-si		Nomi	Form-si	
Nitrit kislota	HNO_3	$K=4 \cdot 10^{-4}$	Karbonat kislota	H_2SO_3	$K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2=4,7 \cdot 10^{-12}$
Silikat kislota	H_2SiO_3	$K_1=1 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1 \cdot 10^{-12}$	Ortofosfat	H_2PO_4	$K_1=8 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6 \cdot 10^{-8}$ $K_3=1 \cdot 10^{-12}$
Sianid kislota	HCN	$K=8 \cdot 10^{-10}$	Vodorod peroksid	H_2O_2	$K_1=1 \cdot 10^{-12}$ $K_2=1 \cdot 10^{-25}$
Ftorid kislota	HF	$K_1=7 \cdot 10^{-3}$	Ammoniy gidroksid	NH_4OH	$K=1,78 \cdot 10^{-5}$
Sirka kislota	CH_3COOH	$K=1,75 \cdot 10^{-5}$	Sulfid kislota	H_2S	$K_1=6 \cdot 10^{-8}$ $K_2=1 \cdot 10^{-14}$
CHumoli kislota	HCOOH	$K=1,4 \cdot 10^{-4}$			

Ko`rinib turibdiki, ko`p negizli elektrolitlar uchun dissotsiylanish bosqichi tartibi ortib borishi bilan K_{dis} qiymati kamayib boradi, ya`ni elektrolitning dissotsiylanuvchanligi kamayib boradi: $K_1 > K_2 > K_3 \dots > K_n$

Kuchsiz elektrolitlarning dissotsiylanish darajasi (α), dissotsiylanish doimiysi (K_{dis}) va eritmaning konsentratsiyalari (C) o`rtasida o`zaro bog`lanish mavjud. Bu bog`lanishni sirka kislotasi eritmasi misolida ko`rib chiqaylik:  $\text{CH}_3\text{COOH} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$  ga ko`ra kislota to`liq dissotsiylanmaydi. Eritmadagi muvozanatda turgan ionlarning va dissotsiylanmay qolgan kislotaaning konsentratsiyasi quyidagicha bo`lsin:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C \cdot \alpha ; [\text{H}^+] = C \cdot \alpha ; [\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha)C.$$

Bu qiymatlarni K_{dis} formulasiga qo`ysak:

$$K_{\text{dis}} = \frac{(C \cdot \alpha) \cdot (C \cdot \alpha)}{(1 - \alpha)C} = \frac{(C \cdot \alpha)^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C \text{ bo`ladi.}$$

Agar kuchsiz elektrolitlar uchun $\alpha \ll 1$ ekanligini e`tiborga olsak, tenglamaning maxrajidagi  $1 - \alpha = 1$  bo`ladi. SHunga ko`ra $K_{\text{dis}} = \alpha^2 \cdot C$ kelib chiqadi. Bundan $\alpha =$

$\sqrt{\frac{K_{\text{dis}}}{C}}$ bo`lib, Ostvaldning suyultirish qonunining matematik ifodasi deyiladi.

Boshqacharoq aytganda kuchsiz elektrolitning dissotsiyanish darajasi shu elektrolit dissotsiyanish doimiysining kvadrat ildiziga to'g'ri proporsional bo'lib, elektrolitning molyar konsentratsiyasi kvadrat ildiziga teskari proporsionaldir. Bu formulaning amaliy ahamiyati shundan iboratki, kuchsiz elektrolitning dissotsiyanish darajasini oshirish uchun eritmani suyultirish ya'ni erituvchi miqdorini oshirish bilan eritma konsentratsiyasining kamaytirish kerak.

Ushbu qoida nafaqat kuchsiz elektrolitlar uchun o'rinli, balki kuchli elektrolitlar uchun ham amal qiladi. Buni quyidagi jadvaldan bilib olish mumkin.

Elektrolit	Konsentratsiya S mol/l	14,0	10,0	1,0	0,1
HNO ₃	Dis.darajasi	16	42	97,8	99,7
	a. %				
KCl	S mol	2	1	0,1	0,01
	a. %	71,2	75,6	86,2	94,2

Kuchli elektrolitlarning dissotsiyanish darajasining konsentratsiya ortishi bilan kamayishi dissotsiyalangan ionlarning qaytadan molekula hosil qilishi bilan emas, balki elektrolit miqdorining ortishi bilan eritmadagi ionlar miqdorining ortishi va natijada ionlar atmosferasining "zichligi" ortishi tufayli yangi ionlar hosil bo'lishi qiyinlashishi bilan izohlanadi. Shu sababli kuchli elektrolitlar uchun ayni paytdagi effektiv dissotsiyanish darajasi (kajusheysya stepeni dissotsiatsii) - $\alpha_{\phi\phi}$ qabul qilingan.

Ionlarning eritmadagi holatini to'liq harakterlash uchun aktivlik degan tushuncha (kattalik) kiritilgan. Ionning aktivligi deganda; eritmadagi ionning ayni paytdagi effektiv miqdori (konsentratsiyasi) tushuniladi va a-harfi bilan belgilanadi (mol/l). Aktivlik $a = f \cdot S$ formula bilan ifodalanadi. (f-aktivlik koeffitsienti deyiladi). Aktivlik koeffitsienti har bir ion uchun, turli konsentratsiya uchun, turli sharoitda turlicha qiymatga ega. Konsentratsiyalangan eritmalarida $f < 1$, agar eritma suyultirila boshlansa uning qiymati orta boradi va suyultirilgan eritmada $f = 1$ bo'ladi.

Buning sababi shuki, konsentrlangan eritmalarida ionlararo oʻzaro taʼsir kuchli boʻlib, suyultirilgan eritmalarida ionlar oʻrtasida masofa shunchalik kattaki, ular oʻrtasida hech qanday oʻzaro taʼsir yuzaga kela olmaydi.

Umuman, aktivlik koeffitsientining qiymati ionning zaryadi (Z) va eritmaning ion kuchiga bogʻliq boʻladi. Eritmaning ion kuchi -I eritmada ionlarning konsentratsiyalari (C) bilan zaryadlari kvadratlari koʻpaytmalari yigʻindisining yarmiga tengdir:

$$I = 1/2 (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_i^2 Z_i^2) = 1/2 \sum C_i^2 \cdot Z_i^2$$

YUqorida aytilganlarga koʻra:

I	0.001	0.01	0.1
f_{m^+}	0,98	0,92	0,80
$f_{m^{+2}}$	0,77	0,58	0,30

Eritmaning ion kuchi -I bilan f-aktivlik koeffitsienti oʻrtasidagi bogʻlanish: $\lg f = -A \sqrt{I}$ Debay - Xyukkel formulasi bilan ifodalanadi. Bu erda A - eritmaning temperaturasi va erituvchining ϵ -dielektrik singdiruvchanligiga bogʻliq boʻlgan kattalik boʻlib, oʻziga xos qiymatga ega. Binar elektrolit uchun $A = 508$ ga teng: $\lg f = -508 \sqrt{I}$; bu suyultirilgan elektrolit (0,01 - 0,001 mol/l) eritmaları uchun oʻrinlidir.

Suvning ion koʻpaytmasi. pH – haqida tushuncha.

Maʼlumki, suv kuchsiz elektrolit, aniqrogi kuchsiz amfolitdir. Suv molekulası oz miqdorda boʻlsada, quyidagi tenglama boʻyicha dissotsiyalanadi:



Bu reaksiya qaytar va aniqrogi, muvozanat koʻprok chap tomonga siljigani uchun massalar taʼsiri qonunini qoʻllasak, suvning dissotsiyalanish doimiysi:

$$K_{duc.} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ boʻladi.}$$

Koʻrinib turibdiki suvda 1 molekula H_2O dissotsiyalansa teng miqdorda H^+ + (H_3O^+) va OH^- ionlari hosil boʻladi, yaʼni suvda doimo $[H^+] = [OH^-]$.

Aksariyat hollarda suvdagi H^+ va OH^- ionlarining miqdorini bilish zarur. SHu boisdan suvdagi H^+ va OH^- ionlari miqdorini K_{dis} formulasi asosida hisoblash mumkin:

$[H^+][OH^-] = K_{dis} \cdot [H_2O] = K_w$ bo`lib,  $K_w$  - suvning ion ko`paytmasi deyiladi va suvda doimo H^+ va OH^- lar konsentratsiyalarining ko`paytmasi ayni temperaturada o`zgarmas sonidir.

Agar suvda erigan suvning molyar konsentratsiyasini hisoblasak: 1 litr $H_2O = 1000$ g. H_2O bo`ladi, chunki $\rho = 1$ g/sm³.

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} = \frac{1000 \cdot 1000}{18 \cdot 1000} = 55.56 \text{ mol/l.}$$

Demak, suv eritmasidagi "suv" ning molyar konsentratsiyasi 55,56 mol/l ekan. Suvning juda kam miqdori ionlanishini e`tiborga olsak, muvozanatdagi suvning konsentratsiyasi $[H_2O] = C_m = 55,56$ mol/l. Bundan $K_w = [H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}$ kelib chiqadi. Suvda $[H^+] = [OH^-]$ ligini hisobga olsak, u holda $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$ mol/l kelib chiqadi. Ushbu qiymatlarga asosan suvda doimo $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ mol/l va $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ mol /l bo`ladi. Agar suvda biror modda eritilsa va bu modda tarkibiy qismi suv bilan o`zaro almashinuv reaksiyalariga kirishsa $[H^+] \neq [OH^-]$ bo`lib qoladi. Bu hollarda eritmadagi H^+ va OH^- ning miqdori quyidagi formulalar yordamida hisoblanadi:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]}; \quad \text{va} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[H^+]}$$

Ko`p hollarda  $H^+$ - ionlari miqdori shu eritmada borayotgan reaksiyalar borishining asosiy harakteristikasi hisoblanadi. Bunday hollarda vodorod ionlari miqdorini o`nli kasrlar holida ifodalash juda ko`p noqulayliklarni keltirib chiqaradi. SHuning uchun amalda oson bo`lsin uchun vodorod ionlari miqdorining ko`rsatgichi (pH - peash) tushunchasi qabul qilingan.

Eritmaning pH - i deb, shu eritmadagi H^+ - ionlari konsentratsiyasining manfiy ishorali o`nli logarifmiga aytiladi:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{H^+};$$

Toza, distillangan suvning pH-i: $pH = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7 - 0 = 7$ bo`ladi.

Xuddi shuningdek OH^- ionlari ko`rsatgichi ham mavjud (pOH -

pe-o-ash) bo`lib,  $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_{on} = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7$  bo`ladi.

Doimo $pH + pOH = 14$ ga teng. Bundan $pH = 14 - pOH$ yoki $pOH = 14 - pH$ bo`ladi.

Eritmalarning pH-i asosiy, muhim kattalik bo`lib, uni eritmaga indikator qogoz ta`sir ettirib aniqlanadi. Indikator qogoz eritmadagi $[H^+]$ yoki $[OH^-]$ ning qiymatiga qarab turli rangga kiradi. Har bir rangga esa pH - ning aniq qiymatlari mos keladi. Bunga pH - shkala deyiladi.

Kislotali muhit $[H^+] > [OH^-]$ Ishkoriy muhit $[H^+] < [OH^-]$

pH 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

Ushbu shkaladan foydalanib eritmalarning muhiti to`g`risida xulosa qilinadi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Elektrolit va elektrolitik dissotsilanish nima?
2. Izotonik koeffitsientning ma`nosi nimadan iborat?
3. Dissotsilanish darajasi nima va uning ahamiyati nimadan iborat?
4. Dissotsilanish doimiysi deganda nimani tushunasiz?
5. NH_4OH , H_2CO_3 tipdagi kuchsiz elektrolitlar uchun dissotsilanish doimiysining matematik ifodalarini yozing va izohlang.
6. Nima uchun konsentrlangan elektrolit eritmalarining elektr o`tkazuvchanligi kam bo`ladi?
7. Osvaldning suyultirish qonunining mohiyati nimada?
8. Ionlarning aktiv konsentratsiyasi deganda nimani tushunasiz?
9. Aktivlik koeffitsienti nima?
10. Suvning ion ko`paytmasi matematik ifodasini yozing va ma`nosini tushuntiring.
11. pH- va pOH - nima? rN-shkaladan qanday foydalaniladi?
12. 0,01 mol/l NaOH va HCl eritmalaridagi H^+ , OH^- – ionlari konsentratsiyasi, pH, pOH qiymatlarini hisoblang.

TUZLARNING GIDROLIZI.

Reja:

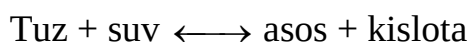
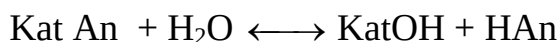
1. Gidroliz haqida tushuncha.
2. Gidroliz mexanizmi.
3. Gidrolizlanmaydigan tuzlar.
4. Kation, anion va kation-anion bo'yicha gidrolizlanish.
5. Gidroliz jarayonini kuchaytirish va susaytirish yo'llari.
6. Gidroliz darajasi va doimiysi.

Adabiyotlar:

- [1] X bob, 128-136 betlar,
- [2] III bob, 192-198 betlar
- [3] 107-115 betlar
- [4] VI bob, 96-104 va 144-146 betlar,
- [6] 99-110 betlar,
- [7] 115-118 betlar,
- [8] 69-74 betlar

Yuqorida ko'rib o'tilgan ionlar (yoki elektrolitlar) ishtirokida boruvchi almashinish reaksiyalari tuzlari suvda (yoki boshqa erituvchilarda) eriganda ham ro'y beradi. Bu reaksiyalarda suv molekulalari ta'sirida tuz (yoki elektrolit)ning tarkibiy qismlari o'zaro almashinadi va avvalgiga nisbatan kuchsiz elektrolit (kislota yoki asos) hosil bo'ladi. Bu hodisaga gidroliz deb aytiladi. Agar erituvchi suvdan boshqa modda (spirt, benzol, atseton, ammiak ...) bo'lsa, bunday reaksiyalar solvoliz deyiladi.

Gidroliz reaksiyalarini quyidagicha umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin:



Tenglamadan ko'rinib turibdiki suvda tuz eriganda gidroliz reaksiyasi natijasida eritmadagi OH^- va H^+ ionlarining miqdori keskin o'zgaradi. Aniqrogi gidroliz natijasida eritmaning pH – i o'zgaradi va bu o'zgarish har qanday tuz gidrolizining mexanizmini

tushunishda, gidroliz tenglamasini tuzishda, gidroliz reaksiyalaridan amaliyda foydalanishda asosiy ko'rsatgich hisoblanadi.

Tuzlar gidrolizining mexanizmi tuz tarkibiga kirgan metall kationi va kislota qoldigi - anionning tabiatiga, aniqrog'i, qutblanuvchanligi (polyarizatsiyasi) ga bog'liq. Agar ion qanchalik kuchli qutblansa (qutblangan bo'lsa) gidroliz shunchalik tez va to'liq boradi. Umuman Kat^{+n} va An^{+m} lar ishtirokida gidroliz borish jarayoni mexanizmlarini quyidagicha tasavvur etish mumkin.

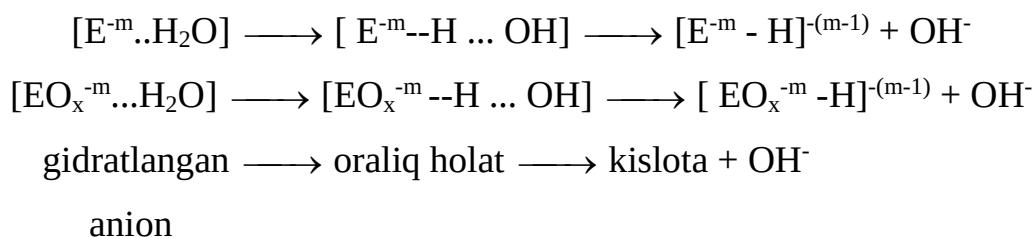
I. Ma'lumki, har qanday kation suvli eritmada donor-akseptor ta'siri tufayli gidratlangan holda. ya'ni akvokompleks $[Kat(H_2O)_n]^m$ holida bo'ladi. Bu kompleksdagi kationning zaryadi qanchalik katta va radiusi qanchalik kichik bo'lsa uning akseptorlik kuchi shunchalik katta, ya'ni $Kat \dots OH_2$ bog'i barqaror bo'ladi. Bunday kompleks tarkibidagi O - H bog'i kuchli qutblanuvchanlik xossasiga egadir. SHu sababli "gidrat qobigida" gi ($Kat \cdot H_2O \dots H_2O$) suv molekullari o'rtasidagi vodorod bog'lanish kuchli bo'ladi. Bunday o'zaro ta'sirlashuv natijasida kation bilan bevosita bog'langan suv molekulasidagi O - H bog'i kuchsizlanib $[Kat \cdot HO^- \dots H^+ \dots H_2O]$, vodorod atomi sekinlik bilan ajraladi va "gidrat qobig" dagi suv molekulasini bilan birikib H_3O^+ gidroksoniy ionini hosil qiladi, Kation esa OH^- guruh bilan kuchliroq kimyoviy bog' hosil qilib $Kat(OH)_n$ asosga aylanadi.

Ajralib chiqadigan H_3O^+ - ionlari eritmada $[H^+] = [OH^-]$ muvozanatni buzib, $[H^+] > [OH^-]$ bo'lishiga, ya'ni eritmada kislotali muhit $pH < 7$ yuzaga kelishiga olib keladi.

Bu o'zgarishlar asosan: NH_4^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ionlari ishtirokida ro'y beradi. Boshqacharoq aytganda, hosil bo'ladigan asos $Kat(OH)_n$ qanchalik kuchsiz bo'lsa gidroliz shunchalik oson va tez boradi.

II. Anionlar ham gidroliz reaksiyalari borishida ishtirok etadi. Aksariyat anionlar (kislородli EO_x^{-m} va kislороdsiz E^{-m}) eritmada suv molekullari bilan vodorod bog'lanish tufayli gidratlangan holda bo'ladilar: $E^{-m} \dots H-O-H$ yoki $EO_x^{-m} \dots H_2O$). Bu ionlardagi anion bilan suv molekullari o'zaro qutbli (polyarizatsion) ta'sir tufayli " $An^{-m} \dots H_2O$ " vodorod bog'i kuchayib, kovalent bog'lanishga o'tadi va anion o'ziga H^+ - ionini

biriktirib oladi (kuchsiz kislota $\text{HAn} \longleftrightarrow \text{HE}$ yoki NEO_x hosil bo`ladi), eritmaga OH^- ionlari ajralib chiqadi:



Reaksiya natijasida suvli eritmada $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ muvozanat buzilib $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ bo`ladi, eritmaning muhiti ( $\text{pH} > 7$ ) ishqoriy bo`ladi. Suv bilan gidroliz reaksiyasiga kuchsiz kislotalar tarkibiga kiruvchi kislota qoldiqlari - anionlar : F^- , S^{2-} , CN^- , CH_3COO^- , HCOO^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , ClO^- , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , kirishadi.

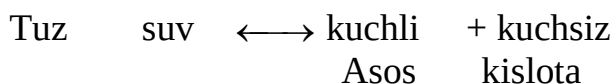
Aksariyat tuzlar tarkibiga Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} kationlari va Cl^- , Ba^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} kabi anionlar kiradi. Bu ionlar suv molekullari bilan ta`sirlashganda  $\text{H}_2\text{O}$  molekullarini  $\text{H}^+$  va  $\text{OH}^-$  ionlari holigacha parchalay olmaydilar. Chunki, bu ionlarning radiusi katta va zaryadi kichik bo`lgani uchun qutblovdanlik xossasi (kuchi) suv molekulasini "parchalash" ga etmaydi. Boshqacharoq aytganda bu ionlar birgalikda hosil qilgan tuzlar mutlaqo gidrolizlanmaydi. Bu tuzlarning eritmada $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ muvozanatni o`ng yoki chap tomonga siljita olmaganini uchun  $\text{pH}$  o`zgarmaydi.

Yuqorida bayon etilganlar asosida quyidagi tuzlarning gidroliz reaksiyalari va ularning tenglamalarini tuzish bilan tanishib chiqaylik.

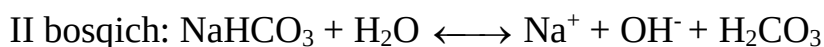
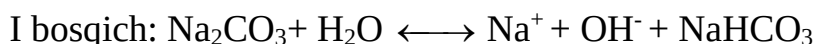
Ma`lumki, tuz - kislota bilan asosning o`zaro ta`sir mahsulotidir. Shuning uchun tuzlarning gidroliz tenglamalarini tuzishda ularning qanday kislota va qanday asosdan hosil bo`lganligiga e`tibor berish kerak.

1. Kuchli asos (LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, RbOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) va kuchsiz kislota (HCN , H_2S , HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HF , CH_3COOH , HCOOH) dan hosil bo`lgan tuzlarning gidrolizi. Bu tuzlar tarkibidagi metall kationlari kam qutblanuvchan bo`lgani uchun ular suv molekullari bilan ta`sirlashmaydi. Anionlarning qutblanuvchanligi yuqori bo`lgani uchun ular gidrolizda ishtirok etadilar. Bunday tuzlarning gidroliz tenglamasini shunday tasavvur etish mumkin:



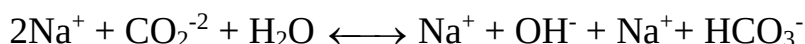


Agar aniq misolda ko`radigan bo`lsak:



Soda - Na_2CO_3 suvda eriganda gidrolizlanib, bu gidroliz amalda oxirigacha bormaydi, birinchi bosqichda deyarli to`xtaydi. Agar eritma qizdirilsa, II bosqichi boradi va ikkala holda ham eritma ishqoriy muhitga ega bo`ladi. ($\text{pH} > 7$)

I bosqichning ionli tenglamasi:



Qisqa ionli tenglamasi:

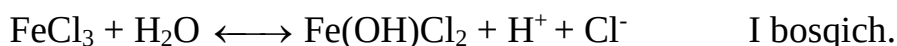


Oxirgi tenglamadan ko`rinib turibdiki, kuchli asos va kuchsiz kislotalardan hosil bo`lgan tuzning gidrolizi anion bo`yicha gidroliz bo`lib, kation gidrolizlanmaydi. Bunday gidrolizni eritmaga kislota qo`shib kuchaytirish, ishqor qo`shib sekinlashtirish mumkin. Temperaturaning ortishi va eritmaning suyultirilishi muvozanatni o`ngga siljitadi, ya`ni gidrolizni to`liq oxirigacha borishiga olib keladi. Bu tuzlarning eritmalari doimo ishqoriy muhitli bo`ladi.

