

**УЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА УРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ**

**БУХОРО ОЗИК-ОВКАТ ВА ЕНГИЛ САНОАТ ТЕХНОЛОГИЯСИ
ИНСТИТУТИ**

«ОЗИК-ОВКАТ МАХСУЛОТЛАРИ ТЕХНОЛОГИЯСИ» ФАКУЛЬТЕТИ

«УМУМИЙ ХИМИЯ» КАФЕДРАСИ

**«УМУМИЙ ВА АНОРГАНИК ХИМИЯ» ФАНИДАН
МАЪРУЗАЛАР**

I ҚИСМ

Тузувчилар:

доц. У.М. Мардонов

доц. И.Х. Атоев

БУХОРО - 2002

"Умумий ва аорганик химия" фанидан маърузалар матнининг I қисми "Умумий химия" кафедрасининг 2002 йил ____ даги ____ - сонли йиғилишида муҳокама қилинган ва баённомасига асосан чоп этиш учун институт услубий кенгаши муҳокамасига тавсия этилган.

Бух ОО ва ЕСТИ услубий кенгашининг 2002 йил "____" ____ даги ____ - сонли баённомасига асосан фойдаланишга яроқли деб ҳисоблансин ва қоп нусхада чоп этишга рухсат этилсин.

Такризчилар:

Абдурахмонов Р.А

Бухоро озик-овқат ва енгил саноат
технологияси институтининг Умумий
химия кафедраси профессори.

Мавлонов Б.А.

Бухоро Давлат Университети Умумий химия
кафедраси доценти.

КИРИШ

Ушбу маърузалар матни институтнинг Озик-овкат махсулотлари технологияси таълим йуналишлари I курс бакалаврият талабаларига мулжалланган булиб, I кисмида "Умумий химия" курсига тегишли булган: химиянинг асосий тушунча ва конунлари, атом тузилиши, химиявий богланиш ва унинг турлари, химиявий жараёнлар боришининг асосий конуниятлари, эритмалар, уларнинг хоссалари, эритмаларда борувчи жараёнлар, электрохимиявий жараёнлар ва комплекс бирикмалар булимларини уз ичига олган мавзулар баён этилган.

Маърузалар матни "Умумий химия" кафедрасида "Умумий ва аноорганик химия" фани укитилиши буйича кейинги йигирма йил ичида йигилган тажриба, илмий ва услубий маълумотлар асосида биринчи марта ёзилганлиги сабабли айрим камчиликлардан холи булмаслигини эътиборга олиб, ушбу маърузалар матнлари билан танишиб чиккан талаба, укитувчилар ва бошка мутахассислардан танкидий фикр-мулохазаларини билдиришларини муаллифлар сураб коладилар.

Бу маърузалар матнидан укитувчилар, таъкидланган йуналиш аспирантлари ва магистрлари хам фойдаланишлари мумкин.

I МАВЗУ

ХИМИЯНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧА ВА КОНУНЛАРИ

Режа:

1. Химиянинг асосий тушунчалари.
2. Валентлик хақида тушунча.
3. Асосий стехиометрик қонулар:
 - а) Моддалар массасининг сақланиш қонуни
 - б) Эквивалентлар қонуни.
 - в) Авогадро қонуни.
 - г) Таркибнинг доимийлик қонуни.

Адабиётлар:

1. Х. Р. Рахимов "Аноорганик химия", Тошкент "Уқитувчи", 1981., 3-20 бетлар.
2. Н. С. Ахметов "Неорганическая химия", Москва "Высшая школа", 1969 г., 108-233 бетлар.
3. Р. Убайдуллаева, Ш.Абдуллаев "Умумий қимёдан назарий ва амалий машғулотлар" Тошкент "Ўзбекистон" 1997 й., 4-30 бетлар.
4. Т.М. Миркомилов, Х.Х.Мухитдинов "Умумий химия", Тошкент "Уқитувчи", 1987 й., 7-14 бетлар.
5. К. Ахмеров ва бошқалар."Умумий ва аноорганик химия" Тошкент "Уқитувчи", 1988 й., 9-17 бетлар.
6. Х.Р. Рахимов ва бошқалар."Аноорганик химиядан практикум", Тошкент "Уқитувчи", 1980 й., 25-36 бетлар.
7. Н.Х. Максудов "Умумий химиядан практикум", Тошкент "Уқитувчи", 1979 й., 35-65 бетлар.
8. З.К. Кодиров, Ш.К. Норов, А.Г. Муфтахов "Аноорганик химиядан амалий машғулотлар", Тошкент "Уқитувчи", 1996 й., 24-30 бетлар.

М.В. Ломоносов узининг куп йиллик тажрибаларига асосланиб атом-молекуляр таълимот яратди. Бу таълимотнинг асосий коидалари:

1. Хар кандай модда молекулалардан иборат
2. Молекулалар доимий ҳаракатда булади
3. Хар бир молекула атомлардан ташкил топган. Атомлар молекулалар сингари доимий ҳаракатда булади.
4. Хар бир атом уз огирлиги ва улчамига эга
5. Оддий модда молекуласи бир хил атомлардан, мураккаб модда молекулалари икки ёки ундан ортиқ турдаги элемент атомларидан иборат.

Маълумки химия фанининг предмети - моддadir. Хар кандай модда молекуладан иборат. Хар бир молекула бир ёки бир неча турдаги химиявий элемент, атомлардан иборатдир.

Бир турдаги атомлар, бошқача айтганда (ядро заряди бир хил булган заррачалар) тури химиявий элемент дейилади. Химиявий элемент уз белгисига (символига), номига, атом огирлиги ва тартиб рақамига эгадир.

Атом деб, элементнинг барча хоссаларини узида мужассамлаштирган энг кичик заррачасига айтилади.

Молекула модданинг барча физикавий, химиявий хоссаларини, таркибини ва тузилишини узида саклаб қолган энг кичик заррачасидир.

Хар бир атом (ёки молекула) "атом огирлигига", аниқроғи "нисбий атом огирлигига" (нисбий молекуляр огирлигига) эга бўлиб, уни углерод бирлигида ифодаланилади. Углерод бирлиги сифатида, углероднинг атоми массаси 12 булган изотопининг 1/12 қисми қабул қилинган бўлиб, 1 углерод бирлиги (1/12) $1,660430 \pm 0,00031 \cdot 10^{-27}$ кг тенг. Бу қиймат бир атом масса бирлиги (а.м.б) деб ҳам юритилади.

Атом (молекула) нинг огирлигига сон жихатидан тенг булган ва граммларда ифодаланган микдори грамм-атом (грамм-молекула) дейилади, улчов бирлиги г/моль. Маълумки, 1971 йилда огирлик ва узунлик улчов бирликларини Х бош конференциясида модда микдорининг улчов бирлиги сифатида "моль" қабул қилинди. Шунга қура атом ва молекула огирлигининг ҳозирги замон ифодаси

куйидагича: 1 моль атом ёки "1 моль" молекуланинг граммаларда ифодаланган оғирлиги атом оғирлиги ёки молекуляр оғирлик дейилади.

Хар қандай модданинг "1 моль" атомида $(6,022048 + 0,000031) \cdot 10^{23}$ та атом, молекуласида эса $(6,022045 + 0,000031) \cdot 10^{23}$ та молекула бор. Бу Авогадро сони дейилади ва N_A билан белгиланади.

Маълумки, моддалар бир турдаги ёки куп турдаги элемент атомларидан иборат эканлиги юқорида айтилган эди. Шунга асосланиб моддалар турини куриб чиқамиз.

Агар модда молекуласи бир хил элемент атомларидан иборат бўлса, бу - оддий модда дейилади: H_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 , Na , Fe , Cu , O_3 , C ва ҳоказо.

Икки ёки ундан ортиқ турдаги элементлар атомларидан иборат бўлган мураккаб модда дейилади. Мисоллар: H_2O , HCl , NH_3 , NH_4Cl , H_2SO_4 , CH_3COOH , $C_6H_{12}O_6$ (глюкоза). Мураккаб моддалар аноорганик ва органик моддаларга бўлинади. Уз навбатида аноорганик моддалар - оксидлар, гидрооксидлар, кислоталар, тузларга бўлинади. Мавзунинг бу қисми амалий машғулотларда урганилади. Химияни мустақил урганишда, моддаларнинг формулаларини ва реакция тенгламаларини тузишда хатоларга йул қуймаслик учун валентлик тушунчасини яхши билиш керак.

ВАЛЕНТЛИК

Валентлик элемент атоми (ион) га хос тушунчадир. Валентлик бир элемент атомининг айна молекула таркибидаги бошқа элемент (ёки элементлар) билан ҳосил қилган боғланишлар сонидир.

Агар атом тузилиши нуктаи-назаридан қарасак, элементнинг валентлиги химиявий боғ ҳосил бўлишида элемент атоми ташки электрон қаватини тулғазиш учун берадиган (ёки қабул қилиб оладиган) электронлар сони. Шу сабабли қупчилик ҳолларда элементнинг валентлигини даврий жадвалда шу элемент жойлашган гуруҳ рақамига қараб аниқланади.

Масалан: I гуруҳ элементлари бир валентли, II гуруҳ элементлари икки валентли ва ҳоказо.

Демак, бу тушунчаларга кура, бирор модданинг формуласини езадиган булсак, модда таркибига кирадиган элементларни ва уларнинг даврий системада жойлашган гурухи раками билиш зарур.

Шуни унутмаслик керакки, молекула таркибидаги барча атомларнинг валентликлари йигиндиси узаро тенг булиши, яъни молекула таркибидаги хар бир элементнинг валентлиги туйинган булиши шарт. Шу коидага биноан агар бир элемент атоми валентлиги билан иккинчи элемент валентлиги йигиндиси узаро тенг булмаса, формулани ёзишда элемент атомлари сонини курсатувчи сон - "индекс" дан фойдаланилади. Буни сув молекуласидаги водород ва кислород атомларида мисолида курсак, 1 та кислород атоми валентлигини 1 та водород атоми валентлиги туйинтира олмайди. Бунинг учун 2 та водород атоми булиши керак. Водород атомларини 2 марта такрор езмасдан шу элемент белгисининг чап томонидан пастга "2" раками езилади.

Шуларга асосланиб сув молекуласида 1 атом кислород 2 атом водород билан бирикади. Сувнинг формуласи H_2O . Валентлик одатда элемент белгисининг юкоридан унг томонида рим раками билан курсатилади:

Элементларнинг валентликлари	I	II	I	VI	II	I	IV	II
	H	O	S	Na	CO			
	2	2	4	2	3	← индекслар		

Сизларга моддаларнинг формулаларини ёзиш осон булиши учун куп таркалган баъзи элементларнинг ва ионларнинг валентликларини келтирамыз:

а) валентликлари доимий булган элементлар: 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} ва хоказо.

б) узгарувчан валентли элементлар: Si^I ; Si^{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} ва хоказо.

ХИМИЯНИНГ АСОСИЙ МИҚДОРИЙ (СТЕХИОМЕТРИК) КОНУНЛАРИ

Бу конунлар узаро реакцияга киришаётган моддаларнинг огирлик ёки хажмий нисбатларини талкин этади ва уларни урганади. Булар: моддалар

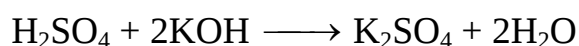
массасини сақланиш қонуни, таркибнинг доимийлик қонуни, қаррали нисбатлар қонуни, Авогадро қонуни, эквивалентлар қонуни ва ҳажмий нисбатлар қонунларидир.

Шулардан айрим муҳим қонунлари билан танишиб чиқайлик.

МОДДАЛАР МАССАСИНИНГ САҚЛАНИШ ҚОНУНИ

Таърифи: Реакцияга киришадиган моддалар массаларининг йиғиндисидан реакция натижасида ҳосил бўлган моддалар массалари йиғиндисига тенгдир. (М.В.Ломоносов 1789 й).

Таърифни қанчалик тўғри эканлигини қуйидаги реакция тенгламаси ва ҳисоблашлар билан текшириб қурайлик.



Унга қара: $\sum m_{\text{даст.моддалар}} = \sum m_{\text{маҳсулот}}$. Дастлабки моддалар: H_2SO_4 ва KOH эканлигини ҳамда ҳосил бўлган моддалар K_2SO_4 ва H_2O эканлигини билган ҳолда $\sum m_{\text{даст.моддалар}}$ ва $\sum m_{\text{маҳсулот}}$ қийматини ҳисоблаймиз: $\sum m_{\text{маҳсулот}} = (2+32+(16*4)) + (2*39+16+1) = 98 + (2 * 56) = 210$ грамм. $\sum m_{\text{даст.моддалар}} = ((2*39) + 32 + (16*4)) = 174 + 36 = 210$ грамм.

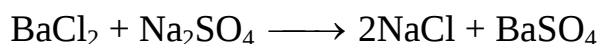
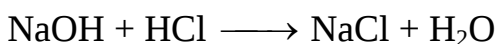
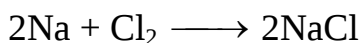
Демак: $\sum m_{\text{даст.моддалар}} = \sum m_{\text{маҳсулот}}$ яъни 210 грамм = 210 грамм. Бу қонуннинг амалий аҳамияти шуки, ҳар қандай жараёни амалга ошириш учун зарур бўлган ҳолаше (дастлабки моддалар) ни ва ундан ҳосил бўлувчи маҳсулот миқдорини ҳисоблашни, яъни ҳар бир технологик жараёнларнинг моддий балансини ҳисоблашни ургатади.

ТАРКИБНИНГ ДОИМИЙЛИК ҚОНУНИ

Ҳар қандай модда икки хил таркибга эга бўлади. Биринчиси -сифат таркиби, яъни модданинг молекуласи қандай элементлардан таркиб топганлигини қурсатувчи тушунча. Иккинчиси - миқдор таркиби, яъни модда молекуласи таркибига қирган элементларнинг миқдорлари қанчадан эканлигини қурсатувчи тушунча.

Масалан: сув солекуласи (H_2O) нинг сифат таркиби унинг водород ва кислород элементларидан иборатлиги булса, сув молекуласининг 11,11% водород, 88,89% кислороддан иборатлиги унинг микдорий таркиби булади.

Юкоридагиларга эътибор берсак, модданинг таркиби унинг асосий характеристикаси хисобланар экан. Шу сабабли химиянинг асосий конунлари каторида модда таркибининг доимийлик конуни хам туради. Бу конунга Дальтон, Пруст, Лавуазье лар асос солишган булиб, у куйидагича таърифланади: Хар кандай химиявий тоза модда каерда булишидан ва кандай усулда олинишидан катъий назар бир хил сифат ва микдор таркибига эга булади. Бу конуннинг маъносини куйидаги мисол билан тушунтирамиз. Ош тузи - NaCl ни турли усуллар билан хосил килиш мумкин:



Бу тенгламалардан куришиб турибдики, барча реакцияда махсулот (ёки улардан бири) сифатида таркибида 1 атом Na ва 1 атом Cl сакланган мураккаб модда натрий хлор хосил булаяпти.

Лекин, шундай моддалар хам борки, уларни хосил килишда реакция шароити (P , T , V , C) озгина узгариши билан хосил буладиган модданинг таркиби узгариб кетади, яъни улар таркибининг доимийлик конунига буйсунмайди. Бундай моддалар каторига огир металлларнинг оксидлари Ti_xO_y ; Zr_xO_y ; сульфидлари: Me_xO_y ; купчилик оксидларнинг аралашмаси - шишалар мисол булади. Бундай махсулотлар каторига аксарият озик-овкат , енгил саноат ва нефтни кайта ишлаш саноати махсулотлари хам киради. Шу сабабли, моддалар таркибининг доимийлик конуни технологларни махсулот ишлаб чикариш жараёнида технологик параметрларга тулик риоя килишга ургатади.

АВОГАДРО КОНУНИ

Авогадро конуни газсимон моддаларга тегишли булиб, куйидагича таърифланади: Бир хил шароит (бир хил босим ва температура) да тенг хажмдаги

турли газларда молекулалар сони тенг булади. Бу конунда куйидаги хулосалар келиб чиқади:

а) Газсимон оддий моддаларнинг молекуласи икки атомдан иборат: H_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 , N_2 , Br_2 , I_2 ; Инерт газлар He, Ne, Ar, Xe, Rh - бир атомдан иборатдир.

б) Нормал шароитда ($T = 273\text{ K}$ ёки $t = 0^\circ\text{C}$; $P = 101,325\text{ кПа}$) ҳар қандай газнинг "1 моль"и 22,4 литр ҳажми эгаллайди. Бу газларнинг моляр ҳажми дейилади. $V_{\text{моляр}} = 22,4\text{ л/моль}$ ҳолида ифодаланади.

в) Газсимон модданинг ҳажми ва микдори (моль) шу газ таркибидаги элементар заррача (атом ёки молекулалар) сони N_A - Авогадро сони билан боғлиқдир. 1 моль газда $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ та заррача бор, бошқача айтганда шунча молекула нормал шароитда 22,4 литр ҳажми эгаллайди.

Куйидаги мисолларда буни янада осонроқ тушуниш мумкин: 1 моль O_2 32 г/моль оғирликка эга бўлиб, у 22,4 литр/моль ҳажми эгаллайди, чунки таркибида $6,02 \cdot 10^{23}$ та молекула бор. 0,5 моль CO_2 22 г оғирликка эга, унинг ҳажми $V = 0,5 \cdot 22,4 = 11,2$ литрга тенг. Бу микдор газ таркибидаги молекулалар сони: $N = 0,5 \cdot N_A = 0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,011 \cdot 10^{23}$ та.

Газ ҳолатидаги моддаларнинг "моль" микдори (n), ҳажми (V) массаси (m), молекуляр массаси (M), босими (P), температураси (T) уртасидаги узаро боғланишларни билиш талаб этилганда Авогадро конунидан келиб чиқувчи хулосалар билан бирликда Менделеев - Клайпейрон ва газларнинг ҳолат тенгламаларидан фойдаланилади.

Менделеев - Клайпейрон тенгламаси: Ҳар қандай шароитда "1 моль" газ учун: $PV = nRT$ ҳолида бўлиб, бу $n = 1$ моль бўлган ҳолларда $PV = RT$ ҳолида езилади. Агар модданинг "моль"лар сони - n , массаси- m ва молекуляр массаси - M ни эътиборга олсак: $n = m/M$ бўлиб, буни юқоридаги тенгламага қуйсак:

$$P \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T \quad \text{булади.}$$

Бу формуладан фойдаланиб газларнинг массаси, молекуляр массаси, ҳажми, босими каби катталикларни ҳисоблаб топилади. Маълумки, газларнинг умумлашган ҳолат тенгламаси:

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

Бу формуладан фойдаланиб бирор реал шароитдаги (P , T) V сизимли газнинг нормаль шароитдаги ҳажми (босими, температураси) V₀ ни (ёки аксинча) ҳисоблаб топилади: $V_0 = P * V * T_0 / T * P_0$. Бу газ ҳажмини нормал шароитга келтириш формуласи деб ҳам айтилади.

ЭКВИВАЛЕНТЛАР КОНУНИ

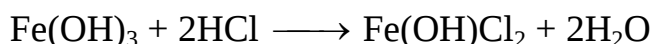
Шу пайтгача эквивалент, эквивалент оғирлик каби тушунчалар бир оз жунроқ, талкин этиб келинар эди. Кейинги йилларда эквивалент тушунчаси илмийроқ асосланиб тушунтиришни талаб этаяпти. Шунинг эътиборига олган ҳолда эквивалент ва эквивалентлик фактори тушунчалари билан танишиб чиқайлик.

Модданинг (элемент) нинг эквиваленти деб, унинг 1 оғирлик қисм водород ёки 8 оғирлик қисм қислород билан реакцияга киришадиган миқдорига айтилар эди.

Эндиликда эквивалент ёки грамм-эквивалент молекуляр оғирлиги деб, унинг 1 моль водород иони (1 г) миқдорига сон жиҳатидан эквивалент (химиявий тенг қучли) булган оғирлигига айтилади. Эквивалент молекуляр оғирлик Э ҳолида белгиланади ва "г/моль" бирликда улчанади. Хар қандай модданинг эквивалент молекуляр оғирлиги шу модда эквивалентлик фактори f билан молекуляр оғирлиги (M) нинг қупайтмасига тенг: $E = f * M$

Эквивалентлик фактори деб, модда (элемент) нинг 1 водород иони оғирлигига эквивалент булган оғирлик улуши сонига айтилади.

Буни мисолларда қуриб чиқайлик:



реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг эквивалентлик фактори қуйидагича ҳисобланади: HCl таркибида 1 та водород иони булиб, реакцияда шу битта ион иштирок этади. Шунга қура $f_{(\text{HCl})} = 1/1 = 1$ га тенг. HCl нинг эквивалент оғирлиги $E_{\text{HCl}} = f * M = 1 * 36,5 = 36,5$ г/моль.

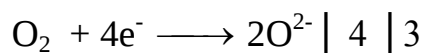
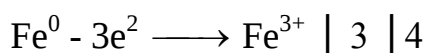
Реакция тенгламасида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ таркибида 3 та OH - гурухи булсада улардан факат 2 тасини Cl атомларига алмаштираяпти, яъни 1 моль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 2 моль HCl билан таъсирлашаяпти. Шунинг учун $f_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1/2 = 0,5$ га тенг. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг эквивалент огирлиги:

$$\Xi = f_{\text{Fe}(\text{OH})_3} * M_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 0,5 * 108 = 54 \text{ г/моль га тенг.}$$

Демак, HCl нинг эквивалент огирлиги унинг молекуляр огирлигига тенг. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг эквивалент огирлиги эса, унинг молекуляр огирлигининг 1/2 кисмига тенг. Бошқачарок айтганда шу реакцияда 54 г/моль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1 моль водород ионига эквивалентдир.

Маълумки, хамма реакцияларда хам водород иони иштирок этавермайди. Бундай холларда эквивалентлик фактори ва эквивалент молекуляр огирлик элементлар атомларнинг узидан чикарган ёки кабул килиб олган электронлар сонига кура хисобланади.

Шунга кура, элементнинг (модданинг) эквивалентлик фактори оксидланиш-кайтарилиш реакциясида 1 та электрон сонига эквивалент булган модданинг огирлик улуши сонидир. $4\text{Fe} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ реакциясида иштирок этаётган элементларнинг эквивалентлик факторлари берилган ва кабул килиб олган электронлар сони билан аникланади.



Демак, реакцияда Fe атоми 3 та электрон чикараяпти, кислород молекуласи - O_2 4 та (хар бир кислород атоми 2 та) электрон кабул килаяпти. Шу сабабли $f(\text{Fe}) = 1/3$ га ва $f(\text{O}_2) = 1/4$ га тенг.

Бу элементларнинг эквивалент молекуляр огирликлари :

$$\Xi(\text{Fe}) = f(\text{Fe}) * M(\text{Fe}) = 1/3 * 56 = 18,66 \text{ г/моль}$$

$$\Xi(\text{O}_2) = f(\text{O}_2) * M(\text{O}_2) = 1/4 * 32 = 8 \text{ г/моль}$$

$$\Xi(\text{O}) = f(\text{O}) * M(\text{O}) = 1/2 * 16 = 8 \text{ г/моль га тенг.}$$

Бу кийматларнинг маъноси : 18,66 г/моль Fe дан битта электрон чиқади ёки 8 г/моль кислород битта электрон кабул килади.

Худди шу сингари мураккаб моддалар иштирокида борадиган оксидланиш-кайтарилиш реакцияларида катнашадиган оксидловчи ва кайтарувчи эквивалентлик факторлари ҳамда эквивалент оғирликлари ҳисобланади.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Атом-молекуляр таълимотнинг асосий қоидалари нимадан иборат?
2. Модда, молекула, атом тушунчаларининг тарифини тушунтиринг.
3. Модда микдорининг улчов бирлиги нима, унинг маъноси нимадан иборат?
4. Атом масса бирлиги деганда нимани тушунаси?
5. Модданинг сифат ва микдор таркиби деганда нимани тушунаси?
6. Ҳар қандай модда ҳам таркибнинг доимийлик қонунига бўйсунадими?
7. Газларнинг моляр ҳажми ва Авогадро сонининг маъносини тушунтиринг.
8. "Валентлик" деганда нимани тушунаси, уни аниқлаш учун қандай тушунчаларни билиш зарур?
9. Стехиометрик қонун деганда нимани тушунаси?
10. Эквивалент ва эквивалент фактори деганда нимани тушунаси?

Таянч иборалар:

Ушбу мавзу: атом молекуляр таълимот, химиявий элемент, атом, молекула, нисбий атом ва нисбий молекуляр масса, стехиометрик қонунлар, оддий ва мураккаб моддалар, тоза модда ва аралашмалар, физикавий катталиклар халқаро системасининг бирликлари (СИ), валентлик, моляр ҳажм, эквивалентлик, эквивалентлик фактори каби таянч ибораларни ўз ичига олади.

II МАВЗУ

АТОМ ТУЗИЛИШИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВНИНГ ДАВРИЙ КОНУНИ ВА ЭЛЕМЕНТЛАР ДАВРИЙ СИСТЕМАСИ

Режа:

1. Атомнинг Бор буйича модели.
2. Квант сонлари.
3. Паули принципи ва Гунд коидаси.
4. Менделеевнинг даврий конуни ва элементлар даврий системаси.
5. Атомларнинг хоссалари.

Адабиётлар:

1. Х. Р. Рахимов "Аноорганик химия", Тошкент "Укитувчи", 1981., 22-54 ва 60-84 бетлар.
2. Н. С. Ахметов "Неорганическая химия", Москва "Высшая школа", 1969 г., 6-121 бетлар.
3. Р. Убайдуллаева, Ш.Абдуллаев "Умумий кимёдан назарий ва амалий машгулотлар" Тошкент "Ўзбекистон" 1997 й., 30-56 бетлар.
4. Т.М. Миркомилов, Х.Х.Мухитдинов "Умумий химия", Тошкент "Укитувчи", 1987 й., 22-70 бетлар.
5. К. Ахмеров ва бошқалар."Умумий ва аноорганик химия" Тошкент "Укитувчи", 1988 й., 17-65 ва 67-111 бетлар.

Катод нурлари (манфий зарядли заррачалар оками) ва фотоэффект (ёруглик нури таъсирида металллардан манфий зарядли заррачалар чиқиш) ходисаларининг кашф этилиши, атомнинг мураккаб система эканлигини тасдиқлади. Бу кашфиётлар атом таркибида электронлар мавжудлигини курсатди. Электрон манфий зарядли заррача булиб $m_{e^{-}} = 9,1091 \cdot 10^{-28}$ г. = 0,00054860 а.м.б.

А.Беккерель (1896 й.) томонидан уран урганилиб радиоактивлик ходисасининг кашф этилиши атомда электронда бошка яна кичик заррачалар (мусбат зарядли заррача, α, β, γ - нурлари) борлигини курсатди.

Шундан сунг "атом мураккаб система" деган тушунча пайдо булди ва бу мураккаб системани урганиш муаммолари юзага келди.

Резерфорд узининг аник тажрибалари асосида шундай хулосага келди:

- атомнинг барча массаси ва мусбат зарядли материяси (заррача) унинг кичик хажмли марказида тупланган, бу ядро дейилади.

- атом ядросининг мусбат заряди унинг, атрафида айланиб юрувчи ва сон жихатидан ядро зарядига тенг булган манфий зарядли электронлар билан нейтралланади.

Энг оддий атом водород атомидир. Энг оддий ядро хам водород атоми ядросидир. Унинг заряди сон жихатидан электрон зарядига тенг, ишораси тескари. Бу ядронинг массаси барча ядро массаларидан энг кичигидир. $m = 1,679 \cdot 10^{-29}$ кг.

Водород ядроси 1920 й. да Резерфорд томонидан элементлар заррача деб тан олинди ва унга "протон" - "биринчи" деб ном берилди, унинг шартли белгиси - ${}^1\text{p}$; ($m = 1,679 \cdot 10^{-24}$ г. = 1,007276 а.м.б.).

Водороддан бошка элементларнинг ядро зарядлари улар атомлари массасидан фарк килиши аникланди. Шунда ядро протондан бошка яна нейтрал, лекин аник массага эга булган заррача борлиги тугрисида тахмин килинди. 1932 й. да Боге ва Баккер бу заррачани топдилар. Чедвиг эса унинг табиатини урганиб унга "нейтрон" (${}^1\text{n}$) номини берди ($m = 1,675 \cdot 10^{-24}$ г. = 1,008665 а.м.б.).

1932 й. да Д.И. Иваненко, Гейзенберг ятом ядросининг протон-нейтрон назариясини яратдилар ва ядронинг таркиби протон ва нейтрондан иборатлиги тан олинди. Протон ва нейтрон биргаликда "нуклон"лар дейилади. Бу хулосаларни куйидаги мисолда куриб чикайлик: Na атоми. Тартиб раками $Z=11$, демак, $N(e^-) = 11$ та, $N(p)=11$ та, $A = 23$ у.б., $N(n) = 12$ та, 23 та нуклон.

23 - атом огирлик

Na

11 - ядро заряди

Агар атом ядросининг заряди (протонлар сони) бир хил булиб, унинг атом огирликлари хар хил булса бундай атомлар тури "изотоп"лар дейилади. Табиий кислород (99,76%) ^{16}O ; (0,04%) ^{17}O ; (0,20%) ^{18}O . Изотоплардан иборат бу атомлар ядролардаги нейтронлар сони билан фарк килади.

Ядро заряди турлича булиб, атом огирликлари бир хил булган элемент атомлари "изобара"лар дейилади: ^{40}K ва ^{40}Ca узаро изобаралар (Буларда нуклонлар сони бир хил).

АТОМНИНГ БОР БУЙИЧА МОДЕЛИ

Агар металлни киздириб нурланадиган холгача олиб келинса, бу нур призмадан утказилса нур таркалади. Бу шу нурнинг спектри булиб, у яхлит булмасдан чизик-чизик куринишга эга булади. Бу чизиклар призмадан чикаетган хар бир нурга тугри келиб, атомнинг чизикли спектри дейилади. Спектрда хар бир чизик узининг тулкин узунлигига ва тебраниш частотасига эга (λ , нм, ν , см $^{-1}$) $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ булади.

Шундан сунг (Эйнштейн) нурни фотонлар хосил килади деган фикрга келди. Бу фотоннинг энергияси:

$$E = h \frac{C}{\lambda} = h \nu \quad (h - \text{Планк доимийси } 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Ж} \cdot \text{сек} \quad C = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}).$$

Демак, атом энергияни фотонлар куринишида чикаради, ёки ютади яъни энергия квантланади.

Борнинг 1 постулати: Атомда электрон маълум бир узгармас йуналишда, яъни стационар орбита буйлаб харакатланади. Бунда энергия ютилмайди хам, чикмайди хам.

а) Хар бир стационар орбитада харакатланаётган электронни узига хос энергияси бор, яъни $E_0, E_2, E_3 \dots E_0$.

б) Стационар орбита ядродан канча узокда булса, ундаги электроннинг энергияси шунча катта булади: $E_1 < E_2 < E_3 \dots < E_n$

Буни куйидаги формуладан курамиз:

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

(h - электрон харакати моментининг микдори)

Бундан куринадики, электрон энг кам потенциал энергияга $n = 1$ да булади. h - учун $n = 1$, бу водород атомининг нормал (ёки асосий) холати хисобланади. Агар электрон $n = 2, 3, 4, 5$ орбиталарга утса бу "кузгалган" холат дейилади. Умуман атомда электронлар ядро атрофида баркарор жойлашиш учун унга F_1 ва F_2 кучлар таъсир этади:

$$F_1 - \text{марказдан кочма куч} \quad F_1 = \frac{mv^2}{r}$$

$$F_2 - \text{марказга интилма куч} \quad F_2 = \frac{e_1 e_2}{r^2} = \frac{e^2}{r^2}$$

Хар кандай атом учун:

$$F_1 = F_2; \quad \frac{e_1 e_2}{r^2} = \frac{e^2}{r^2} \quad (2) \text{ шарт бажарилади. Бундан:}$$

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

(3) орбита радиусини хисоблаш формуласи. $n=1$ булса, $r = 0,053$ нм булади (Бор радиуси) $n=1$ да (I каватда) харакатланаётган электроннинг тезлиги $V = 2200$ км/с булади.

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

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

$\frac{2L}{n}$ - бир улчамли атомнинг узунлиги

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

II постулат. Электрон бир стационар орбитадан иккинчи орбитага утганда атом энергия ютади ёки чикаради. Бунда куйидаги икки холат юз беради:

а) электрон ядрога якин орбитадан ядродан узок орбитага утса, атом энергия (кванти)ни ютади. $E_1 \longrightarrow E_2, E_2 \longrightarrow E_3, E_4 \longrightarrow E_5$

б) Электрон ядродан узокдаги орбитадан якиндаги орбитага утса, атом энергия (кванти)ни чикаради (Нурланиш руй беради):

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

Умуман ютиладиган ёки чиқадиган энергия кванти (ΔE)

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

$E_2 : E_1$ (Лайман серияси) ультрабинафша нур

$E_3 : E_2$ (Бальмер серияси)

$E_4 : E_3$ (Пашен серияси)

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

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

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

I каватнинг радиуси $r_1 = 0,053 \text{ нм} = 0,53 \text{ }^0\text{A}$

Атомда электронларнинг жойлашувини тулик тасаввур этиш учун Луи Де Бройль, Шредингер тенгламалари, Гейзенбергнинг ноаниклик назарияларининг узи етарли эмас. Атомнинг электрон тузилишини аниқ тушуниш учун электронларнинг квант сонлари тушунчаларини, Гунд коидаси ва Паули принципини билиш зарур.

КВАНТ СОНЛАРИ

Атомда электроннинг ҳолатини тулик характерлаш учун квант сонлари (n, L, m_l, m_s) тушунчалари киритилган.

Биринчи квант сони - *бош квант сони* (n). Бош квант сони электроннинг энергиясини белгилайди, электроннинг атом ядросидан қандай узоқликда, яъни қандай орбитада жойлашганини курсатади. $n=1,2,3 \dots \infty$ бўлиши мумкин.

Даврий системада n - элемент жойлашган даврнинг рақамига мос келади. Бош квант сони қиймати ошиб бориши билан электронларнинг энергияси ошиб боради: $n=1$ да E_1 ; $n=2$ да $E_2 \dots n = \infty$.

Хар бир электрон каватидаги электрон сони бош квант сони қиймати билан боғлиқ. Бу боғлиқлик Паули формуласи билан ифодаланади: $N(e)=2n^2$. Шунга қура I каватда $2 \cdot 1^2 = 2$ та, II каватда $2n^2 = 2^2 = 8$ та ва ҳоказо электронлар жойлашади.

Орбитал квант сони. Электроннинг ядро атрофида ҳаракат қилиниши (изини) ифодалаш учун орбитал квант сони -l қабул қилинган. l "n" нинг (n-1) қийматларини ўз ичига олади:

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

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

Орбитал квант сони электрон орбитал ҳаракати миқдорининг моментини ифодалайди:

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

L - нинг ҳар бир қийматига электрон бўлутининг маълум бир қилиниши мос келади ва буларни электрон орбиталлар дейилади. Бу орбиталларни латинча s, p , d , f ҳарфлари билан белгиланади:

L – орбитал квант сони: | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5

Орбитал белгиси: | s | p | d | f | g | h

Умуман, n, L ва унга мос келувчи орбиталларни қуйидагича тасвирлаш мумкин.

Бош квант сони	Орбитал квант сони	Орбиталнинг белгиси
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

Демак, биринчи электрон қаватда (n = 1) фақат 1 та орбитал бўлиб унинг белгиси - s, қилиниши - шарсимон.(1 - расм)

II электрон қаватда (n = 2) (l = 0,1) 2 хил орбитал 2s, 2p бўлади ва х.к. p - орбитал гантелсимон қилинишга эга. (1- расм)

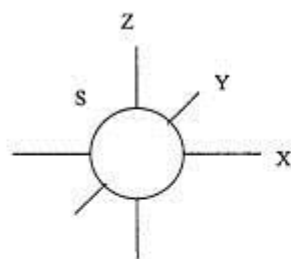
Магнит квант сони – m_l . Бу квант сони электрон орбиталларнинг (бўлутларининг) бирор аник (масалан фазонинг z-уқи) йўналишига нисбатан

проекциялари сонини ёки электрон булутининг фазода қандай жойлашганлигини курсатади. Магнит квант сони орбитал квант сонининг $(-l)$ дан то $(+l)$ гача қийматларини қабул қилади. Бошқачароқ айтганда магнит квант сони ҳар бир энергетик поғонадаги электрон орбиталларга тугри келувчи энергетик ячейкалар сонини билдиради. Ҳар бир электрон каватдаги ячейкалар сони шу электрон каватга тегишли бош квант сонининг квадрати (n^2) га тенг. Масалан: 1-каватда нечта энергетик ячейка бўлишини ҳисоблайлик. $n=1$ бўлгани учун $1^2 = 1$ бўлади, яъни биринчи каватда фақат 1 та ячейка бўлиб, унда қупи билан 2 та электрон жойлашиши мумкин.

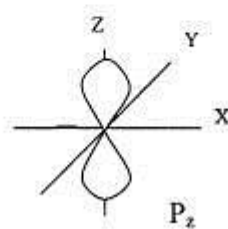
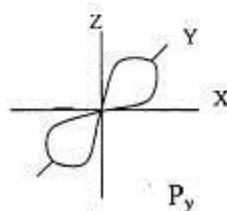
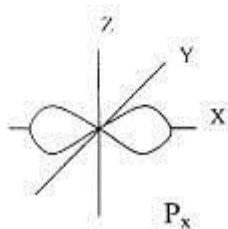
2- электрон каватда ($n=2$) $2^2 = 4$ та энергетик ячейка бўлиб, улардан 1 таси S, 3 таси P (P_x , P_y , P_z) ячейкалардир. Шу сингари $l=2$ да (d) 5 та, $l=3$ да (f) 7 та энергетик ячейка бўлади.