2. Kuchsiz asos (NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$) va kuchli kislotalar (HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3) dan hosil bo`lgan tuzlarning gidrolizi. Bu tuzlarning umumiy gidroliz tenglamasi:

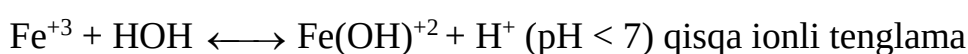
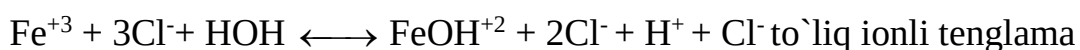


Bunday tuz tarkibiga kirgan An^- - ning qutblanuvchanligi past bo`lgani uchun suv molekulalari tarkibidagi vodorodni tortib ola olmaydi.  $\text{Kat}^+$  - ning qutblanuvchanligi yuqori bo`lgani uchun suv molekulalari bilan ta`sirlashadi va  $\text{OH}^-$  ionlarini biriktirib oladi va eritmaga  $\text{H}^+$  ionlari ajralib chiqadi. SHuning uchun eritma ( $\text{pH} < 7$ ) kislotali muhitga ega bo`ladi. Aniq misolda ko`rib chiqamiz:

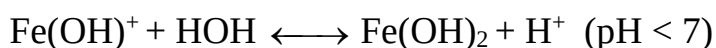
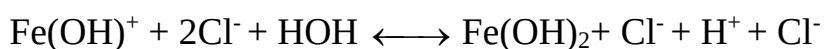




Ko`p negizli tuzlar gidrolizlanganda II, III bosqichlarning borish ehtimolligi kamayib boradi. Shunga asosan  $\text{FeCl}_3$  tuzi suvda eriganda III bosqich deyarli amalga oshmaydi. Agar III bosqich bo`yicha gidroliz borganda edi, FeCl_3 eritmasi tiniq sariq rangli bo`lmasdan, balki qo`ngir rangli loyqa (zangli suv) ga aylanib qolar edi. Lekin FeCl_3 eritmasi tiniq eritma. Demak, gidroliz I yoki II bosqich bo`yicha boradi. Aytilganlarni e`tiborga olib I va II bosqich uchun ionli tenglamalarni tuzamiz: I bosqich uchun:

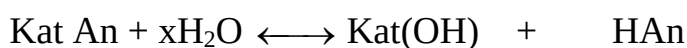


II bosqich uchun:



Ionli tenglamalardan ko`rinib turibdiki, kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo`lgan tuzning gidrolizi kation bo`yicha gidroliz bo`lib, bu tuz tarkibidagi anion gidrolizda ishtirok etmaydi, eritma kislotali muhitga ega bo`ladi,  $\text{pH} < 7$ . Bu gidrolizni to`liq oxirigacha etkazish uchun temperaturani oshirish, eritmani suyultirish yoki eritmaga bir oz ishqor qo`shish kerak. Gidrolizni to`xtatish uchun esa eritmaga kislota qo`shish zarur. SHu sababli  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  kabi tuzlarning eritmalarini tayyorlashda eritmaga mos ravishda  $\text{H}_2\text{SO}_4$  va  $\text{HCl}$  eritmaları qo`shiladi va hosil bo`lgan oq rangli cho`kmalar eritib yuboriladi.

3. Kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan hosil bo`lgan tuzlar suvda eriganda kation ham, anion ham o`rtacha qutblanuvchan bo`lgani uchun ikkala ion ham gidrolizda ishtirok etadi. Gidrolizlanish mahsuloti sifatida kuchsiz asos (cho`kma) va kuchsiz kislota hosil bo`ladi. Bunday gidroliz reaksiyasining umumiy tenglamasi:



Aniq misolda ko`rib chiqaylik:



$2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{HOH} \longleftrightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}_3$ Reaksiya tenglamalaridan ko`rinib turibdiki, kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan hosil bo`lgan tuz ham kation, ham anion mexanizmi bo`yicha boradi. Odatda bunday tuzlarning gidrolizi to`liq oxirgacha boradi. Eritmaning muhiti hosil bo`lgan kislota va asosning  $K_{\text{dis.}}$  - qiymatiga, ya`ni ularning qanchalik darajada dissotsiylanishga bog`liq bo`ladi. Agar $K_{\text{dis.kisl.}} > K_{\text{dis.asos.}}$ bo`lsa eritma kislotali muhitga ( $\text{pH} < 7$ ),  $K_{\text{dis.kisl.}} < K_{\text{dis.asos.}}$  bo`lsa eritma ishqoriy muhitga ($\text{pH} > 7$) ega bo`ladi.

3 - turdagi gidroliz reaksiyalari boshqa hollarda ham boradi. Agar kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo`lgan biror tuz eritmasi ikkinchi - kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo`lgan tuz eritmasi bilan aralashtirilsa ikkala tuz birgalikda gidrolizga uchraydi. Birgalikda gidroliz to`liq boradigan gidroliz bo`lib, uni quyidagi misolda ko`rib chiqaylik: Agar  $\text{AlCl}_3$  tuzi eritmasiga  $\text{Na}_2\text{S}$  eritmasi qo`shilsa, eritma tezda oq rangli loyqaga aylanib, ko`lansa hid chiqara boshlaydi.

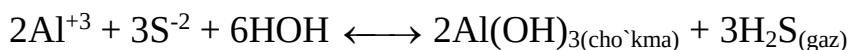
Uning sababi AlCl_3 va Na_2S birgalikda gidrolizlanib suvda yomon eriydigan $\text{Al}(\text{OH})_3$ va ko`lansa hidli  $\text{H}_2\text{S}$  - gazi hosil bo`ladi:



Reaksiyaning ionli tenglamasi:



Qisqa ionli tenglamasi:



Eritmaning muhiti yuqoridagi (3-tur) gidroliz reaksiyalardagi singari hosil bo`ladigan kislota yoki asosning kuchi bilan harakterlanadi.

Gidroliz reaksiyalarning aksariyati qaytar jarayon bo`lgani uchun gidrolizni miqdoriy harakteristikasi sifatida gidroliz darajasi – h va gidroliz doimiysi - $K_{\text{gidr.}}$ tushunchalari kiritilgan.

Gidroliz darajasi - gidrolizlangan tuz miqdorining umumiy eritilgan tuz miqdoriga nisbati bo`lib o`lchov birligisiz (0-1) va foizlarda (0-100%) o`lchanishi mumkin.  $h$ - ning qiymati tuzning tabiatiga, eritma konsentratsiyasi, temperaturasiga bog`liq. h -ning qiymati gidroliz bosqichining tartibiga ham bog`liq bo`lib, bosqichning tartibi ortishi bilan h -ning qiymati kamayib boradi:

$$h_1 > h_2 > h_3 \dots > h_n$$

Gidroliz darajasi tuzning tabiatidan kelib chiqqan holda quyidagicha hisoblanishi mumkin:

a) kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuz uchun $h = \frac{C_{OH}^-}{C_{tuz}}$ Bunda S_{tuz}

eritmada tuzning konsentratsiyasi mol/l

C_{OH}^- - tuz gidrolizlangandan keyin eritmada hosil bo'lgan OH^- - ionlarning konsentratsiyasi. C_{on} - qiymati miqdoran gidrolizlangan tuzning konsentratsiyasiga teng.

b) kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuz uchun

$$h = \frac{C_H^+}{C_{tuz}}$$

Bunda C_H^+ - tuz gidrolizlanganda eritmada C_{tuz} hosil bo'ladigan H^+ - ionlarning konsentratsiyasi bo'lib, u miqdoran gidrolizlangan tuz miqdoriga teng.

Gidroliz doimiysi - $K_{gidr.}$ ham tuzning tabiatiga bog'liq bo'lib, 1 - tur tuzlar (kuchli asos va kuchsiz kislota) uchun $K_{gidr.}$ ni keltirib chiqaraylik:

$CH_3COONa + H_2O \longleftrightarrow CH_3COOH + NaOH$ tenglamaga mos keluvchi gidrolizga massalar ta'siri qonunini qo'llasak:

$$K_{gidr.} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NaOH]}{[CH_3COONa] \cdot [H_2O]}$$
 bo'ladi. Bundan NaOH eritmada

Na^+ va OH^- ionlarini hosil qilgani uchun $[NaOH] = [OH^-]$ bo'ladi. CH_3COONa - kuchli elektrolit bo'lgani uchun to'liq CH_3COO^- va Na^+ ionlariga dissotsiyanadi. Shu sababli eritmada $[CH_3COONa] = [CH_3COO^-]$ bo'ladi. Eritmada suvning miqdori ko'p bo'lgan uchun $[H_2O] = 1 \text{ mol/l} = \text{const}$ deb qabul qilamiz.

Gidroliz natijasida hosil bo'lgan CH_3COOH ning miqdorini

$$K_{kisl.} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$
 dan $[CH_3COOH] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{K_{kisl.}}$

ekanligini bilamiz. Bu qiymatlarni $K_{gidr.}$ - ifodasiga qo'ysak:

$$K_{gidr.} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{K_{kisl.} [CH_3COOH] \cdot 1} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{K_{kisl.}}; \text{ kelib chiqadi.}$$

Agar $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$ suvning ion ko'paytmasi ekanligini esga olsak:

$$K_{\text{zudp.}} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{\text{кисл.}}} \text{ kelib chiqadi.}$$

Xuddi shu singari 2 - tur va 3- turdagi tuzlar uchun K_{gidr} - ifodasini keltirib chiqarish mumkin. SHunga asosan:

- kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo`lgan tuzning gidroliz doimiysi:

$$K_{\text{zudp.}} = \frac{K_w}{K_{\text{асос.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{\text{асос.}}}$$

kuchsiz asos va kuchsiz kislota dagi hosil bo`lgan tuzning gidroliz doimiysi:

$$K_{\text{zudp.}} = \frac{K_w}{K_{\text{асос.}} \cdot K_{\text{кисл.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{\text{асос.}} \cdot K_{\text{кисл.}}} ; \text{ bo`ladi.}$$

Tuzlarning gidroliz darajasi - h va K_{gidr} o`rtasida quyidagi bog`lanish bor:

$$K_{\text{zudp.}} = C_{\text{мыз}} \cdot \frac{h^2}{1-h^2} \text{ bo`lib, } h \ll 1 \text{ bo`lgani uchun}$$

$$K_{\text{gidr}} = h^2 \cdot S \text{ tuz bo`ladi va } h = \sqrt{K_{\text{zudp}} / C_{\text{мыз}}}$$

Har qanday kimyoviy jarayon kabi gidroliz jarayoni ham ΔG_{gidr} , ΔH_{gidr} va ΔS_{gidr} bilan harakterlanadi. Gidroliz jarayoni o`z-o`zidan borishi uchun $\Delta G_{\text{gidr}} < 0$ shart bajarilishi shart va bu parametrlar o`zaro quyidagicha bog`langan:

$$\Delta G_{\text{gidr}} = \Delta H_{\text{gidr}} - T \Delta S_{\text{gidr.}}$$

Gidroliz qaytar reaksiya bo`lgani uchun muvozanat holati yuzaga keladi. SHu sababli  $K_{\text{muv}} = K_{\text{gidr}}$  bo`lgani uchun $\Delta G_{\text{gidr}} = -RT \ln K_{\text{gidr}}$ bo`ladi.

ΔG_{gidr} , ΔH_{gidr} , ΔS , T va K_{gidr} o`rtasidagi uzviy bog`lanish shunday ko`rinishga ega:

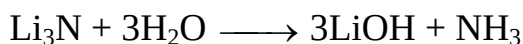
$$K_{\text{zudp.}} = e^{\frac{\Delta G_{\text{zudp}}}{RT}} = e^{\frac{\Delta H_{\text{zudp}}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

Bu ifoda tuzning gidrolizlanishi uning tabiatiga va eritmaning temperaturasi ga bog`liq ekanligining isbotidir.

Gidrolizlanish jarayonlari faqatgina tuzlar ishtirokida boribgina qolmasdan, ba`zi (metallarning nitridlari, metallmaslarning birikmalari  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{PCI}_3$ ,  $\text{PCI}_5$  oddiy va murakkab efirlar, yog`lar, kraxmal va sellyuloza kabi) moddalar ham gidrolizlanadi.

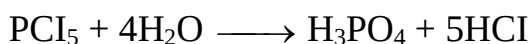
Bularning ayrimlari tuzlarning gidrolizi singari borsa, ayrimlari hech qanday elektrolit xossasiga ega bo'lmagan moddalarni hosil qiladi.

Metallarning nitridlari Li_3N , K_3N , AlN suvli eritmada:



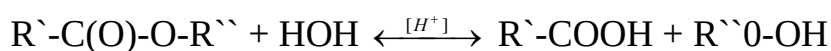
mexanizmda gidrolizlanib, gidroksid va ammiakni hosil qiladi.

Agar PCl_5 ni suv bilan ta'sirlasak:

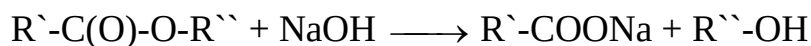


reaksiya tenglamasi bo'yicha gidrolizlanib, tegishli kislotalarni hosil qiladi.

Agar murakkab efirlarni kislotali sharoitda ($rN < 7$) suv bilan ta'sirlasak:

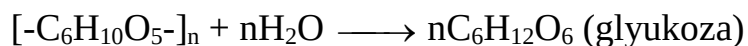


tegishli karbon kislota va spirt hosil bo'ladi. Bu reaksiya tegishli muhitda olib borilsa, tegishli kislotalarning tuzi (sovun) va spirt hosil bo'ladi:



Bu gidroliz amaliy jihatdan oxirigacha boradigan jarayon bo'lib, yog'lardan sovun olish shu gidroliz reaksiyasiga asoslangan.

Kraxmal va sellyulozalardan keng miqyosda foydalanish uchun ularni har xil sharoitda gidrolizlanadi:



hosil bo'lgan glyukozani bijitish bilan etil spirti ishlab chiqariladi. Xuddi shuningdek, turli qishloq xo'jalik mahsulotlari (qand lavlagi, shakar qamish) dan shakar ishlab chiqarish jarayonlari ham gidroliz jarayonlaridan foydalanishga asoslangan.

Takrorlash uchun savollar.

1. Tuzlarning gidrolizi deganda nimani tushunasiz?
2. Tuzlarning gidrolizi jarayonining mohiyatini qanday tushunasiz?
3. Kation, anion va kation-anion bo'yicha boruvchi gidrolizga misollar yozing va izohlang.
4. Nima sababdan gidroliz jarayonida eritma pH- i qiymati o'zgaradi?
5. Gidroliz darajasi deganda nimani tushunasiz, u nimaga bog'liq bo'ladi?
6. Gidroliz doimiysining ma'nosini tushuntiring.

7. Birgalashib gidrolizlanish nima?

8. Gidroliz jarayoni amalga oshishi uchun va to'liq oxirigacha borishi uchun qanday termodinamik shart bajarilishi lozim?

9. Gidroliz jarayonini kengroq ma'noda qanday tushunish mumkin?

Tayanch iboralar:

Ushbu mavzuda o'rganiladigan asosiy tayanch iboralar: tuzlarning gidrolizi, gidroliz mexanizmi, gidrolizlanmaydigan tuzlar, kation bo'yicha, anion bo'yicha, kation-anion bo'yicha gidrolizlanish, gidrolizlanishni kuchaytirish va sekinlashtirish, gidrolizning molekulyar, to'liq ionli va qisqa ionli tenglamalari, birgalikdagi gidroliz, gidroliz darajasi, gidroliz doimiysi, gidroliz jarayoni termodinamik parametrlari, gidrolizlanish jarayoni keng ma'noda (tuzlardan boshqa moddalarning gidrolizi).

IX MAVZU

OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARI.

Reja:

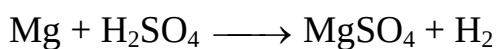
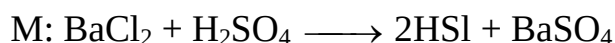
1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari haqida umumiy tushuncha.
2. Asosiy oksidlovchi va qaytaruvchilar.
3. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari turlari.
4. Oksidlanish-qaytarilish reaksiya tenglamalarini tuzish.

Adabiyotlar:

1. H. R. Rahimov "Anorganik kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1981., 139-147 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Visshaya shkola", 1969 g., 198-200 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashg`ulotlar" Toshkent "O`zbekiston" 1997 y., 57-66 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, H.H.Muhitdinov "Umumiy kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1987 y., 105-113 betlar.
5. Q. Axmerov va boshqalar."Umumiy va anorganik kimyo" Toshkent "O`qituvchi", 1988 y., 147-154 betlar.
6. H.R. Rahimov va boshqalar."Anorganik kimyodan praktikum", Toshkent "O`qituvchi", 1980 y., 103-110 betlar.
7. N.X. Maqsudov "Umumiy kimyodan praktikum", Toshkent "O`qituvchi", 1979 y., 124-132 betlar.
8. Z.Q. Qodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik kimyodan amaliy mashg`ulotlar", Toshkent "O`qituvchi", 1996 y., 78-85 betlar.

Ma`lumki deyarli barcha texnologik (terini qayta ishlash, non va qandolatchilik mahsulotlarini ishlab chiqarish, ularni nazorat qilish) jarayonlari oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bilan amalga oshiriladi. SHu sababli oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini chuqurroq o`rganish zarur.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari deb, elementlarning oksidlanish darajalari o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalarga aytiladi.



Reaksiyalardan ikkinchisi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasidir:

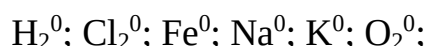
Chunki yuqoridagi ta'rifga ko'ra I-reaksiyada birorta elementning oksidlanish darajasi o'zgarmay II-da Mg va H-elementlarning oksidlanish darajasida o'zgargan.

Oksidlanish darajasi nima? Element (yoki ion)ning oksidlanish darajasi deb, shu elementni o'z tarkibida saqlagan molekula faqat ionlardan iborat, deb faraz qilinsa va molekula umumiy zaryadining yig'indisi nolga teng bo'lishi uchun har bir element atomining (ioning) ayni paytdagi (effektiv) zaryadi qiymatiga aytiladi.

Shuni unutmaslik kerakki, elementning oksidlanish darajasi uning valentligidan farq qiladi. Bu farqni quyidagicha tushuntirish mumkin.

Valentlikning ishorasi (musbat yoki manfiy) bo'lmaydi. Ma'lumki valentlik biror elementning ikkinchi element bilan nechta bog'lanish hosil qilish qobiliyati. Shunga ko'ra biz bu bog'lanish musbat, keyingisi manfiy deb ayta olmaymiz;

- valentlik nolga teng bo'lmaydi;
- oksidlanish darajasining ishorasi (musbat va manfiy) bo'ladi;
- oksidlanish darajasi nolga, ba'zi hollarda kasr songa teng bo'lishi mumkin;
- oddiy moddalarning oksidlanish darajasi doimo nolga teng;



Davriy sistema 1 guruh asosiy guruhchasigida elementlarning birikmalarida oksidlanish darajasi doimo +1 ga teng, II guruh asosiy guruhchasi elementlariniki +2 ga teng; vodorodning oksidlanish darajasi metall gidridlari (NaH, CaH₂, AlH) da - 1 ga, boshqa hamma hollarda + 1 ga teng; kislorodning oksidlanish darajasi ftorli birikmalarda +2 ga, boshqa birikmalarda - 2 ga teng;

Umuman elementning oksidlanish darajasi ikki holda o'zgaradi Birinchisi: elektron qabul qilganda uning oksidlanish darajasi kamayadi. Bu jarayonni qaytarilish deyiladi va u quyidagidek yoziladi: $\text{E}^0 + \text{ne}^- \longrightarrow \text{E}^{-n}$

Elektron beruvchi atom (ion) qaytaruvchi, elektron qabul qiluvchi atom (ion) oksidlovchi deyiladi. Qaytaruvchilik rolini odatda barcha erkin holdagi metallar: Na, K, Li, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Al vodorod gazi va xlor ioni -Cl, iod ioni -I, oltingugurtning S⁻² - ioni (sulfid ioni), ammiak molekulasini – NH₃, "is gazi"- CO, uglerod C kabilar bajaradi.

Ikkinchi holda element elektron berganda uning oksidlanish darajasi oshadi. Atom yoki ionning elektron berish jarayoni oksidlanish deyiladi va buni shunday yozish mumkin: $E^0 + ne^- \longrightarrow E^{+n}$

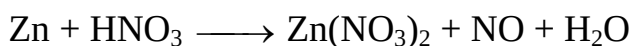
Oksidlovchilar elektron etishmaydigan molekula yoki ionlar, metallmaslarning atomlari bo'lishi mumkin. Bularga: O₂, Cl₂, F₂, Fe³⁺, KMnO₄, H⁺, HNO₃, H₂SO₄, H₂O₂, O₃, Na₂CrO₄, K₂CrO₄, PbO₂ kabilar misol bo'ladi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tenglamalarini tuzish

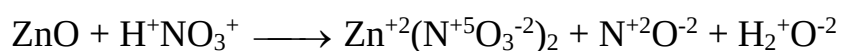
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tenglamalarini ikki usulda tuzish mumkin.

I. Elektron balans usuli: Bu usul oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida qaytaruvchi bergan elektronlar soni oksidlovchi qabul qilgan elektronlar soniga tengdir, degan qoidaga asoslanadi.