Спин квант сони – m_s . Электрон ядро атрофида айланиб юради, шу билан бир вақтда электрон уз уқи атрофида ҳам айланма ҳаракатда бўлади. Электроннинг уз уқи атрофида қайси томонга (соат миллари йуналиши бўйича ёки соат миллари йуналишига тесқари) ҳаракатланишини курсатувчи катталиқ спин квант сони дейилади. Агар электрон уз уқи атрофида соат миллари йуналиши бўйлаб ҳаракатланса, унинг спин квант сони $m_s = +1/2$, агар тесқари йуналишда бўлса $-m_s = -1/2$ га тенг бўлади.

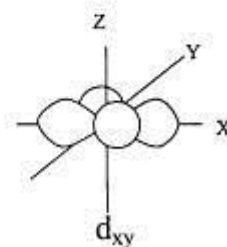
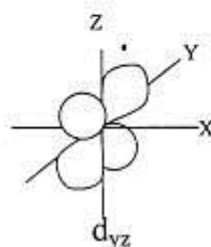
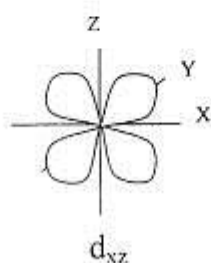
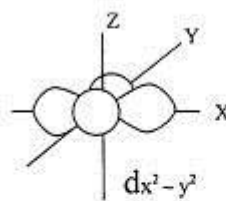
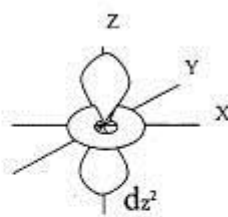
Қупчилик ҳолларда электронларни уларнинг спинлар орқали ҳам белгиланади. Агар электроннинг спин квант сони $+1/2$ га тенг бўлса, уни ($\uparrow$) ҳолда белгилаб, тугри спинли электрон дейилади. Агар $-1/2$ га тенг бўлса, ($\downarrow$) ҳолда белгиланиб, уни тесқари спинли электрон дейилади. Электронлар бир ячейкада жойлашганда уз спинларини жуфлаштирган ҳолда жойлашадилар. Бундай электронлар жуфтлашган спинли ($\uparrow\downarrow$) электронлар дейилади. Агар электронларнинг спинлари ($\uparrow$) ёки ($\downarrow$) ҳолда бўлса булар ток спинли электронлар дейилади, одатда ток спинли электронлар бошқа-бошқа электрон ячейкаларда жойлашадилар.



S – электрон орбиталнинг фазовий куруниши



P – электрон орбиталарининг фазовий куруниши



d – электрон орбиталларининг фазовий куруниши

Расм 1

ПАУЛИ ПРИНЦИПИ ВА ГУНД КОИДАСИ

Паули принципига кура: "атомда туртала квант сони n , l , m_l , m_s бир хил булган икки ёки ундан ортик электрон булиши мумкин эмас, хеч булмаганда бу электронларнинг туртинчи квант сони(спин квант) бир-биридан фарк килиши керак".

Электрон ячейкаларнинг электронлар билан тулиб бориши Гунд коидасига амал килади: "яъни электронлар энергетик ячейкаларга жойлашаётганда уз спинларини параллел холда йуналтириб спин квант сонларининг йигиндисини ($\sum n_s \rightarrow \max$) максимал кийматга етказиш учун ҳаракат киладилар. Бу коидага кура, ячейкаларга келиб жойлашадиган ҳар бир электрон биттадан ячейкани банд килади, кейинги электронлар эса яна биринчи (ядрога яқин) ячейкадан бошлаб тескари спинли ҳолатда жойлаша бошлайдилар. Буни II давр элементлари - В, С, N, О ва F мисолида уларнинг ташки электрон каватларидаги Р - орбиталларининг электронлар билан тулиб бориши билан курсатиш мумкин.

Умуман атомдаги электрон орбиталларнинг электронлар билан тулиб бориши куйидаги энергетик каторга асослангандир:

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

Бу каторда ҳар бир орбитал уз энергиясига кура жойлаштирилган. Аввал энергияси энг кам булган, яъни бош квант сони кичик булган (ядрога энг яқин жойлашган) орбитал электрон билан тулади, кейин эса бошқа орбитал электрон билан тулиб боради. Бу коида ҳамма элемент атомлари учун тегишлидир.

Юқорида айтилганларни тулик узида акс эттирадиган коида ҳам бор. Бу атом орбиталларининг электронлар билан тулиб, бориши тугрисида Клечковский коидасидир.

Клечковский коидаси - атом электрон орбиталларининг энергетик ҳолати $(n+1)$ йигиндининг кийматига боғлиқлик коидасидир.

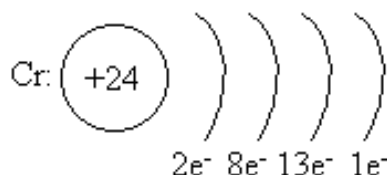
1 коида. Атом ядро заряди ошиб бориши билан аввал $(n+1)$ йигиндининг энг кичик кийматига мос келадиган орбитал, кейин бу йигиндининг катта кийматларига мос келувчи орбиталлар электронлар билан тулади. Шу коидага асосланиб, $(n+1)=1 + 0 = 1$; $(n + 1)=2 + 0 =2$; $n + 1 =2 + 1 =3$ кийматларга мос келувчи орбиталарни электрон билан тулиб боришини куриб чиксак, аввал $n + 1 = 1$ орбиталь (1s) ; кейин $n + 1 =2$ орбиталь (2s), кейин $n+ 1 =3$ орбиталь (3s) электронлар билан тулиб боради.

II коида. Агар бир неча орбиталь учун $(n + l)$ йигиндининг киймати бир хил булса, n -нинг кичик кийматидан бошлаб электрон орбиталлар электрон билан тулиб боради.

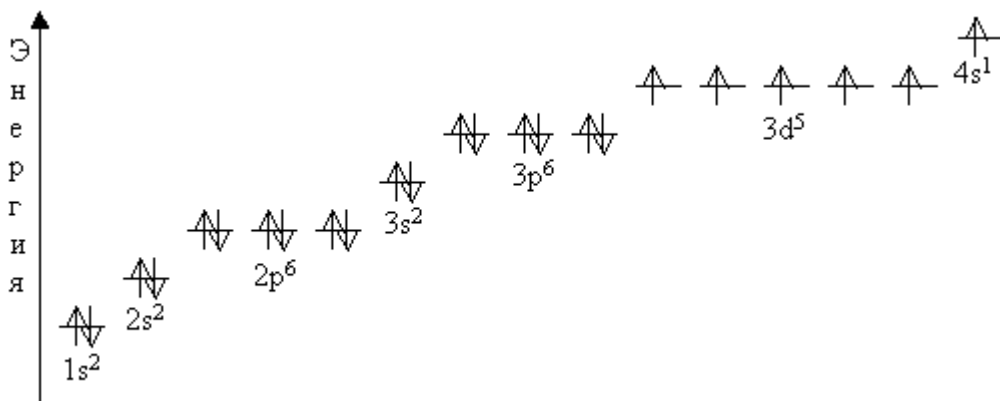
Масалан: $(n + l) = 2 + 1 = 3$ ва $(n + l) = 3 + 0 = 3$ булсин. Иккала холат учун ҳам $n + l = 3$. Бу электрон орбиталлардан $n = 2$; $l = 1$ булган ($2p$) орбитал аввал электрон билан тулади, кейин $n = 3$ ва $l = 0$ булган ($3s$) орбитал электрон билан тулади. Чунки $n + l = 2 + 1$ орбиталнинг энергияси $n + l = 3 + 0$ орбиталнинг энергиясидан кичик.

Шу сингари, $(n+l) = 3+2 = 5$; $(n+l) = 4+1 = 5$; $(n+l) = 5+0 = 5$ орбиталларни солиштирсак, аввал $n = 3$, кейин $n = 4$ ва нихоят $n = 5$ булган $3d$; $4p$; $5s$, орбиталлар тулиб боради. Чунки энергияларига кура бу орбиталлар куйидагича жойлашади: $3d < 4p < 5s$.

Юкоридаги коидага асосан, хром - Cr элемент атомининг электрон тузилишини куриб чикайлик. Тартиб раками $z=24$. Демак: ядро заряди $+ 24$ га тенг, электронлар сони ҳам 24 та. Бу 24 та электрон 4 тала электрон каватда куйидаги тартибда жойлашган:



Агар электрон орбиталар оркали ифодаласак: $1s^2$; $2s^2$; $2p^6$; $3s^2$; $3p^6$; $3d^5$; $4s^1$ булади. Бундан куриниб турибдики, ташки ($4s$) ва ундан олдинги ($3d$) каватда электронлар сони нотугри езилгандек. Лекин бу езув хакикатдан ҳам тугри. Чунки Cr - атоми электрон орбиталлари электронлар билан тулиб боришида ташки каватдаги $4s$ электрон орбиталидаги 2 та электрондан биттаси (бу орбиталларнинг энергиялари бир-бирига жуда якин булгани учун) $3d$ погоначага "кулаб" тушади. Шунда $3d$ -энергетик орбитал тургун холатга утади ва $4s$ орбитал 1 та электрон булиб колади. Шунда Cr - атомининг ташки ва ундан олдинги электрон каватида 6 та (5 та- $3d$ ва 1 та $4s$) электрон булади. Яъни электронларнинг спинлар йигиндиси $2m_s \rightarrow \max$ булади (Гунд коидаси). Бу холатни энергетик ячейкалар оркали куйидагича тасвирлаш мумкин:



Д.И. МЕНДЕЛЕЕВНИНГ ДАВРИЙ КОНУНИ ВА ЭЛЕМЕНТЛАР ДАВРИЙ ЖАДВАЛИ

Даврий конун 1868 йилда Д.И. Менделеев томонидан кашф этилган булиб, унинг классик таърифи куйидагича: "Химиявий элементлар ва улар хосил килган бирикмаларининг шакл ва хоссалари элементлар атом огирликларига даврий равишда богликдир".

Даврий конун кашф этилган даврда хали атомнинг таркиби ва тузилиши номаълум эди. Шу сабабли элементларнинг асосий характеристикаси сифатида уларнинг атом массалари кабул килинган. Лекин атом тузилиши назарияси яратилиб, атомнинг таркиби (ядро, протон, нейтрон, электрон) тугрисида аник маълумотлар юзага келгандан сунг даврий конунга берилган таъриф урнига хозирги замон таърифи юзага келди: "Химиявий элементлар ва улар бирикмаларининг хосса ва тузилишлари элемент атомлари ядро зарядларига даврий равишда богликдир".

Даврий конуннинг график тасвири сифатида химиявий элементлар жадвалини Д.И. Менделеев 1870 йилда тузган. Хозирги вақтда унинг "кискача даврли варианты" ва "узун даврли вариант"ларидан фойдаланилади. Даврий жадвал 7 та давр (горизонтал катор) ва 8 та гурух (вертикал катор) дан иборат.

Давр деб, ишкорий металдан бошланиб, инерт газ билан тугайдиган элементларнинг табиий даврий каторига айтилади. Элемент жойлашган даврнинг раками унинг атомидаги электрон орбита (каватлар) сонини курсатади. Даврлар

учга булинади: кичик давр (I-III); катта давр (IV-VI)лар ва тугалланмаган (VII) давр.

Гурух - даврий системадаги катта ва кичик давр элементларини уз ичига олган вертикал (тик) каторлар. Хар бир гурух асосий (A) ва кушимча (B) гурухларга булинади. Гурухларнинг раками, шу гурух элементи ташки электрон каватидаги электронлар сони (максимал валентлиги)га тугри келади. Кушимча гурух элементлари факат катта давр элементларидан иборат булиб, уларнинг валентлиги ва ташки электрон каватидаги электронлар сони бир-бирига мос келмаслиги мумкин.

Даврий системада элементлар электрон оилалар (s, p, d, f - элемент)ларга булинган булиб, IA, IIA, гурухча элементлари – S - элементлар - H, He, ишкорий ва ишкорий ер металларидан ташкил топган. Уларнинг ташки электрон формулалари ns^1 , ns^2 холида езилади. IIIA гурухчадан VIIIA гурухчагача p-элементлар жойлашган. Улар хар бир даврда 6 та булиб, уларнинг ташки электрон кавати $np^1 - np^6$ электрон формула билан ифодаланади. Улар хаммаси булиб даврий жадвалда 30 та ни ташкил этади.

IV даврнинг $Z=31$ Se элементида бошлаб 3d - электрон орбиталлар электронлар билан тулиб боради. Бунда ташки каватдаги ns каватга электронлар билан тулиб, кейин ташкидан олдинги $(n-1)d$ орбиталлар электронлар билан тулиб боради ва $(n-1)d$, ns орбиталлардаги электронлар валент электронлар дейилади. Бу электронлар d-электронлар (34 та) дейилади. Улар каторига асосан металл хоссасига эга булган элементлар киради.

Булардан ташкари 28 та f-элементлар хам мавжуд булиб, уларда ташки каватлардаги $(n-1)$, ns орбиталлардан ташкари $(n-2)f$ орбиталлардаги электронлар хам валент электронлари вазифасини утайди. Жадвалда бу элементлар учун III гурухнинг 57-71 гача ва 89-103 уринлари ажратилган. Тартиб раками 58-71 булган элементларнинг хоссалари La - лантанга ухшаш булгани учун лантаноидлар, 90-103 элементлар эса актинийга ухшаш хоссали булгани учун актиноидлар дейилади.

Даврий жадвалдаги барча элементларнинг асосий хоссалари даврий узгариб боради. Бу хоссалар билан кейинги мавзуда танишиб чиқамиз.

АТОМЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ УЗГАРИШИ

Атомларнинг хоссаларини ифодаловчи асосий катталиклар каторига атом радиуслари (хажмлари), ионланиш энергияси, электронга мойиллик ва электроманфийлик киради. Улар билан алохида танишамиз.

Атомларнинг радиуси ($r_{(A)}$) деб, атом ядроси билан энг ташки электрон кават уртасидаги масофага айтилади. Лекин атомларнинг (орбитал) радиуслари урнида купинча атом хажмлари ибораси ҳам ишлатилади. "Атом хажми" - каттик ҳолатдаги "1 моль" атомнинг эгаллаган хажми ($\text{см}^3/\text{моль}$).

Атом радиуси гуруҳларда ва даврларда узига хос узгариб боради.

Элементларнинг даврларда тартиб раками ортиб бориши билан атом радиуси камайиб боради. Масалан II давр элементларини таҳлил этсак:

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

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

Бунинг сабаби элементнинг тартиб раками ортиши билан ядронинг мусбат заряди ортади ва энергетик каватларнинг сони ($n=2$) узгармаган ҳолда ташки электрон каватдаги электронлар сони ҳам ортади. Ядро ва электронларнинг тортишуви кучи ортиб электрон каватлар сиқилуви туфайли атомнинг (хажми) радиуси кичраяди.

Гуруҳларда атом радиуси элементларининг тартиб раками ортиши билан ортади. Чунки гуруҳларда элементлар тартиб ракамининг ортиши даврнинг раками ортиши яъни атомдаги электрон каватларнинг сони ортишига олиб келади ва уз-уздан атомнинг (хажми) радиуси катталашувига сабаб булади. Бу узгариш элементларнинг электрон оиласига (p, d, f-элемент эканлигига) боғлиқ. Агар V гуруҳ элементларини узаро солиштирсак:

p- элементлар As(z=33; $r=1,48 {}^0\text{A}$); d-элементлар V(z=23; $r=1,34 {}^0\text{A}$)

Sb(z=51; $r=1,61 {}^0\text{A}$)

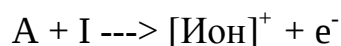
Nb(z=41; $r=1,45 {}^0\text{A}$)

Bi(z=83; $r=1,82 {}^0\text{A}$)

Ta(z=73; $r=1,46 {}^0\text{A}$)

d-элементларда атом радиусининг бундай узгариши, улардаги d-электрон орбиталлари булиб, бу орбиталларнинг d-сикилиш ходисаси билан изоҳланади.

Ионланиш энергияси: Ионланиш энергияси деб, нейтрал атомдан 1 та электрон ажралиб чиқишида ютиладиган (ёки ажралиб чиқадиган) энергияга айтилади. (I, харфи билан белгиланиб, кж/г. атом ёки эв/атом бирликларида улчанади):

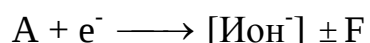


Агар атомдан 1,2,3.... та электрон кетма-кет ажралиб чиқса, мос равишда I_1 , I_2 , I_3 ионланиш энергияси қийматларга эга бўлади ва доимо $I_1 < I_2 < I_3$ каторида ортиб боради.

Унинг қиймати даврларда тартиб раками ортиши билан ортади, яъни ташки қаватдаги электрон билан ядро уртасидаги тортишув кучи ортиб боргани учун, электронни атомдан чиқариш учун зарур энергия микдори ҳам ортиб боради.

Гурухларда Z-нинг қиймати ортиши билан I нинг қиймати камаяди, чунки атом радиуси катталашиб, ташки электрон билан ядронинг тортишув кучи камаяди ва электронни атомдан чиқариш учун кам энергия сарфланади.

Электронга мойиллик: Нейтрал атомга битта электрон бириқишида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган энергия микдorigа электронга мойиллик (F) дейилади.



Улчов бирлиги кж/г.атом, эв/атом.

Атомларнинг бу хусусияти ҳам даврларда тартиб раками ортиб бориши билан ортади. Масалан: II даврда Li нинг электронга мойиллиги 0,82 эв булса, 0 да 1,47 эв; F-да эса 3,58 эв ни ташкил этади. Гурухларда z-нинг ортиши F-нинг камайиб боришига (I гурух: Li = 0,82; Na = 0,47) олиб келади.

Элементлар атомларининг юкоридаги икки хоссасини умумлаштирувчи катталиқ - электроманфийлик тушунчаси билан ҳам ифодаланади.

Электроманфийлик деб, бир атомнинг бошқа атомдаги электрон булутини узига канчалик торта олиш хусусиятига айтилади:

$$\text{Э.М.} = 1/2(I+F)$$

Элементларнинг электроманфийлиги Li нинг электроманфийлигига нисбатан ($\text{Э.М. Li} = 1$) олинади. Электроманфийликнинг киймати даврда z -ортиши билан ортиб боради. Масалан: III давр элементлари учун:

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

Э.М.=0,9 1,5 2,1 2,0

Гурухларда Э.М. киймати z - ортиши билан камайиб боради. Масалан: VII гурух элементлари:

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

Э.М.= 4,0 2,8 2,6 2,4

Даврий жадвалда энг юкори электроманфийлик (ЭМ) га эга элемент F(фтор) булиб, у барча элементлардан электрон "тортиб" олади. Агар фтор инерт газлардан Хе - ксенон билан таъсирлашса, уни оксидлайди ва XeF_2 бирикмасини оксидлайди. Кислород ҳам (Э.М.=3,5) фторга электрон боради ва O^{2+} - ионига айланади. I гурухнинг охирида жойлашган цезий (Cs) элементи энг кичик Э.М. га эга элемент (Э.М. = 0,7). Шу сабабли у энг актив, яъни узидан жуда осон электрон чикариб, кучли кайтарувчилик хоссасига эга булади.

Атомларнинг электроманфийликлари киймати элементларнинг хоссалари (оксидловчилик, кайтарувчилик, кислота-асос, металллик, металлмаслик) ни тушунтиришда ва химиявий богланишларнинг хосил булиши ва улар табиатини тушунтиришда катта ахамиятга эга.

Такрорлаш учун саволлар

1. Атомнинг асосий таркибий кисми нимадан иборат?
2. Бор постулатининг асосий мазмуни нимадан иборат?
3. Атомлар қачон энергия чикаради ва қачон энергия ютади?
4. Атом тартиб рақамининг физик маъноси нимадан иборат?
5. Квант сонлари атомнинг электрон тузилишини изохлашда қандай ахамиятга эга?
6. Квант сонларининг физик маъносини тушунтиринг.
7. Клечковский коидасини тушунтиринг.

8. Паули ва Гунд коидаларини изохланг.
9. Электроманфийлик нима?
10. s, p, d, f - элементлар деганда нимани тушунаси?

Таянч иборалар:

Бу мавзу уз ичига куйидаги таянч ибораларни олади: атом ядроси, изотоп, изобара, электрон орбита, электрон орбитал, Бор постулатлари, квант сонлари, Гунд коидаси, Паули принципи, ионланиш энергияси, электронга мойиллик, электроманфийлик, s, p, d, f - элементлар, даврий конун, элементлар даврий жадвали.

III МАВЗУ

ХИМИЯВИЙ БОГЛАНИШ ВА УНИНГ ТУРЛАРИ.

Режа:

1. Химиявий богланиш турлари.
2. Богланиш энергияси.
3. Богланиш узунлиги.
4. Валент бурчак ва богланиш тартиби.
5. Диполь моменти.
6. Молекулалараро таъсир турлари.
7. Гибридланиш.
8. Молекуляр орбиталлар усули.

Адабиётлар:

1. Х. Р. Рахимов "Анорганик химия", Тошкент "Укитувчи", 1981., 59-89 бетлар.
2. Н. С. Ахметов "Неорганическая химия", Москва "Высшая школа", 1969 г., 47-95 бетлар.
3. Т.М. Миркомиллов, Х.Х.Мухитдинов "Умумий химия", Тошкент "Укитувчи", 1987 й., 51-60 бетлар.

Хар кандай химиявий модда-атомлар ва уларнинг бирикишидан ҳосил булган кристаллар, молекулалар ва ионлардан ташкил топган материядир. Буларда атомлар бир-бирлари билан маълум турдаги богланишлар (кучлар) воситасида бирикадилар. Бу богланишлар юзага келиш механизми, табиати уларда иштирок этувчи заррачаларнинг турларига кура бир неча хил булади.

Химиявий богланишларга ва уларнинг ҳосил булишига атомларнинг электрон тузилиши нуктаи-назаридан қараш лозим. Чунки химиявий богланишларнинг ҳосил булишида иштирок этувчи асосий восита - электронлар ва электрон булутларидир. Умуман ҳар кандай химиявий богланиш узаро бирикувчи

атомлар ташки (ва ташкидан олдинги) электрон каватдаги 1 ёки бир неча электрон булутларининг ядролар уртасида қайта таксимланиши (бир-бирини узаро копланиши) натижасида ҳосил булувчи куп ядроли ва куп электронли системадир.

Химиявий боғланишларнинг асосий характеристикалари каторига химиявий боғланиш энергияси, боғланиш узунлиги, боғлар орасидаги бурчак (валент бурчаги) ва боғланиш тартиби киради.

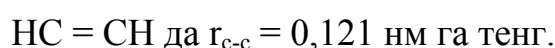
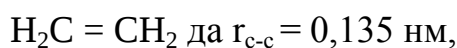
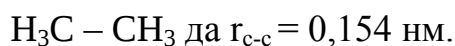
Боғланиш энергияси. Химиявий боғни узиш учун зарур булган энг кам энергия микдорига боғланиш энергияси дейилади. Е билан белгиланиб, кж/моль, ккал/моль да улчанади.

H_2 - молекуласидаги Н - Н боғланиш энергияси $E_{(H-H)} = 436$ кж/моль. Икки атомли молекулаларда боғланиш энергияси шу моддани атомларга парчаланиш (диссоциаланиш) энергиясига тенг. Агар молекулада 2 ва ундан ортик химиявий боғланишлар мавжуд булса, ҳар бир боғланиш энергияси қиймати умуман молекуланинг парчаланиш энергиясини боғланишлар сонига бўлиб ҳисобланади. CH_4 молекуласининг парчаланиш энергияси 1649 кж тенг. Бу молекулада 4 та С - Н боғи бор. Ҳар бир боғнинг энергияси $E_{(C-H)} = D/4 = 1649/4 = 412,25$ кж булади.

Боғланиш энергияси канчалик катта булса, боғ шунчалик барқарор булади. Боғланиш энергиясининг қиймати узаро бирикувчи атомларнинг табиатиға, боғланиш туриға, тартибига боғлиқ булади. Масалан: H_2O молекуласида $E_{H-O} = 460,5$ кж/моль; H_2S молекуласида $E_{H-S} = 229,4$ кж/моль булса, H_2Se - молекуласида $E_{H-Se} = 174,8$ кж/моль; H_2Te да $E_{H-Te} = 140,5$ кж/моль.

Боғнинг узунлиги. Химиявий боғнинг узунлиги r - ҳарфи билан белгиланиб $^{\circ}A$, нм да улчанади.

Боғнинг узунлиги деб, химиявий боғланиш ҳосил булишида иштирок этган атомлар ядролари уртасидаги масофаға айтилади. Водород молекуласидаги Н-Н боғнинг узунлиги $r_{H-H} = 0,74$ нм. Химиявий боғланишлар сони ортиши билан бир хил элемент атомлари ҳосил қилган боғнинг узунлиги қуйидагича узгаради:



Валент бурчаги. Химиявий богланишлар орасидаги бурчак валент бурчаги дейилади. Агар H_2O молекуласини олиб караслса $\text{H} - \text{O}$ боги бир-бирига нисбатан 104° бурчак остида жойлашади ва молекула бурчаксимон тузилишга эга булади. Сув молекуласида валент бурчаги 104° ; CH_4 молекуласида боғлар орасидаги бурчак 109° .

Богланиш тартиби. Узаро химиявий боғ ҳосил қилган атомлар орасида ҳосил бўлган богланишлар сони бўлиб, бирламчи, иккиламчи (куш боғ), учламчи (уч) боғ ва баъзи ҳолларда тўртламчи богланиш мавжуд булади. Богланишлар тартиби ортиши билан боғнинг барқарорлиги ортади, узунлиги қисқаради.

КОВАЛЕНТ БОГЛАНИШ

Атом тузилишининг электрон назарияси юзага келгандан сунг В.Гейтлер ва Ф.Лондон водород молекуласи ҳосил бўлишини назарий урганиб қуйидаги фикрни илгари сурдилар.

Маълумки, водород молекуласи иккита водород атомнинг бирикишидан ҳосил булади: $\text{H} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2$

Алохида турган водород атомларини $\text{H}_{(a)}$ ва $\text{H}_{(b)}$ деб белгиласак уларнинг электрон формуласи $1s^1$ (a) ва $1s^1$ (b) бўлиб, ҳар бир атом электронларининг тулкин функциялари:

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

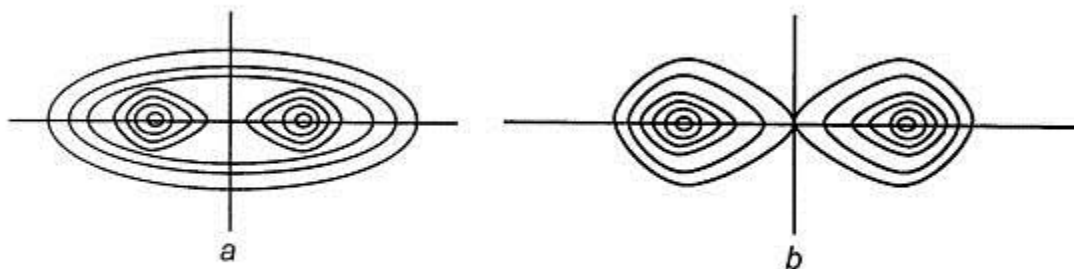
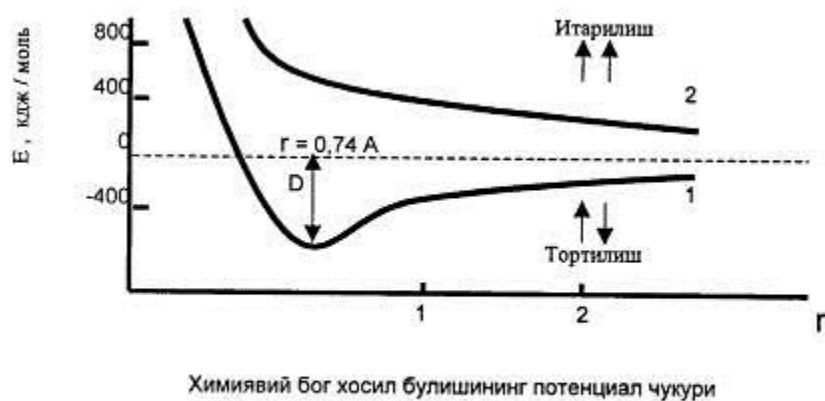
Бу иккала атом маълум (r) масофага яқинлашса уларнинг электрон бўлутлари бир-бирини қоплаб, ҳосил бўлган молекуланинг тулкин функцияси иккала атом тулкин функцияларининг "чизикли комбинацияси" қуринишида езилади:

$$\Psi_{\text{мол}} = \Psi_a \Psi_b = \varphi_{(a)1}\varphi_{(b)2} + \varphi_{(b)1}\varphi_{(a)2}$$

Бундан шундай хулоса қилиб чиқади, водород атомлари r масофага узаро яқинлашганда 1-водород атомининг электрони 2-водород атоми ядросига, 2-водород атоми электрони 1-водород атоми ядросига тортилади. Шу вақтда бир хил зарядли бўлган учун электронлар уртасида узаро یتариш қучлари ва ядролар

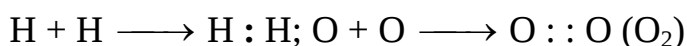
уртасида ҳам итарилиш кучлари юзага келиб $r = 0,74 \text{ \AA}$ масофада тортишув кучлари билан итарилиш кучлари тенглашади. Натижада 2 ядроли ва 2 электронли ягона система ҳосил бўлади. Бу ҳолат юз бериши учун 1-водород атомида электроннинг спини ($\uparrow$) тугри, 2-водород атоми электрон спини ($\downarrow$) тескари йуналган бўлиши шарт. Агар бу шарт бажарилмаса ($\uparrow\uparrow$) ёки ($\downarrow\downarrow$) иккала ядро уртасидаги электронлар булутининг зичлиги минимал ($\psi_{\text{мол}} = 0$) бўлади ва химиявий боғланиш юзага келмайди (2-3 расмлар).

Юқоридагилардан келиб чикиб, ковалент боғланишга таъриф берсак: ковалент боғланиш электрон жуфтлари воситасида ҳосил бўлган боғланишдир. Бунда химиявий боғланишда иштирок этувчи атомлардан 1 ёки бир нечта ток спинли электронлари бошқа атомдаги ток спинли электронлар билан электрон жуфтлари ҳосил юзага килиб, ҳар бир электрон жуфти битта химиявий боғланиш ҳосил қилади. Шунга кура атомлар уртасида бир-боғ, кушбоғ, учбоғ ҳосил бўлади.

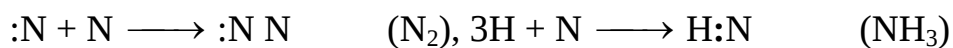


2 – Расм
 а - карама - карши спинли электрон булутларининг узаро копланиши
 б - бир хил спинли электрон булутларининг узаро копланиши

Электрон жуфтлари бир хил элемент ёки турли элемент атомлари урасида хосил булиши мумкин:



Н



Н

Ковалент богланиш хосил булишида атомнинг ташки электрон каватидаги барча ток электронлари ва баъзи холларда жуфт электронлари ҳам иштирок этади. Бу электронлар сонига кура бирикмаларда хар бир элемент атомининг валентлиги (хосил килган богланишлар сони) аникланади.

Хар кандай ковалент богланиш куйидаги хоссалари билан бошка богланишлардан ажралиб туради.

Ковалент боғланиш йуналганлик хоссасига эга. Ковалент боғланиш s,p,d-электрон орбиталлардаги электронларнинг узаро жуфтлашуви сабабли юзага келади. Маълумки бу орбиталлар фазода маълум йуналиш (x, y, z) буйича жойлашган. Шу сабабли ҳар бир боғланиш ҳосил бўлишида ток электронлар жойлашган электрон орбиталлари бир-бирлари билан аниқ йуналиш буйича "копланиб" химиявий боғ ҳосил килади. Агар уларнинг йуналишлари бир-бирига мос келмаса бу ток электронлар узаро жуфтлаша олмайди ва химиявий боғланиш ҳосил бўлмайди.

Ҳосил бўлган химиявий боғлар ҳам фазода уз йуналишларига эга бўлади. Бу боғларнинг фазода жойлашувига кура δ -сигма ва π -пи боғланишлар бор. Сигма боғланиш - иккала бирикувчи атомларнинг ядроларини туташтирувчи тугри чизик (чизиклар) бўйлаб жойлашган боғланишдир.

Пи боғланиш фазода сигма боғланишга нисбатан перпендикуляр жойлашган текислик буйича Р-электрон орбиталларининг узаро коплашувидан ҳосил бўладиган боғланишдир. Пи - боғлари асосан кушбоғ ёки учбоғлар ҳосил бўлганда юзага келади. Сигма боғлари купчилик бирламчи боғлар ва куш, учбоғларда ҳам учрайди. Пи боғлари СИГМА боғларига нисбатан кучсиз боғланиш.

Ковалент боғланиш туйинувчанлик хоссасига эга. Чунки бу боғланиш ток электронларнинг жуфтлашиши ҳисобига ҳосил бўлгани учун атомда нечта ток электрон бўлса у шунча ковалент боғ ҳосил килади. Масалан: водород атомида 1 та ток электрони бор, шунинг учун у битта ковалент боғ ҳосил килади, кислородда 2 та ток электрон 2 та ковалент боғ, азотда 3 та ток электрон 3 та ковалент боғ ҳосил килади. Бошқача айтганда ковалент боғланишда иштирок этувчи атомлар уз ток электронлари сонига тенг боғлар ҳосил қилиб, валентликларини туйинтиради.

Ковалент боғланиш кутбсиз ковалент ва кутбли ковалент боғланишга бўлинади. Бу боғланишнинг донор-акцептор тури ҳам мавжуд бўлиб, уни алохида урганилади.

Кутбсиз ковалент боғланиш. Электроманфийликлари бир хил (ёки узро жуда яқин) бўлган элементлар атомлари уртасида юзага келадиган боғланиш кутбсиз ковалент боғланиш дейилади.

Агар H_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 , Br_2 , N_2 , I_2 -каби молекулалардаги боғланишни куриб чикадиган булсак, булардаги боғланишлар электронлар жуфти воситасида хосил булган. Хар иккала бирикувчи атомлар бир хил элемент атомига тегишли булган учун уларнинг электроманфийликлари бир-бирига тенг. Шу сабабли иккала атом боғловчи электронлар жуфтини баробар куч билан уз томонига тортади ва бу электронлар жуфти иккала ядронинг уртасида бир хил масофада жойлашади, зарядларнинг маркази молекула симметрик уки билан мос тушади, молекула кутбланмайди. Кутбсиз ковалент боғланишли моддалар асосан газ ҳолатида, суюк ва баъзан (I_2) кристалл ҳолатида булади. Суюк ҳолдагилари осон бугланадиган, кристалл ҳолатидагилари (I_2) суюкланмасдан газ ҳолатига утиш (сублимацияланиш) хоссасига эга булади. Улар сувда кам эрувчан моддалар каторига киради.

Кутбли ковалент боғланиш. Электроманфийликлари бир-биридан фарк килувчи турли элементлар атомлари уртасида хосил буладиган ковалент боғланиш-кутбли боғланиш дейилади.

Кутбли боғланишли молекулалар каторига: H_2O , NH_3 , HCl , HF , HBr , HI , H_2S , H_2Se ларни киритиш мумкин.

Агар HCl молекуласидаги ковалент боғни хосил булишини тахлил этилса, водород атомининг электроманфийлиги 2.1, хлор атоминики - 3,0 га тенг. Куришиб турибдики хлорнинг электроманфийлиги водородникига нисбатан карийб 1,5 марта куп. Шу сабабли $H-Cl$ боғини хосил килган электронлар жуфтини Cl атоми уз томонига тортади $H : Cl:$ ва молекулада зарядларнинг нотекис таксимланиши туфайли водород кисман мусбат (δ^+) ва хлор атоми манфий (δ^-) зарядланиб қолади $H^{\delta+}-Cl^{\delta-}$. Молекула симметрик булмасдан, "эллипс" курунишида булиб, мусбат ва манфий зарядларнинг маркази молекула огирлик маркази билан мос тушмай қолади, молекула кутбли заррача - "дипол"га айланади.

Кутбли молекулалардан иборат молекулалар газсимон (NH_3 , HF , HCl , HBr , HI , H_2S), суюк (H_2O), каттик (BF_3) ҳолатда булади. Уларнинг сувда эрувчанликлари, реакцияга киришиш кобилиятлари кутбсиз ковалент боғланишли моддаларга нисбатан анча юкори.

Кутбли молекулаларнинг кутбланганлик даражасини характерлаш учун "дипол моменти" тушунчаси киритилган.

МОЛЕКУЛАНИНГ ДИПОЛ МОМЕНТИ

Электроманфийликлари бир-биридан фарк килувчи элемент атомлари узаро бирикканда, улар уртасида хосил булган химиявий бог ковалент кутбли бог булади. Шундай богланишли молекулаларда мусбат ва манфий зарядларнинг ассиметрик таксимланишини микдорий характерловчи вектор катталики молекуланинг *диполь моменти* дейилади. Диполь моменти $\mu = g \cdot L$ булиб, бунда L - диполнинг узунлиги, м, см; g - электрон заряди.

Агар кимевий богнинг диполь моменти нолдан фаркли булса, бог кутбланган дейилади. Молекулаларда богларнинг суммар диполь хисобга олинади.

Шунга кура: CO_2 молекуласидаги хар бир $\text{C} = \text{O}$ - боги кутбли, лекин CO_2 - молекуласи кутбсиз молекула, чунки ундан 2 та $\text{C} = \text{O}$ боги булиб, улар бир-бирига нисбатан 180° бурчак остида жойлашган $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ симметрик тузилишли молекула булгани учун икки векторнинг йигиндиси 0 га тенг. Шу сингари CH_4 молекуласидаги хар бир $\text{C} - \text{H}$ боги хам кисман кутбланган. Лекин CH_4 молекуласи кутбсиз, CCl_4 молекуласи хам шундай хусусиятга эга.

Сув молекуласи учун $\mu = 1,85 \text{ Д} (> 0)$. Чунки H_2O молекуласида хар бир кутбли $\text{H} - \text{O}$ боглари куйидагича жойлашган:

Дипол моментининг улчов бирлиги $g = e^- = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ кл}$ ва богнинг узунлиги $l = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ дан фойдаланиб $M = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ кл} \cdot 1 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,6 \cdot 10^{-29} \text{ кл} \cdot \text{м}$ да улчанади. Молекулаларнинг дипол моменти шундай молекулаларни урганган.