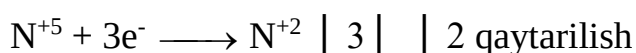
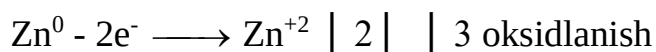
Quyidagi reaksiyani ko'rib chiqaylik;



a) Eng avval reaksiyada ishtirok etayotgan har bir atomning oksidlanish darajalarini ularning ustigi yozib chiqamiz va oksidlanish darajalari o'zgargan elementlarni aniqlab olamiz (osti chizilgan);

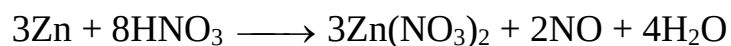


b) Bu elementlarning oksidlanish darajalari o'zgarishini ko'rsatuvchi elektron tenglamalarni tuzamiz;

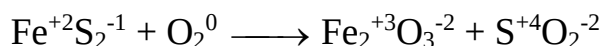


v) Berilgan (2 ta) va qabul qilingan (3 ta) elektronlar sonini o'ng tomondagi chiziqdan keyin yozamiz va bu ikkala sonning eng kichik qoldiqsiz bo'linuvchisini topamiz. Bu son 6 ga teng. Endi shu 6 ni 2 ga va 3 ga bo'lib, chiqqan sonlarni ikkinchi

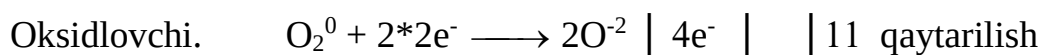
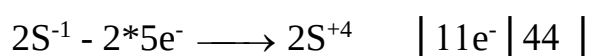
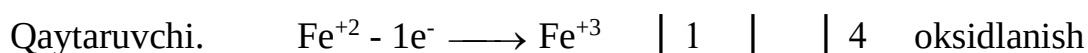
chiziqdan keyin yozamiz. Bu oxirgi sonlarni reaksiyaning to'liq tenglamasini tuzishda koeffitsientlar holida yozamiz:



Quyidagi murakkabrok reaksiya bilan tanishaylik.



ko`rinib turibdiki bu reaksiyada Fe^{+2} va S^{-1} ionlari Fe^{+3} va S^{+4} holatiga o'tayapti. O_2 molekulasida O^{-2} ionlariga aylanayapti. Bu o'zgarishlarga asosan reaksiyaning elektron tenglamasini tuzamiz:



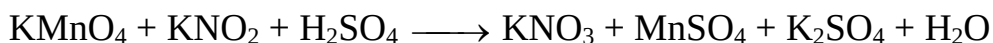
Koeffitsientlar (4 va 11) yordamida reaksiyaning to'liq tenglamasi:



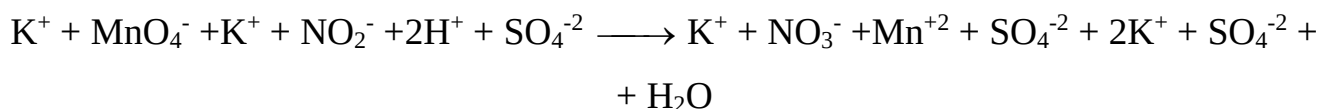
Shunday qilib, berilgan va qabul qilingan elektronlar sonini o'zaro tenglashtirib, ya'ni elektronlar sonini "balans" qilib oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi tenglamasini tuzdik.

II. Ion - elektron usuli. Bu usulda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari eritmada ionlar o'rtasida boradi, deb qaraladi. Bu usulda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tenglamalari tuzishni biror reaksiya misolida ko'rib chiqaylik.

Quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiya tenglamasini ion -elektron usuli bilan tenglashtirib ko'raylik;



a) Reaksiya tenglamasini ionli holda yozib olamiz va oksidlanish darajalari o'zgargan ionlarni (osti chizilgan) aniqlab olamiz;



b) Endi oksidlanish darajasi o'zgargan ionlar uchun oksidlanish - qaytarilish reaksiyalarining elektron tenglamasini tuzamiz.

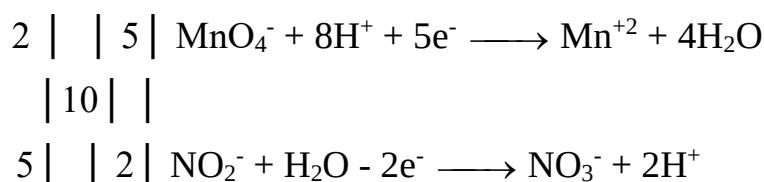
Reaksiya tenglamasidan ko'rinib turibdiki MnO_4^- ionni Mn^{+2} holiga o'tayapti. Agar reaksiya natijasida ion tarkibidagi kislorod atomlari soni kamaysa yoki mutlaqo

chiqib ketsa, bu ion eritmadagi H^+ ionlar bilan ta'sirlashadi va bir vaqtning o'zida elektron biriktirib qaytariladi (ba'zi hollarda elektron chiqarib oksidlanishi ham mumkin);

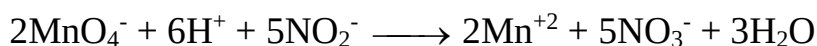
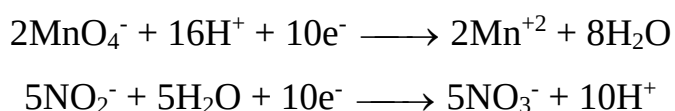


Agar reaksiya davomida ion o'z tarkibidagi kislorod atomlari sonini oshirsa, ya'ni NO_2^- dan NO_3^- ga o'tsa, ion eritmadagi suv molekulalari bilan ta'sirlashadi va o'zidan elektron chiqarib oksidlanadi; $NO_2^- + H_2O - 2e^- \longrightarrow NO_3^- + 2H^+$ (oksidlanish)

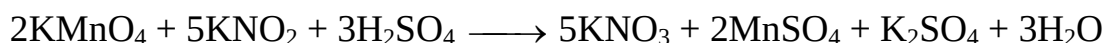
v) Oksidlanish va qaytarilish reaksiyalari doimo bir vaqtda sodir bo'ladi. SHu sababli bu ikkala reaksiya tenglamalarini birgalikda yozib tenglamaning chap tomonidagi chiziqdan keyin berilgan (2 ta) va qabul qilingan (5 ta) elektronlar sonini yozib olamiz:



Tenglamaning yuqori qismini 2 ga va pastini 5 ga ko'paytirib ikkalasini qo'shamiz. Qo'shayotgan paytda tenglamalarning ikkala tomonida bir xil molekula va ionlar bo'lsa, ular o'zaro qisqartiriladi. Bu qisqartirish shu molekula yoki ion oldida turgan koeffitsientlarni ayirmasi holida yoziladi. O'rganayotgan reaksiyamizda reaksiyagacha 16 ta H^+ reaksiyadan keyin 10 ta H^+ bor. Ularni o'zaro qisqartirsak reaksiyagacha 6 ta H^+ qoladi, reaksiyadan keyin esa H^+ ionlari qolmaydi. Xuddi shu singari suv molekulalari ham qisqaradi. Bulardan tashqari berilgan va qabul qilingan elektronlar soni ham qisqartiriladi va keyin umumiy ion tenglama tuziladi:



g) Bu ion tenglama asosida reaksiyaning oxirgi - asosiy tenglamasi tuziladi:



Tenglamaning to'g'ri yoki noto'g'riligi reaksiyagacha va reaksiyadan keyingi kislorod atomlari umumiy sonini solishtirish bilan tekshiriladi. Agar ikkala tomondagi kislorod atomlari soni o'zaro teng bo'lsa, tenglama to'g'ri tuzilgan hisoblanadi.

Bu usulning afzallik tomoni shundaki, ko'pchilik hollarda talabalar reaksiya natijasida qanday moddalar hosil bo'lishi mumkinligini bilmaydilar. Ana shunday hollarda bu usuldan foydalanib reaksiyaning ion - elektron tenglamasi tuzilsa, reaksiya natijasida hosil bo'ladigan barcha moddalar osonlik bilan topiladi. Amaliy mashg'ulotlar va uy topshiriqlarida sizlarga tavsiya etilgan reaksiya tenglamalarning ko'pchiligi "chala" yozilgan. Bu reaksiyalarning oksidlanish-qaytarilish tenglamalarini bexato tuzish uchun ion - elektron usulidan foydalanish maqsadga muvofiqdir.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining turlari

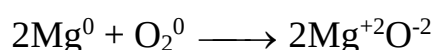
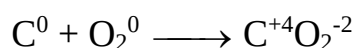
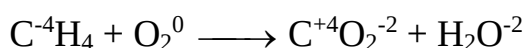
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari asosan quyidagi turlarga bo'linadi:

1. Molekulalararo oksidlanish qaytarilish reaksiyalari

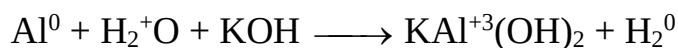
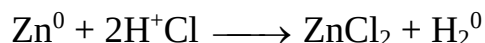
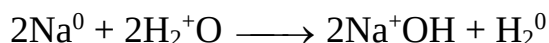
Oksidlovchiva qaytaruvchilar ikki yoki undan ortiq modda molekulalari o'rtasida boruvchi reaksiyalar molekulalararo oksidlanish qaytarilish reaksiyalari deyiladi.

YUkorida ko'rib chiqilgan uchchala reaksiya ham molekulalararo oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari turiga misol bo'ladi. CHunki 1-misolda oksidlovchi N(+5) atomi HNO₃ tarkibida bo'lsa, qaytaruvchi ruh atomlari (Zn) dir. 2-misolda oksidlovchi Mn⁺⁷ KMnO₄ tarkibida, qaytaruvchi N⁺³ KNO₂ tarkibida elektron berish va olishda ishtirok etayapti. 3-misolda oksidlovchi kislorod molekulasidagi kislorod atomlari bo'lsa, qaytaruvchi FeS₂ tarkibida ham temir ham oltingugurt atomlaridir. Bu turdagi reaksiyalar eng ko'p tarqalgan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridir. Bu reaksiyalarga misollar:

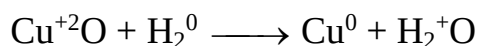
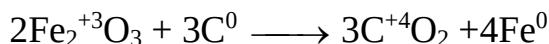
a) *Enish jarayonlari*: Reaksiya natijasida yorug'lik nuri va issiqlik energiyasi chiqishi bilan boradigan barcha oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari enish jarayonlari deyiladi.



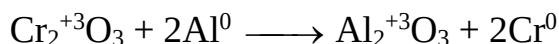
b) Metallarning suvda, kislotalarda va ishqorlarda erishi:



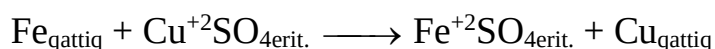
v) Oddiy moddalarning oksidlarga ta'siri:



g) Metallotermiya reaksiyalari:



d) Metallarni metallar tuzi eritmasidan siqib chiqarish:



2. Ichki molekulyar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari. Oksidlovchi element atomlari ham, qaytaruvchi element atomlari ham bir modda molekulasi tarkibida kechadigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridir.



oksidlovchi qaytaruvchi



oksidlovchi qaytaruvchi

3. Disproporsiyalanish (dismutatsiyalanish) reaksiyalari.

Oksidlovchi ham, qaytaruvchi ham bir xil element atomlari ishtirokida boruvchi reaksiyalar disproporsiyalanish reaksiyalari deyiladi. Bu reaksiyalarda ishtirok etuvchi oksidlovchi va qaytaruvchi element atomlari ba'zan turli modda molekulalari tarkibida, ba'zan hollarda ikki xil modda molekulalari tarkibida ham bo'lishi mumkin: $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ (oksidlovchi va qaytaruvchi Cl - atomlari bitta Cl_2 - molekulasi tarkibida).

$\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (oksidlovchi - N^{+3} , qaytaruvchi - N^{-3} azot atomlari bitta modda tarkibida).

$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4 + \text{Na}_2^{+2}\text{S}_2\text{O}_3 (\text{Na}_2\text{S}^{-2}\text{O}_3) \longrightarrow \text{SO}_2^{+4} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (oksidlovchi - S^{+6} va qaytaruvchi - S^{-2} atomlari ikkita modda tarkibida).

$\text{H}_2\text{S}^{-2} + \text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3 \longrightarrow \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O}$ (oksidlovchi - S^{+4} va qaytaruvchi S^{-2} boshqa-boshqa moddalar tarkibida), $\text{H}_2\text{O}_2^{-} + \text{H}_2\text{O}_2^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^{-2} + \text{O}_2^0$ va hokazo.

Takrorlash uchun savollar.

1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining mohiyatini tushuntiring.
2. Oksidlovchi va qaytaruvchi nima? Qanday moddalar oksidlovchi yoki qaytaruvchi bo`la oladi?
3. Elektron balans usulining mohiyati nimadan iborat?
4. Ion-elektron usuli deganda nimani tushunasiz va uning afzallik tomonlari nimada?
5. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining asosiy turlarini izohlang.
6. Disproporsilanish reaksiyalarining mohiyatini tushuntiring.
7. Oksidlovchilarga misollar keltiring va oksidlovchilik xossalari sabablarini tushuntiring.
8. Qaytaruvchi moddalarga misollar keltiring va qaytaruvchilik xossalari sababini izohlang.

Tayanch iboralar:

Mavzuda o`rganiladigan asosiy tayanch iboralar: oksidlanish darajasi, oksidlanish, qaytarilish, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari, oksidlovchi, qaytaruvchi, elektron tenglama, elektron balans usuli, ion-elektron usuli, molekulalararo, ichkimolekulyar va disproporsilanish oksidlanish qaytarilish reaksiyalari.

X-MAVZU

ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLAR

Reja:

1. Elektrod va elektrod potentsiali haqida tushuncha.
2. Qo`sh elektr qavati.
3. Elektr yurituvchi kuch haqida tushuncha.
4. Standart oksidlanish potentsiali.
5. Metallarning kuchlanishlar qatori haqida.
6. Galvanik elementlar haqida tushuncha.

7. Korroziya va undan himoyalaniş yo`llari.
8. Elektroliz haqida tushuncha.
9. Elektrolizga doir Faradey qonunlari.

Adabiyotlar:

1. H. R. Rahimov "Anorganik kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1981., 179-190 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Visshaya shkola", 1969 g., 202-207 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashg`ulotlar" Toshkent "O`zbekiston" 1997 y., 122-141 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, H.H.Muhitdinov "Umumiy kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1987 y., 133-152 betlar.
5. Q. Axmerov va boshqalar."Umumiy va anorganik kimyo" Toshkent "O`qituvchi", 1988 y., 154-161 betlar.
6. H.R. Rahimov va boshqalar."Anorganik kimyodan praktikum", Toshkent "O`qituvchi", 1980 y., 203-212 betlar.
7. N.X. Maqsudov "Umumiy kimyodan praktikum", Toshkent "O`qituvchi", 1979 y., 122-134 betlar.
8. Z.Q. Qodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik kimyodan amaliy mashg`ulotlar", Toshkent "O`qituvchi", 1996 y., 86-100 betlar.

Kimyoning bu bo`limi oksidlanish-qaytirilish reaksiylarining amalda qo`llanilishiga tegishli bo`lib, o`z ichiga galvanik elementlar, ularning ishlash prinsipi, elektroliz va metallar korroziyasi kabi mavzularni oladi.

Bu mavzularni tushunib etish uchun element (ion)ning "oksidlanish potentsiali" tushunchasini bilish kerak.

Oksidlanish potentsiali haqida tushuncha: Har bir element yoki ioning oksidlovchilik va qaytaruvchilik xususiyatini (kuchini) miqdoriy harakteristikasi sifatida

oksidlanish potentsiali qiymati xizmat qiladi. Oksidlanish potentsiali tushunchasini quyidagi misol bilan tushunib olaylik.

Ruh metali bo`lakchasini (xohlagan biror metall bo`lakchasi ham xuddi shunday xossaga ega) uning tuzi (ZnSO_4) eritmasiga tushirilsa ruh elektrodi hosil bo`ladi va elektrodda metallning sirti bilan eritma sirti chegarasida elektrokimyoviy reaksiya boradi. Bu reaksiya natijasida Zn - plastinkasi tarkibidagi ruh atomlari 2 tadan elektron chiqarib oksidlana boshlaydi: $\text{Zn}^0 - 2e^- \longrightarrow \text{Zn}^{+2}$. Elektronlar metall plastinkasida qoladi, eritmaga Zn^{+2} - ionlari o`tadi. Natijasida eritma bilan metall plastinka sirtida qo`sh elektr (metall manfiy zaryadli, eritma musbat zaryadli) (13-rasm), qavatni hosil qiladi. Hosil bo`lgan qo`sh elektr qavatda zaryadlarni bir nuqtadan ikkinchi nuqtaga ko`chishi ro`y beradi.

Eritma bilan metall plastinkasi sirt chegaralarida zaryadning (yoki elektronlarning) bir nuqtadan ikkinchi nuqtaga ko`chishi tufayli bajarilgan ish - shu metall (ion) ning oksidlanish potentsiali deyiladi. Har qanday element (ion) ning oksidlanish potentsiali  $E_{\text{ok/qayt}}$  holida belgilanadi va "volt - v", "millivolt - mv" birliklarda o`lchanadi.

Har bir elektrodning potensial qiymati elementning yoki eritmadagi ionning tabiati, miqdori (konsentratsiyasi) va temperaturaga bog`liq. Bu bog`lanish Nernst tenglamasi orqali ifodalash mumkin:

$$E = E_{\text{ok.kayt}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{oks}]}{[\text{kayt}]}$$

Bu erda: E - oksidlanish potentsiali, v

$E_{\text{ok/qayt}}$ - ostandart oksidlanish potentsiali, v

R - gaz doimiysi 8,314j/(mol*K)

T - absolyut temperatura, 298K

n - berilgan yoki qabul qilingan elektronlar soni

F - Faradey soni, 96500 Kl

[oks] - oksidlangan formaning konsentratsiyasi, mol/l

[kayt] - qaytarilgan formaning konsentratsiyasi, mol/l

Agar R,T,F - larning son qiymatlarini o`rniga qo`ysak, Nernst formulasi quyidagi ko`rinishga keladi:

$$E = E_{ok,ka\ddot{u}m}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[окс]}{[ка\ddot{u}m]}$$

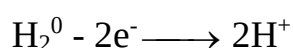
Metall elektrodlarida qaytarilgan forma metall atomiga to`g`ri kelgani uchun tenglamadagi [qayt] = [Me⁰] = 1 mol/l ga teng deb qabul qilinadi va u holda Nernst tenglamasi:

$$E = E_{Me^{+n}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{+n}] \text{ ko`rinishda yoziladi}$$

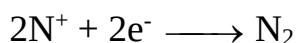
Standart oksidlanish potentsiali. Nernst tenglamasiga ko`ra, agar eritmada potensial hosil qiluvchi ion (Me<sup>+</sup>) ning konsentratsiyasi [Me<sup>+</sup>] = 1 mol/l bo`lsa, u holda lg[Me⁺] = lg1 = 0 bo`ladi va shu sababli E<sub>ok/qayt</sub> = E<sup>0</sup> bo`ladi. Boshqacha aytganda, standart oksidlanish potentsiali - bu t = 25⁰S da eritmada potensial hosil qiluvchi ion konsentratsiyasi "1 mol/l" ga teng bo`lganda yuzaga keladigan elektrod potentsialidir. Odatda element (ion) ning oksidlanish potentsialining absolyut qiymatini aniqlash mumkin emas. SHu sababli element (ion) ning oksidlanish potentsiali qiymati normal vodorod elektrodi (NVE) potentsialiga nisbatan aniqlanadi. Ayrim elementlarning standart oksidlanish potentsialining qiymatlari 2-jadvalda keltirilgan. Standart oksidlanish potentsialining qiymatlaridan foydalanib oksidlovchi va qaytaruvchilarni hamda ularning kuchini, aniqlanish-qaytarilish reaksiyalari yo`nalishini, galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchi (E.Yu.K) ni hisoblash mumkin.

Normal vodorod elektrodi: Bu H₂SO₄ eritmasiga [H⁺] = 1 mol/l tushirilgan sirtiga H₂ - gazi (P_{H₂} = 101,3 kPa) yuttirilgan platina plastinkasidan iborat elektrokimyoviy sistemadir. Bu elektrodga quyidagi oksidlanish:

(Pt)H₂ - 2e⁻ —→ 2H⁺ (H₂SO₄) va qaytarilish: 2H⁺(H₂SO₄) + 2e⁻ —→ H₂ (Pt) reaksiyasi boradi. Bu elektrodning shartli kimyoviy formulasi - (Pt)H₂/(H₂SO₄) Agar NVE oksidlanish potentsiali E^{0ok/qayt} > 0 bo`lgan yarim element (elektrod) oksidlovchi bilan ulansa, vodorod gazi oksidlanadi va eritmada N⁺ - ionlari miqdori oshib ketadi:



Agar aksincha, $E^0 < 0$ bo'lgan yarim element (elektrod) - qaytaruvchi bilan ulansa, vodorod ionlari qaytariladi va H_2 - gaz hosil bo'ladi:



Umuman, $N_2^0 - 2e^- \longrightarrow 2N^+$ reaksiyada oksidlanish potentsiali $E^0 = -0,41$ v bo'lsada, bu qiymat boshqa elementlarning oksidlanish potentsiali qiymatini o'lchashda qulay bo'lsin uchun $E^0 = 0$ deb qabul qilingan. Shu sababli $E^0_{NVE} = 0$ v.

Har qanday element (ion) ning oksidlanish potentsialini aniqlash uchun NVE va potentsiali aniqlanishi zarur bo'lgan elementdan iborat yagona elektrokimyoviy sistema-galvanik element tuziladi. Bu galvanik element NVE potentsiali bilan potentsiali aniqlanayotgan element oksidlanish potentsiali qiymatlari farqiga teng elektr yurituvchi kuch - (E.Yu.K) ni hosil qiladi.

$$\Delta E = E.Yu.K = E_{n.v.e} - E_{Me^+} = 0 - E_{Me^+}$$

Bu E.Yu.K ning qiymati potentsiali aniqlanayotgan element yoki ionning oksidlanish potentsiali sifatida qabul qilinadi. Shuni unutmangki, agar ikkinchi yarim element sifatida o'z tuzi eritmasiga tushirilgan metall plastinkasi (I - tur elektrod bo'lsa, aniqlanadigan potentsial elektrod potentsiali deyiladi, M: NVE bilan $Cu/CuSO_4$ - mis elektrodi ulansa, aniqlanadigan potentsial Cu -elektrodi potentsiali deyiladi.