П. Дебай номига "дебай" ларда улчанади ва "Д" харфи билан белгиланиб, $1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ кл} \cdot \text{м}$ га тенгдир.

Айрим молекулаларнинг диполь моменти киймати (Д).

Модда	дип. моменти	Модда	дип. Моменти
1. Сув	1,84	6. Вг бензол	1,64
2. Аммиак	1,48	7. Толуол	0,37
3. Дихлорметан	1,57	8. Пиридин	2,23
4. Ацетон	2,85	9. Пропан	0,085
5. Ацетонитрил	3,90	10. Пропилен	0,364
		11. Пропин	0,780

Молекула тузилиши, конформацияси, изомериясини, аникланишда моддаларнинг дипол моменти кийматидан фойдаланилади.

МОЛЕКУЛАЛАРАРО ТАЪСИР ТУРЛАРИ

Молекулалар уртасида электростатик ва донор-акцептор узаро таъсир турлари булиши мумкин.

Электростатик таъсир: ориентацион, индукцион ва дисперсион таъсирларга булинади.

Дисперсион таъсир: Маълумки водород, азот, Cl ва инерт газлар маълум температурада газ холдан суюлган холга утади. Буни сабабини тушунтириш учун Лондон "узаро таъсирлашадиган молекулалар орасида дисперсион кучлар пайдо булади" деган тушунчани киритди. Бу кучлар хар кандай атом ва молекулалар уртасида юзага келади ва уларнинг тузилишига боглик эмас. Бу кучларнинг пайдо булишига сабаб : молекуланинг кутбланиб колиши туфайли жуда киска вақт яшаб турувчи "диполь" хосил булади. Ана шу диполларнинг келишилган бир вақтда содир киладиган узаро таъсир тури - дисперсион таъсир дейилади.

Ориентацион таъсир: Бу таъсир кутбланган молекулалар уртасида руй беради. Иссиклик харакати туфайли тартибсиз жойлашиб колган кутбли заррачалар карама-карши зарядли томонлари билан бир - бирларига тортилиб, бир хил зарядли томонлари билан узаро итаришадилар. Бу таъсирни "ориентацион"

таъсир дейилади. Молекула канчалик кутбли булса, ориентацион таъсир шунчалик кучли булади. Температура канча юкори булса, ориентацион таъсир шунчалик кучсиз булади ва аксинча.

Индукцион таъсир: Бу таъсир индуцирланган диполь заррачалар уртасида булади. Яъни кутбсиз ва кутбли молекулалар таъсирлашиб кутбли молекула кутбсиз молекулани кутблантиради. Бу янги кутбли молекула доимий кутбли молекула билан узаро таъсирлашиб бир-бирига тортилади. Бу куч таъсирида кутбли молекуланинг диполь моменти - μ ошади. Бу куч t^0 га боглик булмасдан, кутбли молекуланинг диполь моменти ва иккинчи молекуланинг кутбланувчанлигига боглик булади.

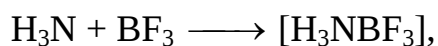
Атомларда электрон алмашинувисиз юзага келадиган молекулалараро таъсир кучлари Ван-дер - Вальс кучлари дейилади. Юкоридаги барча таъсирлар ана шу кучлар каторига киради.

Ковалент богланишга нисбатан Ван-дер-Вальс кучлари кучсиз. Масалан Cl_2 ни диссоцияланиши учун 243 кж энергия зарур булса, сикилган газдан хосил булган Cl_2 кристалларини сублимацияси учун 25 кж энергия керак.

МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ДОНОР-АКЦЕПТОР ТАЪСИРИ

Баъзи молекулалар таркибига кировчи атомларда химиявий богланишда иштирок этмаган - "таксимланмаган" электрон жуфтлари, баъзи бирларида эса буш электрон орбиталлар мавжуд. Шундай 2 хил молекулалар узаро таъсирлашганда улар уртасида молекулалараро таъсир кучлари юзага келади. Бундай таъсирни "донор - акцептор" таъсири дейилади. Хосил булган богланишни донор-акцептор богланиш дейилади. Донор-акцептор богланиш жуда куп каталитик, сольватация жараёнларида, комплекс бирикмалар хосил булишида юзага келади. Бу таъсир натижасида хосил булувчи комплексларнинг таркиби, хосил булиши механизми, донор-акцептор таъсирида иштирок этувчи атомлар табиатига, электрон орбиталларининг турига боглик.

Буни $[\text{H}_3\text{NBF}_3]$ молекуласи хосил булишида куриб чикайлик.



донор акцептор

Бу боғланишда иштирок этувчи буш орбиталли В атоми акцептор, электрон жуфти берувчи атом - азот атоми донор дейилади.

$[\text{I}_2\text{C}_6\text{H}_6]$ молекуласи бензол молекуласининг π - электронларини иоддаги π буш - МО орбиталига келиб утириши хисобига ҳосил бўлади.

Бу боғланишнинг энергияси 6 12 кж (1,5-3,0 ккал)дан 200 кж (50 ккал) гача бўлади. Боғланиш энергияси киймати турли моддалар учун турли кийматга эга бўлади: $[\text{I}_2\text{CH}_3\text{OH}]$ учун $E_{\text{боғ}} = 8$ кж; $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3]$ молекуласи учун $E_{\text{боғ}} = 233$ кж.

Донор-акцептор таъсир моддаларнинг бир агрегат ҳолатидан иккинчи ҳолати утишга олиб келади. NH_3 ва HCl газ моддалар, лекин уларнинг узаро таъсир маҳсулоти NH_4Cl кристалл. Донор-акцептор боғланиш туфайли ҳосил бўладиган жуда куп сонли комплекс бирикмалар мазкур курснинг алоҳида бобида урганилади.

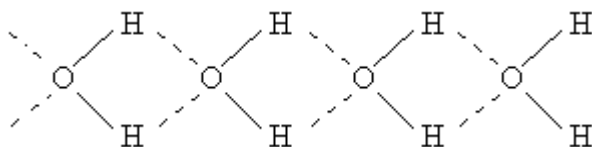
ВОДОРОД БОГЛАНИШ

Молекула таркибидаги водород атомининг буш орбитали ва иккинчи молекула таркибидаги бошқа атомининг электрон жуфти хисобига юзага келадиган боғланиш *водород боғланиш* дейилади.



бунда $\text{x} = \text{O}, \text{N}, \text{S}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{I}$ булиши мумкин.

Водород боғланиш Ван-дер-Вальс кучларидан барқарорроқ булиб ($E_{\text{боғ}} = 8\text{-}40$ кж), ковалент боғланишдан кучсиздир. Водород боғланиш электроманфийлиги юкори булган (F, Cl, O, N, S) элементларнинг бирикмаларига ҳосдир. Шу сабабли сув моддасини куриб чиқадиган булсак, битта сув молекуласи 4 та Н - боғланиш ҳосил кила олади:



Водород боғланиш молекулаларнинг ассоцияланишида, кристалла-нишида, эришида, кристаллогидратлар ҳосил қилишида электролитик диссоцияланишда муҳим роль уйнайди.

Водород боланиш молекулалараро ва ички молекуляр водород боғланиш турларига бўлинади.

Юкорида қурилган ҳамма водород боғланишни молекулалараро водород боғланиш дейилади. Ички водород боғланишга орто-нитрофенол молекуласидаги боғланишни мисол қилиш мумкин.

Шу билан биргаликда атомлараро водород боғланиш ҳам мавжуд:

$[\text{HF}_2]^-$ ионида $[\text{F} \cdots \text{H} - \text{F}]^-$ ($E_{\text{боғл}} = 80 \text{ кж}$);

$[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ катионида $[\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}_2\text{H}]$ қуринишидаги атомлараро Н - боғи бор.

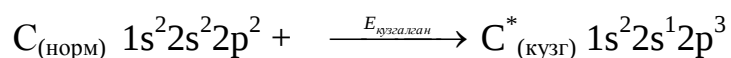
АТОМ ОРБИТАЛЛАРИНИНГ ГИБРИДЛАНИШИ.

Агар даврий жадвалдаги айрим элементларнинг жойлашув урнига ва улар намоён этадиган валентликларига эътибор берсак: Ве атомининг ташки электрон қаватида 2 та s-электрони бўлиб, улар узаро жуфтлашган ва шу сабабли ток электрони бўлмагани учун ковалент боғ ҳосил қила олмаслиги керак, аммо 2 та ковалент боғланиш ҳосил қилади: С - атомида 2 та s ва 2 та р электронлар бўлиб, улардан фақат р электрон ток ҳолатда бўлгани учун углерод атоми бирикмаларда фақат икки валентли бўлиши керак эди, лекин углерод асосан тўрт валентли бўлади. Шу сингари қупчилик металлларнинг ионлари оксидланиш даражаси паст бўлсада, (Cu^{+2}) комплекс бирикмаларда тўрт, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ олти, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ икки ва х.к. валентли (координацион сонли) бўлади ва бу ҳолатларда қандайдир номувофиклик бордек туюлади.

Агар юкоридаги ҳолатларни чуқурроқ тақлил этсак ва атомларнинг асосий ва қузғолган ҳолатларининг электрон тузилиши уртасида фарқ мавжудлигини ҳамда атом электрон орбиталлари гибридланиши мумкинлигини эътиборга олсак бу саволларга етарлича асосли жавоб бериш мумкин.

"Гибридланиш - нима" деган саволга углерод атоми нормал ва кузголган холатининг электрон тузилишини урганиш билан жавоб бериш мумкин.

Маълумки C - атомининг нормал холати ва кузгалаган холатга утиши:



C_(кузг) - атомида 4 та (1 та s, 3 та p) орбиталда 4 та ток электрон жойлашган.

Лекин бу электрон орбиталлар бир биридан куриниши ва энергияси (асосан s ва p-орбиталлар) билан фарк килади ва улар кимевий богланиш хосил булишида максимал даражада бошка богланувчи орбиталлар билан "узaro коплана" олмайди. Бу "нокулайлик" ни бартараф этиш учун куриниши ва энергияси билан узaro фарк килувчи (s ва p) - орбиталларнинг узaro кушилиб кетиб янги энергияси ва куринишлари бир хил булган янги электрон орбиталарнинг хосил булиш ходисаси атом орбиталларининг гибридланиши дейилади.

Гибридланиш натижасида хосил булган орбиталлар носимметрик (бир томони катта, иккинчи томони кичик булиб, кимевий богланишда катта томони билан иштирок этади. Гибридланишда энг камида 2 та s ва p -(ёки бошка (d, f) орбиталлар иштирок этади ва нечта орбитал иштирок этса шунча гибрид орбиталлар хосил булади.

Буни куйидаги мисолларда куриб чиқамиз:

C_{кузг} - атомидаги 1 та s ва 1 p (3 та p дан) орбитал узaro гибридланса: 1 та s + 1 та p = 2 та sp гибрид орбиталлар хосил булади. 2 та p - орбитал гибридланишда иштирок этмайди улар "гантелсимон" куринишда колаверади. Хосил булган 2 та sp¹ - орбиталлар фазода бир-бирига нисбатан 180° бурчак остида жойлашади ва улар иштирокида хосил булган богланиш хамда молекулалар чизиксимон тузилишли булади. Буларга BeCl₂, BeF₂, C₂H₄, Cu₂C₂, Ag₂C₂, [Ag(NH₃)₂]Cl каби моддалар мисол булади.

Агар 1 та s ва 2 та p (3 та p дан) орбиталлар узaro гибридланса: 1 та s + 2 та p = 3 та sp² гибрид орбиталлар хосил булади. Бу орбиталар фазода текис учбурган куринишида жойлашиб, улар орасидаги бурган 120° ни ташкил этади. Бу гибридланиш хисобига хосил булган кимевий богланишли молекулалар ва

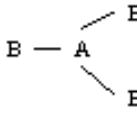
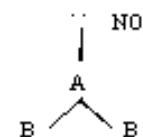
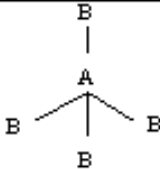
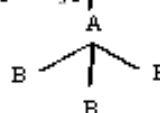
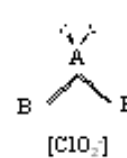
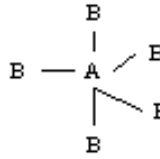
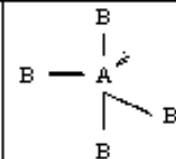
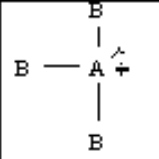
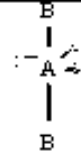
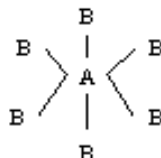
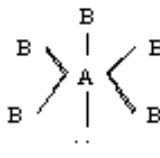
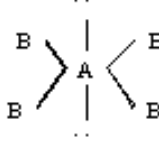
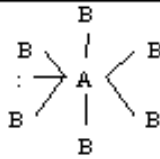
ионларга мисоллар: BCl_3 , BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , C_2H_4 , (кушбоғ ҳосил қилган барча углерод атомлари), C_6H_6 , SO_3^{-2} , CO_3^{-2} .

1 та s ва 3 та p - орбиталларнинг узаро қушилиб кетиши натижасида 1 та s + 3 та p = 4 та sp^3 гибрид орбиталлар ҳосил бўлади. Бу гибрид орбиталлар фазода 109° бурчак остида жойлашади ва улар асосан тетраэдрик тузилишли моддаларни ҳосил қилади. Булар қаторига CH_4 , H_2O , NH_3 , NH_4^+ , PO_4^{-3} , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ барча туйинган углеродлар ва циклопарафинлардаги углерод атомларини киритиш мумкин.

Маълумки аксарият металлларнинг ионлари комплекс ҳосил қилувчилик хоссасига эга. Уларнинг 4- ва 5- электрон қаватларидаги s, p, d 5 0- орбиталлари узаро гибридланиб sp^3d^1 , sp^3d^2 каби мураккаб гибрид орбиталларини ҳосил қилади. Шунга асосан уларнинг тузилиши sp^3d^1 - бўлса асосли квадрат бўлган призма (к.с = 5), учёклама антипризма, sp^3d^2 -гибрид орбиталлар асосан октаэдрик тузилишли моддаларни ҳосил қилади.

Бу моддалар қаторига d-металлларнинг турли координацион бирикмалари, SF_6 , $[\text{SiF}_6]^{-2}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-2}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ ва ҳоказолар қиради.

Молекуладаги (марказий) атомнинг гибридланиш тури ва боғланишда иштирок этмаган электронлар жуфтларининг узаро жойлашувига кура молекулаларининг тузилиши қуйидагига бўлади:

Гибридлаш тури	Молекуланинг тузилиши	
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		

ХИМИЯВИЙ БОГ ХОСИЛ БУЛИШИНИНГ МОЛЕКУЛЯР ОРБИТАЛЛАР УСУЛИ (МО) НАЗАРИЯСИ

Химиявий бог хосил булишининг ВБ усули баъзи бир: химиявий бог битта электрон хисобига ҳам хосил буладими, кислород молекуласи нима учун парамагнит хоссасига эга, нима учун H_2 хосил булади-ю, H_2^+ хосил булмайди, нима учун NO га нисабатан NO^+ ионининг богланиш энергияси юкори деган саволларга жавоб беролмади.

Шу саволларга химиявий бог хосил булишининг квантмеханик назарияси хисобланган молекуляр орбиталлар (МО) усули назарияси жавоб беради.

МО усулининг мохияти нимада?

Бу тушунчага кура молекуладаги барча электронлар маълум атом орбиталлардан хосил булган молекуляр орбиталларда жойлашди. Уларнинг холати шу орбиталларнинг тулкин функциялари шаклида езилади. Агар атомлар

узaro жуда якин масофага келишса улардаги электроннинг тулкин функцияси узгаради. Яъни молекула ядролар ва электронлар "аралашма" масидан (тупламидан) иборат булиб колади. Бунда бир электрон бошка электронлар ва ядроларнинг таъсири остида булиб, шу молекулалардаги янги хосил булган орбиталлар буйлаб кайта таксимланади. Агар биз шу орбиталлар турларини, электронларнинг энергияларига кура кандай жойлашганини Паули ва Хунд принципларига кура аникласак ва системасини тузсак шунда молекула хосил булишини МО назарияси буйича тушунган буламиз.

МО хосил булишида s, p, d, f- атом орбиталлари иштирок этиб, буларга мос келувчи δ , π , γ , ν - молекуляр орбиталларини хосил киладилар. Ана шу атом орбиталларининг уз энергия ва симметрияларига мос келувчи бошка атом орбиталлари билан чизикли кушилиб кетиши (ёки ажралиб кетиши) МО хосил булишидаги атом орбиталларининг чизикли комбинацияси (ЛКАО - МО) дейилади.

Агар А ва В элементларнинг атом орбиталлари тулкин функцияларини ψ_A ва ψ_B холида белгиласак уларнинг чизикли комбинацияси иккита (икки хил) молекуляр орбиталлари ψ_+ ва ψ_- хосил килишини курамиз: (4-расм)

$$\psi_+ = C_1 \psi_A + C_2 \psi_B \text{ ва } \psi_- = C_3 \psi_A + C_4 \psi_B$$

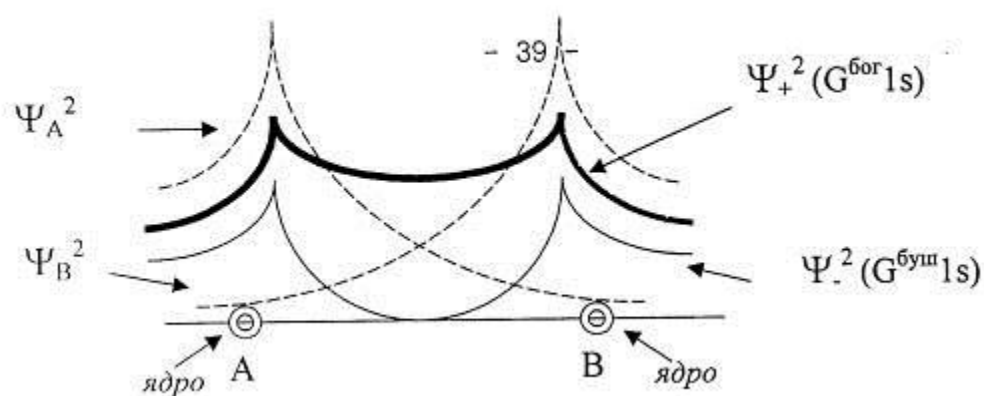
С - хар бир атом орбитални молекуляр орбитал хосил булишида канча улуши борлигини курсатувчи доимий сон.

Демак, канча атом орбитали иштирок этса шунча молекуляр орбитал хосил булади (5-6 расмлар).

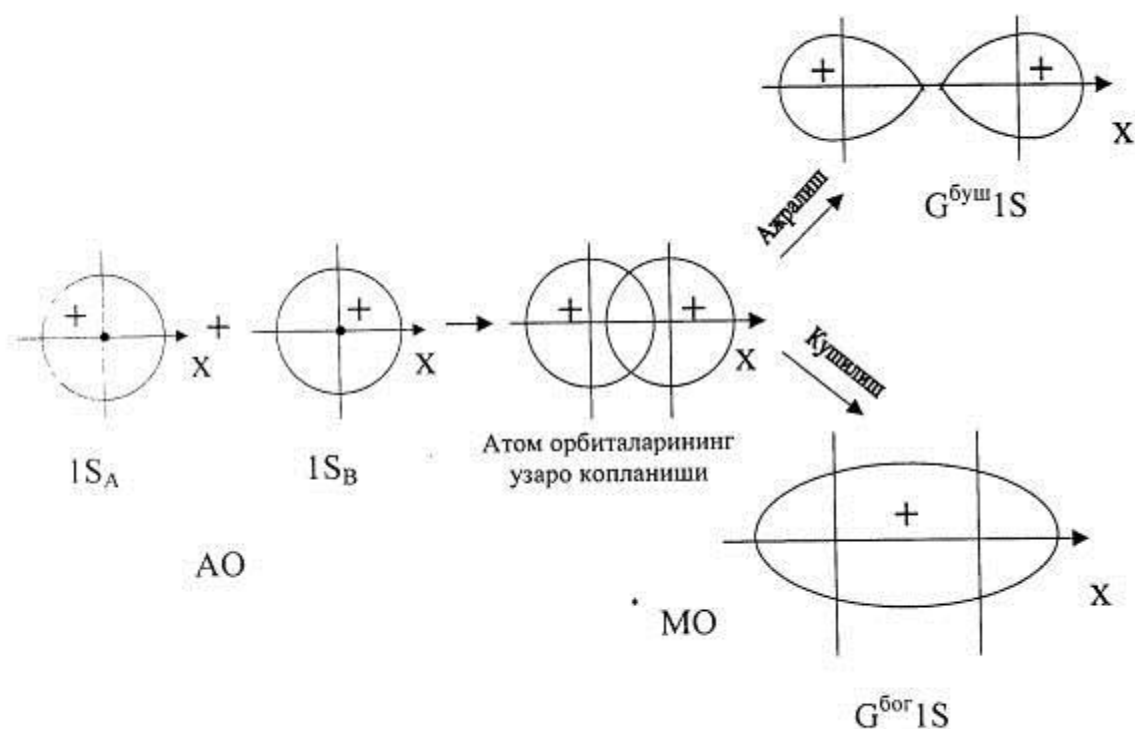
Молекуляр орбитал хосил булиши учун атом орбиталларининг энергиялари узaro якин ва симметрияси (координаталар укида жойлашиши) бир хил булиши керак.

H_2 - молекуласи хосил булиши 7-расмда келтирилган.

Атом орбиталларининг кушилиши "мусбат копланиш", ажралиши - "манфий копланиш" дейилади.



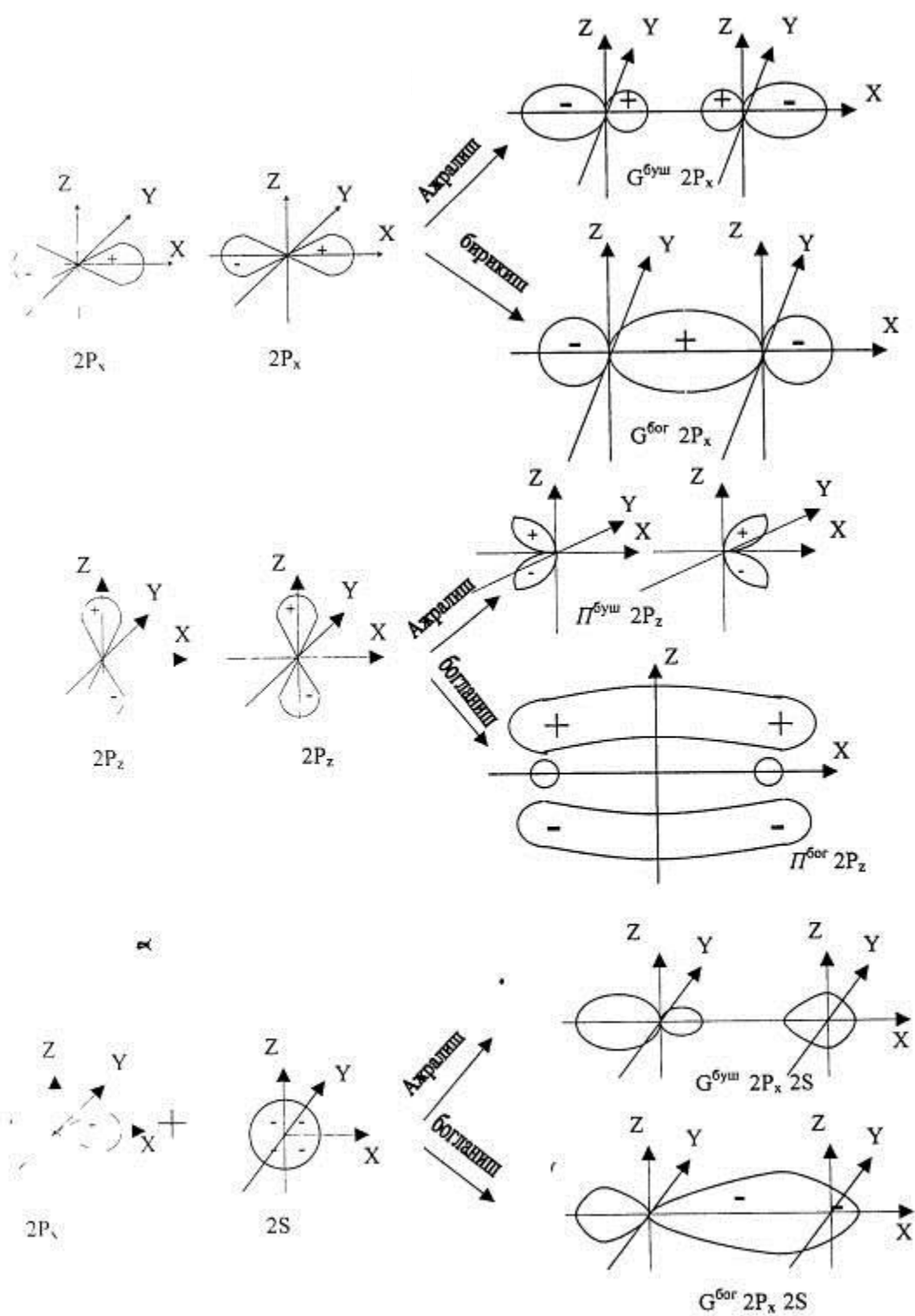
3-Расм АО лардан МО лар ҳосил булишининг тулкин функциялари графиги



4-Расм S атом орбиталаридан G – МО ларнинг ҳосил булиш схемаси

Ҳосил булган МО нинг АО ларга нисбатан энергияси кам, лекин электрон зичлиги (ядролар уртасида) катта кийматга эга булади. Атом орбиталарининг кушилиши натижасида ҳосил булган МО боғловчи орбитал дейилади ва $G^{бог}$ курунишда белгиланади.

Агар АО узаро ажралишса ядролар орасидаги электрон зичлиги нолга тенг булиб қолади ва улар узаро итаришади. Бу пайтда ҳосил булган МО лар атомларни боғлай олмайди. Бундай МО ларни бушаштирувчи МО дейилади ва $G^{буш}$ холида



5-Расм Турли МОларнинг хосил булиш механизми

ёзилади. Водород атомлари узаро G бог хосил килиб, водород молекуласини хосил килади. Бунда хосил булган МО ларни куйидагича ёзиш мумкин. $G^{\text{бог}} 1s^2$; $G^{\text{буш}} 1s^0$.

$G^{\text{бог}}$ - МО орбиталлардаги электронлар сони канча куп булса, бог шунчалик кучли, бушаштирувчи орбиталлардаги электронлар сони канча куп булса, бог шунчалик кучсизланади.

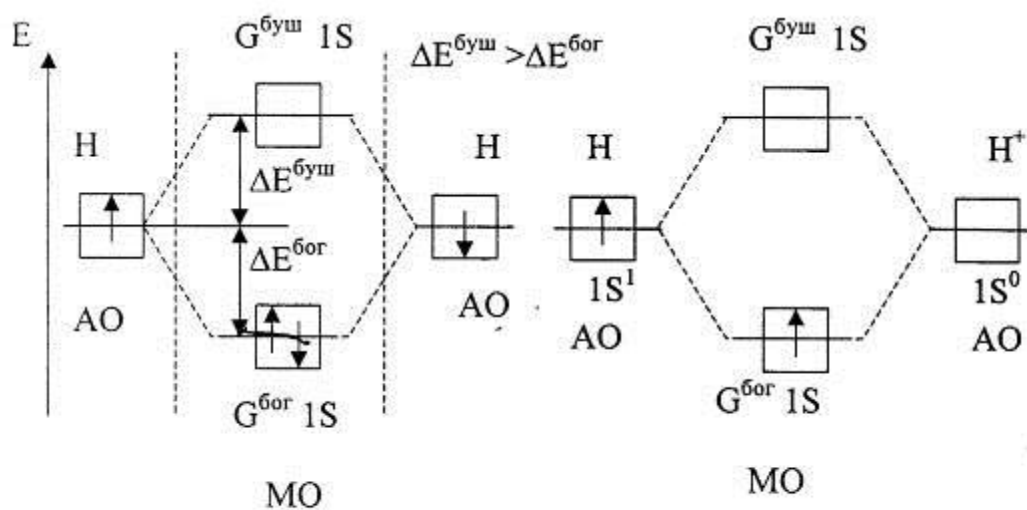
МО лар бир хил симметрияли P - АО хисобига ҳам хосил булади. X - уки буйлаб йуналган P - АО лар булса, улар G_p - 0МО лар хосил килади ва $G^{\text{бог}} 2P_x$ ва $G^{\text{буш}} 2P_x$ холида ёзилади.

Агар у ва z - уклари буйича йуналган булсалар: $\pi^{\text{бог}} P_y$ ва $\pi^{\text{буш}} 2P_y$; $\pi^{\text{бог}} P_z$ $\pi^{\text{буш}} 2P_z$ орбиталларини хосил киладилар. Хосил булган МО ларни энергетик ячейкалар куринишида ҳам курсатиш мумкин. Бу МО лар хосил булишининг энергетик диаграммаси дейилади. H_2 ва H_2^+ лар хосил булиш МО лари энергетик диаграммалари 7 - расмда келтирилган. Куп электронли молекулалар хосил булишини ҳам МО усулида тушунтириш мумкин. Бу молекулаларда ҳам богланувчи АО лар сони йигиндисига тенг сондаги δ ва π МО лар хосил булиб, улар уз навбатида тенг иккига булиниб (богловчи ва бушаштирувчи) орбиталларни хосил киладилар. $E_{\text{бог}} < E_{\text{буш}}$ булгани учун богловчи МО лар пастрокда, бушаштирувчи МО лар баландда жойлашади. Чунки бу орбиталлар узаро итарилиши туфайли энергияси жихатидан фаркланиб туради (8-расм).

Бу хосил булган МО - лар электронлар билан кандай тулиб боради?

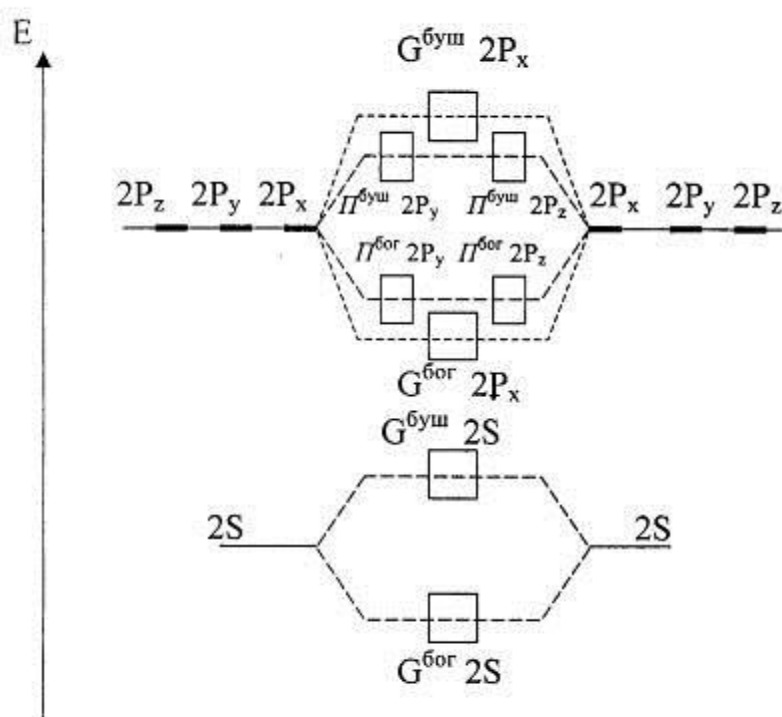
МО ларнинг электронларнинг билан тулиб бориши энергиянинг ошиб бориши принципига буйсунади, яъни аввал энг кам энергияли орбиталлар тулади. Агар орбиталларнинг энергиялари бир хил булиб колса ($\pi_{\text{бог}} 2p_y$ ва $\pi_{\text{бог}} 2p_z$) электронлар спинларини максимал килган холда (хар орбиталга битта электрон) жойлашадилар. Хар бир МО да купи билан 2 тадан электрон жойлашади. Агар шу орбиталлардаги электронлар жуфтлашмаган спинли булиб колсалар ($\uparrow$) булар ток спинли электронлар дейилади ва бундай молекула парамагнит хоссага эга булади. Хамма электронлар жуфтлашган спинли булса ($\uparrow\downarrow$) молекула диамагнит хоссали булади.

Атом орбиталлардан МО хосил булишини ёзувда кандай ифодалаш мумкин?



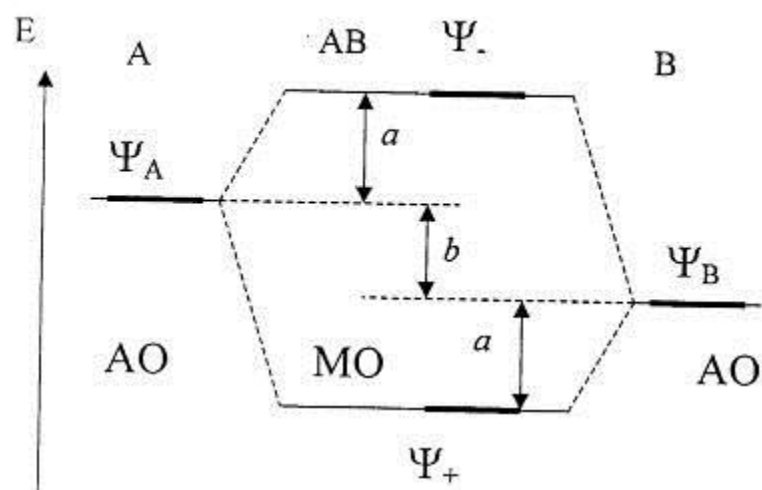
6-Расм

H_2 ва H_2^+ ларнинг МО лари ҳосил булишининг энергетик диаграммалари



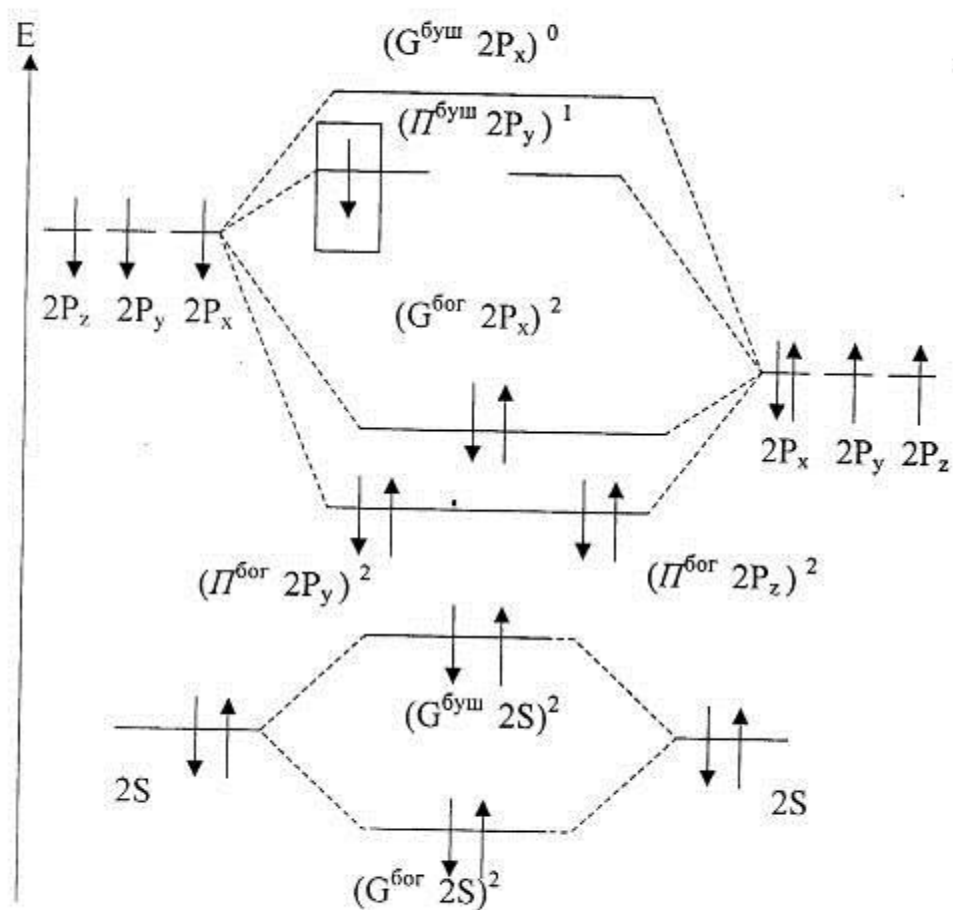
7-Расм

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

Буни энг оддий водород молекуласи H_2 нинг хосил булиши мисолида куриб чикамимз. 7-расмдан куришиб турибдики, иккита Н атоми (электрон тузилиши $1s^1$) узаро бирикиб H_2 ни ($1s^2$) хосил килади.

Яъни 2 та водороднинг АО ларидан 2 та МО (битта $G^{бог}$ ва битта $G^{буш}$) хосил булади. Улардан $G^{бог}$ (МО нинг энергияси кам булгани учун) аввал электронлар билан тулади ва $G^{буш}$ - электрон етишмагани учун бушлигича қолади. Шу сабабли айтилганларни куйидагича ёзилади:

$$H[1s^1] + H[1s^1] = H_2[(G^{бог} 1s)^2][(G^{буш} 1s)^0] \quad E = -435 \text{ кЖ}$$

$$r = 0,074 \text{ нм}$$

Шу сингари H_2^+ , He_2^+ ва He_2^0 ларнинг хосил булиши:

$$H_2^+ : H[1s^1] + H^+[1s^0] = H_2^+[(G^{бог} 1s^1)][(G^{буш} 1s)^0] \quad E = -255 \text{ кЖ}$$

$$r = 0,106 \text{ нм}$$

$$He_2^+ : He[1s^2] + He^+[1s^1] = He_2^+[(G^{бог} 1s)^2](G^{буш} 2s)^1 \quad E = -238 \text{ кЖ}$$

$$r = 0,108 \text{ нм}$$

$$He_2 : He[1s^2] + He[1s^2] = He_2[(G^{бог} 1s)^2](G^{буш} 1s)^2 \quad E = 0, r = \infty$$

Булардан шундай хулосаларга келиш мумкин. $H_2^0 \longrightarrow H_2^+ \longrightarrow He_2^+ \longrightarrow He_2^0$ каторида богловчи МО орбиталларнинг электронлар билан тулиб бориши богланиш энергиясининг ошишига олиб келади. Лекин H_2^+ да бу орбиталлардаги электроннинг камайиши ва He^{2+} дан бошлаб бушаштирувчи МО ларда электронларнинг пайдо булиши бу энергияни камайишига сабаб булади. Шунинг учун хам назарий жихатдан He_2^+ молекуласи мавжуд булиши мумкин, лекин He_2 молекуласи мавжуд була олмайди.

Айтилганларни эътиборга олиб, МО усули буйича атомлар уртасида хосил булувчи богларнинг тартиби хисобланади:

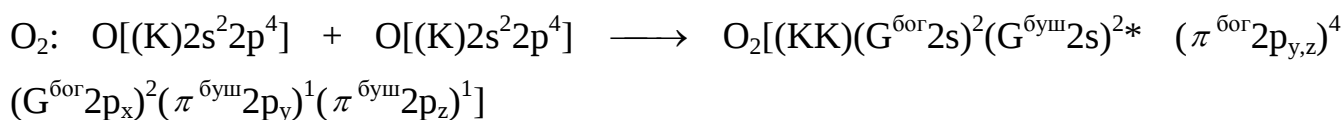
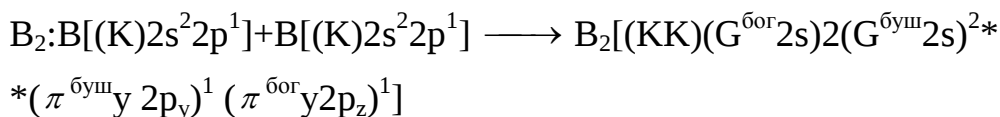
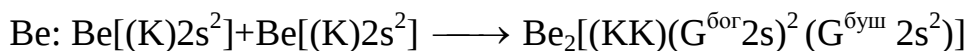
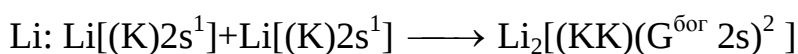
$$\text{Богланиш Тартиби (n)} = \frac{\text{Богловчи МО даги Электронлар сони} - \text{Бушаштирувчи МО даги Электронлар сони}}{2}$$

Демак, водороднинг молекуляр - ионидаги богланиш тартиби

$$n = \frac{2-1}{2} = 0.5 \quad \text{га тенг. Шу сингари}$$

H_2 да $n = 1$; He_2^+ да $n = 0,5$ ва He_2^0 да $n = 0$ келиб чиқади.

Юқоридаги коидалардан келиб чикиб бу атомлардан молекуляр орбиталлар хосил булишини шундай ифодаланади. Факат юқоридагидан фаркли равишда бу атомларда химиявий бог хосил булишида иштирок этмайдиган 1-, 2- ва х.к.з. электрон каватлар (K, L, M, ...) холида белгиланади ва улар АО ларда хам МО ларда хам узгаришсиз қолади, деб фараз қилинади ва МО ларда (KK), (LL) ёки (KL) каби қурилишда ёзилади. Буни қуйидаги мисолларда қуриб чиқамиз:



Агар O_2 молекуласи учун ёзилган формулага эътибор берилса, охириги 2 та $\pi^{\text{буш}}$ орбиталларда 1 тадан ток спинли электронлар бор. Шу сабабли O_2 (суюқ ҳолда) парамагнит хосса намоён қилади.

Спектроскопик маълумотларга қура икки атомли молекулаларда МО лар энергия қийматларига қура шундай жойлашади:

$$G^{\text{бог}} 1s < G^{\text{буш}} 1s < G^{\text{бог}} 2s < G^{\text{буш}} 2s < G^{\text{бог}} 2p_x < \pi^{\text{бог}} 2p_y = \pi^{\text{бог}} 2p_z < \pi^{\text{буш}} 2p_y = \pi^{\text{буш}} 2p_z < G^{\text{буш}} 2p_x \dots$$

МОЛЕКУЛЯР ОРБИТАЛЛАРНИНГ БИР ТУРДАГИ ВА ТУРЛИ ТУРДАГИ АТОМЛАР ОРАСИДА ХАМ ХОСИЛ БУЛИШИ ХАКИДА

Турли атомлар орасида хам МО хосил булади. Бунда икки атомли гетероядроли (турли элементлардан) (AB) молекулалар вужудга келади. Бундай МО лар хосил булишида иккала атом электроманфийликларининг қиймати асосий ролни уйнайди. Умуман иккала атом электроманфийлиги кескин фарк қилмаслиги

керак. Агар турли атомлар уртасида МО хосил булса, булардан богловчи МО хосил булишида электроманфийлиги юкори булган АО ларнинг хиссаси катта булади. Бушаштирувчи орбиталларда эса - электроманфийлиги кам булган элемент электронлари улуши купрок булади.

Фараз килайлик: В элемент атомининг электроманфийлиги А элемент атоминикидан куп. У холда электронларнинг тулкин функциясида $C_2 > C_1$ ва $C_3 > C_4$ муносабати уринлидир.

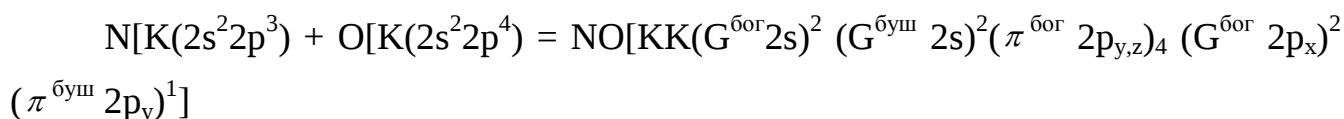
АВ типидagi гетероядроли молекуланинг МО энергетик диаграммаси 9-расмда келтирилган.

В - элемент А - элементга нисбатан электроманфий.

Диаграммадан куришиб турибдики, богловчи МО энергияси жихатидан электроманфийлиги каттарок элемент АО ларига якинрок. Электроманфийлиги кичик булган А элемент АО лари энергияси буйича бушаштирувчи МО ларга якин. Бу нима дегани? Бунинг маъноси шуки, богловчи МО даги электрон уз вактининг "куп кисмини В атом атрофида" ва бушаштирувчи МО даги электрон - А - атом атрофида утказади. Иккала атом АО лари уртасидаги энергия фарки улар орасидаги богнинг кутблилиги, (в) - богнинг ионлилигини, (а) - эса, шу богнинг ковалентлилигини билдиради.

АНИК МИСОЛДА КАНДАЙ БУЛАДИ?

Бирор аник мисолда курадиган булсак. NO - азот (II) оксиди молекуласи хосил булишини куриб чикайлик.



Бу ёзувга мос келувчи энергетик диаграмма 10-расмда келтирилган. Диаграммадан куринадики бу молекуларнинг бушаштирувчи $(\pi^{буш} 2p_y)$ орбиталида 1 та электрони бор. Шунинг учун унинг парчаланиш (диссоциланиш) энергияси $D = 680$ кж. Агар шу электрон чикиб кетса: $NO - e^- \longrightarrow NO^+$ нитрозил иони хосил булади. У жуда баркарор ($D=1065$ кж) холатдаги катионга

утади. Чунки NO^+ даги богни бушаштирадиган орбитал буш колади ва бог янада кучаяди.

Агар МО - лардаги электронлар сони бир хил булиб улар бир хил (холатда) жойлашган булсалар бундай молекулалар изоэлектрон молекулалар дейилади. Масалан: N_2 , CN^- ; CO , NO^+ . Булардаги МО да 10 тадан элеткрон булиб, улар куйидагича жойлашган:

$(\text{Gs}^{\text{бог}})^2 (\text{Gs}^{\text{буш}})^2 (\pi_y^{\text{бог}})^2 (\text{G}_y^{\text{бог}})^2 (\text{G}_x^{\text{буш}})^2$. Бу молекулаларда богловчи электронлар сони бушаштирувчиларига нисбатан анча куп. Шунинг учун бу молекулалар анча баркарор:

Молекула:	N_2	CN^-	CO	NO^+
Богланиш тартиби	3	3	3	3
Боглар узунлиги: Å^0	1,10	1,14	1,28	1,062
Диссоциация энергияси	940	940	1069	1048 кж

Бу молекулаларда электронлар булути зичлигининг таксимланиши хам бир хил. Шунинг учун CO ва N_2 нинг физик хоссалари (узаро ухшаш) бир хил. Спектрлари хам бир хил. Химиявий хоссаларида хам ухшашликлар бор.

МО ХОСИЛ КИЛУВЧИ АТОМЛАР ЭЛЕКТРОМАНФИЙЛИКЛАРИ КЕСКИН ФАРК КИЛСА-ЧИ?

Электроманфийлиги кескин фарк киладиган элементлар каторига Н (Э.М.= 2,1) ва F (Э.М.= 4,1) элементларни киритиш мумкин. Шу сабабли HF молекуласи хосил булишини курайлик. Н нинг ионланиш энергияси 13,6 эв. F ники эса, 17,4 эв. Шу сабабли F нинг 2S -орбитали кам энергияга эга булади ва бу водороднинг 1S орбиталининг энергиясидан хам кичик. Катта энергия фарки булгани учун бу орбиталлар узаро таъсирлашмайди. Натижада фторнинг 2S - орбитали энергияси МО хосил булганда узгармай колади. Бундай МО ларни богламовчи орбиталлар дейилади.

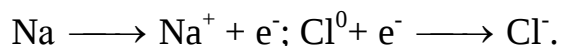
F нинг $2P_y$ ва $2P_z$ орбиталлари ҳам H нинг $1S$ - орбитали билан таъсирлаша олмайди. Чунки $2P_y$ ва $2P_z$ лар у ва z уклари буйича водороднинг $1s$ орбитали х - уки буйича йуналган. Яъни уларнинг симметрияси (фазода жойлашуви) бир-бирига тугри келмайди. Шу сабабли улар ҳам боғламовчи орбиталлар ҳосил қилади. МО ҳосил булишида F атомидан факат битта $2P_x$ орбитал ва водороддан $1s$ орбитал иштирок этади, чунки улар бир хил симметрияга эга, яъни х - уки буйлаб йуналган. Натижада H ва F атомлари АО ларидан 2 та МО ҳосил булиб, улардан факат $G^{\text{бог}}$ орбитал электрон билан тулган булади: $\text{HF}[(G^{\text{бог}} 1S 2P_x)]$. Бу молекула 2 электронли боғга эга. Боғланиш тартиби 1 га, боғланиш энергияси $E_{\text{H-F}} = 560$ кж га тенг.

Юқоридагилардан умумий хулоса шундайки, МО усули химиявий боғ ҳосил булишини тулик тушунтириб берувчи ва моддаларнинг хоссаларини уларнинг электрон тузилиши билан боғлиқ эканлигини аниқ айтиб берувчи назариядир.

ИОН БОГЛАНИШ

Химиявий боғланиш ҳосил булишида электроманфийликлари бир-биридан кескин фарк қиладиган элементлар (металлар ва металмаслар) иштирок этсалар химиявий боғланиш тури ва унинг ҳосил булиш механизми бошқача булади. Мисол тариқасида Na ва Cl атомлари уртасида Na-Cl боғи ҳосил булишини куриб чиқамиз.

Na даврий жадвалининг III давр I гуруҳи элементи, унинг электроманфийлиги 0,9 га тенг. Cl шу даврнинг VII гуруҳи элементи, электроманфийлиги 2,8 га тенг. Бу атомлар узаро таъсирлашганда Cl атоми Na атомининг ташки электрон қаватидаги бирта электронни "тортиб" олади:



Натижада биттадан Na^+ иони ва Cl^- - иони ҳосил булади. Бу эркин ионлар уртасида узаро электростатик тортишув кучлари юзага келади ва Na-Cl (ион) боғи ҳосил булади. Ион боғланиш деб, карамакарши зарядли ионларнинг электростатик тортишув кучлари воситасида юзага келувчи химиявий боғланишга айтилади.

Ион боғланишда иштирок этувчи электрон(лар) доимо электроманфийлиги кам булган атомдан электроманфийлиги юкори булган элемент атомига утиб кетади. Ион боғланишли моддалар (купчилик тузлар) асосан каттик (кристалл) холда булиб, улар сувли эритмаларда эриганда ионларга ажралади (диссоцияланади). Юкори температурада суюкланади.

Ион боғланиш туйинмаганлик ва йуналмаганлик хоссаларига эга. Маълумки ионлар шарсимон тузилишга эга булиб, уларда заряд (ионнинг бутун сирти буйича) бир хил таркалади. Шу сабабли уларнинг бир-бири билан тортишуви учун улар фазода маълум йуналиш буйича жойлашуви шарт эмас, шу сабабли ионлар узаро хохлаган холатда тортишадилар. Бундай тортишув туфайли хосил булган боғланиш йуналишга эга булмайди.

Шарсимон заррача куринишдаги ион(лар) бошка чекланмаган сондаги ионлар билан узаро тортишув кучлари хосил килади ва атрофида карама-карши зарядли бошка ионларнинг бир нечтасини "ушлаб" туради. Бу ион боғланишнинг туйинмаганлигини курсатади. Бир ион атрофида бошка зарядли нечта ион жойлашганини курсатувчи сон шу ионнинг координацион сони (к,с) дейилади. NaCl молекуласи кристалларида хар бир Na иони атрофида 6 та Cl ва хар бир Cl иони атрофида 6 та Na иони жойлашган. Шунга кура Na нинг координацион сони 6 га, Cl ионинг координацион сони хам 6 га тенг. Координацион соннинг киймати хар бир ионнинг радиуси r га ва r нисбатига боғлиқ булади. Агар катион радиуси анион радиусидан катта $R_k < R_a$ булса, 1 та катион атрофида бир неча анион жойлашади. ва катионнинг координацион сони катта булади. R_k / R_a нисбатга кура координацион сон 2, 4, 6, 8 ва 12 гача булади.

МЕТАЛЛ БОГЛАНИШ

Металларнинг кристалл панжараларида тузилишини, уларнинг хоссаларини урганиш уларда химиявий боғланишнинг узига хос тури мавжудлигини курсатди.

Металларнинг кристалл панжаралари тугунларида "металл атом -иони" жойлашган. Бу "атом-ион"лар панжара хосил булишида хар бир металл атомидан бир ёки бир неча электронларни чикиши натижасида хосил булади. Эркин холдаги

электронлар эса худди газ молекулалари сингари кристалл панжаранинг бушликларида жойлашади. Кристалл панжарада унинг тугунларидаги металл атом-ионлари билан электронлар уртасида юзага келадиган тортишув кучлари металл богланиш дейилади.

Металл богланиш кучли богланиш булиб, у асосан барча металлларнинг хоссаларини белгилаб беради. Металларда эркин электронлар оками борлиги учун улар иссиқликни, электр токини яхши утказадилар. Металлларнинг ялтироклиги, турли рангда булиши ҳам уларнинг электрон тузулиши билан тушунтирилади.

СУЮКЛИК ВА КАТТИК МОДДАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ

Каттик моддалар кристалл ва аморф тузулишли булиб, моддаларнинг хоссалари уларнинг тузулишига боғлиқ булади.

Моддаларнинг кристалл тузулиши: Купчилик моддалар каттик ҳолда кристалл тузулишига эга буладилар. Яъни каттик моддада (молекулалар, атомлар) заррачалар бир-бирига нисбатан жуда каттик (юкори) тартиб асосида жойлашади. Кристалл текис еклари, учлари ва тугри чизикли кирралари билан характерланади. Кристаллар моно ва поликристалларга булинади. Поликристаллар - куп сонли турли "ориентирлан" ган кичик кисталлдир. Уларнинг тузулиши ташки томондан бетартиб булсада, ички тузулиши кучли тартибли булади. Кристалларнинг формаси - шаклини урганувчи фан - "Геометрик кристаллография" дейилади.

Кристалларни тузулишини характерлаш учун 3 та кристаллографик уқлар киритилган (а, в, с).

Кристалл моддаларнинг фарклари уларнинг тузулишларидагина эмас, балки улар бир жинсли булсаларда баркарорлиги, иссиқлик утказувчанлиги, ёругликка муносабати турлича булади.

Система	Укнинг узунлиги	Уқлар орасидаги
Куб	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Тетрагонал	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Орторомбик	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Моноклинник	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90 ; \beta \neq 90$
Триклинник	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$
Гексагонал	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90 ; \gamma \neq 90$
Ромбоэдрик	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$

Бу хусусиятлари уларнинг ҳар бир уқлари бўйича ҳам сакланиб қолади. Бу хусусият анизотропия дейилади.

Бир модда турли кристалл тузилишига эга бўлиши полиморфизм дейилади. М: SiO_2 турли тузилишдаги моддаларни ҳосил қилгани учун, бу моддалар узаро полиморф моддалар дейилади. Таркиби турлича бўлган моддалар бир хил кристалл тузилишли моддаларни ҳосил қилса изоморфизм дейилади. М: Олмос ва NaCl кристаллари кубсимон тузилишли кристаллар ҳосил қилади. Бу моддалар изоморф моддалар дейилади.

Такрорлаш учун саволлар

1. Химиявий боғланиш нима ва у қандай ҳосил бўлади?
2. Химиявий боғ қандай характеристикага эга?
3. Химиявий боғланишнинг қандай турлари мавжуд?
4. Ковалент боғланишнинг хоссаларини тушунтиринг.
5. Донор-акцептор боғи қандай ҳосил бўлади ва у қандай моддалар аркибида учрайди?
6. Водород боғланиш нима, қандай турлари мавжуд?
7. π ва δ боғланиш деганда нимани тушунасиш?
8. Химиявий боғланишнинг МО-лар усулининг моҳияти нимадан иборат?
9. H_2 , H_2^+ , He_2 ларнинг ҳосил бўлиш бўлмаслигини қандай асослаш мумкин?
10. Атом орбиталларининг гибридланиши деганда нимани тушунасиш?

11. sp^1 , sp^2 , sp^3 , sp^3d^2 гибридланиш тури хисобига ҳосил бўлган молекулаларга мисоллар келтиринг.
12. Ион боғланиш ва унинг хусусиятлари нимадан иборат?
13. Молекуланинг диполь моменти деганда нимани тушунаси?
14. NH_4Cl , CH_4 , $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ молекулаларида қандай боғланиш ва гибридланиш турлари мавжуд?
15. Каттик моддаларнинг тузилиши нимага боғлиқ бўлади?
16. Модданинг кристалл тузилишини изоҳланг.
17. Изоморфизм ва полиморфизм ҳодисаларини аниқ мисоллар орқали тушунтиринг.

Таянч иборалар:

Бу мавзуда урганиладиган асосий таянч иборалар: химиявий боғланиш, боғланиш энергияси, узунлиги, валент бурчаги, тартиби, ковалент боғланиш, кутбли ва кутбсиз ковалент боғланиш, дипол моменти, ковалент боғланишнинг йуналганлиги ва туйинувчанлиги, молекулалараро донор-акцептор боғланиш, водород боғланиш, ориентацион, индукцион ва дисперсион таъсир кучлари, атом орбиталларининг гибридланиши, химиявий боғ ҳосил бўлишининг молекуляр орбиталлар (МО) усули, ион боғланиш, координацион сон, металл боғланиш, моддаларнинг агрегат ҳолати ва тузилиши.

IV MAVZU

КИМЕВИЙ ЖАРАЁНЛАР БОРИШИНИНГ АСОСИЙ КОНУНИЯТЛАРИ. ТЕРМОДИНАМИКА ТУШУНЧАЛАРИ

ХИМИЯВИЙ ЖАРАЁНЛАРНИНГ ЭНЕРГЕТИКАСИ.

Режа:

1. Система хакида тушунча.
2. Энергиянинг сакланиш конуни. Ички энергия ва энтальпия.
3. Гесс конуни.
4. Изобар-изотермик потенциал.

Адабиётлар:

1. Х. Р. Рахимов "Анорганмик химия", Тошкент "Укитувчи", 1981., 56-60 бетлар.
2. Н. С. Ахметов "Неорганическая химия", Москва "Высшая школа", 1969 г., 160-183 бетлар.
3. Р. Убайдуллаева, Ш.Абдуллаев "Умумий кимёдан назарий ва амалий машгулотлар" Тошкент "Ўзбекистон" 1997 й., 66-72 бетлар.
4. Т.М. Миркомилов, Х.Х.Мухитдинов "Умумий химия", Тошкент "Укитувчи", 1987 й., 15-22 бетлар.
5. К. Ахмеров ва бошқалар."Умумий ва анорганмик химия" Тошкент "Укитувчи", 1988 й., 121-134 бетлар.
6. Н.Х. Максудов "Умумий химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1979 й., 65-72 бетлар.

СИСТЕМА ХАКИДА ТУШУНЧА

Юкорида курсатилганидек ушбу мавзунинг асосини "система" тушунчаси ташкил этади. Система - ташки мухитдан чегара билан ажратиб олинган фазонинг бир кисми булиб, у узининг (таркибий кисми) энергияси - E ; температураси - T , босими - P , хажми - V яъни параметрлари билан характерланади. Система турли

хил булиб, шулар жумласига алохида модда ёки моддалар туплами, колбадаги реакцион (аралашма) эритма, цилиндрдаги газ ва хоказолар киради.

Система бир ёки бир неча таркибий кисм (компонент)дан иборат булади. Системанинг бир-биридан сирт чегараси билан ажратилган ва мустакил ҳолда мавжуд була оладиган бир жинсли кисми *компонент* дейилади. Системадаги таркибий кисмларнинг агрегат ҳолатига кура *гомоген* ва *гетероген* система булади. Агар система бир хил агрегат ҳолатдаги моддалар (факат газсимон моддалар, факат каттик ёки факат суюк) моддалардан иборат булса *гомоген (бир жинсли) система* дейилади. Агар турли агрегат ҳолатдаги моддалар (газ-суюк, каттик-суюк, каттик-газ) дан иборат булса *гетероген система* дейилади.

Система энергетикасининг бир турдан бошқасига айланиши сабаби ва қонуниятларини урганувчи фанинг бўлимига *термодинамика* дейилади. Термодинамик тушунчалар, катталиклар ва унинг қонунларидан муҳандис технологлар ишлаб чиқариш жараёнларини бошқаришда ва моделлаштиришда фойдаланадилар.

ЭНЕРГИЯНИНГ САКЛАНИШ ҚОНУНИ. ИЧКИ ЭНЕРГИЯ ВА ЭНТАЛЬПИЯ

Маълумки, барча жараёнлар система энергиясининг узгариши билан амалга ошади. Умуман, ҳар қандай жараён бориши энергиянинг сақланиш қонунига бўйсунди. Масалан, бир жисмга ортиқча иссиқлик берилса (қиздирилса) аввал жисм қизий бошлайди, яъни унинг ички энергияси (атом, молекула ва бошқа заррачалар энергиялари йиғиндиси) узгаради, кейинчалик бу жисм узидан атроф-муҳитга иссиқлик чиқара бошлайди, яъни ташки муҳитга нисбатан иш бажаради. Бу ҳолатни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$Q = \Delta U + A$. Бунда Q - берилган иссиқлик миқдори. ΔU – ички энергия узгариши; A - бажарилган иш.

Жараёнлар (реакциялар) узгармас ҳажм ($V = \text{const}$ $\Delta V = 0$)да бориши (изохор жараён) ёки узгармас босим ($P = \text{const}$ $\Delta P = 0$)да бориши (изобар жараён) мумкин.

Бажарилган иш $A = p \Delta V$ эканлигини эътиборга олсак, изохор жараёнларнинг иссиқлик эффекти: $Q = \Delta U + p \Delta V$: булиб, $A = p \Delta V = 0$ булган учун $Q = \Delta U$ булади. Демак, хажм узгармасдан борадиган жараёнларнинг иссиқлик эффекти (Q) шу системанинг ички энергияси узгаришига (ΔU) тенг. Ички энергия энергиянинг бошка турлари сингари система ҳолатининг функцияси ҳисобланиб, система дастлабки ҳолати билан охириги ҳолатига боғлиқ: $\Delta U = U_{\text{ох}} - U_{\text{бош}}$. Бунда $U_{\text{ох}}$; ва $U_{\text{бош}}$ - системанинг охириги ва дастлабки ҳолатдаги ички энергиялари, кЖ/моль.

Изобар жараёнлар учун $Q = \Delta U_p + p \Delta V$ булади. $\Delta U = U_2 - U_1$ ва $\Delta V = V_2 - V_1$ эканлигини эътиборга олсак $Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$ булади. Бу ифодадаги $(U + pV)$ йигинди системанинг бирор ҳолатини белгилаб: $(U + pV) = H$ га тенгдир. Бу ерда H - энтальпия (яъни системанинг (модданинг) иссиқлик саклами дейилади).

Демак, изобар жараёнларда иссиқлик эффектнинг узгариши $Q = \Delta H$ булиб, система энтальпияси узгаришига тенг: $Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$

Хар қандай реакциянинг иссиқлик эффекти унинг қандай ва неча босқичда борганлигига эмас, балки моддаларнинг бошланғич ва охириги ҳолатларига боғлиқдир. Бу Гесс қонуни дейилади, бу математик қурилишда қуйидагича езилади:

$$\Delta H_{X.P.} = \sum \Delta H_{\text{Махсулот}}^{X.B} - \sum \Delta H_{\text{Даст.модда}}^{X.B}$$

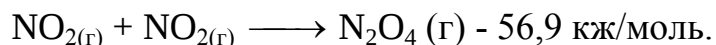
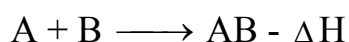
Бу ифодада $\Delta H_{X.P.}$ моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги булиб унинг маъноси - оддий моддалардан "1 моль" мураккаб модда ҳосил бўлишида ажралиб чиқадиган (ёки ютиладиган) иссиқлик миқдордир. Химиявий реакцияларнинг иссиқлик эффектларини ҳисоблашда стандарт ҳосил бўлиш иссиқлиги қийматидан фойдаланилади.

Бу ерда: $\sum \Delta H_{\text{Махсулот}}^{X.B}$ реакция натижасида ҳосил булган моддалар ҳосил бўлиш иссиқларининг;

$\sum \Delta H_{\text{Даст.модда}}^{X.B}$ реакцияга киришаётган моддалар ҳосил бўлиш
иссиқларининг йигиндиси.

Моддаларнинг стандарт (25^0C ёки 298 K ва $101,325\text{ кПа}$) да улчанган ҳосил бўлиш иссиқлиги шу модданинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлиги дейилади ва $\Delta H_{298}^{x\delta}$ ҳолида белгиланади. Шуни унутмаслик керакки, оддий моддалар (Fe, C, S, Cr, Al, Si, H_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 , F_2 ва ҳоказо) нинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқликлари киймати нолга тенг яъни $\Delta H_{298}^{x\delta} = 0\text{ кж/моль}$. Бошқа баъзи моддалар учун $\Delta H_{298}^{x\delta}$ нинг кийматлари 1 жадвалда келтирилган. Шу жадвалдаги кийматлардан ва Гесс қонуни математик ифодасидан фойдаланиб ҳар қандай химиявий жараённинг иссиқлик эффекти ва бирор реакцияда иштирок этаётган модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги кийматларини ҳисоблаш мумкин.

Агар кимевий реакция натижасида иссиқлик чиқса ($\Delta H < 0$) системанинг энтальпияси қамаяди, бундай жараёнлар экзотермик жараёнлар дейилади. Реакция тенгламасида ($-H$) ифода қилиб ёзилади:



Агар кимевий реакция натижасида иссиқлик ютилса, ($\Delta H > 0$) системанинг энтальпияси (иссиқлик сақлами) ортади. Бу жараёнлар эндотермик жараён дейилади. Реакция тенгламасида ($+\Delta H$) ифода қилиб ёзилади:



Агар кимевий реакция тенгламасида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори қўрилса бундай тенглама термохимиявий тенглама дейилади. Киме фанининг реакциялар иссиқлик эффектларини урганувчи бўлимига термохимиявий дейилади.

Энтропия ҳақида тушунча: химиявий реакциялар пайтида газсимон моддалардан суюқ ёки қаттиқ модда; қаттиқ моддалардан суюқ ёки газсимон моддалар; суюқ моддалардан газсимон ва қаттиқ моддалар ҳосил бўлади. Моддаларнинг агрегат ҳолатлари ўзгариши билан борадиган реакциялар

натижасида системанинг "тартибсизлик" даражаси узгаради. Бошқача айтганда системанинг энтропияси узгаради.

Системада заррачаларнинг "тартибсизлик" ҳолатини микдорий характеристикаси сифатида энтропия тушунчаси киритилган бўлиб, у S харфи билан белгиланади ва $\text{кж/ моль} \cdot \text{К}$ ёки $\text{ж/ моль} \cdot \text{К}$. бирликларда учланади. Жараёнлар уз-уздан бориши учун системанинг энтропияси реакциядан олдинги ҳолатдагига нисбатан реакциядан кейин ошиши керак, яъни $\Delta S_{x,p} > 0$ бўлиши керак. М: NaCl кристаллари сувда эриганда кристалл панжарадаги NaCl молекулалари эритмага утиб тартибсиз ҳолатга утади. Бу молекулалар сувда ионланади. Na^+ , Cl^- ионлари молекуладагига нисбатан янада бетартиб ҳолатга утади. Шу сабабли $S_{\text{NaCl}(k)} < S_{\text{NaCl}(\text{эритма})}$ $0 < S_{\text{ионланган} (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)}$ бўлади.

Шу сингари сувнинг агрегат ҳолати узгаришида $\Delta S_{H_2O(\text{муз})} < \Delta S_{H_2O(\text{суюк})} < \Delta S_{H_2O(\text{буғ})}$ бўлади.

Агар CaCO_3 ни киздирсак $\text{CaCO}_3(k) \longrightarrow \text{CaO}(k) + \text{CO}_2(g)$ узгариш бориб, кристалл модда (CaCO_3) иккита модда CaO (каттик) ва CO_2 (газ) моддаларига парчаланади. Шу сабабли системадаги заррачалар сони ва уларнинг тартибсизлиги ошиб кетиб системанинг энтропияси $\Delta S_{x,p} > 0$ бўлади.

Химиявий реакция энтропиясининг узгариши эса $\Delta S_{x,p}$ ҳолида езилади. Умуман химиявий реакцияларда энтропия узгариши куйидаги асосий формула билан ҳисобланади:

$\Delta S_{x,p} = \sum S_{298(\text{махсулот})} - \sum S_{298(\text{даст.махсулот})}$ Бунда : $\sum S_{298(\text{махсулот})}$ реакция натижасида ҳосил бўлган моддалар стандарт энтропияларининг йигиндиси.

$\sum S_{298(\text{даст. модда})}$ реакцияга киришадиган моддалар стандарт энтропиялари йигиндиси.

ИЗОБАР - ИЗОТЕРМИК ПОТЕНЦИАЛ ҲАКИДА ТУШУНЧА

Химиявий реакциялар содир буладиган пайтда бир вақтнинг узида системанинг энтальпияси ва энтропияси узгаради. Ана шу икки эффектларнинг йигиндиси система (реакция) нинг Гиббс энергияси дейилади. Бу пайтда системанинг температураси ва босими узгармас бўлгани учун Гиббс энергиясини

бошкacha килиб система изобар- изотермик потенциалнинг узгариши хам дейилади ва ΔG холида белгиланади , унинг улчов бирлиги - кж/моль, ккал /моль, "1 моль" модданинг станaдaрт шарoитда хoсил булишида реакция изобар-изотермик потенциалнинг узгариши шу модданинг стандарт хoсил булиш изобар-изотермик потенциаллари узгариши дейилади ва $\Delta G^{x.б.}_{298}$ ёки ΔG_{298} куйида езилади. Айрим моддаларнинг $\Delta G^{x.б.}_{298}$ киймати жадвалда берилган.

Хар кандай химиявий реакция изобар-изотермик потенциалнинг узгариши - $\Delta G_{298 \text{ x.p.}}$ куйидаги формула ердамида хисобланади:

$$\Delta G_{298(x.p.)} = \sum \Delta G^{x.б.}_{298}(\text{маҳсулот}) - \sum \Delta G^{x.б.}_{298}(\text{даст.модда})$$

Бунда ; $\sum \Delta G^{x.б.}_{298}(\text{маҳсулот})$ реакция натижасида хoсил булган моддалар стандарт изобар-изотермик потенциаллари узгаришининг йигиндиси, кж/ моль.

$\Delta G^{x.б.}_{298}(\text{даст.модда})$ реакцияга киришаётган моддалар стандарт изобар-изотермик потенциаллари узгаришининг йигиндиси, кж/ моль.

Умуман системанинг температураси (T), энтальпия узгариши (ΔH) энтропия узгариши (ΔS) хамда изобар-изотермик потенциаллари узгариши ΔG уртасида куйидаги боғланиш мавжуд:

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

Изобар- изотермик потенциалнинг кийматига караб стандарт шарoитда реакцияларнинг бoриш бoрмаслиги ва реакциянинг йуналиши тугрисида хулoса килинади.

а) Агар химиявий реакция изобар-изотермик потенциаллари узгаришининг киймати $\Delta G_{298(x.p.)} > 0$, яъни мусбат булса, бу реакциялар стандарт шарoитда уз-уздан бoрмайди;

б) агар $\Delta G_{298(x.p.)} < 0$ яъни манфий булса бу реакцияларни стандарт шарoитда уз-уздан бoради.

в) Агар $\Delta G_{298} = 0$ булса, бунда система химиявий мувозанат холида булади. Мувозанатни зарур реакция бoрадиган томонга йуналтириш учун система параметрлари P , T , C , V ларни узгартириш керак булади.

Умуман термодинамик катталикларни билиш технологик жараёнларни бошқаришни ургатиб, у ёки бу жараёнлар боришини асослаб берувчи фундаментал тушунчалардир.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Система, компонент, система параметрлари деганда нимани тушунасиш?
2. Химиявий реакциянинг энергетик эффекти деганда нимани тушунасиш?
3. Реакцияларнинг иссиқлик эффекти нима, у кандай белгиланади ва улчов бирлигини изохланг.
4. Хосил бўлиш иссиқлиги нима?
5. Экзотермик ва эндотермик реакциялар деб нимага айтилади? Уларга мисоллар келтиринг.
6. Гесс қонунининг таърифи ва математик ифодасини изохланг.
7. Энтропия тушунчасини изохлаб беринг.
8. Изобар-изотермик потенциал нима?
9. Гиббс энергияси қийматининг амалий аҳамияти нимадан иборат?
10. Ички энергия, изохор, изобар жараёнлар тушунчаларига изох беринг.

Таянч иборалар:

Мавзу уз ичига қуйидаги асосий таянч ибораларни олади: термодинамика тушунчаси. Система. Энергиянинг сақланиш қонуни. Ички энергия ва энтальпия. Экзотермик ва эндотермик жараёнлар. Термохимия. Гесс қонуни ва унинг термохимиявий ҳисоблашларда қўлланилиши. Модда (система) нинг "стандарт" ҳолати. Стандарт ҳосил бўлиш энтальпияси (иссиқлиги). Энтропия тугрсида тушунча. Стандарт энтропия ва турли жараёнларда энтропия узгариши. Гиббс энергияси (изобар - изотермик потенциал) ва унинг узгариши жараёнлар боришининг асосий меъзони. Жараёнлар боришининг энтальпия ва энтропия омиллари. Стандарт Гиббс энергияси.

V МАВЗУ

ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ

Режа:

1. Химиявий реакцияларнинг тезлиги.
2. Реакциянинг молекулярлиги ва тартиби.
3. Массалар таъсири конуни.
4. Реакция тезлигига таъсир этувчи омиллар.
5. Химиявий реакцияларнинг механизм буйича турлари.

Адабиётлар:

1. Х. Р. Рахимов "Анорганик химия", Тошкент "Укитувчи", 1981., 89-95 бетлар.
2. Н. С. Ахметов "Неорганическая химия", Москва "Высшая школа", 1969 г., 184-188 бетлар.
3. Т.М. Миркомиллов, Х.Х.Мухитдинов "Умумий химия", Тошкент "Укитувчи", 1987 й., 70-73 бетлар.
4. Х.Р. Рахимов ва бошқалар."Анорганик химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1980 й., 82-90 бетлар.
5. Н.Х. Максудов "Умумий химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1979 й., 72-79 бетлар.
6. З.К. Кодиров, Ш.К. Норов, А.Г. Муфтахов "Анорганик химиядан амалий машгулотлар", Тошкент "Укитувчи", 1996 й., 34-36 бетлар.

Аввалги мавзуларда химиявий жараёнлар (реакция) лар бориш эҳтимоллигини ва уларнинг энергетик эффектларини ургандик. Лекин бу тушунчалар реакциялар кандай тезликда боради ва уларнинг тезлиги кандай факторлар (омиллар)га боғликлигини тушунтириб бера олмади. Шу боисдан ҳар бир мураккаб реакцияларнинг ҳақиқий механизми, бу реакцияларни бошқариш истикболларини, технологик жараёнларни математик моделлаштириш,

оптималлаштириш, автоматлаштириш каби асосий муаммоларни хал этиш химиявий реакция тезлигини чуқурроқ билишни талаб этади.

Химиявий реакция тезлиги ва унга таъсир этувчи факторларни урганувчи химия фанининг булими *химиявий кинетика* дейилади.

ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ ТЕЗЛИГИ

Маълумки ҳар қандай химиявий ходиса натижасида бир модда бошқа моддага айланади. Бу маълум вақт ичида дастлабки модда микдорини камайиши ва янги ҳосил бўлаётган модда микдорини ортиб бориши билан руй беради яъни ҳар бир реакция маълум тезлик билан боради. Ушбу мулоҳазадан келиб чикиб химиявий реакциялар тезлигига таъриф берайлик.