Agar yarim element-inert elektrod (Pt) va oksidlanish-qaytarilish jufti (M: $MnO_4^- + H^+ \longrightarrow Mn^{+2} + H_2O$) dan iborat bo'lsa, bu holda aniqlangan potentsial oksidlanish-qaytarilish yoki "redoks" potentsiali deb aytiladi. Shu usul bilan aniqlangan oksidlanish potentsiallari qiymati har bir ionning oksidlovchilik yoki qaytaruvchilik xossasini aniqlashda xohlagan galvanik elementning E.Yu.K ni hisoblashda va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishini aniqlashda asosiy kattalik sifatida qo'llaniladi.

Metallarning kuchlanishlar qatori

Agar yuqoridagi 2-jadvalda keltirilgan metallarning $E^0_{ok/qayt}$ qiymatlarini manfiy ishorali qiymatidan boshlab o'sib borishi tartibida joylashtirib chiqilsa, metallarning oksidlanish potentsiali qatori - metallarning kuchlanishlar qatori hosil bo'ladi.

Bu qatorda elementlarning $E^0_{ok/qayt}$ qiymati ortib borishi bilan:

- metallarning qaytaruvchilik kuchi kamayib boradi, ular musbat zaryadli ionlarning oksidlovchilik xossalari kuchayib boradi;
- vodoroddan chapda joylashgan barcha metallar ($E_{ok/qayt}^0 < 0$) vodorod ioni (N^+) ga nisbatan qaytaruvchi bo'lib, suv yoki eritmalardan vodorodni siqib chiqaradi;
- vodoroddan o'nga turgan ($E_{ok/qayt}^0 > 0$) barcha metallar "passiv" metallar bo'lib, eritmadan H^+ ionlarini H_2^0 holida siqib chiqara olmaydi.
- bu qatordagi har qanday metall o'zidan keyin (o'ngda) turgan har qanday metallni uning tuzi eritmasidan siqib chiqara oladi. Oksidlanish-qaytirilish reaksiyalarining yo'nalishini aniqlash. Ma'lumki, (termodinamika elementlari mavzusiga asosan) har qanday kimyoviy reaksiyaning amalga oshishi uchun shu reaksiya natijasida Gibbs energiyasining o'zgarishi $\Delta G_2 < 0$ bo'lishi shart. Oksidlanish-qaytirilish reaksiyalari borishi uchun ham shu shart ($\Delta G_2 < 0$) bajarilishi shart.

Oksidlanish va qaytarilish o'zaro qarama-qarshi va bir vaqtning o'zida elektronlarning bir atomdan boshqasiga o'tishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyalardir. Bu reaksiyalarda elektronlarning bir atomdan boshqasiga (qaytaruvchidan oksidlovchiga) o'tishi natijasida sistema tashqi muhitga nisbatan ish - A_{el} bajaradi. Bu ishning manfiy ishorali qiymati oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining Gibbs energiyasi o'zgarishi: $G = -A_{el}$ ga teng bo'ladi.

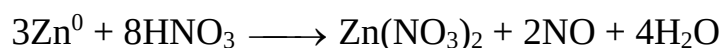
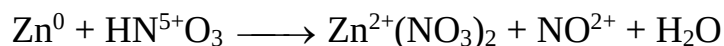
A_{el} bajarilgan ish miqdor jihatdan oksidlovchi va qaytaruvchi oksidlanish potentsiallari farqi $\Delta E = E_{oksid}^0 - E_{qayt}^0$ ning qaytaruvchidan oksidlovchi element atomlariga o'tgan elektron soni n ga ko'paytmasiga tengdir: $A_{el} = n \cdot \Delta E$.

Agar "1 mol" modda $n \cdot Z_e \cdot N_A$ miqdor zaryadni o'tkazish uchun n ta elektron bersa yoki qabul qilsa, (bu erda n - oksidlanish yoki qaytarilishda ishtirok etgan elektronlar soni, Z_e -elektronning zaryadi, N_A - Avogadro soni va $Z_e \cdot N_A = F = 96500$ Kulon Faradey soni) u holda ish: $A_{el} = n \cdot F \cdot \Delta E$ yoki $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ bo'ladi. Bu formula shuni bildiradiki, oksidlovchi va qaytaruvchilarning oksidlanish potentsiallari bir-biridan qanchalik keskin farq qilsa ($\Delta E > 0$ yoki $E_{oksid}^0 > E_{qayt}^0$) shunchalik $\Delta G < 0$ bo'ladi, reaksiyaning oddiy (standart) sharoitda borish ehtimolligi shunchalik yuqori bo'ladi va uning muvozanat doimiysi (K_{muv}) shunchalik katta bo'ladi.

Yuqorida bayon etilgan asosiy tushuncha va qoidalarni amalda foydalanishga doir quyidagi masala bilan tanishaylik:

M: 2- jadvaldagi oksidlanish potentsiallari qiymatidan foydalanib, $\text{Zn} + \text{HNO}_{3(s)} \longrightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ reaksiyasida oksidlovchi va qaytaruvchilarni aniqlang. Shu reaksiyani teskari yo`nalishda amalga oshirish mumkinmi?

Echish: a) Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining elektron va to`liq tenglamalarini tuzamiz, har bir reaksiya uchun $E^0_{\text{ok/qayt}}$ qiymatini yozib olamiz:



b) Reaksiyada ruh atomlari elektron berayapti, NO_3^- ionlari bu elektronlarni ruh atomlardan "tortib" (qabul qilib) olayapti. Nima uchun shunday bo`layapti? Chunki,  $\text{NO}_3^-$  nitrat ionlarining 2 ta elektron qabul qilib  $\text{NO}$  - azot (II) oksidi holiga o`tish potentsiali $+0,96 \text{ v}$ bo`lib, ruh atomidagi 2 ta elektronni ruh atomlariga bog`lanib turish energiyasi ($-0,76 \text{ v}$) dan katta. Shu sababli NO_3^- ionlari Zn atomidan elektronlarni "tortib" olishga kuchi etadi va bu reaksiyada NO_3^- - ionlari - oksidlovchi Zn - atomlari qaytaruvchi vazifasini bajaradi. Shuni unutmangki, reaksiyada ishtirok etuvchi qaysi element yoki ionning elektrod (redoks) potentsiali qiymati katta bo`lsa, u- oksidlovchi, kichik bo`lsa - qaytaruvchi bo`ladi.

v) Yuqoridagi qoidaga ($\Delta G < 0$) ko`ra, ushbu reaksiya yo`nalishini aniqlash uchun avval $\Delta E = E^0_{\text{oksid}} - E^0_{\text{qayt}}$ formula asosida reaksiyaning elektr yurituvchi kuchi - ΔE ni hisoblaymiz.

NO_3^- - ioni oksidlovchi, Zn -qaytaruvchi, shu sababli $\Delta E = E^0_{\text{oksid}} - E^0_{\text{qayt}} = 1,72 \text{ B} > 0$ ya`ni  $\Delta E > 0$  shartni qanoatlantiradi. Bunga yanada to`liq ishonch hosil qilish uchun G - ning qiymatini hisoblaymiz. Reaksiyaning elektron tenglamasiga ko`ra 3 ta  $\text{Zn}$  atomi 2 ta  $\text{NO}_3^-$  ioni o`rtasida 6 ta elektron almashinuvi ro`y berayapti. Shunga ko`ra $n = 6$ ga teng. Endi: $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E = -(6 \cdot 96500 \cdot 1,72) = -995,88 \text{ kJ}$ ga teng. Bu $\Delta G > 0$ shartni

to'liq qanoatlantirgani uchun ushbu reaksiya standart sharoitda juda tez va oxirigacha to'liq boradi.

g) Teskari: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn} + \text{HNO}_3$ yo'nalishda reaksiya borishi yoki bormasligi to'g'risida xulosa qilish uchun ΔE – ni hisoblaymiz.

Agar bu reaksiya borsa $\text{Zn}^{+2} \longrightarrow \text{Zn}^0$ (qaytarilishi) va $\text{NO} \longrightarrow \text{NO}_3^-$ - (oksidlanishi) bo'lib, Zn^{+2} oksidlovchi NO qaytaruvchi vazifasini bajaradi. Lekin $E^0_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0,76 < 0,96 = {}^0E_{\text{NO}_3+4\text{H}/\text{NO}+2\text{H}_2\text{O}}$ bo'lgani uchun $E = (-0,76) - (0,96) = -0,20 \text{ v}$ bo'ladi va bu $\Delta E > 0$ shartga ziddir. Bu qiymatga asoslanib G ning qiymatining hisoblasak $\Delta G = +115,8 \text{ kj}$ ga teng bo'ladi. Bu qiymat ham $\Delta G < 0$ shartiga to'g'ri kelmaydi. Demak, bu reaksiyani standart sharoitda teskari yo'nalishda amalga oshirib bo'lmaydi.

Galvanik elementlar

Galvanik elementlar deb, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari natijasida kimyoviy energiyani elektr energiyasiga aylantirib beruvchi elektro-kimyoviy sistemalarga aytiladi.

Galvanik elementlar boshqacha nom bilan kimyoviy tok manbalari ham deb aytiladi. Bular qatoriga akkumulyatorlar, batareyalar kiradi. Galvanik elementlarning ishlash prinsipini tushunish uchun mis-ruh elementining hosil bo'lishi va ishlash mexanizmini o'rganamiz.

Ruh metalini ruh sulfat tuzi eritmasiga tushirilganda yuz beradigan elektro-kimyoviy jarayon bilan yuqorida tanishdik. Bunda ruh elektrodi hosil bo'lib, $C_{Zn^{+2}} = 1$ mol/l bo'lganda $E^0 = -0,76$ v ekanligini ko'rdik (14- rasm).

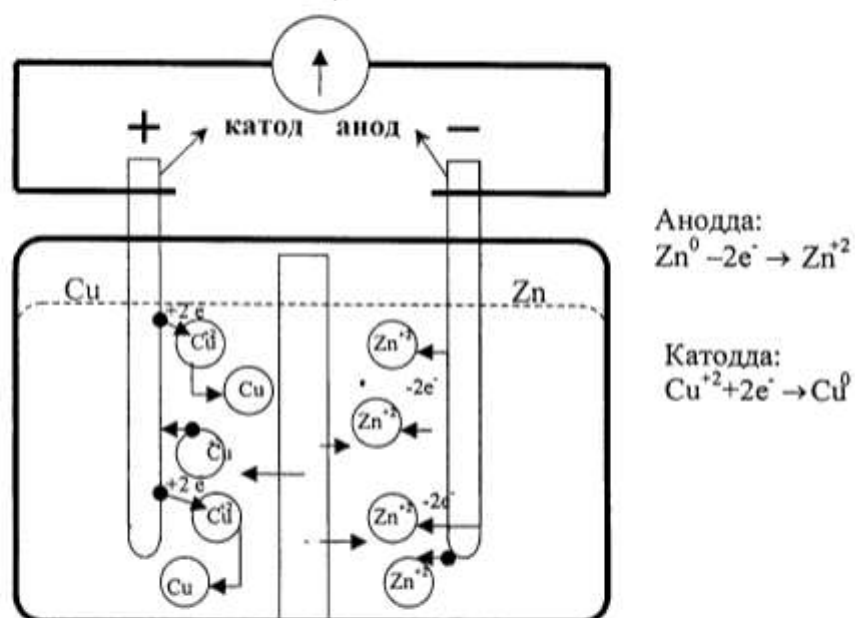
Xuddi shuningdek mis plastinkasini mis sulfat tuzi eritmasiga tushirilsa (14-rasm), eritmadagi mis ionlari plastinka sirtiga o'tiradi va qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi, plastinka musbat zaryadlanadi. Bu ikkala elektrodni KCl eritmasi bilan to'ldirilgan "elektrolitik ko'priq" orqali tutashtirilib, elektrodlar voltmetrga ulansa potentsiallar farqi yuzaga kelib, elektr yurituvchi kuch (E.Yu.K) paydo bo'lib, uning qiymati: $\Delta E = E_{oks}^0 - E_{qayt}^0 = +0,34 - (-0,76) = +1,10$ v. ga teng bo'ladi.

Bunda mis elektrodi musbat zaryadlanib *katod* deyiladi, ruh elektrodi manfiy zaryadlanib *anod* deyiladi. Bu galvanik elementning kimyoviy formulasi: (anod)(- $Zn/ZnSO_4//KCl//CuSO_4/Cu$ (+) katod. SHu sababli $\Delta E = E_{katod} - E_{anod}$ holida ham hisoblanadi.

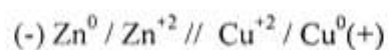
Har qanday galvanik elementning E.Yu.K i ionlarning konsentratsiyasiga, ionning tabiatiga va temperaturaga bog'liq bo'ladi (Nernst tenglamasi).

Zn	-	+	ZnSO ₄	CuSO ₄	Cu
	-	+	эритмаси	эритмаси	
	-	+	Zn ⁺²	Cu ⁺²	
	-	+	SO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²	
	-	+			
	-	+			
	-	+			
	-	+			

13- Расм Металл ва эритма сирт
чегарасида куш электр кават хосил булиш
схемаси



$$\text{Э.Ю.К.} = \Delta E = E_{\text{катод}}^0 - E_{\text{анод}}^0 = +0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ В}$$



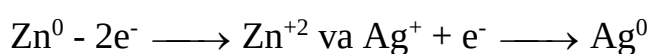
14-Расм Мис - Рух гальваник элементи схемаси

Galvanik elementlarga tegishli ayrim masalalarni ko`rib chiqaylik.

Masalan: 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ eritmasiga ruh plastinkasi 0,01 M $AgNO_3$ eritmasiga kumush plastinkasi tushirilganda hosil qilingan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini hisoblang.

Echish: Ma`lumki ruh plastinkasi o`z tuzi eritmasiga tushirilsa ruh eriy boshlaydi, ya`ni oksidlanadi (Anod).  $E^0 = - 0,76$  v. Ikkinchi - Ag plastinka o`z tuzi eritmasiga tushirilganda eritmadagi Ag^+ ionlari plastinkaga o`tira boshlaydi va bu musbat zaryadlanadi (Katod), ikkala plastinka o`zaro tutashtirilganda Ag – ionlari qaytariladi.

Umuman ruh - kumush galvanik elementi ishlaganda quyidagi reaksiyalar boradi:



Har qanday galvanik elementning e.yu.k. quyidagi formula bilan hisoblanadi:

E.YU.K. = $E_{\text{katod}} - E_{\text{anod}} = E_{\text{oksidlovchi}} - E_{\text{qaytaruvchi}}$ dan kelib chiqib, ruh va kumushning standart oksidlanish potentsiallarini bilgan holda Nernst formulasidan foydalanib har ikkala elektrodning oksidlanish potentsialini hisoblaymiz. ($E_{\text{katod}} = + 0,68$ v va $E_{\text{anod}} = - 0,72$ v kelib chiqadi. Bulardan foydalanib galvanik elementning E.YU.K. = $+0,682 - (-0,72) = +1,402$ v.

Metallar korroziyasi

Metallar korroziyasi - metall va metall qotishmalarining tashqi muhit ta`sirida kimyoviy yoki elektrokimyoviy emirilish hodisasidir. Har qanday korroziyalanish oksidlanish - qaytarilish reaksiyalarining natijasidir.

Metallarning korroziyalanishiga sababchilar: havodagi nam (H_2O) kislorod (O_2) chang, agressiv gazlar (CO_2 , SO_2 , H_2S) va boshqalardir.

Korroziya ikki xil bo`ladi: Kimyoviy korroziya va elektrokimyoviy korroziya.

Kimyoviy korroziya. Bu korroziyani boshqacha qilib gazlar ta`siridagi korroziya ham deyiladi. Bunday korroziyada metall gazlar ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $Cl_2$ ,  $F_2$ ) bilan ta`sirlashib metall sirtida oksid yoki boshqa birikmalarni hosil qiladi va yomrila boshlaydi. Ko`pchilik hollarda metall oksidlari hosil bo`lib, bu oksid juda barqaror modda bo`lgani uchun metall sirtida yupqa "oksid parda" hosil qiladi va metallni keyingi korroziyalanishdan saqlaydi. M: Al metali sirti Al_2O_3 bilan, Cr- sirti Cr_2O_3 bilan

qoplanadi. Ba`zi hollarda bu "oksid parda" holida bo`lmaydi. Masalan, temirning sirti FeO va Fe_3O_4 - oksidlarni hosil qiladi, bu oksid bo`laklanib ketishi tufayli temirning korroziyalanishi davom etaveradi. (15 - rasm).

Yuqoridagilarga assoslanib shuni aytish mumkinki, gazlar ta`siridagi korroziya oksidlovchining kuchiga, hosil bo`ladigan oksid pardaning xossasi va tuzilishiga, kislorod (yoki boshqa gaz) ning metall qatlamiga singuvchanligi - diffuziyanishiga, metall atomlarining hosil bo`lgan oksid qatlamga diffuziyanishiga va oksidning uchuvchanligiga bog`liq bo`ladi.

Bu o`rinda shuning aytish lozimki, metallar qotishmalari oksid pardalar yordamida korroziyadan kam emiriladi. Chunki, bunda qo`sh oksidlar MeO , Me_xO_y tarkibli berikmalar hosil bo`lib, bu oksidlar "Shpinel" tuzilishli bo`lgani uchun juda barqaror bo`ladi.

Masalan: $\text{Mg} - \text{Al}$ qotishmasi $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ - tarkibli "Shpinel" hosil qilgan uchun bu qotishma korroziyaga juda chidamlidir.

Lekin, hamma hollarda ham oksidlarning (yoki boshqa birikmalarning) hosil bo`lishi galar korroziyasini to`xtatmaydi, aksincha uni tezlashtirib, metallning fizik-kimyoviy xossalarini o`zgarishiga olib keladi. Bunday holat yuqori oksidlanish darajasi (+5, +6, +7) namoyon qiluvchi metallarda kuzatiladi.

M: W - volfram o`nga chidamli, qiyin suyuqlalanuvchan metall ($T_{\text{suyuql}} = 3390^\circ\text{C}$). Gazlar korroziyasi tufayli kislorodlik muhitda WO_3 , xloridli muhitda WCl_6 birikmalarini hosil qiladi. Bu birikmalarning $t_{\text{suyuql}}(\text{WO}_3) = 1930^\circ\text{C}$, $t_{\text{suyuql}}(\text{WCl}_6) = 347^\circ\text{C}$ bo`lgani va yongil uchuvchan bo`lgani uchun volframning korroziyalanishini tezlashtiradi va "o`nga chidamli" lik xususiyatini kamaytiradi.

Elektrokimyoviy korroziya - turli metallar o`zaro bir-biriga tegib turganda agressiv muhit ta`sirida potensiallar farqi yuzaga kelishi tufayli sodir bo`ladigan korroziya.

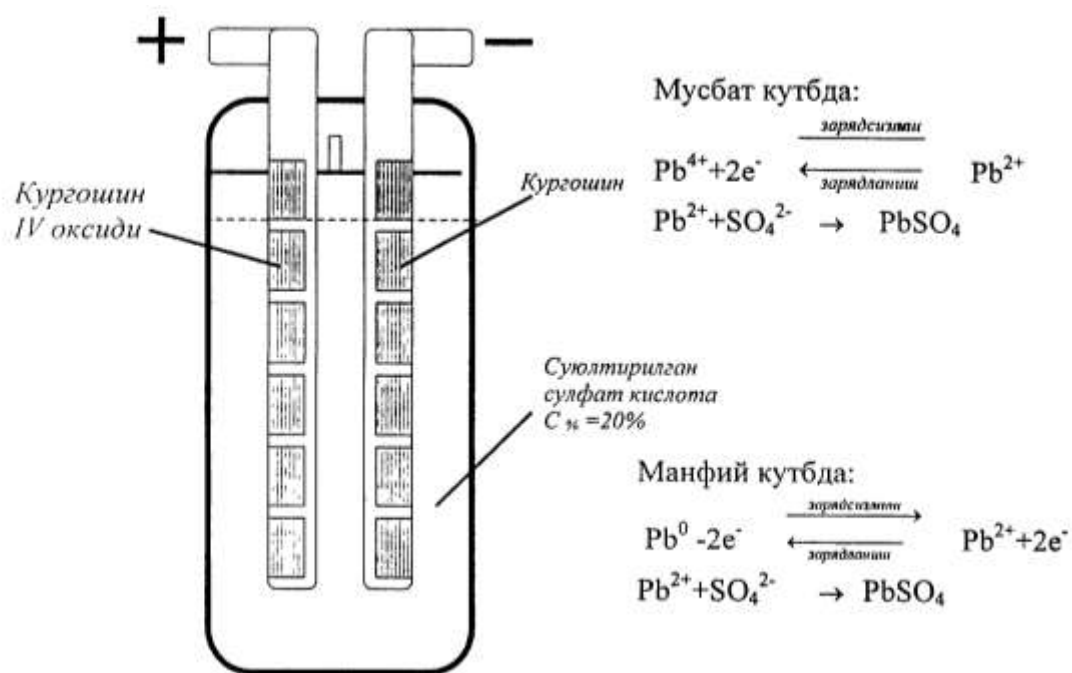
Ko`pchilik hollarda bu korroziyaning asosiy "aybdori" metal sirtini qoplab turgan namlik yoki suv bo`ladi. Chunki $\text{pH} > 7$ da suvning elektrod potentsiali $E^0 = -0,41 \text{ v}$ ga teng, shu sababli suv oksidlanish potentsiali - 0,41 v dan kichik bo`lgan barcha metallarni oksidlaydi.

Neytral muhitda ($\text{pH} = 7$) suv molekullari ishqoriy, ishqoriy-er metallarini , Al, Zn, Fe, Mn, Cr va Ti ni korrozilaydi. Kislotali muhit ($\text{pH} < 7$) da suv molekulasi Co, Ni, Pb, Mo, W kabi metallarni "emiradi". Agar suvda kislorod gazi erigan bo'lsa ($\text{O}_2 + \text{H}_2$ o'ta agressiv aralashma) korroziyalanish juda tez va keng miqyosda boradi, chunki bu aralashmaning oksidlanish potentsiali $E = +0,815 \text{ v}$ ga teng.

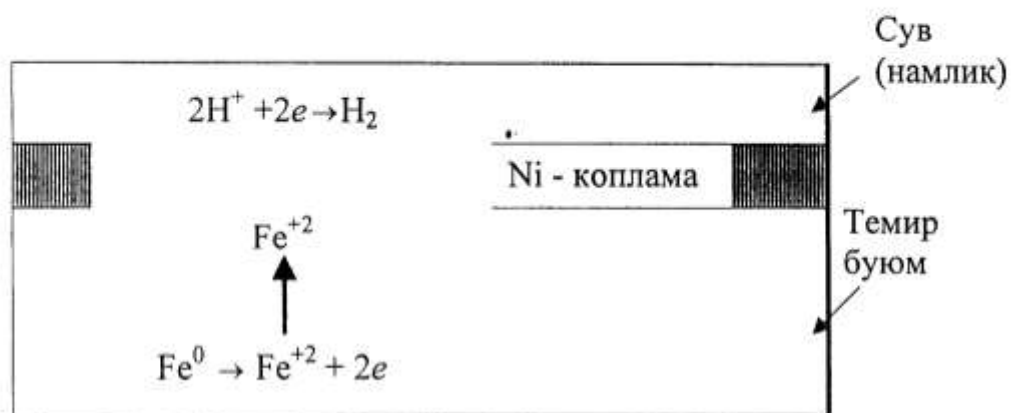
Nikellangan temir buyum darz ketganda ro'y beradigan korroziyalanish jarayoning ko'rib chiqaylik.

Nikellangan temir buyum darz ketganda havodagi nam (suv molekullari), CO_2 va boshqa gazlarning temir sirtiga o'tirishi tufayli temir sekin - asta emirila boshlaydi. Bu shunday ro'y beradi, metall sirtidagi CO_2 nam bilan ta'sirlashib oz bo'lsada karbonat kislotasini hosil qiladi. ($\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$). Temir va nikel bunda go'yoki biror elektrolit eritmasiga tushirilgandek bo'lib, musbat va manfiy zaryadlangan elektrodlarga aylanib qoladi va ularning standart oksidlanish potentsiallari ($E^0_{\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+2}} = -0,44 \text{ v}$ va $E_{\text{Ni}^0/\text{Ni}^{+2}} = -0,25 \text{ v}$) turli xil bo'lgani uchun kichik galvanik element hosil qiladilar (15-rasm).

Bunda temirning oksidlanish potentsiali kichik bo'lgani uchun o'z elektronlarini nikel sirtida qoldiradi, o'zi esa Fe^{+2} ionlari holida eritmaga o'ta boshlaydi: $\text{Fe}^0 - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{+2}$ - anod, nikel esa katod vazifasini bajaradi. Ma'lumki temir sirtidagi nam va CO_2 kuchsiz kislota hosil qilgani uchun oz bo'lsa H^+ - ionlarini hosil qiladi. Bu vodorod ioni manfiy zaryadli nikel —



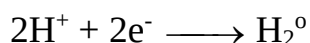
Расм Кургошинли аккумулятор



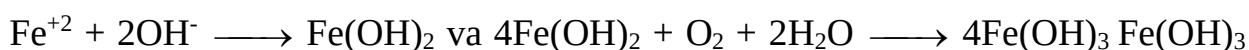
Никел билан қопланган темир buyumning korroziyalanishi

Расм 15

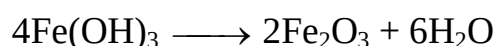
katodga tortilib, undagi temir atomlari qoldirilgan elektronlarni qabul qilib qaytariladi:



Bu jarayonda ishtirok etayotgan nikel faqat elektronlarni o'tkazuvchilik vazifasini bajaradi, lekin o'zi o'zgarishsiz qoladi. Emirilish natijasida hosil bo'lgan Fe^{+2} - ionlari, suvning dissotsiyanlashida hosil bo'lgan OH^- - ionlari, suv va havo - kislorodi ta'sirida quyidagi moddalarni hosil qiladi:



havoda parchalanib qizil qo'ngir rangli Fe_2O_3 ni hosil qiladi:



Yuqoridagilardan ko'rinib turibdiki, havoda suv bug'i va agressiv gazlar qanchalik bo'lsa, korroziyalanish tez boradi. Bu jarayon temirning hammasi emirilib bo'lmaguncha davom etaveradi. Bu misolda temir anod vazifasini bajargani uchun bunday korroziyalanishni anod bo'yicha korroziyalanish deyiladi. Elektrokimyoviy korroziya yuqoridagi holatlardan tashqari yana:

- metall bilan uning biror elektr o'tkazuvchanlik xossasiga ega bo'lgan birikmasi (tuzlari) uzaro "kontakt" da bo'lganda ham ro'y beradi. Chunki E^0 metall odatda E^0 birikmadan kichik bo'ladi. Bunda metallning birikmasi katod vazifasini bajarib, uning sirtida oksidlovchi (korroziyalovchi modda) qaytariladi. Bunday korroziyada katod vazifasini metallning oksidlanish reaksiyasi mahsulotlari (oksidi, gidroksid tuzi) bajarishi va tezlashtirishi ham mumkin. Metallning himoyalangan qismi (sirti) anod vazifasini o'taydi. Bunday korroziya "parda"li (plenochnaya) korroziya deyiladi (V.A.Kistyakovskiy nazariyasi).

- metall sirtining turli qismlari oksidlovchi (kislorod) ning konsentratsiyasi turlicha bo'lgan elektrolit eritmasi bilan ta'sirlashib turganda ham elektrokimyoviy korroziya ro'y beradi.

- agar metall buyumning turli qismidagi ichki kuchlanish turlicha bo'lsada, aniqrog'i metallning bir qismi "siqilgan", boshqa qismi "kengaytirilgan" da ham elektrokimyoviy korroziya ro'y beradi. Chunki metallning "siqilgan" qismida E - ning qiymati yuqori, "kengaytirilgan" qismida E - qiymati shu metallning E qiymatidan ham kichik bo'ladi. Bu agressiv muhit ta'sirida galvanik element hosil bo'lishiga olib keladi

va "siqilgan" qism - katod, "kengaytirilgan" qismi - anod rolini o`ynaydi va shu qismidan metall korroziyalana boshlaydi.

Yuqoridagi bayon etilgan ma`lumotlardan ko`rinib turibdiki, doimiy foydalanishda bo`lgan har qanday metallardan yasalgan buyum va detallar doimo u yoki bu korroziyalanishga uchraydi. Korroziya natijasida uskuna, jihozlar, buyum va detallar emirilib yaroqsiz holgacha kelib qoladi. Xalq xo`jaligi korroziyadan juda katta zarar ko`radi. Shu sababli kimyo fanining eng asosiy muammo va vazifalaridan biri korroziyaga qarshi kurashish muammolarini echishdan iborat.

Korroziyadan himoyalash

Korroziyadan himoyalashning bir nacha usullari mavjud. Bu usullarni qo`llash himoyalangan metallning tabiati, ishlatilish maqsadi va o`rniga, sharoitiga bog`liq. SHu usullarning ayrimlari bilan tanishib chiqaylik.

Metallar sirtini legirlash. Bu usul himoyalangan metall sirtiga yuqori vakuum ostida yoki plazmali purkagich yordamida va termoqayta ishlash bilan yupqa korroziyaga chidamli metall qatlami etkazishdir. Agar himoya qoplami Al- metallidan bo`lsa, "allitir" lash; Sr - bo`lsa, xromlash, Si - bo`lsa, silitsirlash deb aytiladi. Umuman legirlash uchun "passiv" metallar - Su, Au, Ag yoki korroziyaga chidamli oksid parda hosil qiluvchi metallar Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni, V ishlatiladi.

Plakirlash usuli - bu metall prokatlari olish jarayoni bilan birgalikda ularning sirtiga himoyalovchi metall himoya qatlamini hosil qilishdir. Bu usul bilan po`lat, cho`yan sirti Al - bilan, Zn - bilan yoki Sn - bilan qoplanadi. Bu usulning himoyalovchi metallni himoyalovchi metall suyuqlanmasiga tushirib sirtini qoplash - "OKUN" lash turi ham mavjud. Agar bu maqsadda himoyalovchi metall suyuqlanmasi ishlatilsa - "ruh" lash (otsinkovanie); agar qalay metali - Sn suyuqlanmasidan foydalanilsa - "qalay" lash (lujenie) deyiladi.

Oksidlash usuli - himoyalovchi metall sirtini kimyoviy yoki elektrokimyoviy usul bilan yupqa lekin juda zich parda bilan qoplash usulidir.

Kimyoviy usulda sirti tozalangan metall kuchli oksidlovchi (H_2SO_4 , HNO_3) eritmasiga tushirilib sirtida oksid parda hosil qilinadi. M: Gummirlangan po`lat idishlar

konsentratsiyasi 75% dan yuqori bo'lgan H_2SO_4 eritmasini po'lat sirtiga surkash bilan hosil qilinadi. Ba'zi hollarda po'lat buyum $NaNO_3$ (50 g/l) va $NaNO_3$ 200 g/l) va $NaOH$ (800 g/l) moddalar eritmalari aralashmasiga tushirilib $140^{\circ}C$ da 90 minut davomida ushlab turiladi (voronnie) va oksid parda hosil qilinadi. Elektrokimyoviy usulda himoyalangan metall oksidlovchi eritmasiga tushiriladi va metallga tokning musbat qutbi ulanib qo'yiladi. Bunday "oksid parda" langan metallni ba'zan anodlangan metallar deyiladi.

Fosfatlash - metallar sirtini kimyoviy ta'sirga chidamli va bo'yashga qulay bo'lsin uchun himoyalangan metallni fosfat kislotaning nordon tuzi eritmalari bilan ishlash usulidir. Bu ko'pincha temirdan yasalgan jihoz buyumlarni himoyalashda qo'llaniladi. M: Po'lat sirti $Fe(H_2PO_4)$ yoki $Mn(H_2PO_4)_2$ tuzlari eritmasi bilan qayta ishlanib govak, lekin mustahkam parda ($FePO_4$) bilan qoplanadi. Bunday po'lat sirti turli bo'yoq (kraskalarni) juda yaxshi saqlab qoladi.

Elektrokimyoviy usullar: protektorli himoya va tashqi kuchlanish usullariga bo'linadi.

Protektorli himoya usulida himoyalovchi metallning bir qismiga oksidlanish potentsiali E^0 dan kichik oksidlanish potentsialli metall bo'lakchasi kovsharlanib qo'yiladi. Bunda ko'pincha aktiv metallardan foydalaniladi. Oksidlanish potentsiali kichik metall himoyalovchi metallga nisbatan aktiv bo'lgani sababli tez oksidlana boshlaydi va hosil bo'lgan galvanik elementda anod rolini bajaradi, natijada asosiy metall korroziyaga uchramaydi.

Tashqi kuchlanish usulida himoyalovchi metalga tashqi elektr manbaidan kuchlanish beriladi, ya'ni himoyalovchi metall elektrning manfiy qutbiga ulanib "katod" ga aylantiriladi. Natijada oksidlovchi moddalar metallga ta'sir etib elektr manbadan keladigan elektronlar hisobiga qaytariladi va asosiy metall emirilishdan saqlanadi. Bu usuli temir yo'l relslarida ko'p qo'llaniladi.

Yuqoridagilardan tashqari metallarni korroziyadan saqlash uchun ular sirtiga turli xil moy moddalar, polimer qoplamalar, mum qoplamasi, turli bo'yoqlar surkash usullari ham qo'llaniladi.

Elektroliz

Elektroliz deb, elektrolitning suyuqlanmasi yoki eritmasidan elektr toki o'tganda boradigan oksidlanish - qaytarilish reaksiyalariga aytiladi.

Ma'lumki elektroliz *suyuqlanmada* va *eritmada* borishi mumkin. Suyuqlanmada boradigan elektroliz natijasida anodda shu modda tarkibiga kirgan anion oksidlanadi, katodda esa shu modda tarkibidagi kation qaytariladi. M: NaCl tuzi suyuqlanmasi elektrolizida: $\text{NaCl} \longleftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ da Na^+ ionlari katodda qaytariladi: $\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}^0$; Cl^- anioni anodda oksidlanadi: $2\text{Cl}^- - e^- \longrightarrow \text{Cl}_2$. Umumiy holda: $2\text{NaCl} \longrightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$ reaksiya boradi.

Eritmaning elektrolizi. Eritma elektrolizida tuz molekulalari bilan birgalikda suv (erituvchi) molekulalari ishtirok etgani uchun ancha murakkabdir. Eritmada boradigan elektroliz sxemasini tuzayotganda quyidagi qoidalarni bilish zarur:

Katod jarayonlari uchun:

1. Agar eritmada oksidlanish potentsiali vodorodning oksidlanish potentsialidan kichik bo'lgan kationlar (aktivlik qatorida Li^+ dan Al^{+3} gacha) bo'lsa, katodda suv molekulalari qaytarilib, bu metall ionlari eritmada o'zgarmasdan qoladi.
2. Agar eritmada standart oksidlanish potentsiali vodorodnikidan kichik, lekin Al nikidan katta bo'lgan kationlar (Al^{+3} dan Pb^{+2} gacha) bo'lsa, u holda katodda bir vaqtning o'zida ham vodorod ionlari, ham shu metall kationi qaytariladi.
3. Agar eritmada standart oksidlanish potentsiali vodorodnikidan yuqori bo'lgan kation bo'lsa, katodda avval shu kation qaytariladi (aktivlik qatorida bu kationlar N^+ - dan keyin turibdi).

Anod jarayonlar uchun:

1. Agar eritmada kislorodsiz kislotalarning anionlari; Cl^- , Br^- , J^- , F^- lar bilan birga H_2O - ionlari mavjud bo'lsa, anodda avval kislorodsiz kislota anionlari oksidlanadi.
2. Agar eritmada kislorodli kislota anionlari: SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , NO_3^- lar H_2O bilan birgalikda kelsa, u holda anodda H_2O molekulalari oksidlanadi, chunki bu anionlarning oksidlanish potentsiallari suv molekulasining oksidlanish potentsialidan katta.

Endi yuqoridagi qoidalarga amal qilgan holda baʼzi – bir elektroliz jarayonlarini koʻrib chiqaylik.

M: Osh tuzi eritmasining elektroliz sxemasini tuzing. Anod va katodda boradigan oksidlanish - qaytarilish reaksiyalari tenglamasini tuzing.

Echish: Masalaning shartidan koʻrinib turibdiki elektroliz eritmada borayapti. Osh tuzi (NaCl) molekulalari eritmada dissotsiatsiyalangan holda boʻladi: $\text{NaCl} \longleftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Bu ionlardan Na^+ manfiy zaryadli elektrod - katodga tortiladi, Cl^- esa musbat zaryadli elektrod - anodga tortiladi. Bulardan tashqari eritmada suv molekulalari ham boʻlgani uchun ular ham elektroliz jarayonida qatnashadilar, aniqrogʻi suvning dissotsiatsiyalanishi natijasida hosil boʻladigan H^+ va OH^- ionlari mos ravishda katod va anodga tortiladi. Buni quyidagi sxemada koʻrish mumkin:

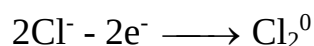


Sxemadan koʻrinyaptiki katodda Na^+ va H^+ ionlari qaytarilishi kerak. Bulardan Na^+ ionning oksidlanish potentsiali ($E^0 = -2,71 \text{ v}$) vodorod ionning shartli oksidlanish potentsiali ($E^0 = 0 \text{ v}$) dan kichik:

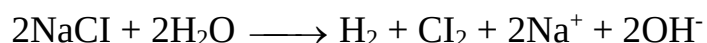
$$E_{\text{Na}/\text{Na}^+} < E_{\text{H}/\text{H}^+}$$

Shuning uchun katodda vodorod ionlari qaytariladi, eritmada Na^+ - ionlari qoladi: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2^0$ (toʻgʻrirogʻi: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2^0 + 2\text{OH}^-$ suv molekulalari qaytariladi).

Anodda xlor va H_2O molekulalari oksidlanishi kerak. Lekin xlor ionlari kislorodsiz kislota qoldigi boʻlganligi uchun anodda Cl^- ionlarining oksidlanishi roʻy beradi:



Demak NaCl tuzining eritmasi elektroliz qilinganda katodda H_2O molekulalari qaytariladi, anodda xlor ionlari oksidlanadi. Elektroliz mahsuloti sifatida vodorod va xlor gazlari hosil boʻladi. Eritmada esa Na^+ va OH^- ionlari qoladi, eritma kuchli ishqoriy muhitga ega boʻladi:



Endi quyidagi masalani ko`rib chiqaylik. M: CuCl_2 tuzi eritmasining elektroliz sxemasini tuzing.

Echish: Elektroliz qilinayotgan tuz tarkibiga kirgan kation yuqorida ko`rib chiqilgan masaladagi tuz tarkibidagi ionlardan ancha farq qiladi. Chunki kation (Cu^{+2}) oksidlanish potentsiali qatorida vodoroddan keyin turadi. Cl^- anioni kislorodli kislota qoldigi. Shuning uchun bu tuz eritmasining elektrolizi quyidagicha boradi.

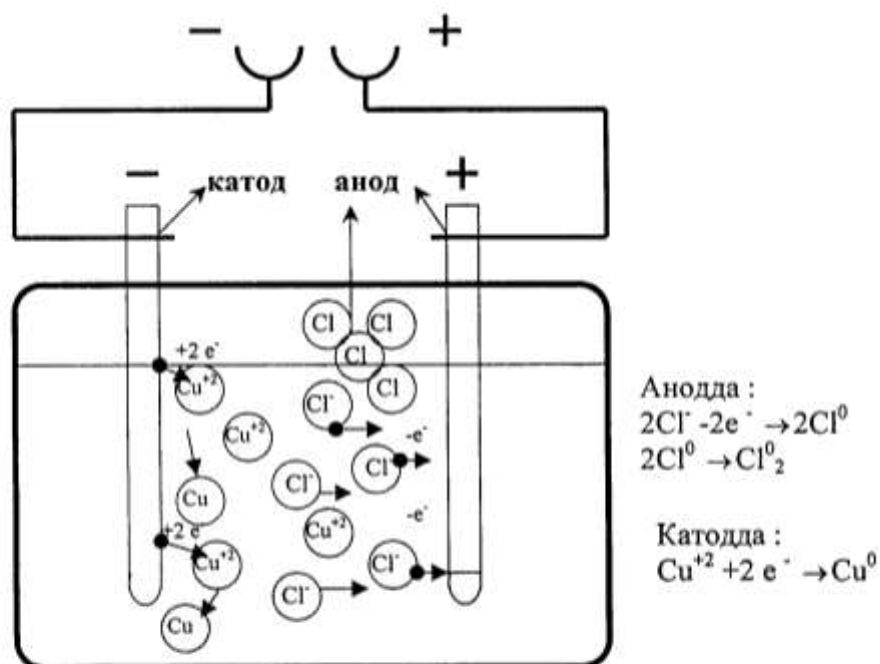
Eritmada tuz dissotsiyalanadi: $\text{CuCl}_2 \longleftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{Cl}^-$

Bu eritmaga elektrodlar tushirilib ularga tok ulansa, katodga mis (II) ionlari anodga esa xlor ionlari tortiladi. Eritmada suv molekulalari ham bo`lgani uchun elektroliz jarayonida ular ham ishtirok etadilar. Buni sxematik ko`rinishda yozsak; (16 rasm)

(-) Katod $\text{Cu}^{+2} \longleftarrow \text{CuCl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}^-$ Anod(+)

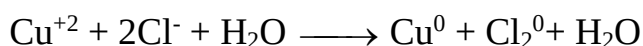
$\text{H}^+ \longleftarrow \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}^-$

Yuqoridagi qoidalarga ko`ra elektrodlarda boradigan oksidlanish qaytarilish reaksiya tenglamalarini yozamiz. Katodda: $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^0$ (eritmada H^+ - ionlari qoladi. Chunki, $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}} < E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0}$ Anodda: $E^0_{\text{Cl}^-/\text{Cl}^0} <$



16-Рисм Мис хлорид эритмасининг электролиз схемаси

$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ boʻlgani uchun xlor ionlari oksidlanadi, yaʼni; $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2^0$. Bu elektroliz paytida boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini birgalikda yozib, elektrolizning umumiy tenglamasini tuzamiz:



Demak, CuCl_2 tuzi eritmasi elektroliz qilinsa, anodda xlor ionlari oksidlanib xlor gazi chiqar ekan. Katodda Cu^{+2} ionlari qaytarilib mis metali holida ajralar ekan. Eritmada suv molekulalari qolaveradi.

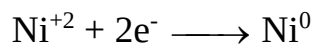
Baʼzi hollarda elektrolizni elektroliz qilinayotgan tuz tarkibiga kirgan metallardan yasalgan elektrodlar yordamida ham oʻtkaziladi. Bunday elektrolizni "eruvchan anod" elektrolizi deyiladi. Bunga quyidagi elektroliz misol boʻladi.

Masala: NiSO_4 eritmasini nikel elektrodleri yordamida elektroliz qilindi. Shu elektrolizning sxemasini tuzing.

Echish: eritmada Ni^{+2} , SO_4^{-2} ionlari va suv molekulalari bor.