Реакция тезлиги деб, вақт бирлиги ичида реакцияга киришувчи (ёки ҳосил бўлувчи) моддалар концентрациясининг узғаришига айтилади.

Агар вақт - t (сек) ва концентрация – C (моль/л) билан белгиланса, реакция тезлиги $V = \pm dC/dt$ булиб, улчов бирлиги -моль/л.сек булади.

Реакция гомоген системада, яъни бир хил агрегат ҳолатдаги моддалар (M : факат газсимон ёки суюқ ҳолатдаги моддалар уртасида) борса, реакция тезлиги юқоридаги бирликда ифодаланилади.

Агар реакция гетероген системада, турли агрегат ҳолатлардаги моддалар, яъни (газ-каттик; каттик-суюқ) уртасида борса, каттик модда реакцияда факат сирти билан газ (суюқ) модда билан таъсирлашади. Бундай реакция тезлиги бирлигини ифодалашда каттик модданинг сирт юзасини ҳисобга олинади ва моль/($m^2 \cdot c$) бирликда улчанади. Бундай реакцияларга ениш реакциялари, металлларнинг газлар (O_2 , Cl_2 , F_2 ...) мухитида оксидланиш, NH_3 , H_2 , CO иштирокида кайтарилиш, металлларнинг коррозияланиши мисол булади.

Умуман: $aA + bB = pC + dD$ тенгламага мос келувчи реакция булса, бу реакция тезлигини дастлабки (A ва B) моддалар концентрациялари оркали ёки ҳосил бўлувчи (C ва D) моддалар концентрациялари оркали ифодалаш мумкин.

Реакция тезлиги дастлабки моддалар концентрациялари оркали ифодаланса, (бу моддалар концентрациялари реакция мобайнида камайиб боргани учун): $V = -$

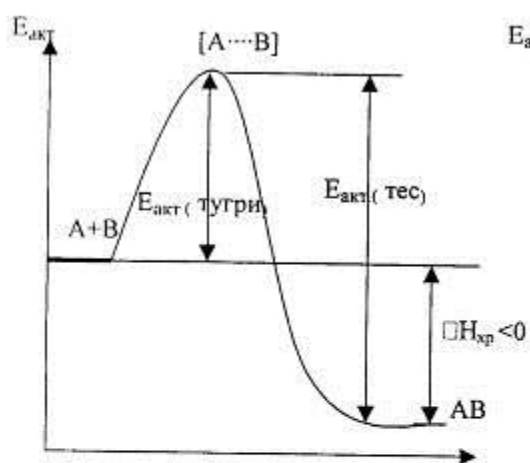
dC / dt куринишда, агар хосил булаетган моддалар (уларнинг микдори вақт ўтиши билан купайиб боради) концентрацияси оракали ифодаланса $V = +dC / dt$ куринишида бўлади.

Купчилик ҳолларда жуда киска вақт ичида (dt) реакция тезлигини улчашга тугри келади. Бу тезлик "айни вақт" даги ёки "оний" тезлик дейилади ва моддалар концентрацияси ўзгаришининг вақт бўйича хосиласи ҳолида езилади.

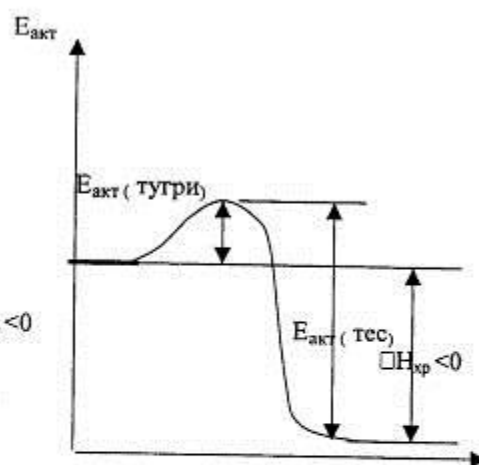
Бундай тезликни аниқлаш учун график усулидан фойдаланилади. Реакциянинг ҳар бир маълум вақтида модда концентрацияси ўзгариши аниқлаб борилади ва бу кийматлар асосида $C \sim t$ боғланишини курсатувчи график чизилади (10-расм). Графикдаги уринманинг вақт ўқи билан кесишув бурчагининг тангенсини (tg) реакциянинг "оний" тезлиги кийматига тенг бўлади.

Бу усул билан аниқланган тезлик киймати реакцияларнинг механизминини аниқлашда фойдаланилади.

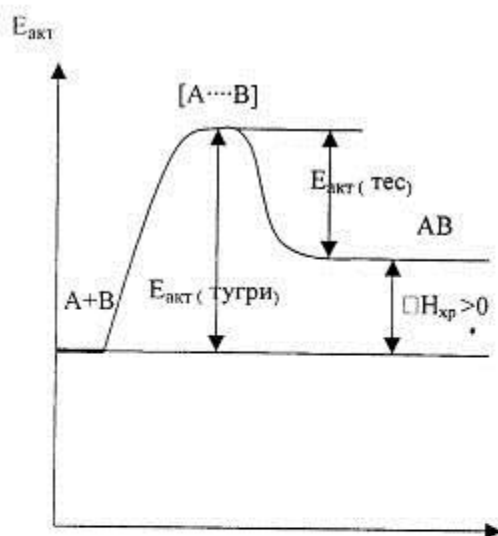
Реакцияларнинг кинетик характеристикаларига реакция тезлигидан ташқари, реакциянинг молекулярлиги, тартиби киради.



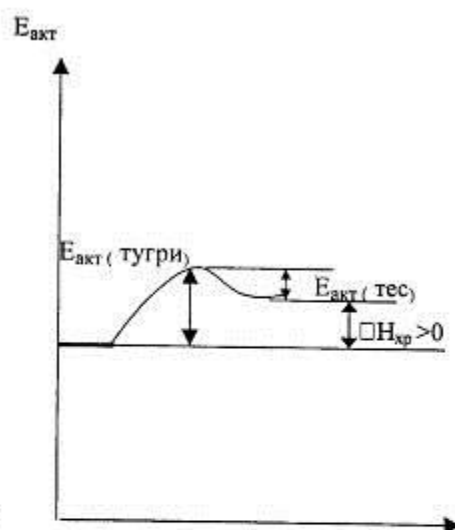
а) Экзотермик реакцияларнинг энергетик графиги



б) Жуда тез борувчи экзотермик реакцияларнинг энергетик графиги



в) Эндотермик реакцияларнинг энергетик графиги



г) Жуда тез борувчи эндотермик реакцияларнинг энергетик графиги

10 - Расм.

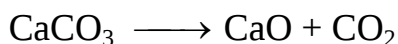
Турли реакциялар учун активланиш энергияси диаграммалари

РЕАКЦИЯНИНГ МОЛЕКУЛЯРЛИГИ

Химиявий узгаришлар руй беришида реакцияда иштирок этувчи моддалар молекулаларининг узаро тукнашув жараёнида, яъни "элементар акт" да битта молекула, иккита молекула ва учта молекула бир вақтда бараварига узаро тукнашуви иштирок этиши мумкин. Шунга кура реакция бир (моно) молекуляр, икки (би) молекуляр, уч (три) молекуляр турларга булинади.

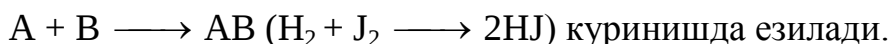
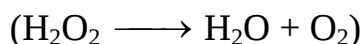
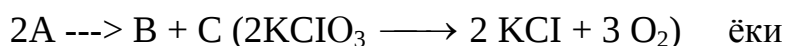
Мономолекуляр реакция. Бундай реакцияларда химиявий узгаришда битта модда молекуласи иштирок этади. Умумий курунишда бу реакция:

$A \longrightarrow B + C + D$ булади. Мономолекуляр реакцияларга купчилик парчаланиш:



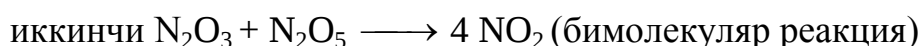
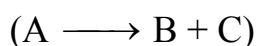
реакциялари мисол булади.

Бимолекуляр реакциялар. Бу реакцияларда бир вақтнинг узида 2 та молекула узаро таъсирлашади, бошқача айтганда реакция содир булиши учун реакцияга киришувчи модданинг 2 та молекуласи узаро тукнашуви руй беради. Умумий холда:



Юкоридагиларга кура, реакциянинг молекулярлигини аниклаш учун реакцияга киришувчи моддалар олдидаги коэффициентларни билиш кифоядек куринади. Ҳақиқатда эса, ҳар бир химиявий узгариш бир неча узаро кетма - кет ёки параллел боровчи реакцияларни уз ичига олади. Шу сабабли ҳар доим ҳам реакциянинг молекулярлигини аниклашда бундай йул тутиб булмайди.

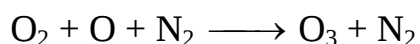
М: $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$ реакция бимолекуляр булсада, бунда икки реакция:



($B + A \longrightarrow 4C$) узаро кетма-кет боради. Бу реакцияларнинг кайси бири секинлик билан борса, реакциянинг молекулярлиги шу реакция молекулярлиги билан характерланади.

ТРИМОЛЕКУЛЯР РЕАКЦИЯЛАР

Химиявий реакциялар боришида бир вақтда 3 та молекуланинг узаро тукнашиш эҳтимоллиги жуда кам. Шунинг учун ($A + B + C \longrightarrow D$) учмолекуляр реакция (турт молекуляр реакция ҳам) деярли учрамайди. Лекин куйидаги реакцияни учмолекуляр реакцияга мисол келтириш мумкин. Бу - азот молекуласи иштирокида табиатда озон газининг ҳосил бўлиши:



Бу реакцияда азот молекуласи кислород молекуласи ва атоми таъсирида ажралиб чиқадиган ортикча энергияни "ютиб" олувчи модда вазифасини утайди. Акс ҳолда бу энергия қайтадан $O_3 \longrightarrow O_2 + O$ ҳосил бўлишига олиб келади. Шу сингари $2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$ реакцияси ҳам уч молекуляр реакциядир.

РЕАКЦИЯНИНГ ТАРТИБИ

Реакцияларнинг тартиби реакция тезлиги моддалар концентрациясининг қандай даражасига боғлиқлигини кўрсатади. Агар $nA + mB \longrightarrow qC$ реакция учун тезлик ифодасини

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

қурилишида ёзсак, n ва m ларнинг йиғиндиси ($n + m$) шу реакциянинг тартиби дейилади.

Реакция тартибига қура нолинчи, I, II, III ва қўп тартибли бўлиши мумкин.

Агар $NH_4Cl + H_2O \longrightarrow NH_4OH + HCl$ гидролиз реакциясини қуриб чиқадиган бўлсак, бу реакция суюлтрланган эритмада боради деб фарз қиламиз. У ҳолда $V = K \cdot C_{NH_4Cl} \cdot C_{H_2O}$ ҳолида ёзилади ва даражалар йиғиндиси $1+1=2$ бўлади, демак буни иккинчи тартибли реакция деб ҳисоблаш мумкин. Аслида, эритмада

H_2O молекулалари сони жуда куп ва гидролиз давомида $C_{H_2O} = const$ бўлгани учун бу реакциянинг тезлиги факат тузнинг концентрациясига (C_{NH_4Cl}) боғлиқ бўлади. Шунинг учун бу биринчи тартибли реакция.

Агар реакция давомида реакция тезлиги узгармаса, яъни $V = const$ бўлса, бу нолинчи тартибли реакция дейилади. Бундай реакцияларга радиоактив парчаланиш реакциялари киради.

Реакция тартиби асосан экспериментал усуллар билан аникланади.

РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИГА ТАЪСИР ЭТУВЧИ ОМИЛЛАР

Химиявий реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига, босимга, температурага, катализаторга ва моддаларнинг табиатига, агрегат ҳолатига (каттик моддалар учун майдаланиш даражаси - дисперслигига) боғлиқ бўлади.

Моддалар концентрациясининг таъсири

Маълумки, моддалар бир турдан иккинчи турга утиши, яъни химиявий реакция бориши учун реакцияда иштирок этувчи моддалар молекулалари узаро тукнашуви керак. Агар бирор хажм (ёки юза) бирлигида маълум вақт оралигида заррачаларнинг узаро тукнашувлар сони канчалик куп бўлса, янги модда ҳосил бўлиши ҳам шунчалик куп бўлади. Уз - узидан аенки, заррачалар сони бевосита моддаларнинг концентрацияси (ҳажм бирлигига тугри келадиган "моль" лар сони) га боғлиқ бўлгани учун реакциянинг тезлиги бевосита моддаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Юкоридаги боғлиқликни К.М.Гульдберг ва М.Вааге (1867 й) урганиб турли реакциялар учун моддалар массалари таъсири конунини кашф этган.

Бу конунга кура: химиявий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрациялари купайтмасига тугри пропорционалдир. Бу конун химиявий кинетиканинг асосий конуни дейилади ва $aA + bB \longleftrightarrow pC + dD$ реакция учун унинг математик ифодаси:

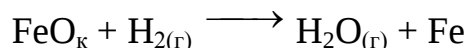
$$V_{\text{тугри}} = K * C_A^a * C_B^b \text{ (тугри реакция учун)}$$

$$V_{\text{тескари}} = K * C_C^p * C_D^d \text{ (тескари реакция учун) холида езилади.}$$

Агар реакцияда газсимон моддалар иштирок этаётган булса, концентрация урнига хар бир газнинг парциаль (хусусий) босими езилади:

$$V_{\text{тугри}} = K * P_A^a * P_B^b \quad \text{ва} \quad V_{\text{тескари}} = K * P_C^p * P_D^d$$

Агар реакцияда каттик модда иштирок этса:



реакцияси учун тезлик ифодаси $V_{\text{тугри}} = K * P_{\text{H}_2}$ куринишида булади, яъни тезлик формуласида каттик модда концентрацияси езилмайди. Чунки, каттик модда реакцияда факат сирти билан реакцияга киришади ва бунда унинг концентрацияси узгармас булиб доимо "1 моль/л" га тенг деб олинади ва одатда "1" раками формулаларда ёзилмайди, яъни $[C_{(\text{каттик})}] = \text{const} = 1 \text{ моль/л}$.

Юкоридаги формулаларда C - моддаларнинг моляр концентрацияси (моль/л); P - газларнинг парциаль босими, K - реакциянинг тезлик доимийсидир.

K - тезлик доимийси хар бир реакция учун асосий микдорий кинетик катталик булиб, унинг маъноси реакцияга киришувчи моддалар концентрациялар $C_A = C_B = 1 \text{ моль/л}$ булганда химиявий реакция тезлиги дейилади ва у холда $V = K$ булади. Баъзи холларда K ни солиштирма тезлик хам дейилади.

K - хар бир реакция учун узига хос кийматга эга булади. Унинг киймати, асосан, реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига, температурага, катализаторга боғлиқ булиб, моддаларнинг концентрацияси (ёки парциаль босими) га боғлиқ булмайди.

Температуранинг таъсири

Химиявий реакцияларнинг бориши ва уларнинг тезлиги купчилик холларда системанинг температурасига боғлиқ булади. Бу боғлиқликни Вант-Гофф коидаси билан тушунтирилиб, у куйидагича таърифланади: система температураси хар 10°C га узгарганда химиявий реакция тезлиги 2 - 4 марта узгради. Бу коиданинг математик ифодаси:

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

Бу ерда: $V_{t_{ox}}$ ва $V_{t_{boil}}$ - температуранинг охирги ва бошлангич кийматига тугри келадиган реакция тезликлари; Δt – температура фарқи, γ - реакция тезлигининг температура коэффициентлари, унинг киймати 2 дан 4 гача булади.

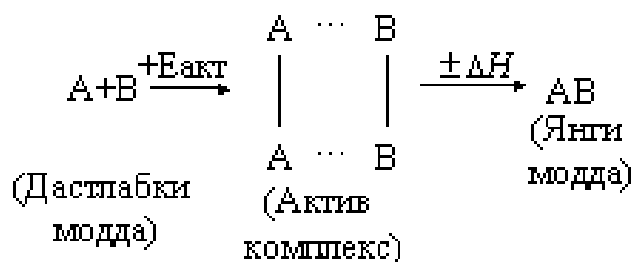
$$\gamma^{\frac{dt}{10}} = \frac{V_{t_{ox}}}{V_{t_{boil}}}$$

Формуладаги $\gamma^{\frac{dt}{10}}$ ифода температура dt бирликка узгарганда реакция тезлиги неча марта узгаришини билдиради. Юқоридаги фикрлардан куйидаги табиий савол келиб чиқади. Нима учун купчилик ҳолларда температуранинг ортиши билан химиявий реакция тезлиги ортади.

Бу саволга жавоб бериш учун ҳар қандай химиявий узгаришнинг асосий шарти булган - реакцияга киришувчи модда молекулалари (атом, ионлари) нинг узаро тукнашуви шарт деган тушунчага эътибор бериш керак. Бошқача айтганда реакциянинг активланиш энергияси тушунчасини билиш керак.

Реакцияларнинг активланиш энергияси.

Химиявий реакциялар руй беришининг асосий шарти - реакцияда иштирок этувчи заррачаларнинг узаро тукнашувидир. Лекин, заррачалар уртасида, юз берадиган ҳар қандай тукнашув ҳам янги модда ҳосил бўлишига олиб келавермайди. Жуда камчилик тукнашувларгина химиявий узгаришларга олиб келади. Бундай тукнашувлар "актив тукнашув" дейилади. Бунда $A + B \longrightarrow AB$ актив тукнашув туфайли дастлабки A ва B моддалар молекулалари таркибидаги "эски" химиявий боғлар узилиб, янги боғлар ҳосил булади. Бу жараён амалга ошиши пайтида оралик модда - "актив комплекс" ҳосил булади:



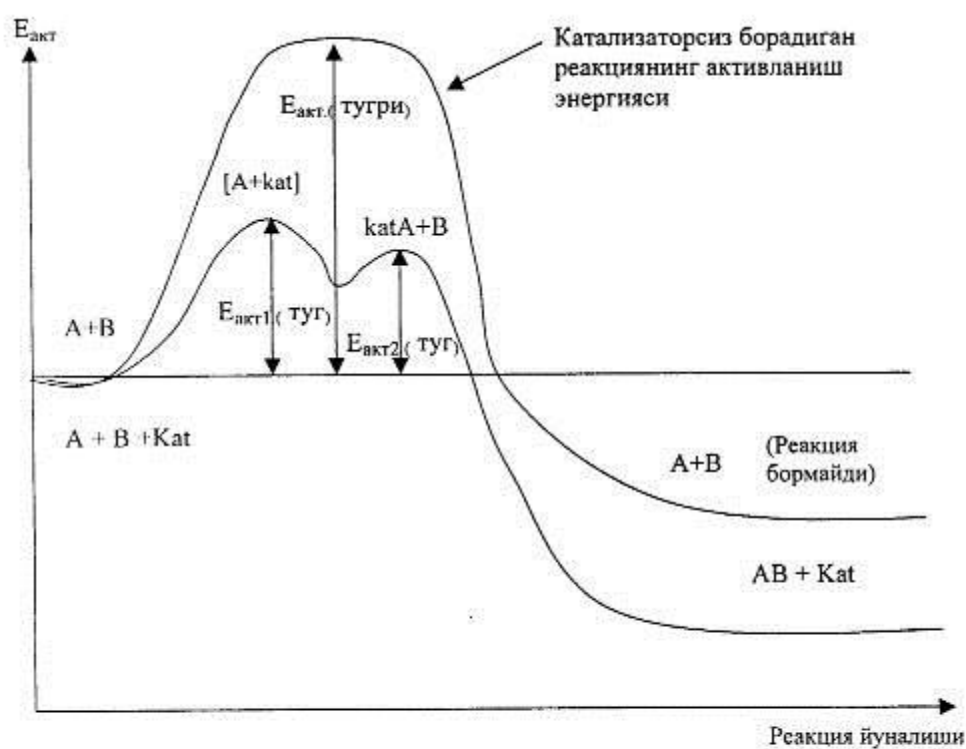
Ана шундай "актив тукнашув" руй бериши учун заррачалар одатдагидан юкорирок энергияга эга булиши керак.

Заррачалар уртасида актив тукнашув учун зарур булган энг кам энергия микдори химиявий реакциянинг активланиш энергияси дейилади.

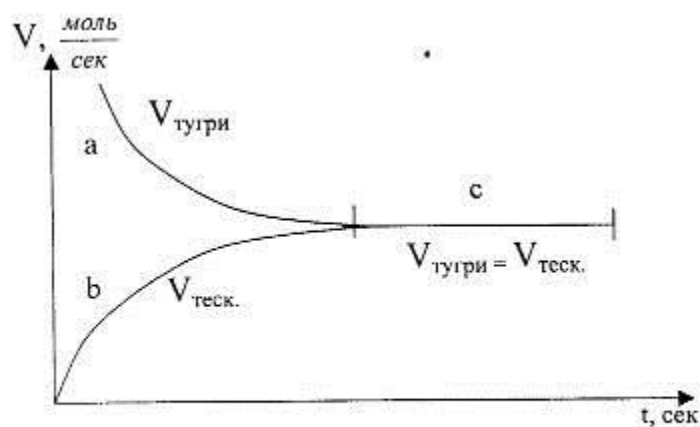
Активланиш энергияси $E_{\text{акт}}$ холида белгиланади, ккал/моль ёки кж/моль бирликларда улчанади. $E_{\text{акт}}$ химиявий реакцияларнинг асосий кинетик характеристикаси хисобланади. Активланиш энергияси ва реакциянинг йуналиши уртасидаги богланиш активланиш энергияси графиги дейилади. Юкоридаги умумий тенглама билан ифодаланувчи реакция йуналиши ва активланиш энергияси узгариши уртасидаги богланиш (график) 11-расмда келтирилган.

Графикдан куришиб турибдики, E активланиш энергияси дастлабки моддаларни реакция махсулотига айланишидаги асосий энергетик "тусик" дир. Агар бу "тусик" нинг баландлиги ($E_{\text{акт}}$ - киймати) канчалик кичик булса, химиявий реакция шунчалик тез ва осон амалга ошади. Маълумки, реакция борадиган система температураси ошиши реакция тезлигини ортишига, яъни берилган иссиқлик энергияси заррачаларнинг актив тукнашуви учун зарур булган энергияга тезрок етишига олиб келади. Бу уз навбатида заррачаларнинг ($E_{\text{акт}}$ - энергиясига тенг булса) тусикдан "тез утишига", яъни реакция киска вақтда содир булиб, куп махсулот хосил булишига сабаб булади, шунинг учун реакция тезлиги температура ортиши билан кескин узгаради.

Тугри реакция учун хам ($E_{\text{тугри}}$), тескари реакция учун ($E_{\text{тескари}}$) хам активланиш энергиясининг узига хос киймати бор. Купчилик холларда $E_{\text{тугри}} < E_{\text{тескари}}$ булади. Бу энергиялар уртасидаги фарк $E_{\text{тескари}} - E_{\text{тугри}} = \Delta H$ химиявий реакциянинг иссиқлик эффектига тенг булади.



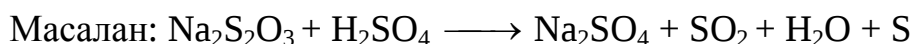
11- Расм. Каталитлик реакцияларнинг энергетик графиги



12 - Расм. Химиявий мувозанат графиги.

Реакциялар тезлиги $E_{\text{акт}}$ кийматига бевосита боғлиқ. Агар реакциянинг $E_{\text{акт}} < 40$ кж/моль бўлса, бу реакция жуда тез боровчи реакция бўлади. Буларга ионлар уртасидаги реакциялар, ениш, портлаш реакциялари мисол бўлади. Баъзи ҳолларда бу реакцияларнинг тезлигини улчаб ҳам бўлмайди.

Агар реакция учун $40 \text{ кж/моль} < E_{\text{акт}} < 120 \text{ кж/моль}$ бўлса, булар уртача тезликда боровчи реакциялар бўлиб, уларнинг тезлигини лаборатория шароитида урганиш мумкин.



реакция Агар $E_{\text{акт}} > 120$ кж/моль бўлса, бу реакциялар жуда кийин ва узок давом этадиган реакциялардир. Бу реакцияларни амалга ошириш кийин ёки уларни тезлигини ошириш учун катта энергия сарфлаш керак. Одатда, ҳозирги замон технологияси учун бундай реакциялар яроксиздир.

Катализатор таъсири. Каталитик реакциялар.

Шундай реакциялар борки, агар иккала асосий дастлабки моддалар ($A + B$) узаро таъсир эттирилса, улар узаро таъсирлашмайдилар. Чунки, улар уртасида боровчи реакциянинг активланиш энергияси $E_{\text{акт}} > 120$ кж/моль. Лекин, бу системага учинчи (K) модда киритилса ($A + B + K$) аралашмада жуда тезлик билан реакция боради, AB - модда ҳосил бўлади ва K моддаси узгаришсиз ажралиб чиқади: $A+B+K \longrightarrow AB+K$.

Бу келтирилган мисолдан куриниб турибдики, реакциялар тезлиги асосий моддалардан ташқари учинчи модда иштирокига ҳам боғлиқ экан. Бундай моддалар катализаторлардир.

Катализатор - реакцияга киришиб, реакция тезлигини узгартириб, реакциядан сунг узгаришсиз ажралиб чиқадиган химиявий моддалардир.

Катализатор иштирок этадиган реакциялар каталитик реакциялар дейилади.

Катализатор таъсирида реакция тезлигини узгариш ходисаси *катализ* деб айтилади.

Катализаторлар икки хил бўлади: Ижобий катализатор, яъни реакция тезлигини оширувчи моддалар. Ингибиторлар - реакция тезлигини

секинлаштирувчи катализатор моддалар. Ингибиторлар, Fe коррозиясини секинлаштириш учун анилин ёки $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ингибитор булса, HCl синтезини O_2 - ингибитори таъсирида секинлаштириш мумкин.

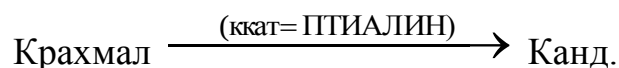
Реакцияда иштирок этувчи моддалар ва катализаторларнинг агрегат ҳолатига кура гомоген ва гетероген катализ булиши мумкин. Гомоген катализ - реакцияга киришувчи моддалар ва катализатор бир агрегат ҳолатда борадиган каталитик реакциялардир.

$\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \xrightarrow{\text{Kat} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})} \text{CO}_2$. CO газини CO_2 гази гача оксидланиши сув буги катализатори таъсирида боради.

$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3$ реакцияда NO - нитрозо гази-катализатордир.

$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}(\text{WO}_4^{-2}, \text{MoO}_4^{-2})} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ реакцияси эритмада боровчи гомоген каталитик реакциядир.

Гомоген катализга тирик организмда боровчи барча каталитик реакцияларни киритиш мумкин. М:

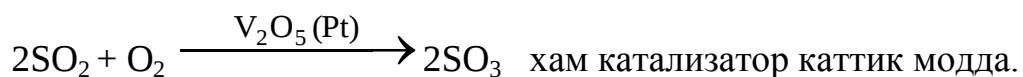


Тирик организмда фаолият курсатувчи катализаторларни биокатализаторлар ёки ферментлар деб айтилади. Шундай ферментлар каторига "ПТИАЛИН" дан ташкари "пепсин" моддаси ҳам киради. Бу катализатор ошқозонда оксилли моддаларни тезрок парчаланишига ердам беради.

Эритмаларда борадиган каталитик реакцияларда купчилик ҳолларда эритувчи молекулалари катализатор вазифасини утайди. Бу жараёнларда баъзан $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O})^+$ ва OH^- ионлари ҳам иштирок этиши мумкин.

Гетероген катализ - катализатор ва реакцияларга киришувчи моддалар турли агрегат ҳолатларда борадиган каталитик реакциялар. Бу катализ турига аммиак синтези:

$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \xrightarrow{\text{kat} = \text{Fe}(\text{Al}_2\text{O}_3)} 2\text{NH}_3$ катализатор каттик ҳолда. контакт усулида сульфат кислота синтезида:

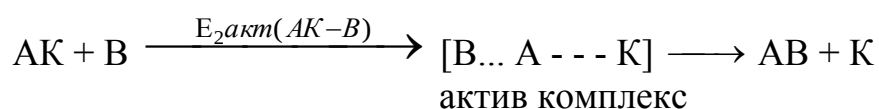


Шундай реакциялар борки, уларда алохида катализатор кулланилмайди. Лекин, реакция давомида хосил буладиган моддалардан бирортаси катализатор вазифасини бажаради. Бу жараёни *"автокатализ"* дейлади. М: перманганат ион MnO_4^- билан борадиган ($\text{pH} < 7$) оксидланиш - кайтарилиш реакциялари аввал секинрок бориб, бир оз вақтдан сунг жуда тезлашиб кетади:

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ Чунки, реакция натижасида хосил булвчи Mn^{2+} иони катализатор вазифасини бажариб, реакцияни тезлашувига сабаб булади.

Купчилик холларда катализатор нима сабабдан реакция тезлигини оширади деган савол туради. Бу саволга жавоб бериш учун каталитик реакцияларнинг энергетик хусусиятлари ва механизмини билиш зарур.

12-расмга эътибор берилса, $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{AB}$ реакция бормайди. Чунки бу реакциянинг $E_{\text{акт}}$ жуда катта кийматга эга. Агар уларга катализатор кушилса, бу моддалардан бири катализатор билан ($E_{\text{акт}}$ анча кичик булгани учун) жуда тез реакцияга киришиб, $\text{A} + \text{K} \xrightarrow{-E_1} \text{AK}$ моддаси оралик махсулотни хосил килади. Кейинги боскичда АК - оралик махсулот В моддаси билан таъсирлашади:



AB - асосий махсулотни хосил килади ва катализатор эркин холда катализатор ажаралиб чиқади. Бу реакциянинг хам активланиш энергияси жуда кичик, шу сабабли реакция жуда тез амалга ошади.

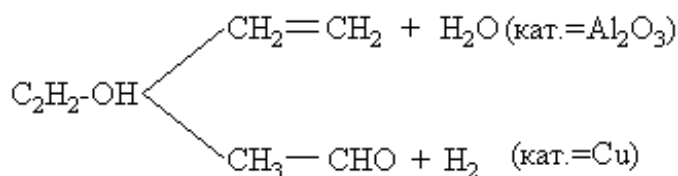
Демак, катализаторнинг асосий вазифаси реакцияларнинг активланиш энергиясини камайтиришдан иборат.

Бунинг исботи сифатида куйидаги далилларни келтириш мумкин.



Агар реакцияда катализатор ишлатилмаса $E_{\text{акт}} = 168 \text{ кж/моль}$. Агар катализатор - Au (олтин) булса, $E_{\text{акт}} = 105 \text{ кж/моль}$; агар катализатор – Pt (платина) булса, $E_{\text{акт}} = 59 \text{ кж/моль}$ булади.

Катализатор "селективлик" (танловчанлик) хоссасига эга. Чунки, айнан 2 та бир хил модда уртасида боровчи кататилик реакцияда катализаторларни узгартириш билан турли реакция махсулотлари хосил килиш мумкин:



Умуман , каталитик реакцияларнинг кинетик тенгламасидан келиб чиккан холда

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

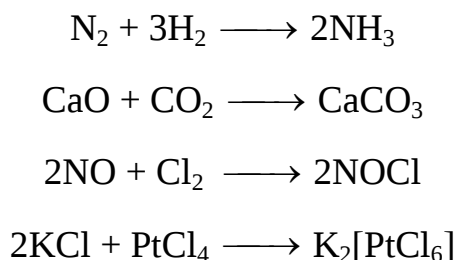
ифодасини эътиборга олсак, $E_{акт}$ киймати экспоненциалнинг манфий ишорали даражасида турибди. Шунга кура хар кандай реакциянинг $E_{акт}$ кийматининг озгина камайиши K -нинг кийматини кескин ортишига, бошкача айтганда реакция тезлигини ортишига олиб келади.

Шундай моддалар хам борки, уларнинг узлари катализаторлик кила олмасаларда, бирор катализаторнинг аквтилигини оширадилар. Бундай моддаларни "*промотор*" лар деб айтилади. $\text{M}:\text{V}_2\text{O}_5$ катализаторнинг промотори Na_2SO_4 тузидир.

Аксинча, катализатор активлигини кескин камайтириб юборувчи моддалар "катализатор захари" дейилади. Булар - HCN , As_2O_3 , SO_2 ва бошка моддалар.

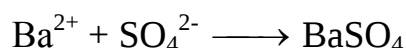
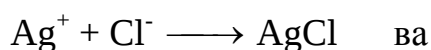
Узаро таъсирлашувчи моддаларнинг табиатига, "элементар акт" да катнашувчи заррачалар (атом, молекула, радикаллар,ионлар) холатига кура куйидаги реакция турлари мавжуд.

Оддий реакциялар - бу молекулалар уртасида боровчи химиявий узгаришлардир:

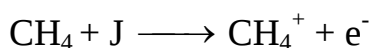
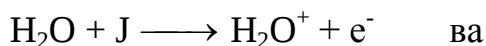


Бундай реакциялар валентликлари туйинган заррачалар уртасида бориб, уларнинг активланиш энергияси ($E_{\text{акт}} = 150-450$ кж/моль) жуда юкори булгани учун анча кийинчилик билан содир булади ва махсус шароитларда боради.

Аксарият холларда моддалар эритувчида эритилиб, реакция эритмада боради. Эритмада моддалар ионларга парчалангани учун ионлар уртасида узаро таъсирлашув $E_{\text{акт}} < 80$ кж/моль булгани учун жуда тез боради. Масалан:



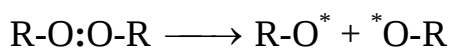
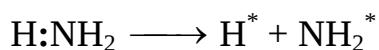
Баъзи холларда: электроразряд, киздириш, нурланиш ва механик таъсир натижасида моддалар электрон чиқариши туфайли молекуляр ионлар ҳосил булади. Бундай реакциялар жуда тез боради. М:



J - ионланиш учун зарур булган энергия.

Юкоридаги таъсирлар натижасида молекулалар таркибидаги богларни ҳосил килувчи электронлар жуфти иккала атомлар уртасида тенг таксимланмайди. Бу гетеролитик парчаланиш дейилади. Шундай реакциялар ҳам борки, уларда химиявий богни ҳосил килган электрон жуфти атомлар уртасида тенг таксимланади, яъни гомолитик ажралиш натижасида валент туйинмаган актив заррачалар - радикаллар ҳосил булади. Купчилик реакциялар радикал механизмида боради ва бу реакциялар ($E_{\text{акт}} < 40$ кж/моль) жуда тезлик билан борадилар.

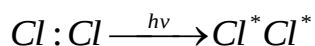
Радикаллар ҳосил булишига мисоллар: $\text{H}:\text{OH} \longrightarrow \text{H}^* + \text{OH}^*$



Радикал механизмида купчилик полимерланиш реакциялари ва занжир реакциялари боради.

Занжир реакциялари. Бирор актив марказ ҳосил бўлиб, бу актив марказ реакцияга киришувчи моддаларни узаро таъсирини бир-бирига узатилиши билан боровчи реакциялардир. Мисол сифатида HCl синтезини куриб чиқайлик:

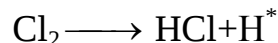
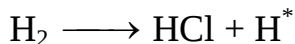
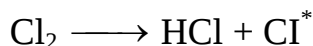
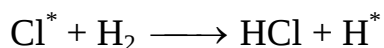
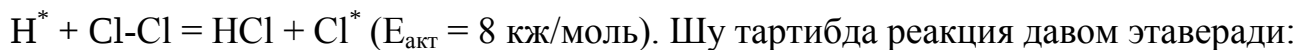
Реакциянинг умумий тенгламаси: $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$. Реакция бориши учун H_2 ва Cl_2 газлари аралашмасига ультра бинафша нури, қуёш нури, ениб турган магний метали таъсир эттирилса бўлди, бунда хлор молекуласидан Cl^* радикаллари ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган Cl^* - атом радикаллари водород молекуласига таъсир этади:



Шу билан занжир реакция бошланиб, H^* - атом радикали Cl- молекуласига таъсир этади:



Занжирнинг узунлиги бир неча юз минг бирликкача боради. Ҳосил бўлган радикалларнинг узаро тукнашувлари:



занжирнинг узилишига сабаб бўлади. Реакция секинлашади ва тухтайди. Буни занжирнинг рекомбинацияси дейилади.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Химиявий кинетика деганда нимани тушунаси?
2. Реакция тезлиги нима?
3. Моддалар массалари таъсири конунининг мохиятини тушунтиринг.
4. Вант-Гофф қонунини тушунтиринг.
5. Активланиш энергияси нима, унинг аҳамияти нимадан иборат?

6. Катализатор нима? Унинг асосий "вазифа"си нимадан иборат?
7. Гомоген ва гетероген катализ деганда нимани тушунаси?
8. Ингибиторлар нима?
9. Реакциянинг молекулярлиги ва тартиби деганда нимани тушунаси?
10. Занжир реакциялар хақида изох беринг.

Таянч иборалар:

Мавзуда урганиладиган асосий таянч иборалари: химиявий кинетика, химиявий реакция тезлиги, реакциянинг молекулярлиги, тартиби, тезлик доимийси, уртача тезлик, реакция тезлигига таъсир этувчи омиллар, моддалар массаси таъсири конуни, Вант-Гофф коидаси, активланиш энергияси, катализатор, катализ, каталитик реакциялар, занжир реакциялар.

VI МАВЗУ

ХИМИЯВИЙ МУВОЗАНАТ

Режа:

1. Химиявий мувозанат хақида тушунча. Кайтар реакциялар.
2. Химиявий мувозанатнинг силжишига концентрациянинг таъсири.
3. Химиявий мувозанат силжишига босимнинг таъсири.
4. Химиявий мувозанат силжишига температуранинг таъсири.
5. Химиявий мувозанат доимийси. Ле-Шателье принципи.

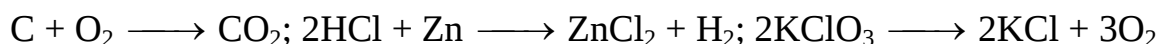
Адабиётлар:

1. Х. Р. Рахимов "Аноорганик химия", Тошкент "Укитувчи", 1981., 96-101 бетлар.
2. Н. С. Ахметов "Неорганическая химия", Москва "Высшая школа", 1969 г., 172-175 бетлар.
3. Т.М. Миркомиллов, Х.Х.Мухитдинов "Умумий химия", Тошкент "Укитувчи", 1987 й., 73-77 бетлар.

4. Н.Х. Максудов "Умумий химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1979 й., 79-85 бетлар.

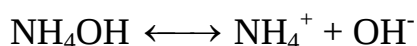
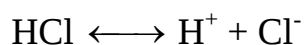
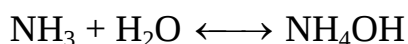
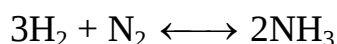
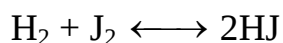
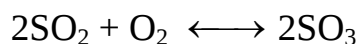
5. З.К. Кодиров, Ш.К. Норов, А.Г. Муфтахов "Анорганик химиядан амалий машгулотлар", Тошкент "Укитувчи", 1996 й., 39-40 бетлар.

Умуман, барча химиявий реакцияларни икки турга: қайтар ва қайтмас реакцияларга бўлиш мумкин. Реакцияга киришувчи моддалар тулик реакция маҳсулотларига айланадиган жараёнлар - қайтмас реакциялар дейилади. М:



Қайтмас реакциялар фақат бир йуналишда боради ва булар амалда тулик, охиригача борадиган реакциялардир. Агар дастлабки моддалар стехиометрик нисбатда олинган бўлса, реакция маҳсулотлари дастлабки моддалар билан ифлосланмаган, яъни тоза моддалар ҳосил бўлади.

Аксарият химиявий жараёнлар қайтар реакциялардир. Реакцияга киришувчи моддаларнинг бир қисми реакция маҳсулотларига айланиб, айни вақтда реакция маҳсулотлари қайтадан дастлабки моддаларга айланиб турадиган химиявий жараёнлар қайтар реакциялар дейилади. Масалан:



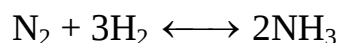
Бу мисоллардан қуриниб турибдики қайтар реакциялар иккита узаро қарама-қарши боровчи реакциялардан иборат бўлиб, улар қаторига қупчилик бирикиш, диссоцияланиш, гидролизланиш, комплекс ҳосил бўлиш реакцияларини қиритиш мумкин.

Бу реакциялар давомида реакция боровчи система (автоклав, стакан, қолба) да доимо дастлабки моддалар ҳам, реакция маҳсулотлари ҳам биргаликда учрайди.

Шу сабабли аксарият технологик жараёнларда кайтар реакцияларнинг кечиши ишлаб чиқаришни анча кийинлаштиради. Бу кийинчиликлар асосан, реакция тезлигини маълум вақтдан сунг узгармай қолишида, реакция маҳсулотларини ифлосланишида, ишлаб чиқариш унумининг пасайишида намоён бўлади. Кайтар реакцияларнинг узига хос хусусияти уларда химиявий мувозанат ҳолатининг юзага келиб қолишидир.

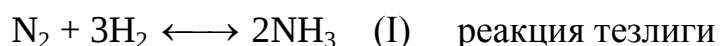
Юқорида келтирилган кайтар реакциялардан хоҳлаган бирортасини таҳлил этсангиз, ҳар бирида қуйидаги ҳолатни қуриш мумкин: (аммиак ҳосил бўлиш жараёнини қуриб чиқамиз).

1 моль N_2 газини билан 3 моль H_2 газини аралаштирилиб, тегишли шароит яратилса, бу моддалар ўзаро таъсирлашади:



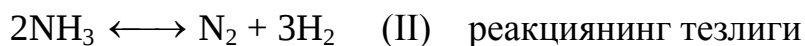
Маълум вақт давомида реакция боради, бир оздан сунг гуё реакция тухтаб қолгандек туюлади. Шу пайтда реакция аралашмани анализ қилиб қурилса, унда дастлабки моддалар N_2 , H_2 ва маҳсулот NH_3 -аммиак моддаси борлигини қуриш мумкин. Агар шароит ўзгартирилса, моддаларнинг концентрациялари ҳам ўзгариши, лекин уларнинг миқдорий нисбатлари ҳар бир ҳолатда деярли бир хил қолиши аниқланган.

Бунинг сабабини қуйидагича изоҳланади: моддалар аралаштирилганда реакция бошланиб, аммиак ҳосил бўла бошлайди:



$$V_{\text{тугри}} = K_{\text{тугри}} [N_2] \cdot [H_2]^3;$$

вақт ўтиши билан ҳосил бўлган маҳсулот – NH_3 нинг бир қисми парчаланиб, қайтадан дастлабки моддани ҳосил қила бошлайди:



$$V_{\text{тескари}} = K_{\text{тескари}} \cdot [NH_3]^2 \quad \text{бўлади.}$$

Вақт ўтиши билан I реакция тезлиги камайиб боради. Чунки, массалар таъсири қонунига қура N_2 ва H_2 концентрациялари камайиб бориши билан $V_{\text{тугри}}$ нинг қиймати камая бошлайди (12-расм а-қизик). II реакция тезлиги эса, аксинча

орта бошлайди. Чунки, вақт утиши билан аммиакнинг концентрацияси ортиб боради ва $V_{\text{тескари}}$ нинг киймати ортишига олиб келади (б-чизик).

Системада шундай ҳолат юзага келадики, у пайтда I ва II реакцияларнинг тезликлари узаро тенг булиб қолади:

$V_{\text{тугри}} = V_{\text{тескари}}$ (с-чизик). Бунда вақт бирлиги ичида азот ва водороддан канча аммиак ҳосил бўлса, шу вақт ичида ана шунча микдордаги аммиак қайта парчаланиб азот ва водородни ҳосил қилади, яъни туғри ва тескари реакцияларнинг тезликлари тенг булиб қолади. Бунга системанинг химиявий мувозанат ҳолати дейилади. Химиявий мувозанат пайтида химиявий реакциялар тухтаб қолмайди, реакция давом этаверади. Лекин карама - қарши реакцияларнинг тезликларигина тенг булиб тураверади. Шу сабабли буни динамик (харакатчан) мувозанат дейилади.

Химиявий мувозанатнинг микдорий характеристикаси сифатида мувозанат доимийси — $K_{\text{мув.}}$ қабул қилинган.

Мувозанат доимийси. Юқорида қуриб чиқилган реакциялар учун: туғри реакция тезлиги $V_{\text{тугри}} = K[N_2] \cdot [H_2]^3$; тескари реакция тезлиги: $V_{\text{тескари}} = K[NH_3]^2$ бўлса, химиявий мувозанат шарт: $V_{\text{тугри}} = V_{\text{тескари}}$ га қура: $K[N_2] \cdot [H_2]^3 = K[NH_3]^2$ бўлади. Бу тенгликдаги доимийларини бир томонга, моддалар концентрацияларини иккинчи томонга утказиб ёзсак:

$$K_{\text{мув.}} = K_{\text{тугри}} / K_{\text{тескари}} = [NH_3]^2 / [N_2] \cdot [H_2]^3$$

тенгламага келамиз. Агар доимийлар нисбати ҳам бир доимий узгармас сонга тенг булишини эътиборга олсак реакциялар тезлик доимийларининг нисбатлари $K_{\text{тугри}} / K_{\text{тескари}} = K_{\text{мув.}}$ эканлиги келиб чиқади. Бунинг маъноси - химиявий мувозанатда турган системада реакцияда ҳосил бўлган моддалар концентрациялар қупайтмасининг мувозанатда турган дастлабки моддалар концентрациялари қупайтмасига нисбати айни температурада доимий сондир.

Газсимон моддалар иштирок этадиган системалар учун $K_{\text{мув.}}$ - ифодаси концентрация урнида газсимон модданинг парциал босимлари езилади. Масалан умумий реакция: $aA + bB = cC + dD$ учун

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

Хар кандай реакция мувозанат доимийсининг киймати реакцияда иштирок этувчи моддалар табиатига ва температурага боглик булиб, моддаларнинг концентрациясига боглик эмас.

Умуман, мувозанат доимийси ва реакциянинг асосий термодинамик характеристикалари (ΔG , ΔH , ΔS) уртасида узвий богланиш мавжуд.

Маълумки $\Delta G = RT \ln K_{\text{мув}}$. Агар $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ эканлигини эсласак, у холда $\Delta H - T \Delta S = RT \ln K_{\text{мув}}$ келиб чиқади. Тенгламани ΔH ва $T \Delta S$ га нисбатан ечиб $K_{\text{мув}}$ кийматини топсак:

$K_{\text{мув}} = e^{-\Delta H / RT} \cdot e^{\Delta S / R}$ келиб чиқади. Бу формулада ΔH , ΔS ва T лар экспоненциалнинг даражасида турибди. Бундан куринадики $K_{\text{мув}}$ нинг киймати температура узгаришига жуда сезгир булиб, моддаларнинг табиати (энтальпия ва энтропия) га богликдир. Бу хулосалар хар кандай кайтар реакция (бирикиш, парчаланиш, диссоцияланиш, чуманинг эриши, комплекс хосил булиши, гидролизланиш) учун уринлидир.

Химиявий мувозанатнинг силжиши. Ле-Шателье принципи.

Агар мувозанатда турган системанинг бирор параметри ёки реакцион мухитнинг шароити узгартирилмаса, система узок вақт мобайнида бу мувозанат ҳолатида тураверади. Агар шу системанинг бирор параметри (шароити) узгарса, системанинг мувозанат ҳолати бузилади. Бошқачарок айтганда $V_{\text{тугри}} \neq V_{\text{тескари}}$ (мувозанат ҳолат) шарти узгариб, $V_{\text{тугри}} = V_{\text{тескари}}$ булиб қолади. Бу ҳолат факатгина куйидаги икки шарт: $V_{\text{тугри}} > V_{\text{тескари}}$ ёки $V_{\text{тугри}} < V_{\text{тескари}}$ дан бири амалга ошганда руй беради. Бунга химиявий мувозанатнинг силжиши дейилади. Мувозанат унга ёки чап томонга силжийди. Система химиявий мувозанати моддалар концентрациялари (c), босим (P) ва температура (T) узгарганда силжиши мумкин. Бу факторларнинг мувозанатни силжишига кандай таъсир этишини куриб чиқамиз.

Химиявий мувозанат силжишига моддалар концентрациясининг таъсири.

Агар аммиак хосил булиши реакциясида (мувозанатда турган) дастлабки моддалардан H_2 (ёки N_2) нинг концентрациясини оширсак массалар таъсири конунига кура $V_{\text{тугри}} = K_{\text{тугри}} [\text{N}_2] * [\text{H}_2]^3$ ифодага мувофик тугри реакция тезлиги ортишига олиб келади. Бунда системада N_2 ва H_2 нинг микдори камая бошлайди. NH_3 микдори мувозанат ҳолатидаги нисбатан ортади. Реакцион аралашмада NH_3 микдорининг ортиши уз навбатида тескари реакция $\text{NH}_3 \longleftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ тезлиги $V_{\text{тескари}}$ ортишига сабаб булади ва маълум вақтдан сунг системада янги мувозанат ҳолати қарор топади.

Бу мувозанатда турган системада яна H_2 (ёки N_2) нинг микдорини оширсак яна худди юқоридаги сингари ҳолат қайтарилади. Химиявий мувозанат унғ томонга силжийди ($V_{\text{тугри}} > V_{\text{тескари}}$) ва яна қайтадан мувозанат қарор топади ($V_{\text{тескари}} = V_{\text{тугри}}$).

Агар системада реакция маҳсулоти NH_3 нинг микдори оширилса, мувозанат тескарига - чапга силжийди ($V_{\text{тугри}} < V_{\text{тескари}}$) ва яна қайтадан мувозанат қарор топади.

Умуман, мувозанатда турган системада дастлабки моддалар концентрациясининг ортиши бу моддалар микдорини камайтирувчи реакция тезлиги ортиши ($V_{\text{тугри}} > V_{\text{тескари}}$) га олиб келади, мувозанат унғга, яъни реакция маҳсулотлари микдори ортиши томонга силжийди.

Реакция маҳсулотларидан бирининг микдорини ортиши, шу маҳсулот микдорини камайтирувчи реакция, яъни дастлабки моддалар хосил булиш реакцияси ($V_{\text{тугри}} < V_{\text{тескари}}$) тезлиги ортишига, мувозанатни чапга силжишига олиб келади.

Юқорида айтилган мисолимизда дастлабки моддалар концентрацияларининг камайиши тескари реакция, $V_{\text{тескари}} < V_{\text{тугри}}$ ортишига, яъни шу моддалар микдорини оширувчи реакция тезлиги ортишига олиб келади.

Хосил булган махсулот NH_3 - нинг микдорини камайиши $V_{\text{тугри}} > V_{\text{тескари}}$ га олиб келади, мувозанат унга силжийди.

Аксарият холларда, газсимон моддалар иштирокида боровчи реакция (система) ларда босим узгаришининг химиявий мувозанат силжишига таъсири ҳам худди юкорида баен этилгандек тушунилиши керак.

Азот, водород ва аммиакдан иборат химиявий мувозанатда турган системанинг умумий босими 3 марта (система хажмини 3 марта камайтириш билан) оширилганда мувозанат кайси томонга силжишини тахлил этайлик.

Бунда, босимнинг 3 марта ортиши газсимон моддаларнинг микдори 3 марта ортишига ва мувозанат силжишига сабаб булади. Натижада мувозанат кайси томонга силжийди? Шу саволга жавоб берайлик.

Босим узгаришигача барча моддалар концентрацияси: $[\text{N}_2]_{\text{мув.}}$, $[\text{H}_2]_{\text{мув.}}$, $[\text{NH}_3]_{\text{мув.}}$. Реакциялар тезликлари:

$V_{\text{тугри}} = K [\text{N}_2]_{\text{мув.}} * [\text{H}_2]_{\text{мув.}}^3$ ва $V_{\text{тескари}} = K [\text{NH}_3]_{\text{мув.}}^2$. Газларнинг босими 3 марта оширилганда уларнинг концентрациялари: $3[\text{N}_2]_{\text{мув.}}$; $3[\text{H}_2]_{\text{мув.}}$ ва $3[\text{NH}_3]$ булади. Хар бир реакциянинг тезлиги:

$$V_{\text{тугри}} = K(3[\text{N}_2]_{\text{мув.}})(3[\text{H}_2]_{\text{мув.}})^3 = 81 K[\text{N}_2]_{\text{мув.}}[\text{H}_2]_{\text{мув.}}^3$$

$$V_{\text{тескари}} = K(3[\text{NH}_3]_{\text{мув.}})^2 = 9K[\text{NH}_3]_{\text{мув.}}^2 \text{ булади.}$$

Демак, система босимининг 3 марта ортиши тугри реакция тезлигини 81 мартага, тескари реакция тезлигини эса 9 марта ортишига олиб келар экан. Натижада тугри реакция тезлиги тескари реакция тезлигидан 3 марта юкори булиб, мувозанат бузилиб ($V_{\text{тугри}} \gg V_{\text{тескари}}$ булгани учун) унга силжийди.

Бу холат реакция тенгламасининг унг ва чап томонларидаги стехиометрик коэффицентлар ($1 \text{ моль } \text{N} + 3 \text{ моль } \text{H} = 2 \text{ моль } \text{NH}_3$) йигиндиси ($4 \text{ моль} \neq \text{моль}$) узаро тенг булмагани учун руй беради. Агар тенгламада дастлабки моддалар "моль" лар сони хосил булган моддалар "моль" лари сони билан тенг булса, масалан $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ ($1 \text{ моль} + 1 \text{ моль} = 2 \text{ моль}$) босимнинг узгариши система мувозанатини узгарувига олиб келмайди. Лекин тенгламадаги моддалардан бирортасининг концентрацияси узгариши, мувозанатни у ёки бу томонга силжитган булар эди.

Юкоридагиларга асосан хулоса килсак, система хажмини камайтириш билан босимнинг ортиши химиявий мувозанатни газ молекулалари сони камаядиган томонга, яъни босим камаядиган томонга силжитади. Босимнинг камайиши эса мувозанатни босим ортадиган томонга силжитади. Реакциянинг унг ва чап томонларидаги стехиометрик коэффициентлар йигиндиси узаро тенг булса, босимнинг узгариши мувозанат силжишига таъсир этмайди.

Температуранинг таъсири

Химиявий мувозанат силжишига температуранинг таъсири реакциянинг эндотермик ёки экзотермик эканлигига, яъни реакциянинг иссиқлик эффектига боғлиқ булади.

Агар аммиак ҳосил бўлиши реакциясининг урганишни давом эттирадиган булсак:

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longleftrightarrow 2\text{NH}_3 - \Delta H = - 46,2 \text{ кж/моль.}$$
Бу реакция иссиқлик чиқиши билан боради, экзотермик реакция ($\Delta H < 0$). Бу системада температурани оширсак температура ютилиши билан борадиган реакция $2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ тезлиги ортади ($V_{\text{тугри}} < V_{\text{тескари}}$) ва мувозанат чап га силжийди.

Температура пасайтирилса, иссиқлик чиқиши билан борадиган реакция тугри тезлиги ортади ($V_{\text{тугри}} > V_{\text{тескари}}$) ва мувозанат унга NH_3 ҳосил бўлиши томонга силжийди.

Хар қандай мувозанатда турган системада температуранинг ортиши эндотермик реакция тезлиги ортишига, температуранинг пасайиши - экзотермик реакция тезлиги ортишига олиб келади.

Куриб чиқилган химиявий мувозанат силжишига уч фактор таъсиридан умумий хулоса: агар мувозанатда турган системага ташқаридан таъсир этилса (моддалар концентрацияси, босими, температура узгартирилса) система уз мувозанатини шу таъсир камаядиган реакция бориши томонига силжитади. Бунинг химиявий мувозанат силжиши туғрисида Ле-Шателье принципи (ёки қонуниди) дейилади. Бу қонунда ҳар қандай химиявий мувозанатда турган реакция (технологик

жараён) учун кулланилиб, жараёнлар боришини бошқаришнинг асосини ташкил этади.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Кайтар ва кайтмас реакциялар деб кандай реакцияларга айтилади.
2. Химиявий мувозанат нима?
3. Мувозанат доимийси нима ва унинг физик маъноси нимада?
4. Ле-Шателье принципининг мохиятини тушунтиринг.
5. Мувозанатга температура таъсирини тушуниш учун нимага эътибор бериш керак?
6. Кандай системаларда мувозанатнинг силжиши босимга боғлиқ эмас?
7. Мувозанатнинг силжишига:
 - а) дастлабки моддалар микдорининг ортиши кандай таъсир этади?
 - б) дастлабки моддалар микдорининг камайиши кандай таъсир этади?
 - в) махсулотлар микдорининг ортиши кандай таъсир этади?
 - г) махсулотлар микдорининг камайиши кандай таъсир этади?

Таянч иборалар:

Мавзуда урганиладиган асосий таянч иборалар: кайтар ва кайтмас реакциялар, химиявий мувозанат, мувозанат доимийси, мувозанатнинг силжиши, Ле-Шателье принципи.

VII МАВЗУ.

ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАР. ЭРИТМАЛАР.

Режа:

1. Дисперс системалар ва уларнинг турлари.
2. Чин эритмалар ва уларнинг хосил булиши.
3. Моддаларнинг эрувчанлиги.
4. Эритмалар концентрацияси ва уларни ифодалаш усуллари.
5. Эритмалардаги осмос ходисаси.
6. Эритмаларнинг буг босими. Рауль конунлари.

Адабиётлар:

1. Х. Р. Рахимов "Анорганик химия", Тошкент "Укитувчи", 1981., 108-119 бетлар.
2. Н. С. Ахметов "Неорганическая химия", Москва "Высшая школа", 1969 г., 145-160 бетлар.
3. Р. Убайдуллаева, Ш.Абдуллаев "Умумий кимёдан назарий ва амалий машгулотлар" Тошкент "Ўзбекистон" 1997 й., 32-100 бетлар.
4. Т.М. Миркомилов, Х.Х.Мухитдинов "Умумий химия", Тошкент "Укитувчи", 1987 й., 78-85 бетлар.
5. К. Ахмеров ва бошқалар."Умумий ва анорганик химия" Тошкент "Укитувчи", 1988 й., 135-140 бетлар.
6. Х.Р. Рахимов ва бошқалар."Анорганик химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1980 й., 74-100 ва 122-124 бетлар.
7. Н.Х. Максудов "Умумий химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1979 й., 44-52 бетлар.

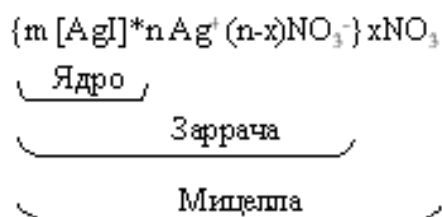
Купчилик моддалар бир-бирида (газ - суюклик, суюклик-суюклик, каттик модда - газ, каттик модда - суюклик) таркалади. Таркалиш натижасида гетероген ёки гомоген системалар хосил булади.

Бир модда ичида (мухитида) иккинчи модданинг жуда кичик заррачалар холида таркалиши (дисперсланиши) дан хосил булган микрогетероген системалар *дисперс системалар* дейилади. Хар кандай дисперс система дисперс мухитдан ва унда таркалган модда заррачалари - дисперс фазадан иборат булади. Дисперс системалар бир-биридан дисперс мухит ва дисперс фазанинг агрегат ҳолати, заррачаларнинг улчами (катта-кичиклиги), яъни дисперслик даражаси билан фарк килади.

Дисперслик даражасига кура: дагал дисперс системалар ($r = 100 - 10000 \text{ нм} \longleftrightarrow = 10 \text{ мкм}$) мавжуд. Бундай системалар суспензиялар (дисперс мухит - суюлик, дисперс фаза - каттик модда заррачалари) - лойка сув; уннинг сувдаги аралашмаси, эмульциялар (дисперс фаза ва дисперс мухит - суюклик) - буюклар, сут каби аралашмалар киради. Бу дисперс системалар нотургун системалар булиб вақт утиши билан бузилади. Масалан, лойка сув маълум вақт тинч турса тинийди, яъни тупрок заррачалари чукади. Бу системаларга чанг (каттик модда - дисперс фаза, хаво - дисперс мухит); тутун - дисперс фаза ва дисперс мухит газсимон моддалар; купиклар - (дисперс мухит - суюлик, дисперс фаза - газ); туман (дисперс фаза - суюлик -(сув), дисперс мухит - хаво) ҳам киради.

Нозик дисперс системалар ёки коллоид эритмалар. ($r = 1-100 \text{ нм}$, ёки $0,1 - 10,0 \text{ мкм}$) коллоид эритмаларни бошқача "Золлар" ҳам дейилади. Коллоид эритмалар дагал дисперс системаларга нисбатан барқарордир. Уларга коғоз клейси (K_2SiO_3 ёки Na_2SiO_3 нинг сувли аралашмаси - "суюк шиша"), AgI , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2S_3 - золлари мисол булади. Коллоид эритмадаги заррачалар мураккаб таркибли булиб бу заррачалар **"МИЦЕЛЛА"** дейилади.

KI ва AgNO_3 тузлари эритмалари аралашувидан хосил булган AgI - золини куйидагича тасаввур этиш мумкин.



Мицелланинг зарядига кура золларни "гидрофил золь" (мусбат коллоид) га ва "гидрофоб золь" (манфий коллоид) га булинади. Буларга мисоллар сифатида Fe_2O_3 нинг гидрофил золи - $\{[\text{xFe}_2\text{O}_3] \cdot \text{yH}_2\text{O} \cdot \text{zFe}^{3+} \cdot \text{Cl}^-\}$ ва As_2S_3 нинг гидрофоб золи $\{[\text{xAs}_2\text{S}_3] \cdot \text{zHS}^- \cdot \text{zH}^+\}$ ни курсатиш мумкин.

Купчилик юкори молекуляр бирикмаларнинг эритмаларида улар заррачаларининг улчамлари катта булганлиги учун бу моддаларнинг эритмаларини ҳам коллоид эритмаларга киритилади.

Умуман, коллоид эритмаларни олиниши, хоссалари, ишлатилиши урганувчи химия фанининг булими мавжуд булиб уни "коллоид химия" дейилади ва махсус урганилади.

Ута нозик дисперс системалар. Бу системаларда r заррача $< 10^{-8}$ см булиб, модда ион ёки молекулалар холида дисперс мухитда таркалган булади. Бу системалардаги заррачаларни оддий куз билан куриб булмайди. Ута нозик дисперс системаларни чин (хакикий) эритмалар ҳам деб айтилади. Чин эритмаларни алохида урганиб чиқамиз.

Чин эритмалар.

Купчилик химиявий узгаришлар, шу жумладан технологик жараёнлар эритмаларда кечади. Хомаше ва махсулотлар сифатини назорат қилиш, химиявий жараёнлар механизмини тулик урганиш, моддаларни синтез қилиш, уларнинг хосса ва тузилишларини аниқлаш учун энг куп қулланиладиган системалар - эритмалардир.

Эритма - икки ёки ундан ортикча компонент (таркибий қисм) дан иборат булган гомоген системадир.

Эритмалар моддаларнинг агрегат ҳолатига кура каттик, суюқ, газсимон ҳолатларда булади. Каттик эритмалар - булар турли таркибга эга булган металлларнинг қотишмалари (пулат, чуян, дюралюминий, бронза, латун) ва шишалардир.

Газсимон эритмаларга ҳаво (азот, қислород ва бошқа газлардан иборат) ва бошқа газларнинг аралашмалари қиради.

Каттик ва газсимон эритмаларда кайси компонентнинг миқдори куп булса, шу компонент эритувчи ҳисобланади. Масалан: Чуян - углерод (4%) нинг темир (96%) даги эритмаси булса, ҳаво - азотдаги (78%) кислород (21%) нинг эритмаси булади.

Энг куп урганиладиган ва куп учрайдиган эритмалар суюқ эритмалардир. Суюқ эритмалар - асослар, кислоталар, тузларнинг ва органик моддаларнинг сув ёки бошқа суюқ моддаларда эришдан ҳосил булган системалардир. Шу сабабли эритмалар каторига купчилик суюқликлар (сув-спирт, спирт-эфир, бензол-эфир, ацетон-сув, ацетон-спирт, бензол-бензин ва ҳоказо) нинг узаро аралашмаларини киритиш мумкин. Суюқ эритмаларда эритма ҳосил булиш жараёнида агрегат ҳолатини узгартирмайдиган компонент эритувчи дейилади. Масалан: сувда ош тузи эриганда (миқдоридан катъий назар) ош тузи кристаллари сув таъсирида кристалл ҳолатини йукотади, сув эса суюқ ҳолича қолаверади. Шунинг учун бундай эритмаларнинг барчасида сув эритувчи булади.

Агар суюқликларнинг узаро аралашувидан ҳосил булган эритмалар булса, миқдори куп булган суюқлик эритувчи ҳисобланади.

Эритмаларнинг ҳосил булиши.

Эритмаларнинг ҳосил булишини физикавий ва химиявий (гидратлар) назариялари қуйидагича тушунтиради.

Эритма эритувчиларда турли модда молекулаларини таркалиб кетиши, яъни эриши натижасида ҳосил булади. Каттик моддалар эришида унинг сиртидаги молекулалар эритувчи молекулалари таъсирида сиртдан "узилиб" эритмага утади. Диффузия ходисаси ва молекулаларо таъсир туфайли молекулалар эритма "ичига" сингиб кетади. Шу тариқа кристалл панжарани ташкил этган барча молекулалар (эритма эриган моддага туйинмагунча) эритмага утади ва эритма ҳосил булади. Бу жараён натижасида бир жинсли система ҳосил булади ва бунда эритувчининг табиати ва каттик модданинг тузилиши, химиявий ҳоҳсаси асосий ролни уйнайди.

Суюк моддаларнинг эритмалари ҳосил бўлишида эритувчи ва эрийдиган моддаларнинг молекулалари узаро аралашиб (диффузия ходисаси туфайли) кетади. Бу жараёнда моддаларнинг диполь моменти, кутбланувчанлиги каби хусусиятлари асосий уринни эгаллайди. Шу сабабли кутбли моддалар кутбли эрувчида, кутбсиз моддалар кутбсиз эритувчиларда яхши эрийди.

Эритмаларнинг бир жинсли бўлиши, эриш жараёнида иссиқликнинг ютилиши ёки ажралиб чиқиши эритмаларни химиявий моддалар деб айтишга асос бўлади.

Лекин, эритмалар таркибининг ҳар хиллиги ва узгарувчанлиги уларни механик аралашмаларга тааллуқли деган хулосага олиб келади. Шу сабабли эритмаларни химиявий моддалар билан механик аралашмалар уртасидаги "оралик система" деб қараш керак.

Юқоридаги ҳолларда ва ҳар қандай эритмаларнинг ҳосил бўлишида эритувчи молекулалари билан эрийдиган модда молекулалари уртасида узаро химиявий реакция боради. Бу реакциянинг махсулоти сифатида эриган модда молекулаларининг сольватлари ҳосил бўлади. Агар А-моддаси бирор эрувчи (лотинча "solven") да эриса, эритмада ҳосил бўлган янги модда - сольват $[A \cdot n \text{ solv}]$ қуринишида езилади. Эритувчи сув бўлса ҳосил бўлган моддалар $(A \cdot n \text{ H}_2\text{O})$ гидратлар дейилади. Эритмалар ҳосил бўлишининг сольватлар (гидратлар) назариясини Д.И.Менделеев яратган.

Сувли эритмалардан ажратиб олинган қупчилик кристалл моддалар таркибида бир неча молекула сув бўлади: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ва ҳоказо.

Демак, гидратлар (сольватлар) нинг таркиби эриган модда таркибига, табиатига, эритувчининг миқдorigа ва табиатига боғлиқ бўлади.

Барча химиявий жараёнлар сингари моддаларнинг эриши ҳам системанинг энтальпияси (ΔH), энтропияси (ΔS) ва изобор-изотермик потенциали ΔG узгариши билан характерланади. Термодинамика нуқтаи назаридан бирор модда бошқа иккинчи моддада эриганда $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$ шарт бажарилиши керак.

Бундан куришиб турибдики, доимий температурада ΔG нинг киймати эриш жараёнида заррачаларнинг тартибсизлиги (ΔS) - энтропия ва энтальпия (ΔH) узгаришидан иборат.

Бу иккала катталикнинг эриш жараёнига таъсири куйидагича тушунтирилади.

Суюклик ёки каттик модда эриганда "тартибли" ҳолатдан тартибсиз ҳолатга утади, яъни эрувчида таркалиб кетади. Бунинг натижасида системанинг энтропияси ортади ($\Delta S > 0$), бу эриш жараёнини уз-уздан боришига ва $\Delta G > 0$ булишида энтропия фактори хиссасини ортишига сабаб бўлади. Шунинг учун ҳам аксарият ҳолларда каттик ва суюк моддаларнинг эриши температура ортиши билан ортади.

Газсимон моддаларнинг суюкликларда эришида заррачалар (газ ҳолатдаги) тартибсиз ҳолатдан тартиби юкори бўлган (суюклик) ҳолатга утади ва $\Delta S < 0$, яъни бу жараён энтропиянинг камайишига олиб келади. Бунда ΔG -нинг кийматига энтропия факторининг кушадиган хиссаси кам бўлади. Шу сабабли газсимон моддаларнинг эрувчанлиги температура ортиши билан камайиб, температура пасайиши билан ортади.

Эритма ҳосил булиш жараёнида системанинг энтальпияси ёки ортиши $\Delta H > 0$, ёки камайиши $\Delta H < 0$ мумкин. Агар $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ эканлигини эътиборга олсак ва эриш жараёнида ҳажм узгармайди ($\Delta V = 0$) деб қабул килсак, (система ташки муҳитга нисбатан иш бажармайди $A = p\Delta V = 0$) у ҳолда эриш пайтида энтальпия узгариши факатгина системанинг ички энергияси узгаришидан $\Delta H = \Delta U$ иборат бўлади. Бошқачароқ айтганда, ΔH (эриш) асосан модданинг тузилиши, кристалл панжараси бузилишига сарфланган энергия (ΔH тузилиш) билан янги ҳосил бўлган моддаларнинг (сольватланиш гидратланиш) ҳосил булиш энергия ($\Delta H_{\text{сольв.}}$) лари фарқи $\Delta H_{\text{эриш}} = \Delta H_{\text{тузилиш}} - \Delta H_{\text{сольв.}}$ дан иборат бўлади.

Газсимон моддалар учун $\Delta H = 0$ бўлгани, учун $\Delta H_{\text{эриш}} = -\Delta H_{\text{сольв.}}$ бўлади, яъни газларнинг суюкликларда эришида газ молекулалари билан эритувчи молекулалари уртасидаги узаро таъсир энергияси асосий фактор ҳисобланади ва шу сабабли доимо газларнинг эриши ($\Delta H_{\text{эриш}} < 0$) экзотермик жараёндир.

Шунингдек шакар, глицерин, спирт, NaOH, KOH, Na₂SO₄, сульфат, хлорид, нитрат кислоталарнинг эриши ҳам экзотермик жараёндир. Чунки, молекуляр кристалларнинг тузилиш энергияси ва суюқ моддалардаги молекулалараро вандер-ваальс кучларининг энергияси бу моддаларнинг сольватланиш (гидратланиш) энергиясидан кичик, яъни $\Delta H_{\text{тузилиш}} < \Delta H_{\text{гидратланиш}}$.

Ионли кристаллардан иборат моддалар (NaNO₃, NH₄Cl, KCNS, NaCl, KNO₃, KCl, NH₄NO₃, SiSO₄ ва бошқалар) да молекулалар орасидаги боғланиш энергияси жуда катта кийматга эга. Шунинг учун бу моддалар эриганда $\Delta H_{\text{тузилиш}} > \Delta H_{\text{сольв}}$ булгани туфайли энтальпия узгариши $\Delta H > 0$ булади. Бу моддаларнинг эриши эндотермик реакциялардир, бошқача айтганда бу моддаларнинг эриши температура ортиши билан ортиб боради. Моддалар эриганда иссиқликнинг ютилишидан фойдаланиб баъзи бир совутгич аралашмалар ҳосил қилинади. Агар 60 г. NH₄NO₃ ни 100 гр. H₂O да эритилса, системанинг ҳарорати 30⁰С га пасаяди, агар 88 г. NH₄NO₃ ни 100 г. сувда эритилса 36⁰С га температурани пасайтириш мумкин.

Баъзи моддаларда $\Delta H_{\text{тузилиш}} = \Delta H_{\text{сольв}}$ булади. Булар молекуляр тузилишли кутбланмаган моддалар булиб, уларнинг эриши энтальпия узгаришисиз ($\Delta H_{\text{эриш}} = 0$) руй беради. Бу эриш жараёнида $\Delta G < 0$ булиши учун асосан, энтропиянинг узгариши ($\Delta S > 0$) ҳал қилувчи роль уйнайди. Бунга мисол сифатида I₂ кристалларнинг CCl₄ да эришини келтириш мумкин. Бу эритма ҳосил булишида эритувчи ва эриган модда молекулалари уртасида янги модда (сольват) ҳосил булмайди ва бундай эритмалар купинча оддий иккита модданинг аралашмасига, яъни идеал эритмаларга якин булади.

Моддаларнинг эрувчанлиги.

Хар қандай химявий тоза модда бошқа моддада эрийди. Моддаларнинг эрувчанлиги шу модданинг ва эритувчининг табиатиға, температураға боғлиқ.

Моддаларнинг эрувчанлиги деб, айна температурада 100 г. эритувчида эриган модданинг грамм микдорига айтилади. Одатда буни моддаларнинг "эрувчанлик коэффициентини" дейилади.

Кенгрок маънода моддаларнинг эрувчанлиги сифатида айни шароитда туйинган эритманинг концентрациясини қабул қилса ҳам бўлади. Шунга мувофиқ, эрувчанлик микдоран эриган модда массасининг туйинган эритма массасига нисбатини ифодаловчи фоиз қийматга тенгдир. Баъзан 1 литр туйинган эритмадаги эриган модданинг "моль" лар сони ҳам модданинг эрувчанлиги дейилади.

Қупчилик ҳолларда эритувчи сифатида сув ишлатилгани учун моддаларнинг сувда эрувчанлиги қуйидагича характерланади: агар 100 г сувда 10 г. ва ундан қуп микдордаги модда эриса - яхши эрувчан; агар 10 г. дан 0,01 гача эриса - кам (ёмон) эрийдиган; агар 0,01 г. дан кам эриса - амалда эримайдиган модда дейилади.

Моддаларнинг эрувчанлиги уларнинг табиатига боғлиқ. Қутбли моддалар қутбли эритувчида (спирт - сувда, аммиак - сувда, водород хлорид - сувда) яхши эрийди: қутбсиз моддалар қутбсиз эритувчиларда (иод - хлороформда, ег - бензолда, нафталин - бензолда) яхши эрийди.

Температуранинг ортиши билан моддаларнинг эрувчанлиги ҳам ортиб боради. Бунинг сабаби моддаларнинг эриш иссиқлиги мавзусида батафсил баён этилди. Моддалар эрувчанлигини температурага боғлиқлиги эрувчанлик графигида курсатилади. Ушбу графикдан фойдаланиб ҳоҳлаган температурада (100°C гача) турли моддаларнинг 100 г. эритувчида неча грамм эришини билиб олиш мумкин.

Қаттик моддаларнинг эрувчанлиги босимга боғлиқ бўлмайди.

Суюқ моддалар суюқликларда эриганда турлича (чексиз ёки чекланмаган микдорда) эрийди ёки аралашади. Масалан, спирт сувда чекланмаган микдорда эрийди, бошқача айтганда спирт ва сув ҳоҳлаган микдорий нисбатларда аралашади.

Диэтил эфири ($\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$) ҳона температурасида сувда чекланмаган микдорда эрийди, яъни сув ва эфир аралашмаси икки қаватдан иборат бўлади. Юқори қатлам - сувнинг эфирдаги туйинган эритмаси бўлса, пастки қатлам эфирнинг сувдаги туйинган эритмасидир. Температуранинг ортиши бу

моддаларни бир-биридан эрувчанлигини оширади ва маълум температурада иккала модда узаро хоҳлаган нисбатда аралашади.