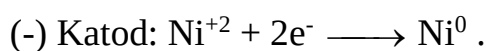
Elektrodlarga kuchlanish berilganda nikeldan yasalgan anod eriy boshlaydi, yan`ni nikel atomlari oksidlanib eritmaga nikel ionlari holida o`ta boshlaydilar: $\text{Ni}^0 - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}^{+2}$

Eritmadagi nikel ionlari katodga tortilib qaytarila boshlaydi:



Bunda anod erib qancha ionlarini hosil qilsa, shuncha Ni^{+2} ioni katodda qaytarilib nikel metalini hosil qiladi. Eritilgan tuz miqdori va ionlari elektroliz paytida o`zgarishsiz qoladi.

Aytilganlarni sxema ko`rinishida yozsak:



Elektrolizning umumiy tenglamasi:



Ma`lumki, elektroliz paytida elektrodlarda ajralib chiqadigan moddalar miqdorini hisoblash mumkin. Elektroliz paytida ajralib chiqadigan moddalar miqdorini Faradey qonunlari asosida olingan formulalar yordamida hisoblanadi.

Faradeyning birinchi qonuniga binoan: elektroliz natijasida elektrodlarda ajralib chiqadigan moddalar miqdori eritmadan o`tgan elektr miqdori ( $J \cdot t$ ) ga to`g`ri proporsionaldir.

Faradeyning ikkinchi qonuni quyidagicha ta`riflanadi: elektrodlarda ajralib chiqadigan moddalar miqdori shu modda (ion) larning kimyoviy ekvivalentiga to`g`ri proporsionaldir. Modda miqdoriga tegishli bo`lgani uchun ikkala qonunni umumlashtirib elektrodlarda ajralib chiqadigan modda miqdorini hisoblash mumkin:

$$m = I \cdot t \cdot E / F$$

Bu erda: m - ajralib chiqayotgan modda macsasi, g; kg.

I - tok kuchi, A, t - vaqt, sekund

F - Faradey soni = 96500 Kl.

E - kimyoviy ekvivalent

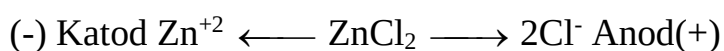
Bu formulani gazsimon moddalar uchun ham yozish mumkin;

$$V = I \cdot t \cdot V_e / F$$

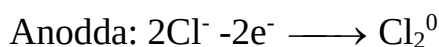
Bu erda: V - ajralib chiqqan gazning hajmi, ml; V_e - ajralib chiqqan gazning ekvivalent hajmi. Formulalarda keltirilgan $I \cdot t$ ko'paytma eritmadan o'tayotgan elektr miqdorini ifodalaydi va Q harfi bilan belgilanadi. Agar 1 Kl elektr miqdori elektrolizyordan o'tsa elektrodalarda $E = E/F$ miqdor modda ajralib chiqadi. Bunda E - moddaning elektrokimyoviy ekvivalenti deyiladi. Uning ma'nosi, eritmadan 1 Kl elektr miqdori o'tganda ajralib chiqadigan moddalar massasidir.

Masala: Ruh xlorid eritmasidan 1 soat davomida 0,6 amper tok kuchi o'tganda elektrodalarda ajralib chiqadigan moddalar miqdorini hisoblang.

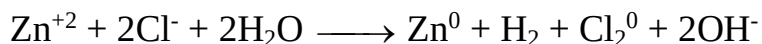
Echish: Avval elektroliz sxemasini tuzamiz;



Bu tuz tarkibidagi Zn^{+2} kation oksidlanish potentsiali qatorida vodorod bilan Al o'rtasida joylashgan $E = -0,76$ v. Shu sababli katodda bir vaqtda ruh ionlari va vodorod ionlari (aniqrogi suv molekulari) qaytaraladi. Anodda esa Cl^- ionlari oksidlanadi:



Elektrolizning umumiy tenglamasi:



Demak, katodda ruh metali va vodorod, anodda esa xlor gazi ajralib chiqadi. Ruh metalining massasini vodorod va xlor gaz holida chiqqani uchun ularning hajmini hisoblaymiz:

$$m_{\text{Zn}} = \frac{\vartheta \cdot J \cdot t}{F} = \frac{32.5 \cdot 0.6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0.727 \text{ g}$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{V \cdot J \cdot t}{F} = \frac{11.2 \cdot 0.6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0.250 \text{ l}$$

$$V_{\text{Cl}_2} = \frac{V \cdot J \cdot t}{F} = \frac{11.2 \cdot 0.6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0.250$$

Ba'zi hollarda elektroliz natijasida ajralib chiqadigan modda miqdori nazariy hisoblangandan kam bo'ladi. Buni miqdoriy tomondan harakterlash uchun elektrolizning tok bo'yicha unumi degan tushuncha kiritilgan. Tok bo'yicha unum η - harfi bilan belgilanib quyidagicha hisoblanadi:

$$\eta = \frac{m_{\text{тажриба}}}{m_{\text{назарий}}} * 100\%$$

Bunda: m_{tajriba} - tajribada ajralib chiqqan modda massasi.

m_{nazariy} - shu moddaning nazariy hisoblanganda ajralib chiqishi kerak bo'lgan massasi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Metall elektrodlar nima? Ularning oksidlanish potentsiali deganda nimani tushunasiz?
2. Oksidlanish (qaytarilish) potentsiali qanday yuzaga keladi?
3. Nernst formulasini yozib, uni izohlang.
4. Potensial hosil qiluvchi ionning konsentratsiyasi "1 mol/l" bo'lsa, bu elektrod potentsiali qanday nomlanadi?
5. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining E.Yu.K i qanday hisoblanadi va reaksiya to'g'ri yo'nalishda borishi uchun u qanday shartni qanoatlantirishi kerak?
6. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida bajarilgan ish, Gibbs energiyasi qanday bo'lishi kerak?
7. Standart oksidlanish potentsiali nima? Uning amaliy ahamiyati nimadan iborat?
8. Vodorod elektrodi qanday ishlaydi, u nima maqsadda qo'llaniladi?
9. Galvanik element nima? U qanday ishlaydi?
10. Galvanik elementning E.Yu.K qiymati qanday hisoblanadi?
11. Korroziya va uning asosiy turlarining mohiyatini tushuntiring.
12. Korroziyadan himoyalashning asosiy turlarini izohlang.
13. Kimyoviy korroziya qanday faktorlarga bog'liq bo'ladi?
14. Elektrokimyoviy korroziya qanday faktorlarga bog'liq bo'ladi?
15. Elektrolizning mohiyati nimadan iborat?
16. Eritmada boradigan elektroliz uchun qanday (anod va katod) qoidalar bor?
17. Eruvchan anod elektrolizining mohiyatini tushuntiring.

18. CuSO_4 eritmasini ko'mir va mis elektrodleri ishtirokidagi elektroliz sxemalarini tuzing.

19. Elektrokimyoviy ekvivalentning ma'nosini tushuntiring.

20. Elektroliz natijasida ajralib chiquvchi moddalar massasi (hajmi) ni hisoblash formulalarini yozib, izohlang.

21. Tok bo'yicha unum nima? Uning ma'nosini tushuntiring.

Tayanch iboralari:

Ushbu mavzuda o'rganiladigan asosiy tayanch iboralar: qo'sh elektr qavat, oksidlanish potentsiali, elektrod, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari elektr yurituvchi kuchi, (E.Yu.K.), reaksiyalarning yo'nalishi, Nernst tenglamasi, standart oksidlanish potentsiali, normal vodorod elektроди, metallarning kuchlanishlar qatori, galvanik elementlar, korroziya, kimyoviy va elektrokimyoviy korroziya, katod va anod bo'yicha korroziya, "pardali" korroziya, korroziyadan himoyalash, legirlash (xromlash, silitsirlash), plakirlash (okunlash, ruhlash, qalaylash), oksidlash, fosfatlash, protektor himoya, katod himoyalash usullari, elektroliz, suyuqlanma, eritmaning elektrolizi, Faradey qonunlari, elektrokimyoviy ekvivalent, eruvchan anod elektrolizi, tok bo'yicha unum.

XI MAVZU
KOMPLEKS BIRIKMALAR VA ULAR HOSIL BO`LISHINI
TUSHUNTIRUVCHI ASOSIY NAZARIYALAR

Reja:

1. Kompleks birikmalar haqida umumiy tushunchalar.
2. Kompleks birikmalarning nomenklaturasi.
3. Kompleks birikmalarning turlari.
4. Valent bog`lanishlar, kristall maydon nazariyalari.
5. Kompleks birikmalarning barqarorligi.
6. Ligandlarning spektrokimyoviy qatori haqida tushuncha.

Adabiyotlar:

1. H. R. Rahimov "Anorganik kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1981., 148-169 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Visshaya shkola", 1969 g., 103-120 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, H.H.Muhitdinov "Umumiy kimyo", Toshkent "O`qituvchi", 1987 y., 114-117 betlar.
5. Q. Axmerov va boshqalar."Umumiy va anorganik kimyo" Toshkent "O`qituvchi", 1988 y., 174-185 betlar.
6. H.R. Rahimov va boshqalar."Anorganik kimyodan praktikum", Toshkent "O`qituvchi", 1980 y., 237-243 betlar.
7. N.X. Maqsudov "Umumiy kimyodan praktikum", Toshkent "O`qituvchi", 1979 y., 176-178 betlar.
8. Z.Q. Qodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov. "Anorganik kimyodan amaliy mashg`ulotlar", Toshkent "O`qituvchi", 1996 y., 100-105 betlar.

Ma`lumki kimyoviy birikmalar hosil bo`lishida barcha atomlar o`z valentliklariga muvofik ma`lum sondagi kimyoviy bog`larni hosil qiladilar.

Lekin shunday birikmalar borki ularda atomlar valentlik tushunchasiga "bo'ysunmay" o'z valent imkoniyatlaridan ortiq kimyoviy bog'lanishlar hosil qiladilar.

Masalan: $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$; $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ va hokazo. Bunday "odatdan tashqari" moddalar o'ziga xos kimyoviy, fizikaviy xossalarga ega bo'lishi bilan ranglari bilan ham farq qiladilar. Bir element Co - kobalt Cl va NH_3 bilan quyidagi turli rangdagi birikmalarni hosil qiladi:

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ sariq; $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ to'q qizil (purpur); $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ yashil; $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ binafsha (fioletoviy) rangli.

O'ziga xos bunday moddalarni *kompleks* birikmalar deyiladi.

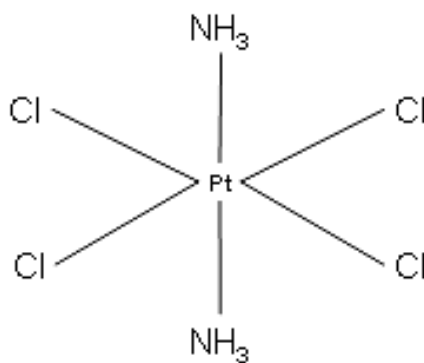
Kompleks birikma deb, qattiq holatda va eritmalarda mustaqil mavjud bo'la oladigan va tarkibida kompleks ion saqlagan murakkab birikmalarga aytiladi.

Kompleks birikmalar elementlarning asosiy valentligidan tashqari qo'shimcha valentliklar namoyon qilishi natijasida hosil bo'ladi. Kompleks birikmalarning mavjudligi va ularning hosil bo'lishi to'g'risidagi dastlabki koordinatsion nazariyani A. Verner va S. Yergensen yaratgan. SHuning uchun A. Verneriga (1913 yilda) kimyo fani sohasida Nobel mukofoti berilgan.

Yuqoridagi olimlarning aniqlashicha, har qanday kompleks birikma markaziy - ion (atom) (M) dan va bir necha ligand-L (addent) dan iborat bo'ladi.

Har bir kompleks hosil qiluvchi ion oksidlanish darajasi (+n) va koordinatsion soni bilan harakterlanadi. Markaziy ioning oksidlanish darajasi - shu ioning ayni paytdagi zaryadiga tengdir. Markaziy ioning koordinatsion soni - kompleks birikmada markaziy ioning ligandlar bilan hosil qilgan umumiy bog'lanishlar sonidir.

M: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ kompleks birikmada Pt - markaziy ion, oksidlanish darajasi +2, koordinatsion soni $4(\text{Cl}) + 2(\text{NH}_3) = 6$ ga teng, ya'ni Pt^{+2} ioni 4 ta Cl ioni va 2 NH_3 molekulasi bilan 6 ta kimyoviy bog' hosil qilgan:



Markaziy ion koordinatsion sonining qiymati shu ion radiusiga oksidlanish darajasiga, atom orbitallarining gibridlanish turiga, ligandning tabiati va dentatligiga bog'liq bo'ladi.

Ko'pchilik hollarda oksidlanish darajasi +1 bo'lgan (Ag^+) ionlarning koordinatsion soni - 2, oksidlanish darajasi +2 va +3 bo'lgan (Hg^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Al^{+3} , Co^{+3} , Ni^{+2} , Ni^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Pt^{+2} , Pd^{+2}) ionlarning koordinatsion soni 4, 5, 6, oksidlanish darajasi +4 va +6 bo'lgan ionlar (Pt^{+4} , Pd^{+4} , Ir^{+4} , Os^{+4} , Ru^{+4} , MoO_2^{+2} , WO_2^{+2}) ning koordinatsion soni 6, 8 va ba'zan 12 gacha etishi mumkin.

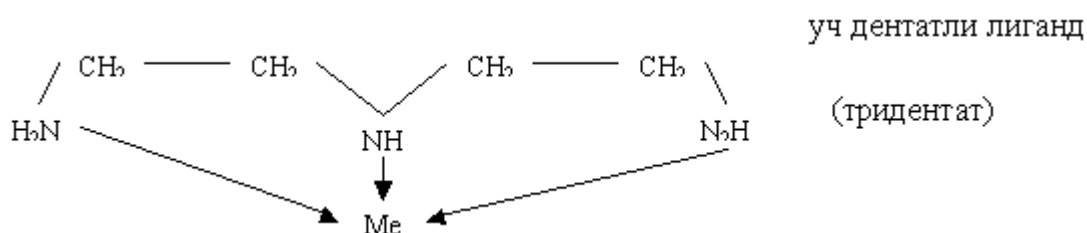
Kompleks birikmalarning asosiy tarkibiy qismlaridan biri ligandlardir. Ligandlar - bular atomlarida bir yoki bir necha (kimyoviy bog'lanishda ishtirok etmagan) elektron jufti bo'lgan manfiy zaryadli ionlar (Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CNS^- , CN^- , OH^- , SO_3^{-2} , NO_2^- , CO_3^{-2} , S^{-2} , CH_3COO^- , HCOO^-) va neytral molekular (H_2O , NH_3 , CO , NO , C_6H_6 , C_2H_2 , $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ - dimetilamin, $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ - etilendiamin, $\text{R}(\text{Ph})_3$ - trifenil fosfin va yana boshqa tarkibida azot, kislorod, oltingugurt atomlari saqlagan ko'pchilik moddalardir. Kompleks birikma hosil bo'lishida bu ion va molekular markaziy ion bilan ham kovalent (yoki ion) bog'lanish, ham koordinatsion bog'lanish hosil qiladilar va markaziy ion koordinatsion sonining ma'lum qismini band qiladilar.

Har bir ligandning markaziy atom koordinatsion sonining qancha (nechta) sini band qila olish xususiyati *dentatlik* deyiladi.

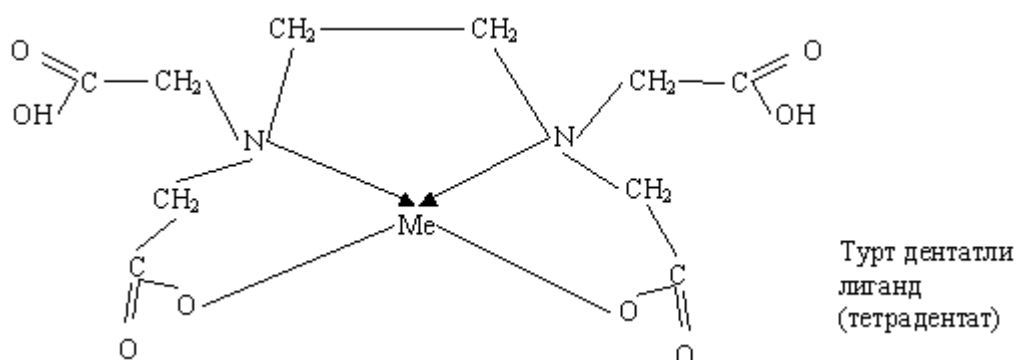
YUqorida keltirilgan ligandlardan: Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , ionlari, NH_3 , CO , NO , H_2O , $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ kabi molekula kompleks birikmada markaziy ionning 1 ta koordinatsion sonini band qiladi va bular monodentat ligandlar deyiladi.

SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ kabi ion va molekulalarda ikkita valentlik bo'sh yoki 2 ta va undan ortiq taqsimlanmagan elektronlar jufti bo'lgani uchun bir vaqtda 2 ta koordinatsion joyni band qiladilar, ular bidentat ligandlar deyiladi.

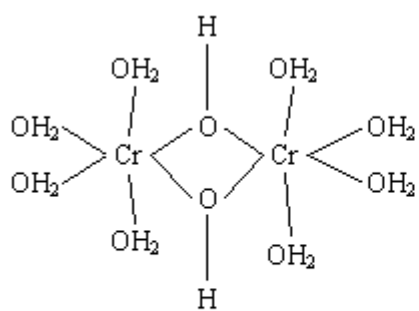
Shunday molekulalar ham borki ular tarkibida 2 va undan ortiq donor atomlar bo'lgani uchun ko'p dentatlik namoyon qiladilar. Bunday ligandlarni polidentat ligandlar deyiladi. Bunday ligandlarga misollar:



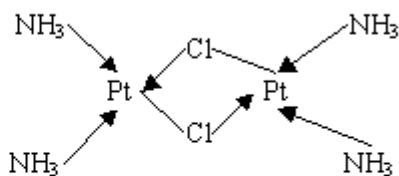
Polidentat ligandlarni "komplekson" lar ham deyiladi. Shunday kompleksonlarga etilendiamintetrasirka kislotaning ikki natriyli tuzi ham tegishli bo'lib, uning kompleksi quyidagicha:



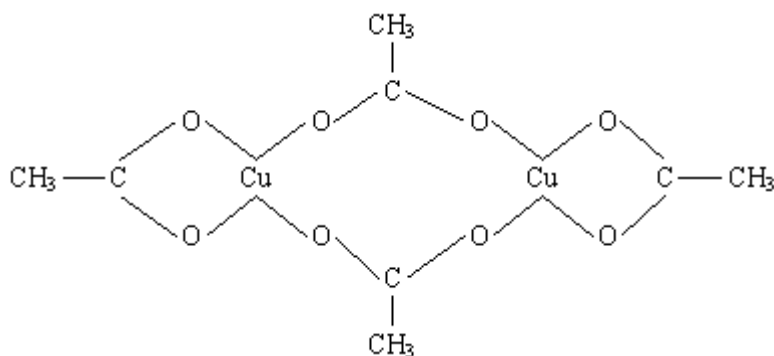
Ba'zi hollarda bir markaziy ionga koordinatsiyalangan (bog'langan) ligand ayni vaqtda boshqa markaziy ion bilan ham koordinatsiyalanadi. Bunda ligand ikkala ionni bog'lovchi "ko'priq" vazifasini o'taydi. SHu sababli bunday ligandlarni "ko'priksimon" (mostikoviy) ligandlar deyiladi. Ularning dentatligi 2 va undan yuqori bo'ladi:



октаакво- μ -дигидроаксо
хромат (III)



тетрааммин- μ -дихлоро платина (II)



Diatsetato- μ -diatsetat mis (II)

YUqoridagi birikmalarda OH^- , Cl^- va CH_3COO^- ionlari "ko`priksimon" liganddir. Nomlashda ko`priksimon ligandlar oldiga - belgisi qo`yilib, keyin ligand nomiga "O" qo`shimchasi qo`shilib aytiladi.

Kompleks birikmalarning nomenklaturasi

Kompleks birikmalarning nomlanishi ma`lum qoida va talablarga asoslanadi. Ular quyidagicha:

Agar ligand sifatida manfiy zaryadli ionlar bo`lsa, Cl^- - xloro, Br^- - bromo, I^- - iodo, F^- - ftoro, CN^- - siano, CH_3COO^- asetato, HCOO^- - formiato, SO_4^{2-} - sulfato, NO_2^- - nitro, NO_3^- nitrato, CO_3^{2-} - karbonato holida aytiladi.

Agar ligand H_2O bo`lsa "akva", NH_3 ammin, CO - karbonil, NO - nitrozo deb nomlanadi.

Agar bir xil metall ioni turli oksidlanish darajasida kompleks birikma tarkibiga kirs, past oksidlanish darajasidagi birikmada shu metall-ioni nomiga "IT", yuqori oksidlanish darajasida - "AT" qo`shimchasi qo`shib aytiladi.

Umuman, kompleks birikmalarni nomlashda avval ligand soni (1 ta bo`lsa - mono (yoki ba`zan soni aytilmaydi), 2 ta - "di"-, 3 ta - "tri"-, 4 ta - "tetra"-, 5 ta - "penta", 6 - "geksa" deb aytiladi va yoziladi) va nomi, keyin markaziy ionning nomi va oksidlanish darajasi, oxirida tashqi sferadagi kation yoki anionning nomi aytiladi.

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - tetraamminsink (II) xlorid

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - geksaakvoalyuminiy (III) xlorid

$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}^{+3}\text{F}_6]$ - ammoniy geksaftoroferrat (III)

$K_4[Fe^{+2}(CN)_6]$ - kaliy gektsatsianoferrit (II)

$Na_3[Co(NO_2)_6]$ - natriy geksanitrokobaltat (III)

Agar kompleks ion tarkibiga ligand sifatida bir vaqtda neytral molekula va boshqa anionlar kirgan bo'lsa, avval manfiy-zaryadli ion soni va nomi, keyin neytral molekula soni va nomi yozilib, oxirida metall ioni nomi va tashqi sferadagi ion nomi yoziladi.

$[Zn(NH_4)Cl_2]$ - dixlorotetraamminsink (II)

$[Pt(NH_3)Br_2]Cl_2$ - dibromotetraamminplatina (IV) xlorid

$[Cr(H_2O)_3(NH_3)Cl_3]NO_3$ - dixlorotriakvoammin xrom (III) nitrat

$Na_2K[Co(NO_2)_4(H_2O)_2]$ - tetranitrodiakvokobaltat (III) dinatriy kaliy

Agar ligand sifatida murakkab tarkibli organik moddalar ishlatilsa, bunday kompleks birikmalarning nomlanishi ancha murakkab va o'ziga xos bo'ladi.

Kompleks birikmalar hosil bo'lishini tushuntiruvchi nazariyalar

Kompleks birikmalarning hosil bo'lishini (aniqrogi kompleks birikmalarda M - L bog'i hosil bo'lishini) tushuntiruvchi quyidagi uch nazariya mavjud: valent bog'lanishlar usuli, kristall maydon nazariyasi va molekulyar orbitallar usuli. Bu nazariyalar kompleks birikmalarda M - L bog'larining hosil bo'lishi, ularning tuzilishi, spektral va boshqa fizik-kimyoviy xossalarni tushunib olishda asosiy o'rinni egallaydi.

Ma'lumki, kompleks birikmalar hosil bo'lishi to'g'risidagi dastlabki nazariya A.Vernerga tegishli bo'lib, uning asosiy qoidalari:

- Metall ionlari asosiy valentligidan tashqari qo'shimcha valentliklar namoyon etadi va ularning yig'indisi markaziy ionning koordinatsion soni (K.S.) deyiladi.

- Markaziy ion atrofida barcha ligandlar ma'lum masofada simmetrik holatda joylashadilar. Bu joylashuv ma'lum geometrik shakl (tetraedrik, tekis olti burchak, asosi kvadrat piramida va h.k.) ga mos keladi.

- Markaziy ion atrofida ligandlar joylashuvining tartibi har bir kompleks birikmada turlicha bo'lishi mumkin. Bu kompleks birikmalarning izomeriyasi deyiladi.

Lekin, A.Verner nima sababdan ayni bir markaziy ion ba'zan 4 ga, ba'zan 6 ga teng koordinatsion son namoyon etishini va komplekslarning ayrim xossalarini tushuntira olmadi. Bu savollarga valent bog'lanishlar usuli javob beradi.

Valent bogʻlanishlar usuli

Kimyoviy bogʻ hosil boʻlishining kvant-kimyoviy tasavvurlariga asoslanib, Lyuis kimyoviy bogʻ elektronlar jufti vositasida hosil boʻladi, bunda har bir atom bir (yoki bir nechta) toq elektronini beradi, degan fikrni bildirdi (1916). Bunday bogʻlanish kovalent bogʻlanish deyiladi. Bu nazariyani (1927) Geytler va London kvant mexanik hisoblar bilan tasdiqlab, bogʻlanish antiparallel ($\uparrow$), ($\downarrow$) spinli elektronlarni juftlashuvi ($\uparrow\downarrow$) tufayli hosil boʻladi, degan nazariyani aytdilar. Bu nazariyalarni Poling va Sleter koʻp elektronli atomlar uchun qoʻllab, bu nazariyaga kimyoviy bogʻlanishning "valent bogʻlanishlar (VB) nazariya"si nomini berdilar.

Bu nazariyani L.Poling kompleks birikmalar hosil boʻlishini tushuntirishga qoʻlladi. Uning fikricha har qanday kompleks Lyuis asosi (elektronlar juftini beruvchi zarrachalar - ligandlar L) va Lyuis kislotasi (boʻsh elektronlar orbitallari boʻlgan metall ionlari -M) taʼsiridan hosil boʻluvchi moddalardir. M va L oʻrtasida kovalent bogʻ (M - L) hosil boʻladi. Ligandlar kimyoviy bogʻlanishda ishtirok etmagan (taqsimlanmagan) elektron juftini metallning boʻsh elektron orbitaliga "koʻchiradi" (donor-akseptor taʼsiri).Metall - ionida nechta boʻsh orbital boʻlsa shuncha elektron juftni qabul qila oladi. Bu orbitallar asosan M ning tashqi elektron orbitallarning oʻzaro qoʻshilib ketishi - gibridlanishi natijasida hosil boʻlgan fazoda maʼlum yoʻnalish va energiyaga ega boʻlgan "gibrid" orbitallar deyiladi. Markaziy ion koordinatsion soni va kompleksning tuzilishi ana shu gibridlanishda ishtirok etuvchi (s, p, d) orbitallarning turi va soniga bevosita bogʻliq boʻladi.

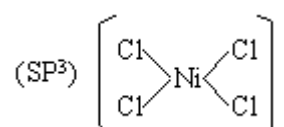
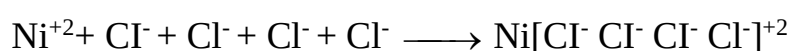
Markaziy ion valent orbitallarining gibridlanish turi va molekulalarning tuzilishi (konfiguratsiyasi)

Ion yoki molekula	Gibridlanish turi	Molekulaning tuzilishi
MX_2	Sp	CHiziqli
MX_3	sp^2	Uchburchak
MX_4	sp^3 yoki sd^3	Tetraedr
	dsp^3	Tekis kvadrat

MX_5	dsp^3 yoki sp^3d	Trigonal bipiramida
	d^2sp^2	Tetragonal piramida
MX_6	d^2sp^3 yoki sp^3d^2	Oktaedr

Bu nazariyani isboti sifatida quyidagi komplekslarni hosil bo'lishini ko'rib chiqaylik:

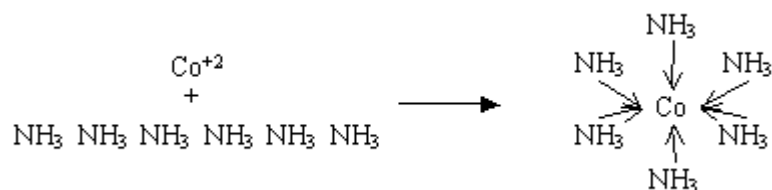
$Ni^{+2} + 4Cl^- \longrightarrow [NiCl_4]^{-2}$ kompleks ion hosil bo'lishida elektron tuzilishi $3d^8 4s^0 4p^0$ bo'lgan Ni^{+2} ion 1 ta 4s va 3 ta 4p bo'sh orbitallarini gibridlanishi (sp^3) tufayli hosil bo'lgan 4 ta orbitalga 4 ta Cl^- ionining 4 juft elektronini qabul qilib oladi:



Hosil bo'lgan kompleks ionda Ni ning gibridlanish turi sp^3 bo'lgani uchun, molekulaning tuzilishi tetraedrik ko'rinishda bo'ladi. Bog'lanishda ishtirok etmagan 3d - orbitalda 2 ta toq spinli elektronlar bo'lgani uchun $[NiCl_4]^{-2}$ kompleks ion paramagnit xususiyatga ega bo'ladi.

Quyidagi Co^{+3} ionini NH_3 - molekulari bilan hosil qiladigan kompleksni ko'rib chiqadigan bo'lsak, Co^{+3} ionning elektron tuzilishi $3d^6 4s^0 4p^0$ ko'rinishda bo'lib, $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ kompleksi hosil bo'lishida avval 3d holatdagi 4 ta toq spinli d-elektronlar o'zaro juftlashadi va 2 ta 3d - orbital bo'sh bo'lib qoladi. Bu 2 ta bo'sh 3d-orbital, 1 ta 4s va 3 ta 4p orbital (hammasi 6 ta) o'zaro gibridlanib 6 ta d^2sp^3 - gibrid orbitallarni hosil qiladi.

Bu gibrid orbitallarga 6 ta NH_3 - molekulasidagi 1 juftdan elektronlar ko'chishi natijasida 6 ta Co-N donor-akseptor bog'i hosil bo'ladi:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ da barcha Co - N bogʻlari bir xil energiya va uzunlikka ega, molekulaning tuzilishi - oktaedrik. 3d - orbitalda toq spinli elektronlar boʻlmagani uchun kompleks diamagnet xossaga ega.

Lekin bu nazariya komplekslarning oʻziga xos tuzilishini spektral va magnit xossalarni toʻliq tushuntira olmaydi. Bu savollarga ligandlarning "kristall maydon nazariyasi" toʻliq javob beradi.

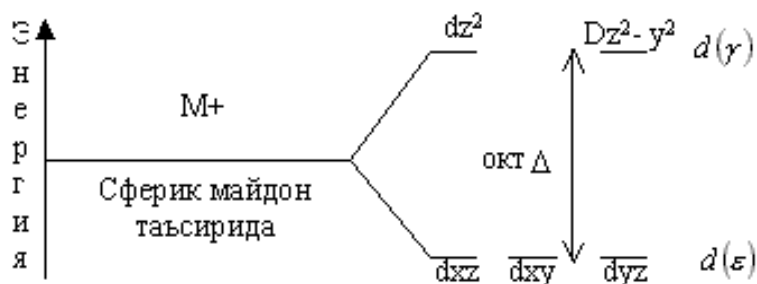
Kristall maydon nazariyasi

Bu nazariya dastlab kristall moddalarning xossalarni tushuntirish uchun qoʻllanilgan.

Lekin, bu nazariyani barcha geometrik toʻgʻri joylashgan oʻzaro elektrostatik taʼsirlashuvchi zarrachalarni oʻz ichiga olgan sistemalar uchun ham qoʻllash mumkin, shu jumladan kompleks birikmalar uchun ham. Kompleks birikmalarning hosil boʻlishi uchun bu nazariya qoʻllanilgani uchun nazariyaning nomi shundan kelib chiqqan.

Bu nazariyaga koʻra kompleks hosil boʻlishida markaziy ion (M) bilan ligandlar (L) oʻrtasida elektrostatik taʼsir yuzaga kelib ion bogʻlanishli modda hosil boʻladi. Lekin bunda, klassik elektrostatik taʼsirdan farqli ravishda, "ligandning elektrostatik maydoni faqatgina markaziy ion elektronlarining energetik holatigagina taʼsir etadi" - degan tushunchaga kelish kerak. Bu nima degani?

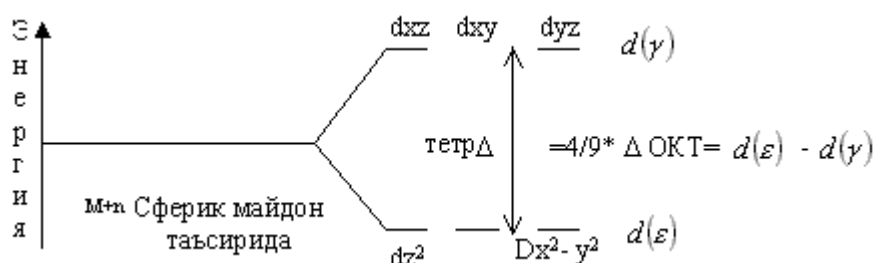
Maʼlumki, d elementlarda 5 ta d - elektron orbitali boʻlib, bu orbitallar erkin ion (M^{+n}) da energiyalari jihatidan bir xil, yaʼni "ayniy" orbitallardir. Agar shu ion simmetrik tekis joylashgan manfiy zaryadli zarrachalarning taʼsir maydoniga "tushsa" bu orbitallarning ayniyligi buzilmaydi. Mabodo nosimmetrik maydon (oktaedrik, tetraedrik) taʼsirida boʻlsa bu ayniyluk quyidagicha buziladi:



Ma'lumki $d_{z^2}; d_{x^2-y^2}; d_{xz}; d_{xy}; d_{yz}$ orbitallardan ayrimlari fazoda ma'lum o'qlar (yoki tekislik) bo'ylab $d_{z^2}; d_{x^2-y^2}$ joylashgan. Ba'zilari $d_{xz}; d_{xy}; d_{yz}$ faqatgina o'qlar orasidagi fazoda (burchak bissektisarlari bo'ylab) joylashgan. Qutbli molekula (zarracha) ta'sirida $d_{z^2}; d_{x^2-y^2}$ orbitallar kuchli ta'sirlashadi. $d_{xz}; d_{xy}; d_{yz}$ orbitallar kuchsizroq ta'sirlashadi. SHunda ularning energiyalari o'zgaradi: (yuqoridagi sxema)

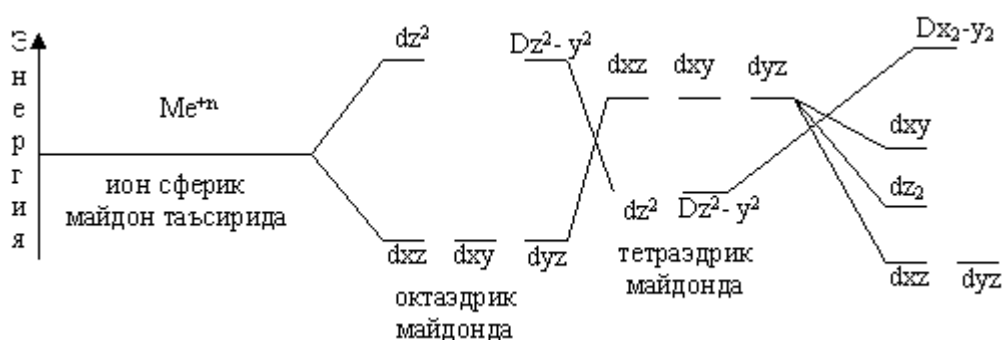
$\Delta_{\text{okt}} = d_r - d_\varepsilon$ bo'lib, Δ_{okt} - "tarqalish" yoki "eyilish" energiyasi deyiladi. (Δ ning qiymati $1 \text{ ev} < \Delta < 4 \text{ ev}$) oraliqda bo'ladi.

Agar M^{+n} ionga 3tetraedrik holatda joylashgan L- lar ta'sir etsa, u holda ko'proq d_{xz} ; d_{xy} ; d_{yz} orbitallar kuchli energetik o'zgarishga uchraydi va bunda quyidagi sxema o'rinli bo'ladi:



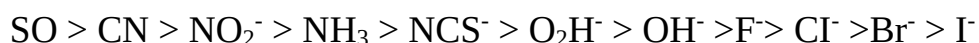
Umuman, d - orbitallarning qanday darajada "tarqalishi" kompleksning tuzilishiga, markaziy ion va ligandning tabiatiga bog'liq.

Kvadrat maydon ta'siri: Bu ta'sirning energiyasi Δ_{okt} dan ham ancha yuqori va d -orbitallarning eyilishi mexanizmi ancha murakkabdir:



Bu energetik diagrammalardan kelib chiqadigan asosiy xulosalar:

a) agar bir markaziy ion turli ligandlar bilan bir xil tuzilishli kompleks hosil qilsa, Δ ning qiymati ligandning ta'sir kuchiga bog'liq bo'ladi. Buni quyidagi qatorda qo'rish mumkin (Ligandlarning spektrokimyoviy qatori).



b) Markaziy ionning zaryadi (+n) ortishi bilan bir xil tuzilishli va bir xil tarkibli komplekslarda Δ - ortadi.

v) Bir xil komplekslar uchun markaziy ionning (tartib raqami (Z) yadro zaryadi gruppachada ortishi bilan (3d 4d 5d 6d) Δ ning qiymati ham shu tartibda ortadi. Chunki, 3d - orbital ga nisbatan 4d, 5d, 6d orbitallar yadroday uzoqda joylashgan va shu sababli L bilan kuchli itarilishiga va ta'sir energiyasining ortishiga olib keladi.

Yuqori va past spinli kompleks birikmalar

Kristall maydon nazariyasi kompleks birikma magnit va spektral xususiyatlarini juda oddiy va yaqqol ko'rsatib beradi.

Kompleks birikmalarning xossalari asosan L bilan M^{+n} ning o'zaro ta'siri natijasida d-orbitallarning "eyilish" energiyasi $-\Delta$ va d - orbitaldagi elektronlarning o'zaro ta'sir energiyasi E_{d-d} qiymatiga bog'liq;

- agar elektronlarning o'zaro itarilishi energiyasi "eyilish" energiyasidan katta bo'lsa, kompleks hosil bo'lishda -d orbitallar avval bittadan elektronlar bilan, keyin ikkinchi elektronlar bilan to'lib boradi. Buni *kuchsiz maydon ta'siri* deyiladi. Bunda yuqori spinli kompleks birikmalar hosil bo'ladi.

- agar "eyilish energiyasi" elektronlarning o'zaro ta'sir energiyasidan katta bo'lsa, kompleks hosil bo'lishida avval kam energiyali d-orbitallar elektronlar bilan to'lib, keyin yuqori energiyali d-orbitallar to'ladi. Buni *yuqori maydon ta'siri* deyiladi. Bunda past spinli kompleks birikmalar hosil bo'ladi.

d-holatdagi el- nlar soni	Kuchsiz maydon		Kuchli maydon	
	d_{ε}	d_r	d_{ε}	d_r
4	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	
5	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	
6	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	
7	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
8	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$
	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$

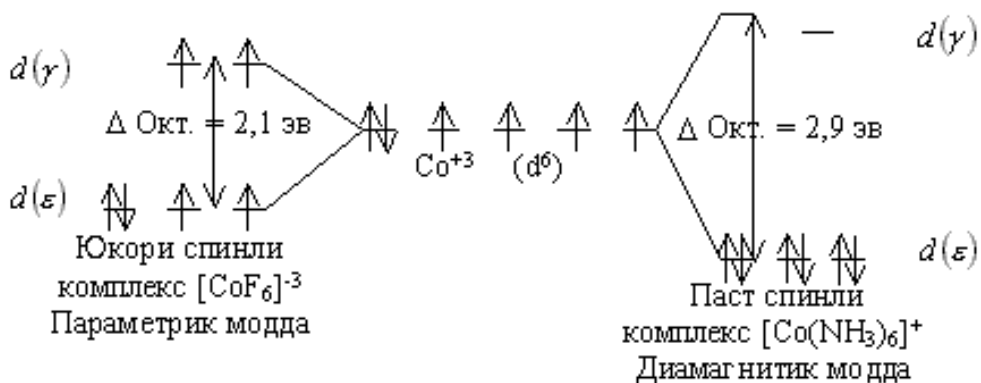
9				
10				

Yuqoridagilarga asoslanib:

$[\text{CoF}_6]^{-3}$ (I) va $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ (II) kompleks ionlari hosil bo'lishini ko'rib chiqsak: $E_{(d-d)}$ - Co^{+3} ionidagi d- elektronlarning itarilishi energiyasi, $E_{(\text{F}-\text{Co})}$ - ligand (F^-) ta'sirida d-orbitallarning eyilishi, $E_{(\text{NH}_3-\text{Co})}$ - ligand (NH_3) ta'sirida d-orbitalning eyilishi energiyasi bo'lib ularning qiymati quyidagicha: $E_{(d-d)} = 251 \text{ kJ/g}$; $E_{(\text{F}-\text{Co})} = 156 \text{ kJ}$; $E_{(\text{H}_3\text{N}-\text{Co})} = 265 \text{ kJ/mol}$

Bu qiymatlarni solishtirib qarasak: ya'ni, I uchun $E_{(d-d)} > E_{(\text{F}-\text{Co})}$; II uchun $E_{(d-d)} < E_{(\text{NH}_3-\text{Co})}$ bo'ladi.

Shunga asosan quyidagi sxema o'rinli:



Shunday diagramma Co^{+2} bilan N_2O va CN hosil qilgan birikmalar uchun ham taalluqli.

Co^{+2} (d^7) ning $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ kompleks ionida 3 ta tok spinli elektron va $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ da 1 ta tok spinli elektron bor. Shuning uchun I-si yuqori spinli, II - si past spinli kompleks bo'ladi.

Ma'lumki, 4;5;6 - davrdagi d- elementlarning kompleks birikmalarida Δ - katta qiymatga ega va u har qanday $E_{(d-d)}$ - dan katta. Shuning uchun ham bu ionlarning ko'pchilik komplekslari past spinli moddalardir.

Kompleks birikmalar hosil bo'lishida kovalent va karrali bog'lar hosil bo'lishi mumkin. Kristall maydon nazariyasi faqatgina L bilan M ning elektrostatik ta'sirini nazarda tutgani uchun kompleks birikma hosil bo'lishini to'laqonli ochib berolmadi. Shu

sababli bu nazariya kompleks birikmalarning barcha xossa va tuzilishi to'g'risida to'liq xulosa qilishga imkon bermaydi. Bu savollarga to'liq va aniq javob beruvchi nazariya kompleks birikma hosil bo'lishining "molekulyar orbitallar usuli" nazariyasidir.

Kompleks birikmalar hosil bo'lishini «molekulyar orbitallar usuli» nazariyasi

Ma'lumki, atom orbitallari o'zaro birikib molekulyar orbitallarni hosil qilish uchun;

- atom orbitallarining energiyalari o'zaro yaqin bo'lishi bu orbitallar ma'lum darajada qoplanishi

- molekula bog'lanish chizigiga nisbatan bir xil simmetriyaga ega bo'lishi kerak.

Bu shartlar asosida ko'p tarkalgan oktaedrik kompleks (ml_6) ning hosil bo'lishini ko'rib chiqamiz.

Ma'lumki, d - elementlarda valent orbitallar vazifasini tashqi elektron kavatlardagi ns va np hamda tashqidan oldingi qavatda ($p - 1$) d - orbitallar bajaradi. Bu elementlar L - ligandlar bilan kompleks hosil qilishda shu orbitallarning energiyalari va simmetriyalari ligandlarning orbitallari energiyalari va simmetriyasiga o'zaro yaqin bo'lishi shart.

Bunda kimyoviy bog' hosil qiluvchi L - orbitallari markaziy ionga tomon yo'nalgan chiziq bo'ylab joylashadi va shuning uchun ular (M - L) o'rtasida faqat sigma (G) bog' hosil bo'ladi.