Узаро чекланган микдорда эрувчи суюкликларнинг чексиз эрувчанлик ҳолатига утадиган температура суюкликларнинг критик эриш температураси дейилади. Бунга мисол: фенол (C_6H_5OH) $66,4^{\circ}C$ да сувда чекланган микдорда эрийди, $66,4^{\circ}C$ дан бошлаб эса, фенол чекланмаган микдорда сувда, сув эса фенолда эрийди (аралашади). Шунинг учун "фенол-сув" системаси учун $66,4^{\circ}C$ критик эриш температураси дейилади.

Маълумки иккита узаро аралашмайдиган суюклик аралашмасига учинчи - бу иккала моддада уз эрувчанлик коэффициентига пропорционал ҳолда эрийдиган модда қушилса, бу модда иккала суюкликда турлича эрийди.

Узаро аралашмайдиган моддалар аралашмасида эриган (таркалган) модданинг концентрациялари нисбати айни температурада доимий сон бўлиб, эриган модданинг умумий микдорига боғлиқ эмас. Буни "таркалиш қонуни" дейилади. Агар C - эриган модданинг биринчи эритувчидаги концентрацияси, C - эриган модданинг иккинчи эритувчидаги концентрацияси бўлса, унинг таркалиш коэффициенти K қуйидагича ифодаланади:

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

Иоднинг сувга нисбатан хлороформда таркалиш коэффициенти $K=130$ га тенг, яъни хлороформда эриган иод микдори сувдагига нисбатан 130 марта қуп.

"Таркалиш қонуни"га асосланиб моддаларни бир-биридан ажратиш, микдорини ошириш - концентрлаш ва ажратиб олиш (экстракциялаш) мумкин.

Газлар ҳам суюкликларда эрийди. Бу жараён экзотермик жараён. Газларнинг суюкликларда эриши Генри қонунига бўйсунди.

Доимий температурада узгармас ҳажмдаги суюкликда эриган газ микдори шу газнинг парциаль босимига тугри пропорционал.

$$C = K * P$$

бунда C - газнинг туйинган эритмадаги микдори, P -газнинг парциал босими ва K - пропорционаллик коэффициенти ёки Генри доимийси.

Агар суюликда бир неча газлар аралашмаси эриса, хар бир газнинг эрувчанлиги газларнинг умумий босимига эмас, балки шу газнинг парциал босимигагина боглик булади.

Газларнинг эрувчанлиги "мл/100 мл" бирликда ифодаланади.

Баъзи газларнинг сувда эрувчанлиги "мл/100 мл H₂O"

<i>ГАЗ</i>	<i>Эрувчанлиги</i>		<i>Газ</i>	<i>Эрувчанлиги</i>	
	<i>0°</i>	<i>20°С</i>		<i>20°С</i>	<i>0°</i>
Водород	2,15	1,8	CO ₂	171	87.8
Кислород	4,9	3,1	Cl ₂	461	236
Азот	2,35	1,5	N ₂	5,5	3,3
Аммиак	--	700	NH ₃	--	--

Моддаларнинг эрувчанлик коэффициентига кура туйинмаган, туйинган ва ута туйинган эритмаларга ажратилади.

Туйинмаган эритма. Айни температурада маълум микдор эритувчида эриш коэффициентидан кам микдордаги модда эришидан хосил булган эритма - туйинмаган эритма дейилади. Агар эрувчанлик графигига эътибор берилса, 20°С да 100 га сувда 36 г. NaCl эрийди. Агар шу шароитда 15 г. NaCl эриса, туйинмаган эритма хосил булади. Бу эритмада яна кушимча 21 г. модда эритиб туйинган эритма хосил килинади.

Туйинган эритма - айни температурада маълум микдордаги эритувчида эриш коэффициентига тенг ёки ундан купрок микдордаги модда эришидан хосил булган эритмадир. Туйинган эритмада доимо эриган модда микдори кристалл (эримай колган) модда микдори билан мувозанатда булади, яъни эритмага утаётган заррачалар сони эритмадан кристалга утаётган молекулалар сонига тенг булади.

Ута туйинган эритма. Агар туйинган эритмада эриган модда устига яна шу моддадан кушиб температура оширилиб бораверилса ортикча кушилган модда эриб кетади. Яна модда кушилиб температура оширилса модда яна эриб кетади ва

натижада ута туйинган эритма хосил булади. Ута туйинган эритмалар азалдан (Т.Е.Ловиц, 1794 й) маълум булиб, улар оддий шароитда нотургун системадир.

Шу туфайли бу эритмага озгина механик таъсир (эритма турган идишга оддий зарб) берилса ёки озгина каттик модда заррачаси кушилса, температура пасайтирилса эритмани бузилишига - эриган модданинг ортикча микдори қайта кристалланиб ажралиб чиқади. Шу усул (қайта кристаллаш) билан купчилик моддалар тозаланади. Бунда купинча кристаллогидратлар олинади. Масалан: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (натрий тиосульфат кристаллогидрати), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Глаубер тузи), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура), $\text{SiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (мис купороси).

Эритмаларнинг концентрацияларини ифодалаш усуллари.

Эритманинг бирор хажми ёки массаси бирлигида эриган модда микдорини курсатувчи катталик эритманинг концентрацияси дейилади ва C - харфи билан белгиланади.

Эритма концентрациясини ифодалашнинг қуйидаги турлари мавжуд:

- а) эриган модданинг масса улуши (ω) ёки фоиз концентрация ($C\%$)
- б) моляр концентрация (C_m , моль/л)
- в) нормаль ёки эквивалент концентрацияси (C_N ; N , г-экв/л)
- г) Титр (T , г/мл)
- д) моляль концентрацияси (m , моль/1000 г)
- е) моляр қисм (N , моль)

Хар бир концентрацияси туруни алохида қараб чиқамиз.

Фоиз концентрация.

Хар қандай эритманинг 100 грамида эриган модданинг грамм микдорини курсатувчи қиймат фоиз концентрация дейилади.

Фоиз концентрация қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$C\% = \frac{m_{\text{модда}}}{m_{\text{эритма}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{модда}} \cdot 100\%}{m_{\text{эритма}} + m_{\text{модда}}}$$

Купчилик ҳолларда бу концентрацияни "масса улуши" ҳолида:

$$W = \frac{m_{\text{модда}}}{m_{\text{эритма}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{модда}} \cdot 100\%}{m_{\text{эритма}} + m_{\text{модда}}}$$

ифодаланади. Унинг маъноси эритма умумий огирлигининг канчаси эриган модда хиссасига тугри килишини билдиради.

Маълумки, эритмалар суюқ холда булгани учун унинг микдори хажм бирлигида (V, мл, см³, литр) ифодаланади. Бундай холларда эритма массаси билан хажми уртасидаги боғланиш $m=V \cdot d$ холида езилади. Бу ерда d – 1 эритманинг зичлиги, яъни 1 мл (см³) хажмдаги эритманинг огирлиги дейилади ва г/мл, г/см³, кг/м³ бирликда улчанади. Масалан, 98% ли H₂SO₄ эритмасининг зичлиги 1,84 г/см³ га тенг деганда шу эритманинг 1 см³ ёки 1 миллилитри 1,84 г. массага эга, деб тушуниш керак.

Юкоридагиларни эътиборга олсак, эритманинг фоиз концентрацияси:

$$C\% = \frac{m_{\text{модда}}}{V \cdot d} \cdot 100 \quad \text{ёки} \quad \% = \frac{m_{\text{модда}}}{V \cdot D} \cdot 100$$

Фараз килайлик, ош тузи эритмасининг концентрацияси 15% (0,15) ли булсин. Бунинг маъноси, ош тузи эритмасининг 100 грамида 15 г. NaCl моддаси 85 г. H₂O да эриган. Бошқача айтганда, шу эритманинг 1 огирлик кисми (г.) да 0,15 огирлик кисм (г.) NaCl ва 0,85 огирлик кисм (г.) H₂O дан иборат.

Моляр концентрация.

Эритмаларнинг моляр, нормал концентрациялари ва титр хажмий концентрациялар каторига кириб, эритманинг хажми бирлигида эриган модда микдорини ифодалайди.

1 литр (1000 мл) эритмада эриган модданинг "моль" лар микдорини курсатувчи киймат моляр концентрация дейилади. Уни хисоблаш формуласи:

$$C = \frac{n_{(\text{моль})}}{V_{(\text{литр})}} \quad \text{булади.}$$

Бу ерда V - эритманинг хажми, n - эриган модданинг "моль" лар сони. Агар $n = m/M$ ва хажмни миллилитрда ифодаласак, у холда:

$$C = \frac{m_{\text{модда}} \cdot 100\%}{M \cdot V_{(\text{мл})}} \text{ булади.}$$

Бу ерда m модда - эриган модда массаси, гр, M эриган модданинг молекуляр массаси, г/моль.

Агар, H_2SO_4 нинг 0,5 моль/л (моляр) концентрацияли эритмаси дейилса, хар бир литр эритмада 0,5 моль (ёки $0,5 \cdot 98 = 49$ грамм) H_2SO_4 эриган, деган маънони тушуниш керак.

Нормал (эквивалент) концентрация

Хар кандай эритманинг 1 литри (1000 миллилитр) да эриган модданинг грамм - эквивалент сони (эквивалент микдори) ни билдирувчи кийматга нормаль концентрация дейилади. Нормал концентрацияни хисоблаш формулалари:

$$C_H = \frac{n_{(\text{гр.экв})}}{V} \quad \text{ёки} \quad n_{(\text{гр.экв})} = \frac{M_{\text{модда}}}{\mathcal{E}_{\text{модда}}}$$

$V = 1000$ мл эканлигини эътиборга олсак:

$$C_H = \frac{m_{\text{модда}} \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{модда}} \cdot V_{(\text{мл})}} \text{ (н) (г.экв/л) булади.}$$

Ушбу концентрацияни хисоблаш учун "химиянинг асосий конунлари" мавзусидаги мураккаб моддаларнинг эквивалентини хисоблаш формулаларини билиш шарт.

Агар, NaOH нинг 0,25 н ли эритмаси дейилса, шу эритманинг хар 1 литрида 0,25 г.экв (ёки $0,25 \cdot 40 = 10$ г.) NaOH эриган, деган маънони англаш лозим.

Моляр ва нормаль концентрацияларнинг формулаларидан куриниб турибдики, эритманинг концентрациялари эритма хажмига тескари пропорционалдир, яъни аник концентрацияли эритманинг хажми аввалгисига нисбатан неча марта ортса, эритма концентрацияси шунча камаяди.

Аксарият холларда моляр ва нормаль концентрациялар фоиз концентрация билан алмаштирилиши ёки аксинча масалаларни хал этишга турги келади. Шундай холларда куйидаги формулалардан фойдаланиш мумкин:

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

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

Эритманинг титри.

Эритманинг 1 миллилитр (см^3) да эриган модданинг грамм микдорини курсатувчи кийматга эритманинг титри дейилади.

Юкоридаги коидага кура, хлорид кислота (HCl) эритмасининг титри 0,00365 г/мл тенг дейлик. Бу эритманинг 1 мл да 0,00365 г. HCl эриган деган маънони англатади.

Умуман, эритманинг титри билан моляр ва нормаль концентрациялари уртасида куйидагича боғланиш бор:

$$T = \frac{m_{\text{модда}}}{V_{\text{эритма}}} = \frac{C_H \cdot \mathcal{E}}{1000} \quad \text{ва} \quad T = \frac{C_M \cdot M}{1000}$$

Моляр концентрация.

Моляр концентрация одатда кам ишлатиладиган концентрация туридир.

Моляр концентрация деб, 1000 г. эритувчида эриган модданинг "моль" лар сонига айтилади ва $M = n / 1000$ г. формула билан хисобланади. Агар 1000 г. эритувчида 1 моль модда эриган булса, бу эритма 1 молялли дейилади.

Моляр кисм.

Купчилик холларда эритмалар концентрацияси моляр кисм оркали ифодаланди. Умуман, эритмадаги эриган модда ва эритувчининг микдори 1 моль деб олинса, шу 1 мольнинг кандай хиссаси эриган моддага ва кандай кисми эритувчига тугри келишини курсатувчи микдорга моляр кисм дейилади. Шунга кура, эритувчининг моляр кисми:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} ; \quad \text{эриган модданинг моляр кисми эса,}$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_1} ; \text{ холида ифодаланади.}$$

Бунда n_1 - эритувчининг " моль" лар сони, n_2 - эриган модданинг "моль" лар сони ва улар куйидагича ифодаланади:

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

Хар кандай эритма учун $N_1 + N_2 = 1$ га тенг. Бу формулалардан тегишли хисоблашларда фойдаланилади.

Эритмалардаги осмос ходисаси.

Маълумки эритма хосил булишида ёки концентрациялари бир-биридан фарк килувчи эритмалар узаро аралаштирилганда эритмадаги модда заррачалари ва эритувчи молекулалари эритма ичида тартибсиз (Броун) харакат кила бошлайди. Бунга мисол турли концентрацияли шакар эритмалари аралашмаси була олади. Агар концентрация кам шакар эритмасига концентрацияси юкори булган шакар эритмаси кушилса, эритма ичида шакар молекулалари куп жойдан кам жойга, эритувчи молекулалари хам куп жойдан кам жойга утади. Эритмада диффузия ходисаси руй беради. Бунда эритманинг энтропияси $\Delta S \rightarrow \max$ булгунча, яъни эритмада янгидан эриган модда (шакар) молекулалари кайта текис таксимланмагунича давом этади. Бу икки *еклама диффузия* дейилади.

Агар шакар эритмаси солинган, девори ярим утказгич хоссага (бир томонлама утказувчан) идишни сувли идишга туширилса, бир еклама диффузия руй беради. Сувли идишдаги сув молекулалари (улчами кичик булгани учун) шакар эритмасига - ички идишга ута бошлайди. Ички идишдаги шакар молекулалари идиш деворидаги тешикларнинг улчамидан катта булгани учун ташки сувли идишга ута олмайди. Натижада ички идишдаги эритма хажми орта бошлайди ва эритма идишга туташтирилган най оркали кутарила бошлайди. Бунга *осмос ходисаси* дейилади.

Осмос ходисаси туфайли ички идишдаги босим (гидростатик босим) ортади ва суюлик ташки босимга нисбатан иш бажариб юкорига кутарилади. Шу жараёнда бажарилган ишга осмотик босим дейилади. Айни мисолда осмотик босим суюкликнинг дастлабки ва охириги ҳолатдаги сатхлари фаркига тенг булади.

Осмос ходисаси туфайли юзага келган гидростатик босим ташки муҳитдаги босим билан тенглашганда осмос ходисаси тухтайди.

Умуман эритмалардаги осмотик босим Вант-Гофф қонунига қура эритмада эриган модда миқдори C ва температура (T) га тугри пропорционалдир:

$P_{\text{осм.}} = CRT$; бунда $P_{\text{осм.}}$ - эритманинг осмотик босими, Па, КПа, мм. сим. уст.; R - газ доимийси $8,314 \text{ ж/моль} \cdot \text{К}$.

Агар $C = n/v$ моляр концентрацияси эканлигини ва $n = m/M$ эканлигини ва ҳажм (V) миллилитрда улчанишини эътиборга олсак эритма осмотик босими қуйидагига ифодаланади:

$$P_{\text{осм.}} = 1000 m RT/M V$$

Қуришиб турибдики, эритмада эриган модданинг молекуляр оғирлиги канчалик кичик, температура ва эриган модда миқдори канчалик катта бўлса, осмотик босим шунчалик юкори булади.

Осмотик босим одам организми, усимликлар ҳаётида катта аҳамиятга эга.

Усимликлар илдизи ҳам ярим утказгичлик хоссасига эга. Тупрокдаги нам (H_2O) ни тортиб олиб усимлик танасида катта босим ҳосил қилади. Бунинг исботи усимлик шохчаси кесиб олинса ва бир оз вақт қуйилса сулиб қолади ва қайтадан сувли идишга (ёки нам тупрокка) қуйилса қайтадан уз холига қелади. Шу сабабли усимлик ҳатто тупрок тагидан униб чиқади, дарахтнинг шохлари эгилиб қуйилган бўлсада яна юкорига қараб усади.

Тажрибаларнинг қурсатишича, агар ердаги намлик 6% га тенг бўлиб, ҳарорат 20°C бўлса, бундай ерга экилган дон экинлари уруги ичида осмотик (гидростатик) босим $4,05 \cdot 10^6$ Па ни ташкил этар экан.

Одам организмидаги ҳужайра ва туқималар ҳам ярим утказгич парда хоссасига эга. Истеъмол қилинадиган суюкликлар, озик-овқатларнинг одам

танасига сингиши, мускулларнинг ривожланиши осмос ходисаси туфайли содир булади.

Эритмаларнинг буг босими, кайнаш ва музлаши. Рауль конунлари.

Маълумки ҳар қандай суюқ модда температуранинг хоҳлаган кийматида доимо уз буги билан мувозанатда булади:

$$\text{Суюклик} \longleftrightarrow \text{Буг}$$

Суюлик устидаги буг-газсимон модда булгани учун уз босимиға эға. Суюклик устидаги бугнинг босими (ҳар бир температура кийматида) доимий сондир.

Тоза суюклик, масалан, сув эритувчи булса, унинг айни температурадаги туйинган буг босими P_1 га тенг. Сувда бирор модда (шакар, глюкоза, мочеви́на) эритилса, ҳосил булган эритма устидаги буг босими P_2 булади ва унинг киймати айни температурада тоза сувнинг туйинган буг босимидан паст булади: $P_1 > P_2$.

Иккала босим уртасидаги фарк $\Delta P = P_1 - P_2$ *эритма туйинган буг босимининг пасайиши* дейилади. Бу ΔP фаркнинг тоза эритувчи (сув) туйинган буг босимиға нисбати $\Delta P/p_1 = P_1 - P_2/p_1$ *эритма туйинган буг босимининг нисбий пасайиши* дейилади.

Француз физиги Рауль (1887 й) эритма туйинган буг босимини урганиб узининг биринчи конунини яратди. Унинг фикри – эритма туйинган буг босимининг нисбий пасайиши эритмада эриган модданинг моляр кисмиға тугри пропорционалдир:

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

бунда: N_2 - эриган модда нинг моляр кисми;

n_1 ва n_2 - эритувчи ва эриган модданинг эритмадаги "моль" лар сони.

Бунинг сабаби юкоридаги "суюклик - буг" мувозанат ҳолатидан келиб чиқади. Чунки, сувда модда эриганда сув молекулалари эриган модда молекулалари билан бирикма - гидратларни ҳосил килгани учун сувдаги сув молекулалари микдори камаяди. Бу камайган молекулаларни сувли эритма уз

устигаги (буг ҳолатидаги) сув молекулаларини суюкликка айланиши, яъни $(\text{H}_2\text{O})_{\text{сув}} \longleftrightarrow (\text{H}_2\text{O})_{\text{буг}}$ мувозанатни чапга силжиши туфайли тулдиради. Буг ҳолатидаги сув молекулаларининг сонини камайиши айти температурадаги босимни камайишига сабаб булади ва эритма устидаги буг босими тоза сувникидан паст булади. Бу хулоса ҳар қандай эритма учун доим уринлидир.

Бу хулосалар сув ва эритманинг ҳолат диаграммаси тузилиб, изоҳланади. Бу графикка асосан тоза сувнинг барча ҳолатлардаги буг босими (P_1) сувли эритманинг буг босими (P_2) дан юкори ва эритманинг концентрацияси қанчалик юкори бўлса графикдаги сув ва эритмани ифодаловчи эгри чизиклар уртасидаги фарқ шунчалик катта булади.

Эритманинг қайнаш ва музлаш температураси

Эритмаларнинг қайнаш ва музлаш температуралари ҳам оддий тоза эритувчи ёки тоза химиявий модданикидан фарқ қилади.

Маълумки, ҳар қандай суюқ модда маълум температурада қайнайди. Яъни унинг ички босими ташқи муҳит босимига тенг бўлганда у газсимон ҳолатга ўтади. Худди шу сингари сув 100°C да ($P = 101,3 \text{ КПа}$) қайнайди. 0°C да суюқ ҳолатдан қаттиқ ҳолатга ўтади - музлайди.

Сувда моддалар эриганда сувнинг (аниқроғи ҳосил бўлган эритманинг) қайнаш температураси ва музлаш температураси ўзгаради. Эритмалар тоза моддалардан фарқли равишда бирор температура оралиғида қайнайди ва музлайди. Бунинг сабаби эритмада турли таркибли гидратлар (сольватлар) нинг ҳосил бўлишидир.

Эритма қайнай бошлаган (ёки музлай бошлаган) температура эритманинг қайнаш (ёки музлаш) температураси дейилади ва $t_{\text{қайн.}}$ эритма ёки $t_{\text{муз}}$ 0 эритма ҳолида белгиланади. Эритмаларнинг қайнаш температураси эритувчининг қайнаш температурасидан доимо юкори бўлиб, музлаш температураси эритувчи музлаш температурасидан паст булади.

Эритма кайнаш температураси ($t_{\text{кайн. эритма}}$) билан тоза эритувчи кайнаш температураси ($t_{\text{кайн. эритувчи}}$) уртасидаги фарк $\Delta t_{\text{кайн.}} = t_{\text{кайн. (эритма)}} - t_{\text{кайн. эритувчи}}$ эритма кайнаш температурасининг ортиши дейилади.

Эритувчи музлаш температураси билан эритма музлаш температураси ($t_{\text{муз эритувчи}}$) уртасидаги фарк $\Delta t_{\text{муз}} = t_{\text{муз (эритувчи)}} - t_{\text{муз (эритма)}}$ эса, эритма музлаш температурасининг пасайиши дейилади.

Раулнинг эбуллиоскопик (кайнаш) ва криоскопик (музлаш, қотиш) қонунларига қура:

а) эритма кайнаш температурасининг ортиши эритмада эриган модда миқдорига тугри пропорционал:

$$\Delta t_{(\text{кай})} = m \cdot E = \frac{a \cdot 1000 \cdot E}{M \cdot \nu}$$

б) Эритма музлаш температурасининг пасайиши эритмада эриган модда миқдорига тугри пропорционал:

$$\Delta t_{(\text{кай})} = m \cdot K = \frac{a \cdot 1000 \cdot K}{M \cdot \nu}$$

бу формулаларда m - эритманинг моляль концентрацияси;

a - эриган модда массаси, г.; ν - эритувчининг массаси, г.;

M - эриган моданинг молекуляр массаси, г./моль.

E - эритувчининг эбуллиоскопик доимийси бўлиб, 1000 г. эритувчида 1 моль модда эриганда эритувчи қайнай температураси неча градусга ортишини қурсатади. Унинг қиймати эритувчининг табиатига боғлиқ.

K - эритувчининг криоскопик доимийси, 1000 г. эритувчида 1 моль модда эриганда унинг музлаш температураси неча градусга пасайишини қурсатади. K -нинг қиймати факат эритувчининг табиатига боғлиқ.

Қуйидаги турли эритувчилар учун E ва K нинг қийматлари келтирилган:

Эритувчи	$E, ^\circ\text{C}$	$K, ^\circ\text{C}$
Сув	0,52	1,86
Бензол	2,64	5,12
Сирка кислота	3,10	3,90

Купчилик холларда юкоридаги конуниятлардан фойдаланиб эбуллиоскопик ёки криоскопик усулларда моддаларнинг молекуляр огирликлари тажрибада аникланади.

Баъзи холларда назарий хисоблаш асосида амалда паст температурада музловчи аралашмалар ҳосил қилинади. Шу йул билан сувда маълум микдордаги NaCl эритилиб - 21°C гача музламайдиган аралашма ҳосил қилса булади ва хоказо.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Дисперс система, дисперслик тушунчаларини изоҳланг.
2. Дисперс системалар қандай классификацияланади?
3. Эрувчанлик коэффициенти - нима?
4. Туйинмаган, туйинган, ута туйинган эритмалар га изок беринг.
5. Эритма концентрацияси деганда нимани тушунаси? Моляр, нормал концентрацияларни изоҳланг.
6. Эриган модданинг масса улуши (фоиз концентрация) ва эритма титри деганда нимани тушунаси?
7. Эритмаларда диффузия ва осмос ходисаларининг моҳиятини тушунтиринг.
8. Эритмаларнинг музлаш ва қайнаш температуради деганда нимани тушунаси.
9. Эбуллиоскопик ва криоскопик доимийларнинг маъносини тушунтиринг.
10. Газларнинг эрувчанлигига оид Генри конунини изоҳланг.
11. Раул конунларининг маъносини тушунтиринг.
12. Осмотик босим тугрисида Вант-Гофф конунини изоҳланг.

Таянч иборалар:

Бу мавзуда урганиладиган таянч иборалар: дисперс система, дисперс мухит, дисперс фаза, дагал, нозик дисперс системалар, суспензия, эмульция, коллоид эритма, золлар, чин эритма, каттик, суюқ, газ эритмалар, гидратлар, сольватлар, эриш иссиқлиги (энтальпия), моддаларнинг эрувчанлиги, тарқалиш

коэффициенти, Генри конуни, туйинган, туйинмаган, ута туйинган эритмалар, эритма концентрацияси (фоиз, нормал, моляр, титр, молял, моляр кисм), осмос ходисаси, Рауль конуни, эбуллиоскопик ва криоскопик конунлар.

VIII МАВЗУ

ЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ.

Режа:

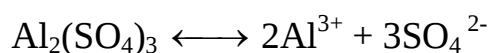
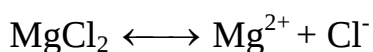
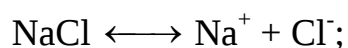
1. Электродитлар хакида тушунча.
2. Изотоник коэффициент.
3. Электродитик диссоцияланиш назарияси.
4. Диссоцияланиш даражаси ва доимийси.
5. Сувнинг ион купайтмаси. pH хакида тушунча.

Адабиётлар:

1. Х. Р. Рахимов "Анорганик химия", Тошкент "Укитувчи", 1981., 119-124 бетлар.
2. Н. С. Ахметов "Неорганическая химия", Москва "Высшая школа", 1969 г., 186-187 бетлар.
3. Р. Убайдуллаева, Ш.Абдуллаев "Умумий кимёдан назарий ва амалий машгулотлар" Тошкент "Ўзбекистон" 1997 й., 100-107 бетлар.
4. Т.М. Миркомиллов, Х.Х.Мухитдинов "Умумий химия", Тошкент "Укитувчи", 1987 й., 87-94 бетлар.
5. К. Ахмеров ва бошқалар."Умумий ва анорганик химия" Тошкент "Укитувчи", 1988 й., 141-143 бетлар.
6. Х.Р. Рахимов ва бошқалар."Анорганик химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1980 й., 86-100 бетлар.
7. З.К. Кодиров, Ш.К. Норов, А.Г. Муфтахов "Анорганик химиядан амалий машгулотлар", Тошкент "Укитувчи", 1996 й., 53-68 бетлар.

Купчилик тажрибалар шуни курсатадики, аксарият кислота, асос ва тузларнинг эритмалари осмотик босими, кайнаш температурасининг ортиши, музлаш температурасининг пасайиши ва эритма буг босимининг нисбий пасайиши уларнинг моляр концентрациялари кийматига нисбатан икки, уч ва бир неча марта юкори булади. Масалан: ош тузи 1% ли эритмасининг тажрибада топилган $\Delta t(\text{муз})$ киймати Раулнинг криоскопик конуни формуласи буйича хисобланган кийматдан карийиб икки марта, MgCl_2 учун - 3 марта ва $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ эритмаси учун - 5 марта катта чикади.

Бунинг сабаби шуки, бу моддаларнинг сувли эритмасида ёки суюкланмасида заррачаларнинг сони 2,3, ...5 марта куп, яъни кислота, асосий тузлар эриганда ёки суюкланмага утганда мусбат ва манфий зарядли ионларга парчаланади:



Моддаларни карама - карши зарядли ионларга парчаланиши электролитик диссоцияланиш (парчаланиш) дейилади. Эритмада ва суюкланмада мусбат ва манфий зарядли ионларга парчаланиб электр токини утказиш хоссасига эга булган моддаларни электролитлар дейилади.

Юкоридаги мисоллардан куриниб турибдики, NaCl диссоцияланса унинг 1 молекуласи 2 та ионга, MgCl_2 -3 та (1 та Mg ва иккита - Cl) ионларига, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ эса - 5 та (2 та - Al , 3 та - SO_4) ионга парчаланади. Шу сабабли бу моддаларнинг эритмалари $\Delta t(\text{муз})$ киймати Раул конунидан 2,3 ва 5 марта четга чикади. Бу четланишларни эътиборга олувчи катталиқ - изотоник коэффициент тушунчаси киритилган. Изотоник коэффициенти i -харфи билан белгиланиб, унинг киймати электролит эритмасининг осмотик босими, туйинган буг босими, кайнаш ва музлаш температураларининг тажрибада топилган киймати айна концентрацияли эритма учун назарий хисобланган кийматдан неча марта фарк килишини курсатади ва куйидагича хисобланади:

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

Изотоник коэффициентнинг таржимаси "изос"- "бир хил" "тенг", "тонос" - "куч", "босим" деган маънони билдиради.

Электролитлар эритмасида ҳам осмос ходисаси руй беради. Лекин бу осмотик босимнинг киймати электролитмас моддаларнинг осмотик босимидан фарк килади ва куйидагича математик курунишида ифодаланади:

$$P_{осм.} = iCRT \text{ ёки}$$

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

Худди шунингдек электрлит эритмаларининг кайнаш ва музлаш температураларининг узгариши

$$\Delta t_{кай} = i \cdot E \cdot m = \frac{i \cdot a \cdot E \cdot 1000}{M \cdot B} \quad \text{ва} \quad \Delta t_{муз} = i \cdot K \cdot m = \frac{i \cdot a \cdot K \cdot 1000}{B \cdot M}$$

формулалар билан хисобланади.

Юкоридаги фикрларнинг исботи сифатида куйидаги жадвални келтирамыз:

Баъзи тузларнинг 0,2 н эритмаси учун i -нинг кийматлари:

Тузнинг номи	Формулasi	Муз. темп. нинг пасай.		$i = \frac{\Delta t_{муз(таж)}}{\Delta t_{муз(наз)}}$
		Тажрибада	Назарий	
Калий хлорид	KCl	0,673	0,372	1,812
Калий нитрат	KNO ₃	0,664	0,372	1,782
Магний хлорид	MgCl ₂	0,519	0,186	2,793
Калций нитрат	Ca(NO ₃) ₂	0,461	0,186	2,483

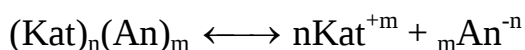
Шуни эътиборда тутиш керакки, юкоридаги сингари осмотик босимнинг юкори булиши нафакат электролит эритмаларига хос булиб колмай, балки баъзи газсимон ва газга айланадиган моддалар учун ҳам хосдир. Масалан, PCl₅ фосфор

пентахлорид киздирилганда $\text{PCl}_5 \longrightarrow \text{Cl}_3 + \text{Cl}_2$ тенглама буйича термик диссоцияланади ва системадаги заррачалар сони икки марта ортади. Шу туфайли системанинг тажрибада аниқланган осмотик босими Рауль конуни буйича хисобланганидан икки марта юқоридир.

Электролитик диссоциланиш назарияси.

Швед олими С.Аррениус электролит эритмаларининг Рауль конунидан четланиши ва электр токини утказиш хоссаларини урганиб электролитик диссоциланиш назариясини яратди. Унинг назариясига кура:

хар кандай электрлит сувли эритмада ёки суюкланмада мусбат ва манфий зарядли ионларга парчаланади:



электролит $\longleftrightarrow$ катион анион

- мусбат зарядли ионлар - катион (электрнинг манфий зарядли кутби - катодга тортилувчи ион;). Булар H^+ , NH_4^+ ва барча металлларнинг ионлари.

- манфий зарядли ионлар - анион (электрнинг мусбат кутби -анодга тортилувчи ион) деб айтилади. Бу ионларга OH^- ва барча кислота колдиги ионлари киради.

- Катион ва анионлар эритмада ва суюкланмада электр ташувчилик вазифасини бажарадилар ва шунинг учун электролитлар эритма ва суюкланмалари электр утказувчанлик хоссасига эга булади. Электролитлар иккинчи тур утказгичлар деб айтилади.

Электролитларнинг сувда диссоциланиш механизми молекулалараро таъсирнинг индукцион, ориентацион турлари ва эритма хосил булишининг гидратлар назариясидан келиб чиқади.

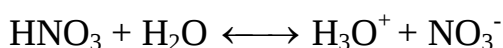
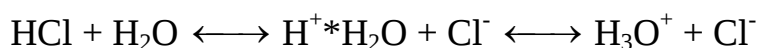
Сувда эриган электролит молекуласи ионлардан иборат булган ёки кутбли молекула булгани учун сув молекулалари билан электролит молекулалари (ёки кристалл панжарадаги ионлар) уртасида ориентацион таъсир юзага келади ва бу таъсир натижасида кристалл панжаранинг "тугун"ларида жойлашган ионлар

уртасидаги электростатик тортишув кучлари (ион боғланиш) кучсизланиб, электролит мусбат ва манфий ионларга ажралади.

Агар кутбли модда молекуласи булса, сув молекулаларининг ориентацион таъсири туфайли кутбли молекуланинг кутблиги янада ортади ва натижада кутбли молекула парчаланади - мусбат ва манфий ионлар ҳосил булади.

Келтирилган схемадан куришиб турибдики, эритмага утган ҳар бир катион ёки анион эркин ҳолда бўлмайди. Бу ионлар эритувчи -сув молекулалари билан қуршаб олинган, яъни гидратланган ҳолда булади. Шу сабабли бу ионларни $Kat \cdot xH_2O$ ва $An \cdot y H_2O$ ҳолида ёзиш керак.

Масалан: кислоталар диссоцияланганда катион сифатида H^+ ионлари ва анион - кислота қолдигини ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган водород ионининг гидрати ($H^+ \cdot H_2O$) ни H_3O^+ - гидроксоний иони дейилади.

Лекин реакция тенгламаларини тузишда бундай езув усули қийинчиликлар тугдириши сабабли ионли тенгламаларда сув молекулалари езилмайди.

Шуни унутмаслик керакки, факатгина сув молекулалари диссоцияловчи бўлибгина қолмай, балки қупчилик суюқ ҳолдаги моддалар (HNO_3 , $HCOOH$ - қумоли кислотаси, C_2H_5OH - этил спирти, аммиак $-NH_3$) ҳам ионловчи моддалар (эритувчилар) қаторига қиради.

Диссоцияланиш даражаси. Диссоцияланиш доимийси.

Маълумки, С.Аррениуснинг назариясига асосан, электролитик диссоцияланиш жараёни қайтар реакциядир. Эритувчида эритилган ёки суюқланмадаги электролит молекулалари тулик ионларга ажралиб кетмайди.

Электролитларнинг диссоцияланишини миқдорий ифодалаш учун диссоцияланиш даражаси тушунчаси (α) киритилган. Диссоцияланиш даражаси - умуман эритилган электролит молекулаларидан қандай қисми ионларга

ажралганини курсатади ва ионланган молекулалар сонининг (n) умумий эритилган электролит молекулалари сонига (N) нисбатига тенгдир:

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

α - нинг киймати улчови бирлигисиз (0-1) ва фоизларда (0-100%) ифодаланади.

Диссоцияланиш даражасининг кийматига кура электролитларни кучли ва кучсиз электролитларга ажратилади. Агар электролитнинг $\alpha < 30\%$ (0,3) булса - кучсиз электролит, $30 < \alpha < 60\%$ ($0,3 < \alpha < 0,6$) булса, урта кучли электролит, $\alpha > 60$ (0,6) булса - кучли электролит дейилади.

Умуман, электролитнинг диссоцияланиш даражаси эритманинг осмотик босими, кайнаш (музлаш) температураси ва изотоник коэффиценти (i) билан узвий боглик. Бу богланишни куйидаги формулалардан куриш мумкин:

$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$ бунда i -изотоник коэффиценти; бир молекула электролит диссоцияланганда хосил буладиган ионлар сони.

Бинар электролит: $\text{Kat An} \longleftrightarrow \text{Kat}^+ + \text{An}^-$ учун $n = 2$ га тенг булгани сабабли

$$\alpha = \frac{i-1}{2-1} = i-1 \text{ булади.}$$

Уч ионли электролит учун $\text{Kat}(\text{An})_2$ ёки $(\text{Kat})_2 \text{An}$ лар учун $n = 3$ булиб,

$$\alpha = \frac{i-1}{3-1} = \frac{i-1}{2} = 0,5 \text{ (i-1) булади ва хоказо.}$$

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

$$\alpha = \frac{P_{\text{осм(таж)}}}{P_{\text{осм(наз)}}} - 1 \text{ булади.}$$

Диссоцияланиш даражасининг киймати электролитнинг, эритувчининг табиатига, температурага ва эритманинг концентрациясига боглик булади.

Кучсиз электролитларнинг диссоцияланишини янада аниқроқ характерлаш учун диссоцияланиш доимийси тушунчаси киритилган. Хар кандай кучсиз

электролит учун: диссоцияланиш кайтар реакция $Kat_n An_m \longleftrightarrow nKat^{+m} + mAn^{-n}$ булгани учун массалар таъсири конунини кулласак, бу реакция учун мувозанат доимийси ифодаси ($K_{\text{мув}}$) келиб чиқади:

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

Бунда $[Kat^+]$ - катионнинг мувозанат концентрацияси (моль/л), $[An^-]$ - анионларнинг мувозанат концентрацияси (моль/л) $[Kat_n An_m]$ - электролитнинг мувозанат концентрацияси (моль/л).