Quyidagi sxemaga asosan, markaziy ionning sferik ko'rinishiga ega bo'lgan s - orbitali:

a) 6 ta L - larning 2 ta orbitalini koplaydi. Natijada ikki markazli 2 ta molekulyar G - orbital ($G_s^{(bog')}$ va $G_s^{(bo'sh)}$) larni hosil qiladi.

b) Markaziy ionning 3 ta 3p - orbitali ligandlarning x,u,z-o'qi yo'nalishi bo'ylab joylashgan orbitallarini qoplaydi. Bu uch markazli 3 tadan

bog'lovchi va bo'shashatiruvchi orbitallar ($G_p, G_x^{bog'}, G_u^{bog'}, G_z^{bog'}$ va $G_x^{bo'sh}, G_u^{bo'sh}, G_z^{bo'sh}$) paydo bo'lish olib keladi.

v) $d_{x^2-y^2}$ va d_{z^2} orbitallar ligandlarning ularga tomon yo'nalgan orbitallari bilan qoplanib ikkitadan - molekulyar orbital

$(G_{X_2-u_2}^{bog}, G_{Z_2}^{bog}$ va $G_{X_2-u_2}^{bo'sh}, G_{Z_2}^{bo'sh})$ larni hosil qiladi.

g) Elektron bulutlar burchaklarning bissektisalari bo'ylab yo'nalgan 3 ta d ($d_{xu}; d_{xz}$ va d_{uz}) orbitallar atomlarning chiziqli kombinatsiyasida ishtirok etolmaydi. Chunki, P - bog'lanishsiz oktaedrik komplekslarda bu orbitallar bir markazli bog'lamovchi orbitallar vazifasini bajarib, asosan, markaziy atomda "lokal" lashgan bo'ladi.

Bunday orbitallarni $\pi_d (\pi_{xy}, \pi_{xz}, \pi_{yz})$ holida belgilaymiz.

Yuqorida aytilgan fikrlarni bu orbitallarning energetik holatini harakterlovchi molekulyar orbitallarning energetik diagrammasi ko'rinishida ifodalash va izohlash mumkin. Buni $[CoF_6]^{-3}$ va $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ misolida ko'rib chiqamiz.

Molekulyar orbitallarni "ayniylik" darajasiga ko'ra quyidagicha belgilanadi:

A- bir marta ayniy; E - ikki marta ayniy, T - uch marta ayniy. SHunga ko'ra G_s - molekulyar orbitallarni $G_s^{bog} - A_{1g}; -G_s^{bo'sh} - A_{1g}$ holida; ikki marta ayniy bo'lgan G_d - molekulyar orbitallarni $G_d^{bog} - I_g; G_d^{bo'sh} - I_g^x$ holida; uch marta ayniy bo'lgan G_p - molekulyar orbitallarni $G_p^{bog} - t_{1i}; G_p^{bo'sh} - t_{1i}$ bog'lamovchi d -orbitallarni t_{2g} holida belgilanadi. $1_g; 2_g; 1_i$ belgilar orbitallarning simmetriyasini bildiradi. "garade" - "chetniy" - juft; "ungerade" - "nechetniy" – tok degan ma'noni anglatadi.

Bu $[CoF_6]^{-3}$ va $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ning molekulyar orbitallarida elektronlar taqsimlanishi quyidagicha: $[CoF_6]^{-3}$ dagi 18 ta valent elektron (6 tasi So^{+3} niki, 12 ta 6 ta F^- niki) lardan 12 tasi kompleksning 6ta G (bog') orbitallariga joylashadi va 6 ta M - L bog'larini hosil qiladi. Bu $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ da ham xuddi shunday. Lekin qolgan 6 ta elektronlar kompleksning bog'lomovchi Pd- va bo'shashtiruvchi $G(bo'sh)$ orbitallariga joylashadi: $(G_s^{bog})^2 (G_p^{bog})^6 (G_d^{bog})^4 (\pi_d)^4 (G_d^{bo'sh})^2$. Ammiakatli kompleksda esa G – molekulyar orbitalda elektron bo'lmaydi. Shuning uchun kam spinlik kompleks birikma hosil bo'ladi:

$$(G_s^{bog})^2 (G_p^{bog})^6 (G_d^{bog})^4 (\pi_d)^6 (G_d^{bo'sh})^0$$

Umuman, oktaedrik komplekslarda elektronlarning taqsimlanishi $(G^{b\text{og}})^{12}$ bo`lib, asosiy farq va  $\pi_d$  va G bo`sh orbitallarda kuzatiladi. Δ - ning qiymati bu orbitallardagi elektronlar soniga bog`liq.

Ba`zi hollarda  $(G^{b\text{og}})^{12} (\pi_d)^3$  yoki  $(G^{b\text{og}})^{12} (\pi_d)^6$  elektron taqsimoti ham kuzatiladi. Agar  $\Delta$  - ning kichikroq qiymatida  $(G^{b\text{og}})^{12} (\pi_d)^3 (G^{bo\text{'sh}})^2$  elektron konfiguratsiyalari oktaedrik komplekslari ham hosil bo`ladi.

Molekulyar orbitallar usuli kompleks birikma hosil bo`lishining barcha tomonlarini hisobga olgan usuldir. Bu usul valent bog`lanishlar usuli va kristall maydon nazariyasini umumlashtirgan nazariya holida ham qaraladi.

Molekulyar orbitallar usuli nuktaï-nazaridan ligandlarning spektrokimyoviy qatori

Ma`lumki markaziy ion bilan ligandlar qanchalik kuchli bog`lansa kompleks birikma shunchalik barqaror bo`ladi. Buning uchun metalning atom orbitallari bilan L - ning atom orbitallari o`zaro kuchli qoplanishi, ya`ni hosil bo`ladigan kompleksning bog`lovchi orbitallari bilan bo`shashtiruvchi (yoki bog`lamovchi) orbitallari energiyalari uzaro kup farq qilish shart. Bu o`z navbatida Δ - ning qiymatini ortishiga, boshqacharoq aytganda M-L o`rtasida - G bog`ining kuchi ortishiga olib keladi.

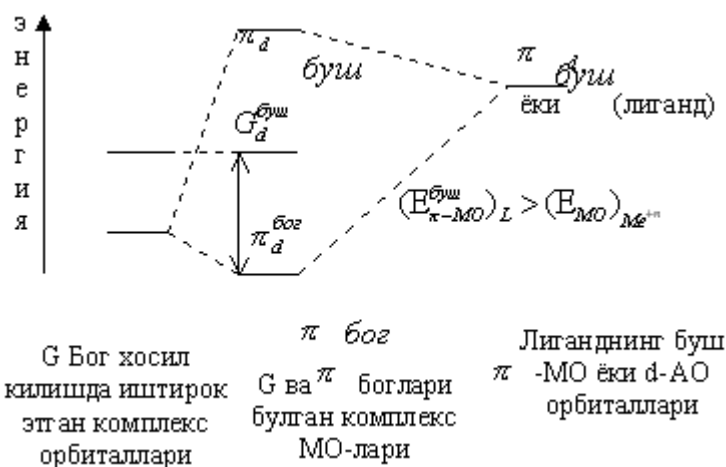
Bulardan tashqari Δ ning qiymatiga M-L o`rtasida - bog`i hosil bo`lishi ham ta`sir etadi.

π bog`lanish qanday hosil bo`ladi?

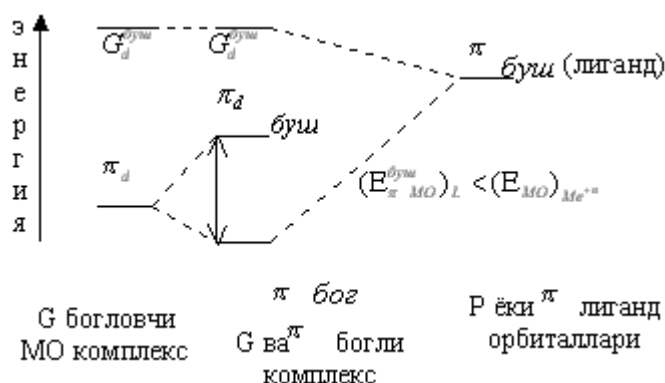
Agar L -da bo`sh yoki to`lgan elektron orbitalari bo`lsa va simmetriyasi shartiga muvofiq M-ning  $d_{xu}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{uz}$  orbitallari bilan koplanishi mumkin bo`lsa, u holda kompleksning MO - larning energetik diagrammasida G - MO lar bilan birgalikda π - MO lar ham hosil bo`ladi.

π bog`lanish r va d orbitali bo`lgan yoki $\pi_{b\text{og}}$; $\pi_{bo\text{'sh}}$ - MO lari bo`lgan ikki yadroli molekulalar ishtirokida hosil bo`ladi.

Quyidagi sxemadan ayonki, d orbitallarning π - MO lar hosil bo'lishida ishtirok etishi Δ - qiymatining o'zgarishiga olib keladi. Bu o'zgarish M ning va kombinatsiyada ishtirok etuvchi L lar orbitallarining energetik holatlariga bog'liq.



Ko'rinib turibdiki, π - bog'i hosil bo'lishida energiyasi jihatidan kompleksning MO -dan yuqori holda joylashgan ligand (d; $\pi^{bo'sh}$) orbitallari



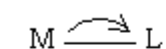
ishtirok etsa, Δ - ning qiymati ortadi. Bunda (π^{bog}) orbitall hosil bo'lishda metallning elektron buluti qisman ligandlarning orbitallariga siljiydi va ML holidagi π – dativ bog'lanish hosil bo'ladi. Agar quyidagi sxemaga mos keluvchi holat kuzatilsa:

π bog'lanishda energiyasi d $\mathcal{E}$ - orbitallarning energiyasidan kam enegiyaga ega bo'lgan ligand orbitallari (r yoki π^{bog}) ishtirok etsa, ning qiymati kamayadi. Bunda kompleks MO lari hosil bo'lishida ligandning elektron zichligi bir kism M -ning orbitallariga siljiydi, bu ML o'rtasida donor - akseptor ta'sir (bog'lanish) ga olib keladi.

SHulardan xulosa kilib, ML o'rtasida 2 xil - bog'lanish:

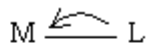
π - dativ

π - donor-akseptor



донор акцептор

хосил бўлиши мумкин.



акцептор - донор

Yuqoridagilarga asoslanib, π - akseptorlik xossasiga ega bo'lgan ligandlar ta'sirida Δ - eyilishi qiymati ortadi, agar π - donor ligandlar ta'sirida esa Δ - kamayadi, degan xulosaga kelishi mumkin.

Umuman, ligandlarni qo'yidagi G - va π - donor-akseptor turlariga bo'lish mumkin:

G - donor : NH_3 ; N_3R ; NCS^- ;

G, π -donor : F^- ; OH^- ; H_2O ; ROH ; R_2O ;

kuchsiz π akseptorlik xossali:

G, π - donor: Cl^- ; Br^- ; I^- ; SH^- ; SCN^- ;

G-donor, π -akseptor: CN^- ; CO ; NO ; PR_3 ; NO_2^-

π -donor π -akseptor: C_6H_6 ; C_2H_4 .

Kompleks birikmalarning barqarorligi

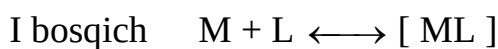
Kompleks birikmalar turli erituvchilarda eriganda ularning eritmalari hosil bo'ladi. Ba'zi hollarda kompleks birikmalarni sintez qilish eritmada olib boriladi. Kompleks birikmalarning eritmalardagi holati o'ziga xos bo'lib, bu eritmada ular o'zlarini ko'p negizli elektrolitlar singari tutadilar. Ularning eritmada erishi, dissotsiylanishi yoki, aksincha, hosil bo'lishi ko'p boskichli kaytar reaksiyalardan iborat bo'ladi.

Umumiy holda eritmada kompleks hosil bo'lishi $M + nL \rightleftharpoons [ML_n]$ tenglama bilan ifodalanib, bu reaksiyaga massalar ta'siri qonunini qo'llasak:

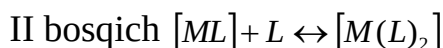
$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad K = [ML_n]/[M][L]^n \text{ bo'ladi}$$

K - kompleks hosil bulish reaksiyasining muvozanat doimiysi yoki kompleksning barqarorlik doimiysi K deyiladi va ko'pchilik hollarda β - harfi bilan ifodalanadi.

Kompleks birikmalarnig hosil bo'lishi bosqichli harakterga ega bo'lgani uchun yuqoridagi reaksiya uchun $[M(L)_6]$ - tarkibli kompleks bosqichma-bosqich hosil bo'lishining muvozanat doimiylari:



$$\beta = K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]} \quad \text{va hokazo}$$



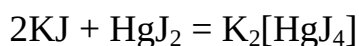
$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 = \frac{[ML_6]}{[ML_5] \cdot [L]}$$

Umuman, ML_6 -kompleks birikmaning barkarorligi har bir boskich barkarorlik doimiylalarining ko'paytmasiga tengdir:

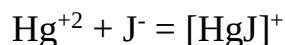
$$\beta_2 = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 \cdot \beta_5 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 = \frac{[ML_6]}{[M] \cdot [L]^6} \quad \text{ko'rinishda yoziladi.}$$

Yuqoridagi umumiy tenglamaga mos keluvchi $[HgJ_4]^{-2}$ kompleks ioni hosil bo'lishi va uning K_{beq} ifodalarini yozib ko'raylik:

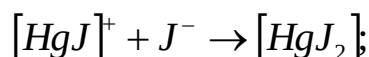
Umumiy tenglama:



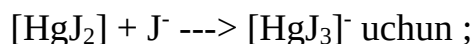
Bosqichma - bosqich hosil bo'lishi:



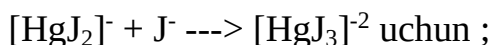
$$\beta_1 = K_1 = \frac{1}{K_{\text{бек}}} = \frac{[HgJ^+]}{[Hg] \cdot [J^-]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{1}{K_{1\text{бек}}} \cdot \frac{1}{K_{2\text{бек}}} = \frac{[HgJ_2]}{[HgJ^+] \cdot [J]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{1}{K_{1\sigma_{\text{ек}}}} \cdot \frac{1}{K_{2\sigma_{\text{ек}}}} \cdot \frac{1}{K_{3\sigma_{\text{ек}}}} = \frac{[\text{HgJ}_3]^-}{[\text{HgJ}_2] \cdot [\text{J}]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{1}{K_{1\sigma_{\text{ек}}}} \cdot \frac{1}{K_{2\sigma_{\text{ек}}}} \cdot \frac{1}{K_{3\sigma_{\text{ек}}}} \cdot \frac{1}{K_{4\sigma_{\text{ек}}}} = \frac{[\text{HgJ}_4]^{-2}}{[\text{HgJ}_3] \cdot [\text{J}]}$$

Kompleks birikmaning barqarorlik doimiysi (β yoki K_{bar})ga teskari qiymat kompleksining beqarorlik doimiysi deyiladi:

$$K_{\sigma_{\text{ap}}} = \frac{1}{K_{\sigma_{\text{ек}}}} = \frac{1}{K}; \text{ Ko'pchilik hollarda } K_{\text{bar}} \text{ o'rniga } K_{\text{beq}} \text{ qiymati yoziladi va uning}$$

qiymatiga asoslanib kompleksning barqarorligi to'g'risida xulosa qilinadi.

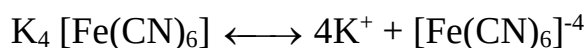
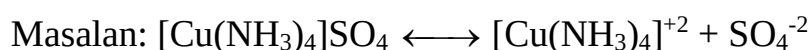
Har qanday K_{bar} qiymati qanchalik katta bo'lsa (K_{beq} -qancha kichik bo'lsa) bu kompleks shunchalik barqaror bo'ladi.



bo'lgan birikmalardan birinchisi barqaror hisoblanadi.

Kompleks birikmalarning K_{beq} - qiymati kompleks birikmaning tarkibiga, temperaturaga, erituvchining tabiatiga bog'liq bo'lib, kompleksning, metall ionining va ligandning eritmadagi konsentratsiyasiga bog'liq emas.

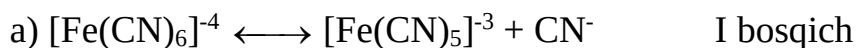
Kompleks birikmalar elektrolit moddalar singari eritmada bosqichma-bosqich ionlarga parchalanadilar. Kation va anion kompleks birikmalar dissotsiyalanganda avval tashqi sferadagi ionlarga va undan keyin ichki sferaga parchalanadi:



Keyingi bosqichda ichki sfera ham bosqichli parchalanadi, ya'ni metalla ioni va ligandlarga bo'linib ketadi:

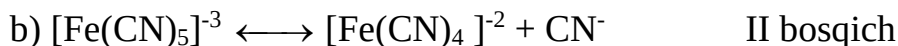


va umumiy holda $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2} \longleftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 4\text{NH}_3$ Ikkinchi kompleks misolida:



Shu bosqich uchun K_{beq} ifodasi:

$$K_{\text{beq}1} = \frac{[Fe(CN)_5]^{-3} \cdot [CN^-]}{[Fe(CN)_6]^{-4}}$$



$$K_{\text{beq}2} = \frac{[Fe(CN)_4]^{-2} \cdot [CN^-]}{[Fe(CN)_5]^{-3}}; \text{ va hokazo}$$

Shu taqlidda dissotsiylanish davom etadi va yakuniy tenglama:



Yuqoridagi tenglamalardan ko`rinib turibdiki, ichki sferaning, ya`ni kompleks ionning dissotsiylanishi xuddi kuchsiz elektrolitlarning dissotsiylanishi singari qaytar jarayondir. Bu qaytar jarayon o`ziga xos muvozanat doimiysiga ega. SHu muvozanat doimiysi kompleksning barqarorlik doimiysi deyiladi.

Har bir bosqichdagi dissotsiylanish doimiylari $K_{\text{beq}1}$, $K_{\text{beq}2}$ va hokazolar ko`paytmasidan iborat bo`ladi. Ikkala kompleks ionlar uchun:

$$K_{\text{beq}} = K_{\text{beq}1} * K_{\text{beq}2} = \frac{[Cu^{+2}] * [NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)_4]^{+2}}} = 1 * 10^{-13}$$

$$K_{\text{beq}} = K_{\text{beq}1} * K_{\text{beq}2} * K_{\text{beq}3} * K_{\text{beq}4} * K_{\text{beq}5} * K_{\text{beq}6} = \frac{[Fe^{+2}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{-4}]} = 1 \cdot 10^{-37}$$

Har bir kompleks birikma o`ziga xos barqarorlik doimiyning qiymati bilan harakterlanadi.  $K_{\text{beq}}$  qiymati qancha kichik bo`lsa, bu kompleks shunchalik barqaror birikma hisoblanadi.

Takrorlash uchun savollar.

1. "Kompleks birikma" deganda nimani tushunasiz?
2. Kompleks birikmalarning asosiy tarkibiy qismiga nimalar kiradi?
3. Anion, kation va neytral komplekslarga misollar keltirib, bu iboralarni izohlang.
4. Kompleks birikmalar hosil bo`lishini:
 - a) Verner nazariyasi qanday tushuntiradi?

b) Kristall maydon nazariyasi-chi?

v) MO-lar usulining asosiy qoidolari nimadan iborat?

g) Bu nazariyalarning kamchilik va yutuqlari nimadan iborat?

5. Ligandlar deb nimaga aytiladi, ularning turlarini aniq misollar yordamida izohlang.

6. Kompleks birikmalarda izomeriya hodisasi ro'y berishining sababi nimada?

7. Ligandlarning dentatligi deganda nimani tushunasiz?

8. "Kompleksonlar" qatoriga qanday moddalar kiradi?

9. Kompleks birikmalarning paramagnit yoki diamagnit bo'lishi nimalarga bog'liq?

10. Kompleks birikmalarning barqarorligi deganda nimani tushunasiz?

11. Kompleks birikmalarning barqarorligi nimalarga bog'liq?

Tayanch iboralar:

Ushbu mavzuda o'rganiladigan asosiy tayanch iboralar: kompleks birikma, markaziy ion (atom), ligand (addend), dentatlik, ichki sfera, tashqi sfera, koordinatsion son, kompleks birikmalarning nomenklaturasi, valent bog'lanishlar nazariyasi, kristall maydon nazariyasi, molekulyar orbitallar usuli, yuqori va past spinli komplekslar, ligandlarning spektrokimyoviy qatori, komplekslarning barqarorlik doimiysi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR:

1. L.Poling "Obshaya ximiya " Izd."Mir" Moskva 1974 g, 845 str.

2. Ch.Xyui "Neorganicheskaya ximiya", Moskva, " Ximiya " 1987 g. 695 str.

3. V.I.Spitsin "Neorganicheskaya ximiya ", Izd. "Moskovskiy universitet" - 1991 g. 475 str.

4. N.S.Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Izd. "Visshaya shkola", Moskva 1975 g. 668 str.

5. H.R.Rahimov "Anorganik kimyo", T."O'qituvchi" 1984 y.360 b.

6. Yu.N.Kukushkin " Ximiya koordinatsionnix soedineniy", Leningrad, Izd "Ximiya", 1986 g. 420 str.
7. N.L.Glinka "Obshaya ximiya", izd "Ximiya" L.1983 g. 720 str.
8. N.A.Parpiev, V.G.Yusupov, M.T.Toshev "Koordinatsion birikmalar kimyosi" Buxoro 1996 y. 400 b.
9. R.Karlin "Magnetoximiya", izd "Mir" M.1989 g. 396 str.
10. F.A.Kotton, R.Uolton "Kratnie svyazi metall-metall", izd "Mir" M.1985g. 535 str.
- 11.YA.A.Ugay "Neorganicheskaya ximiya" M."Visshaya shkola" 1989 g.465 str.
- 12.A.Uells "Strukturnaya neorganicheskaya ximiya", izd."Mir" 1987 g, T-2 (695 str), T-3 (562 str).
- 13.E.N.Remsden "Nachalo sovremennoy ximii" Leningrad, izd "Ximiya" 1989 g. 781 str.
- 14.K.Zommer "Akkumulyator znaniy po ximii", izd "Mir" Moskva 1977 g. 290 str.