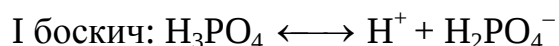
Бу ифодани куйидаги кучсиз электролит (CH_3COOH - сирка кислота) учун ёзсак: $CH_3COOH \longleftrightarrow CH_3COO^- + H^+$

$$K_{\text{дис}} = K_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

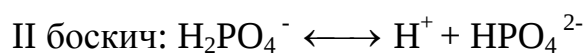
Диссоцияланиш доимийси улчов бирлигисиз катталик булиб, унинг маъноси - айти температурада мувозанатда турган ионлар концентрациялари купайтмасининг мувозанатдаги электролит концентрациясига нисбати узгармас сондр. $K_{\text{дис}}$ киймати эритувчининг, электролитнинг табиатига ва температурага боглик булиб, эритма концентрациясига боглик эмас.

$K_{\text{дис}}$ - киймати канчалик катта булса, электролит шунчалик кучли хисобланади. Агар $HCOOH$ ва CH_3COOH ларни узаро солиштирсак: $K_{HCOOH} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ва $K_{CH_3COOH} = 1,78 \cdot 10^{-5}$. Бу чумоли кислотаси ($HCOOH$) сирка кислотасига нисбатан 10 марта кучли эканлигини курсатади.

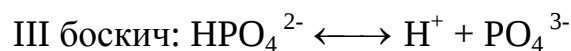
Маълумки, купчилик кислота ва асослар боскичли диссоцияланади. Фосфат кислотаси (H_3PO_4) нинг уч боскичли диссоцияси учун 3 хил $K_{\text{дис}}$ киймати мавжуд, яъни хар бир боскич узига хос диссоцияланиш доимийси билан характерланади:



$$K_{\text{дис}} = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 8 \cdot 10^{-2}$$



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

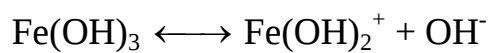


$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-12}$$

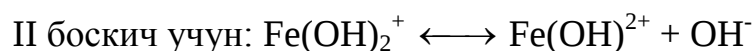
Бундай электролитларнинг умумий диссоцияланиш доимийси

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

Асослар учун ҳам шундай диссоцияланиш хос булиб, уларнинг ҳам ҳар бир боскичи учун узига хос диссоцияланиш доимийси мавжуд:



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



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



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

Умумий диссоцияланиш доимийси:

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

Баъзи кучсиз электролитларнинг диссоцияланиш доимийси кийматлари ($t = 25^0 \text{ C}$).

Электролит		$K_{\text{дис}}$	Электролит		$K_{\text{дис}}$
Номи	Форм-си		Номи	Форм-си	
Нитрит кислота	HNO_3	$K=4 \cdot 10^{-4}$	Карбонат кислота	H_2CO_3	$K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2=4,7 \cdot 10^{-12}$
Силикат кислота	H_2SiO_3	$K_1=1 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1 \cdot 10^{-12}$	Ортофосфат	H_2PO_4	$K_1=8 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6 \cdot 10^{-8}$ $K_3=1 \cdot 10^{-12}$
Цианид кислота	HCN	$K=8 \cdot 10^{-10}$	Водород пероксид	H_2O_2	$K_1=1 \cdot 10^{-12}$ $K_2=1 \cdot 10^{-25}$
Фторид кислота	HF	$K_1=7 \cdot 10^{-3}$	Аммоний гидроксид	NH_4OH	$K=1,78 \cdot 10^{-5}$
Сирка кислота	CH_3COOH	$K=1,75 \cdot 10^{-5}$	Сулфид кислота	H_2S	$K_1=6 \cdot 10^{-8}$ $K_2=1 \cdot 10^{-14}$
Чумоли кислота	HCOOH	$K=1,4 \cdot 10^{-4}$			

Куришиб турибдики, куп негизли электролитлар учун диссоцияланиш боскичи тартиби ортиб бориши билан K дис. киймати камайиб боради, яъни электролитнинг диссоцияланувчанлиги камайиб боради: $K_1 > K_2 > K_3 \dots > K_n$

Кучсиз электролитларнинг диссоцияланиш даражаси (α), диссоцияланиш доимийси ($K_{\text{дис.}}$) ва эритманинг концентрациялари (C) уртасида узаро боғланиш мавжуд. Бу боғланишни сирка кислотаси эритмаси мисолида куриб чикайлик: $\text{CH}_3\text{COOH} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ га кура кислота тулик диссоцияланмайди. Эритмадаги мувозанатда турган ионларнинг ва диссоцияланмай колган кислотанинг концентрацияси куйидагича булсин:

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

Бу кийматларни $K_{\text{дис.}}$ формуласига куйсак:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{(C \cdot \alpha) \cdot (C \cdot \alpha)}{(1 - \alpha) C} = \frac{(C \cdot \alpha)^2}{(1 - \alpha) C} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C \text{ булади.}$$

Агар кучсиз электролитлар учун $\alpha \ll 1$ эканлигини эътиборга олсак, тенгламанинг махражидаги $1-\alpha = 1$ булади. Шунга кура $K_{\text{дис.}} = \alpha^2 \cdot C$ келиб чиқади. Бундан $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$ булиб, Оствальднинг суюлтириш конунининг математик ифодаси дейилади. Бошқачарок айтганда кучсиз электролитнинг диссоцияланиш даражаси шу электролит диссоцияланиш доимийсининг квадрат илдизига тугри пропорционал булиб, электролитнинг моляр концентрацияси квадрат илдизига тесқари пропорционалдир. Бу формуланинг амалий ахамияти шундан иборатки, кучсиз электролитнинг диссоцияланиш даражасини ошириш учун эритмани суюлтириш яъни эритувчи миқдорини ошириш билан эритма концентрациясининг камайиши керак.

Ушбу коида нафакат кучсиз электролитлар учун уринли, балки кучли электролитлар учун ҳам амал килади. Буни куйидаги жадвалдан билиб олиш мумкин.

Электролит	Концентрация C моль/л	14,0	10,0	1,0	0,1
HNO ₃	Дис. даражаси	16	42	97,8	99,7
	а. %				
KCl	C моль	2	1	0,1	0,01
	а. %	71,2	75,6	86,2	94,2

Кучли электролитларнинг диссоцияланиш даражасининг концентрация ортиши билан камайиши диссоцияланган ионларнинг қайтадан молекула ҳосил қилиши билан эмас, балки электролит миқдорининг ортиши билан эритмадаги ионлар миқдорининг ортиши ва натижада ионлар атмосферасининг "зичлиги" ортиши туфайли янги ионлар ҳосил бўлиши қийинлашиши билан изоҳланади. Шу сабабли кучли электролитлар учун айна пайтдаги эффектив диссоцияланиш даражаси (кажушейся степени диссоциации) - $\alpha_{\text{эфф.}}$ қабул қилинган.

Ионларнинг эритмадаги холатини тулик характерлаш учун активлик деган тушунча (катталиқ) киритилган. Ионнинг активлиги деганда; эритмадаги ионнинг айна пайтдаги эффектив микдори (концентрацияси) тушинилади ва а-харфи билан белгиланади (моль/л). Активлик $a = f \cdot C$ формула билан ифодаланади. (f-активлик коэффициентлари дейилади). Активлик коэффициентлари хар бир ион учун, турли концентрация учун, турли шароитда турлича кийматга эга. Концентрацияланган эритмаларда $f < 1$, агар эритма суюлтирила бошланса унинг киймати орта боради ва суюлтирилган эритмада $f = 1$ булади.

Бунинг сабаби шуки, концентрланган эритмаларда ионлараро узаро таъсир кучли булиб, суюлтирилган эритмаларда ионлар уртасида масофа шунчалик каттаки, улар уртасида хеч кандай узаро таъсир юзага кела олмайди.

Умуман, активлик коэффициентининг киймати ионнинг заряди (Z) ва эритманинг ион кучига боглиқ булади. Эритманинг ион кучи -I эритмадаги ионларнинг концентрациялари (C) билан зарядлари квадратлари упайтмалари йигиндисининг ярмига тенгдир:

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

Юкорида айтилганларга кура:

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

Эритманинг ион кучи -I билан f-активлик коэффициентлари уртасидаги богланиш: $\lg f = -A \sqrt{I}$ Дебай - Хюккел формуласи билан ифодаланади. Бу ерда А - эритманинг температураси ва эритувчининг ϵ -диэлектрик сингдирувчанлигига боглиқ булган катталиқ булиб, узига хос кийматга эга. Бинар электролит учун $A = 508$ га тенг: $\lg f = -508 \sqrt{I}$; бу суюлтирилган электролит (0,01 - 0,001 моль/л) эритмалари учун уринлидир.

Сувнинг ион купайтмаси. рН – хакида тушунча.

Маълумки, сув кучсиз электролит, аникроги кучсиз амфолитдир. Сув молекуласи оз микдорда булсада, куйидаги тенглама буйича диссоцияланади:



Бу реакция кайтар ва аникроги, мувозанат купрок чап томонга силжигани учун массалар таъсири конунини кулласак, сувнинг диссоцияланиш доимийси:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ булади.}$$

Куруниб турибдики сувда 1 молекула H_2O диссоцияланса тенг микдорда H^+ + (H_3O^+) ва OH^- ионлари хосил булади, яъни сувда доимо $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.

Аксарият холларда сувдаги H^+ ва OH^- ионларининг микдорини билиш зарур. Шу боисдан сувдаги H^+ ва OH^- ионлари микдорини $K_{\text{дис.}}$ формуласи асосида хисоблаш мумкин:

$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{дис.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w$ булиб, K_w - сувнинг ион купайтмаси дейилади ва сувда доимо H^+ ва OH^- лар концентрацияларининг купайтмаси айти температурада узгармас сондир.

Агар сувда эриган сувнинг моляр концентрациясини хисобласак: 1 литр H_2O = 1000 г. H_2O булади, чунки $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} = \frac{1000 \cdot 1000}{18 \cdot 1000} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Демак, сув эритмасидаги "сув" нинг моляр концентрацияси 55,56 моль/л экан. Сувнинг жуда кам микдори ионланишини эътиборга олсак, мувозанатдаги сувнинг концентрацияси $[\text{H}_2\text{O}] = C_M = 55,56 \text{ моль/л}$. Бундан $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}$ келиб чиқади. Сувда $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ лигини хисобга олсак, у холда $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ келиб чиқади. Ушбу кийматларга асосан сувда доимо $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ ва $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ булади. Агар сувда бирор модда эритилса ва бу модда таркибий кисми сув билан узаро алмашинув реакцияларига киришса $[\text{H}^+] \neq [\text{OH}^-]$ булиб қолади. Бу холларда эритмадаги H^+ ва OH^- нинг микдори куйидаги формулалар ердамида хисобланади:

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

Куп холларда H^+ - ионлари микдори шу эритмада бораётган реакциялар боришининг асосий характеристикаси ҳисобланади. Бундай холларда водород ионлари микдорини унли касрлар холида ифодалаш жуда куп нокулайликларни келтириб чиқаради. Шунинг учун амалда осон бўлсин учун водород ионлари микдорининг курсатгичи (рН - пeаш) тушунчаси қабул қилинган.

Эритманинг рН - и деб, шу эритмадаги H^+ - ионлари концентрациясининг манфий ишорали унли логарифмига айтилади:

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

Тоza, дистилланган сувнинг рН-и: $pH = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7 - 0 = 7$ бўлади.

Худди шунингдек OH^- - ионлари курсатгичи ҳам мавжуд (рОН - пe-o-аш) бўлиб, $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_{OH^-} = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7$ бўлади.

Доимо $pH + pOH = 14$ га тенг. Бундан $pH = 14 - pOH$ ёки $pOH = 14 - pH$ бўлади.

Эритмаларнинг рН-и асосий, муҳим катталиқ бўлиб, уни эритмага индикатор коғоз таъсир эттириб аниқланади. Индикатор коғоз эритмадаги $[H^+]$ ёки $[OH^-]$ нинг қийматига қараб турли рангга қиради. Хар бир рангга эса рН - нинг аниқ қийматлари мос келади. Бунга рН - шкала дейилади.

Кислотали муҳит $[H^+] > [OH^-]$ Ишқорий муҳит $[H^+] < [OH^-]$

рН 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

Ушбу шкаладан фойдаланиб эритмаларнинг муҳити тугрисида хулоса қилинади.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Электродит ва электродитик диссоциланиш нима?
2. Изотоник коэффициентнинг маъноси нимадан иборат?
3. Диссоциланиш даражаси нима ва унинг ахамияти нимадан иборат?
4. Диссоциланиш доимийси деганда нимани тушунаси?

5. NH_4OH , H_2CO_3 типдаги кучсиз электролитлар учун диссоциланиш доимийсининг математик ифодаларини ёзинг ва изохланг.

6. Нима учун концентрланган электролит эритмаларининг электр утказувчанлиги кам булади?

7. Освальднинг суюлтириш конунининг мохияти нимада?

8. Ионларнинг актив концентрацияси деганда нимани тушунаси?

9. Активлик коэффициенти нима?

10. Сувнинг ион купайтмаси математик ифодасини ёзинг ва маъносини тушунтиринг.

11. pH - ва pOH - нима? pH -шкаладан кандай фойдаланилади?

12. 0,01 моль/л NaOH ва HCl эритмаларидаги H^+ , OH^- – ионлари концентрацияси, pH , pOH кийматларини хисобланг.

Таянч иборалар:

Бу мавзуда урганиладиган асосий таянч иборалар: электролит, электролитик диссоциланиш, изотоник коэффициент, катион, анион, диссоциланиш даражаси, диссоциланиш доимийси, кучли ва кучсиз электролитлар, суюлтириш конуни, активлик, активлик коэффициенти, ион кучи, сувнинг ион купайтмаси, pH , pOH хакида тушунча, pH шкаласи.

ТУЗЛАРНИНГ ГИДРОЛИЗИ.

Режа:

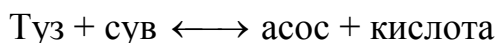
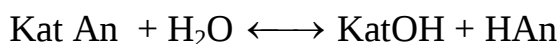
1. Гидролиз хакида тушунча.
2. Гидролиз механизми.
3. Гидролизланмайдиган тузлар.
4. Катион, анион ва катион-анион буйича гидролизланиш.
5. Гидролиз жараёнини кучайтириш ва сусайтириш йуллари.
6. Гидролиз даражаси ва доимийси.

Адабиётлар:

- [1] X боб, 128-136 бетлар,
- [2] III боб, 192-198 бетлар
- [3] 107-115 бетлар
- [4] VI боб, 96-104 ва 144-146 бетлар,
- [6] 99-110 бетлар,
- [7] 115-118 бетлар,
- [8] 69-74 бетлар

Юкорида куриб утилган ионлар (ёки электролитлар) иштрокида борувчи алмашиниш реакциялари тузлари сувда (ёки бошка эритувиларда) эриганда ҳам руй беради. Бу реакцияларда сув молекулалари таъсирида туз (ёки электролит)нинг таркибий кисмлари узаро алмашинади ва аввалгига нисбатан кучсиз электролит (кислота ёки асос) хосил булади. Бу ходисага гидролиз деб айтилади. Агар эритувчи сувдан бошка модда (спирт, бензол, ацетон, аммиак ...) булса, бундай реакциялар сольволиз дейилади.

Гидролиз реакцияларини куйидагича умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:



Тенгламадан уриниб турибдики сувда туз эриганда гидролиз реакцияси натижасида эритмадаги OH^- ва H^+ ионларининг микдори кескин узгаради. Аникроги гидролиз натижасида эритманинг рН – и узгаради ва бу узгариш хар кандай туз гидролизининг механизмини тушунишда, гидролиз тенгламасини тузишда, гидролиз реакцияларидан амалиетда фойдаланишда асосий курсатгич хисобланади.

Тузлар гидролизининг механизми туз таркибига кирган металл катиони ва кислота колдиги - анионнинг табиатиға, аникроги, кутбланувчанлиги (поляризацияси) га боглик. Агар ион канчалик кучли кутбланса (кутбланган булса) гидролиз шунчалик тез ва тулик боради. Умуман Kat^{+n} ва An^{+m} лар иштирокида гидролиз бориш жараёни механизмларини куйидагича тасаввур этиш мумкин.

I. Маълумки, ҳар кандай катион сувли эритмада донор-акцептор таъсири туфайли гидратланган ҳолда. яъни аквокомплекс $[\text{Kat}(\text{H}_2\text{O})_n]^m$ ҳолида бўлади. Бу комплексдаги катионнинг заряди канчалик катта ва радиуси канчалик кичик бўлса унинг акцепторлик кучи шунчалик катта, яъни $\text{Kat} \dots \text{OH}_2$ боғи барқарор бўлади. Бундай комплекс таркибидаги О - Н боғи кучли кутбланувчанлик хоссасига эгадир. Шу сабабли "гидрат қобигида" ги $(\text{Kat} \cdot \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O})$ сув молекулалари уртасидаги водород боғланиш кучли бўлади. Бундай узаро таъсирлашув натижасида катион билан бевосита боғланган сув молекуласидаги О - Н боғи кучсизланиб $[\text{Kat} \cdot \text{HO}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{H}_2\text{O}]$, водород атоми секинлик билан ажралади ва "гидрат қобиг" даги сув молекуласи билан бирикиб H_3O^+ гидроксоний ионини ҳосил қилади, Катион эса OH^- гуруҳ билан кучлироқ химиявий боғ ҳосил қилиб $\text{Kat}(\text{OH})_n$ асосга айланади.

Ажралиб чиқадиган H_3O^+ - ионлари эритмадаги $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ мувозанатни бузиб, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ бўлишига, яъни эритмада кислотали муҳит $\text{pH} < 7$ юзага келишига олиб келади.

Бу узгаришлар асосан: NH_4^+ , Si^{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+} ионлари иштирокида руй беради. Бошқачароқ айтганда, ҳосил бўладиган асос $\text{Kat}(\text{OH})_n$ канчалик кучсиз бўлса гидролиз шунчалик осон ва тез боради.

II. Анионлар ҳам гидролиз реакциялари боришида иштирок этади. Аксарият анионлар (кислородли ЭO_x^{-m} ва кислородсиз Э^{-m}) эритмада сув молекулалари билан водород боғланиш туфайли гидратланган ҳолда бўладилар: $\text{Э}^{-m} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H}$ ёки $\text{ЭO}_x^{-m} \dots \text{H}_2\text{O}$). Бу ионлардаги анион билан сув молекулалари узаро кутбли (поляризация) таъсир туфайли " $\text{An}^{-m} \dots \text{H}_2\text{O}$ " водород боғи кучайиб, ковалент боғланишга утади ва анион узига H^+ - ионини бириктириб олади (кучсиз кислота $\text{HAn} \longleftrightarrow \text{HЭ}$ ёки HЭO_x ҳосил бўлади), эритмага OH^- ионлари ажралиб чиқади:



анион

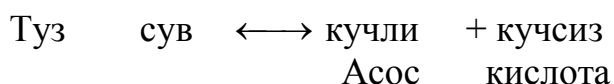
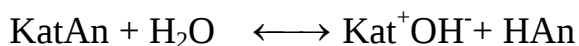
Реакция натижасида сувли эритмадаги $[H^+] = [OH^-]$ мувозанат бузилиб $[H^+] < [OH^-]$ булади, эритманинг мухити ($pH > 7$) ишкорий булади. Сув билан гидролиз реакциясига кучсиз кислоталар таркибига кирувчи кислота колдиклари - анионлар : F^- , S^{2-} , CN^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , ClO^- , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , киришади.

Аксарият тузлар таркибига Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} катионлари ва Cl^- , Ba^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} каби анионлар киради. Бу ионлар сув молекулалари билан таъсирлашганда H_2O -молекулаларини H^+ ва OH^- ионлари холигача парчалай олмайдилар. Чунки, бу ионларнинг радиуси катта ва заряди кичик булгани учун кутбловчанлик хоссаси (кучи) сув молекуласини "парчалаш" га етмайди. Бошқачарок айтганда бу ионлар биргаликда ҳосил қилган тузлар мутлако гидролизланмайди. Бу тузларнинг эритмада $[H^+] = [OH^-]$ мувозанатни унғ ёки чап томонга силжити олмагани учун pH узгармайди.

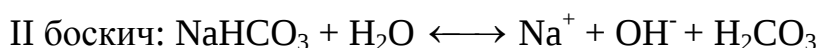
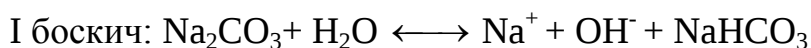
Юқорида баён этилганлар асосида қуйидаги тузларнинг гидролиз реакциялари ва уларнинг тенгламаларини тузиш билан танишиб чиқайлик.

Маълумки, туз - кислота билан асоснинг узаро таъсир маҳсулотидир. Шунинг учун тузларнинг гидролиз тенгламаларини тузишда уларнинг қандай кислота ва қандай асосдан ҳосил бўлганлигига эътибор бериш керак.

1. Кучли асос ($LiOH$, $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $RbOH$, $Ca(OH)_2$) ва кучсиз кислота (HCN , H_2S , HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HF , CH_3COOH , $HCOOH$) дан ҳосил бўлган тузларнинг гидролизи. Бу тузлар таркибидаги металл катионлари кам кутбланувчан булгани учун улар сув молекулалари билан таъсирлашмайди. Анионларнинг кутбланувчанлиги юқори булгани учун улар гидролизда иштирок этадилар. Бундай тузларнинг гидролиз тенгламасини шундай тасаввур этиш мумкин:

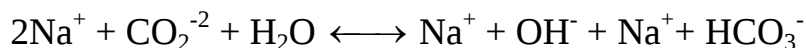


Агар аниқ мисолда қурадиган бўлсак:



Сода - Na_2CO_3 сувда эриганда гидролизланиб, бу гидролиз амалда охиригача бормайди, биринчи боскичда деярли тухтайди. Агар эритма киздирилса, II боскичи боради ва иккала холда ҳам эритма ишкорий мухитга эга булади. ($\text{pH} > 7$)

I боскичнинг ионли тенгламаси:



Киска ионли тенгламаси:

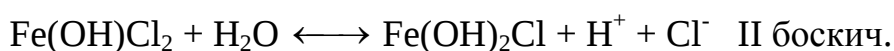
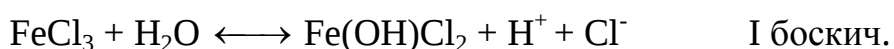


Охирги тенгламадан куришиб турибдики, кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил булган тузнинг гидролизи анион буйича гидролиз бўлиб, катион гидролизланмайди. Бундай гидролизни эритмага кислота кушиб кучайтириш, ишкор кушиб секинлаштириш мумкин. Температуранинг ортиши ва эритманинг суюлтирилиши мувозанатни унга силжитади, яъни гидролизни тулик охиригача боришига олиб келади. Бу тузларнинг эритмалари доимо ишкорий мухитли булади.

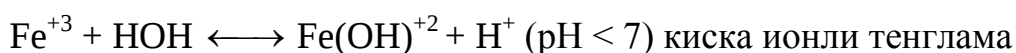
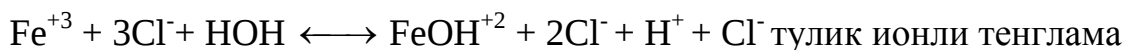
2. Кучсиз асос (NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$) ва кучли кислоталар (HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3) дан ҳосил булган тузларнинг гидролизи. Бу тузларнинг умумий гидролиз тенгламаси:



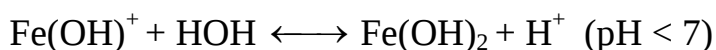
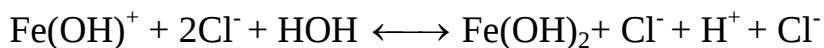
Бундай туз таркибига кирган An^- - нинг кутбланувчанлиги паст булгани учун сув молекулалари таркибидаги водородни тортиб ола олмайди. Kat^+ - нинг кутбланувчанлиги юкори булгани учун сув молекулалари билан таъсирлашади ва OH^- ионларини бириктириб олади ва эритмага H^+ ионлари ажралиб чиқади. Шунинг учун эритма ($\text{pH} < 7$) кислотали мухитга эга булади. Аник мисолда куриб чиқамиз:



Куп негизли тузлар гидролизланганда II, III... боскичларнинг бориш эҳтимоллиги камайиб боради. Шунга асосан FeCl_3 тузи сувда эриганда III боскич деярли амалга ошмайди. Агар III боскич буйича гидролиз борганда эди, FeCl_3 эритмаси тиник сарик рангли булмасдан, балки кунгир рангли лойка (зангли сув) га айланиб колар эди. Лекин FeCl_3 эритмаси тиник эритма. Демак, гидролиз I ёки II боскич буйича боради. Айтилганларни эътиборга олиб I ва II боскич учун ионли тенгламаларни тузамиз: I боскич учун:

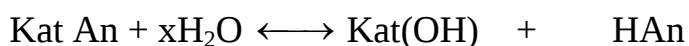


II боскич учун:



Ионли тенгламалардан куришиб турибдики, кучсиз асос ва кучли кислотадан хосил булган тузнинг гидролизи катион буйича гидролиз булиб, бу туз таркибидаги анион гидролизда иштирок этмайди, эритма кислотали мухитга эга булади, $\text{pH} < 7$. Бу гидролизни тулик охиригача етказиш учун температурани ошириш, эритмани суюлтириш ёки эритмага бир оз ишкор кушиш керак. Гидролизни тухтатиш учун эса эритмага кислота кушиш зарур. Шу сабабли ZnSO_4 , SnCl_2 каби тузларнинг эритмаларини тайёрлашда эритмага мос равишда H_2SO_4 ва HCl эритмалари кушилади ва хосил булган ок рангли чукмалар эритиб юборилади.

3. Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан хосил булган тузлар сувда эриганда катион ҳам, анион ҳам уртача кутбланувчан булгани учун иккала ион ҳам гидролизда иштирок этади. Гидролизланиш махсулоти сифатида кучсиз асос (чукма) ва кучсиз кислота хосил булади. Бундай гидролиз реакциясининг умумий тенгламаси:



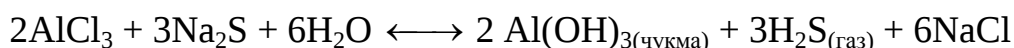
Аник мисолда куриб чикайлик:



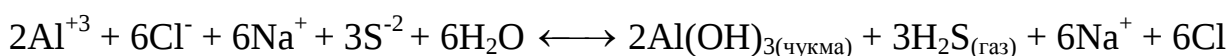
$2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}_3$ Реакция тенгламаларидан куринаптики, кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил булган туз ҳам катион, ҳам анион механизми бўйича боради. Одатда бундай тузларнинг гидролизи тулик охиргача боради. Эритманинг муҳити ҳосил булган кислота ва асоснинг $K_{\text{дис.}}$ - кийматига, яъни уларнинг канчалик даражада диссоцияланишга боғлиқ бўлади. Агар $K_{\text{дис.кисл.}} > K_{\text{дис.асос.}}$ бўлса эритма кислотали муҳитга ($\text{pH} < 7$), $K_{\text{дис.кисл.}} < K_{\text{дис.асос.}}$ бўлса эритма ишқорий муҳитга ($\text{pH} > 7$) эга бўлади.

3 - турдаги гидролиз реакциялари бошқа ҳолларда ҳам боради. Агар кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил булган бирор туз эритмаси иккинчи - кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил булган туз эритмаси билан аралаштирилса иккала туз биргаликда гидролизга учрайди. Биргаликда гидролиз тулик борадиган гидролиз бўлиб, уни қуйидаги мисолда куриб чикайлик: Агар AlCl_3 тузи эритмасига Na_2S эритмаси қушилса, эритма тезда оқ рангли лойкага айланиб, қуланса хид чиқара бошлайди.

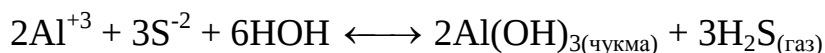
Унинг сабаби AlCl_3 ва Na_2S биргаликда гидролизланиб сувда ёмон эрийдиган $\text{Al}(\text{OH})_3$ ва қуланса хидли H_2S - гази ҳосил бўлади:



Реакциянинг ионли тенгламаси:



Киска ионли тенгламаси:



Эритманинг муҳити юқоридаги (3-тур) гидролиз реакциялардаги сингари ҳосил буладиган кислота ёки асоснинг кучи билан характерланади.

Гидролиз реакцияларнинг аксарияти қайтар жараён бўлгани учун гидролизни микдорий характеристикаси сифатида гидролиз даражаси – h ва гидролиз доимийси - $K_{\text{гидр.}}$ тушунчалари киритилган.

Гидролиз даражаси - гидролизланган туз микдорининг умумий эритилган туз микдорига нисбати булиб улчов бирлигисиз (0-1) ва фоизларда (0-100%) улчаниши мумкин. h - нинг киймати тузнинг табиатига, эритма концентрацияси, температурасига боғлиқ. h -нинг киймати гидролиз боскичининг тартибига ҳам боғлиқ булиб, боскичнинг тартиби ортиши билан h -нинг киймати камайиб боради:

$$h_1 > h_2 > h_3 \dots > h_n$$

Гидролиз даражаси тузнинг табиатидан келиб чиккан холда куйидагича хисобланиши мумкин:

а) кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил булган туз учун $h = \frac{C_{OH^-}}{C_{туз}}$ Бунда $C_{туз}$ эритмадаги тузнинг концентрацияси моль/л

C_{OH^-} - туз гидролизлангандан кейин эритмада ҳосил булган OH^- - ионларнинг концентрацияси. C_{OH^-} киймати микдоран гидролизланган тузнинг концентрациясига тенг.

б) кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил булган туз учун

$$h = \frac{C_{H^+}}{C_{туз}}$$

Бунда C_{H^+} - туз гидролизланганда эритмада $C_{туз}$ ҳосил буладиган H^+ - ионларнинг концентрацияси булиб, у микдоран гидролизланган туз микдорига тенг.

Гидролиз доимийси - $K_{гидр.}$ ҳам тузнинг табиатига боғлиқ булиб, 1 - тур тузлар (кучли асос ва кучсиз кислота) учун $K_{гидр.}$ ни келтириб чиқарайлик:

$CH_3COONa + H_2O \longleftrightarrow CH_3COOH + NaOH$ тенгламага мос келувчи гидролизга массалар таъсири қонуни қўлласак:

$$K_{гидр.} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NaOH]}{[CH_3COONa] \cdot [H_2O]}$$
 булади. Бундан $NaOH$ эритмада

Na^+ ва OH^- ионларини ҳосил қилгани учун $[NaOH] = [OH^-]$ булади. CH_3COONa - кучли электролит булгани учун тулиқ CH_3COO^- ва Na^+ ионларига диссоцияланади. Шу сабабли эритмада $[CH_3COONa] = [CH_3COO^-]$ булади.

Эритмада сувнинг микдори куп булган учун $[H_2O] = 1 \text{ моль/л} = \text{const}$ деб кабул киламиз.

Гидролиз натижасида хосил булган CH_3COOH нинг микдорини

$$K_{\text{кисл.}} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{дан} \quad [CH_3COOH] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{K_{\text{кисл.}}}$$

эканлигини биламиз. Бу кийматларни $K_{\text{гидр.}}$ - ифодасига куйсак:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{K_{\text{кисл.}} [CH_3COOH] \cdot 1} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{K_{\text{кисл.}}} ; \text{ келиб чикади.}$$

Агар $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$ сувнинг ион купайтмаси эканлигини эсга олсак:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{\text{кисл.}}} \quad \text{келиб чикади.}$$

Худди шу сингари 2 - тур ва 3- турдаги тузлар учун $K_{\text{гидр}}$ - ифодасини келтириб чикариш мумкин. Шунга асосан:

- кучсиз асос ва кучли кислотадан хосил булган тузнинг гидролиз доимийси:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_{\text{асос.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{\text{асос.}}}$$

кучсиз асос ва кучсиз кислотадаги хосил булган тузнинг гидролиз доимийси:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_{\text{асос.}} \cdot K_{\text{кисл.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{\text{асос.}} \cdot K_{\text{кисл.}}} ; \text{ булади.}$$

Тузларнинг гидролиз даражаси - h ва $K_{\text{гидр}}$ уртасида куйидаги богланиш бор:

$$K_{\text{гидр.}} = C_{\text{туз}} \cdot \frac{h^2}{1-h^2} \quad \text{булиб, } h \ll 1 \text{ булгани учун}$$

$$K_{\text{гидр.}} = h^2 \cdot C_{\text{туз}} \quad \text{булади ва} \quad h = \sqrt{K_{\text{гидр.}} / C_{\text{туз}}}$$

Хар кандай химиявий жараён каби гидролиз жараёни хам $\Delta G_{\text{гидр.}}$, $\Delta H_{\text{гидр.}}$ ва $\Delta S_{\text{гидр.}}$ билан характерланади. Гидролиз жараёни уз-уздан бориши учун $\Delta G_{\text{гидр.}} < 0$ шарт бажарилиши шарт ва бу параметрлар узаро куйидагича богланган:

$$\Delta G_{\text{гидр.}} = \Delta H_{\text{гидр.}} - T \Delta S_{\text{гидр.}}$$

Гидролиз кайтар реакция булгани учун мувозанат холати юзага келади. Шу сабабли $K_{\text{мув.}} = K_{\text{гидр.}}$ булгани учун $\Delta G_{\text{гидр.}} = -RT \ln K_{\text{гидр.}}$ булади.

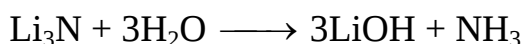
$\Delta G_{\text{гидр}}$, $\Delta H_{\text{гидр}}$, ΔS , T ва $K_{\text{гидр}}$ уртасидаги узвий боғланиш шундай курунишга эга:

$$K_{\text{гидр}} = e^{\frac{\Delta G_{\text{гидр}}}{RT}} = e^{\frac{\Delta H_{\text{гидр}}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

Бу ифода тузнинг гидролизланиши унинг табиатига ва эритманинг температурасига боғлиқ эканлигининг исботидир.

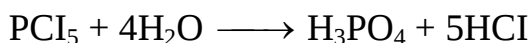
Гидролизланиш жараёнлари факатгина тузлар иштирокида борибгина қолмасдан, баъзи (металларнинг нитридлари, металлмасларнинг бирикмалари PF_3 , PF_5 , PCl_3 , PCl_5 оддий ва мураккаб эфирлар, еглар, крахмал ва целлюлоза каби) моддалар ҳам гидролизланади. Буларнинг айримлари тузларнинг гидролизи сингари борса, айримлари ҳеч қандай электролит хоссасига эга бўлмаган моддаларни ҳосил қилади.

Металларнинг нитридлари Li_3N , K_3N , AlN сувли эритмада:



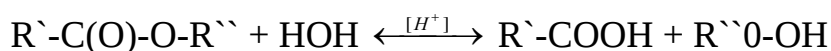
механизмда гидролизланиб, гидроксид ва аммиакни ҳосил қилади.

Агар PCl_5 ни сув билан таъсирласак:

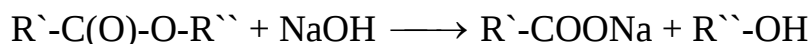


реакция тенгламаси бўйича гидролизланиб, тегишли кислоталарни ҳосил қилади.

Агар мураккаб эфирларни кислотали шароитда ($\text{pH} < 7$) сув билан таъсирласак:

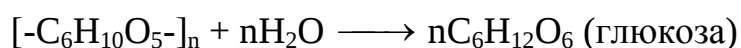


тегишли карбон кислота ва спирт ҳосил бўлади. Бу реакция тегишли муҳитда олиб борилса, тегишли кислотанинг тузи (совун) ва спирт ҳосил бўлади:



Бу гидролиз амалий жихатдан охиригача борадиган жараён бўлиб, еглардан совун олиш шу гидролиз реакциясига асосланган.

Крахмал ва целлюлозалардан кенг микесда фойдаланиш учун уларни ҳар хил шароитда гидролизланади:



хосил булган глюкозани бижгитиш билан этил спирти ишлаб чиқарилади. Худди шунингдек, турли кишлоқ хужалик маҳсулотлари (канд, лавлаги, шакар камиш) дан шакар ишлаб чиқариш жараёнлари ҳам гидролиз жараёнларидан фойдаланишга асосланган.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Тузларнинг гидролизи деганда нимани тушунасиш?
2. Тузларнинг гидролизи жараёнининг моҳиятини қандай тушунасиш?
3. Катион, анион ва катион-анион бўйича боровчи гидролизга мисоллар ёзинг ва изоҳланг.
4. Нима сабабдан гидролиз жараёнида эритма рН- и қиймати ўзгаради?
5. Гидролиз даражаси деганда нимани тушунасиш, у нимага боғлиқ бўлади?
6. Гидролиз доимийсининг маъносини тушунтириш.
7. Биргалашиб гидролиزلаниш нима?
8. Гидролиз жараёни амалга ошириш учун ва тулик охиригача бориши учун қандай термодинамик шарт бажарилиши лозим?
9. Гидролиз жараёнини кенгрок маънода қандай тушуниш мумкин?

Таянч иборалар:

Ушбу мавзуда урганиладиган асосий таянч иборалар: тузларнинг гидролизи, гидролиз механизми, гидролизланмайдиган тузлар, катион бўйича, анион бўйича, катион-анион бўйича гидролиزلаниш, гидролиزلанишни кучайтириш ва секинлаштириш, гидролизнинг молекуляр, тулик ионли ва киска ионли тенгламалари, биргаликдаги гидролиз, гидролиз даражаси, гидролиз доимийси, гидролиз жараёни термодинамик параметрлари, гидролиزلаниш жараёни кенг маънода (тузлардан бошқа моддаларнинг гидролизи).

IX МАВЗУ

ОКСИДЛАНИШ КАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.

Режа:

1. Оксидланиш-кайтарилиш реакциялари ҳақида умумий тушунча.

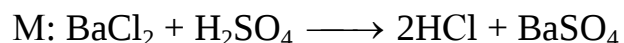
2. Асосий оксидловчи ва кайтарувчилар.
3. Оксидланиш-кайтарилиш реакциялари турлари.
4. Оксидланиш-кайтарилиш реакция тенгламаларини тузиш.

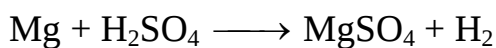
Адабиётлар:

1. Х. Р. Рахимов "Анорганик химия", Тошкент "Укитувчи", 1981., 139-147 бетлар.
2. Н. С. Ахметов "Неорганическая химия", Москва "Высшая школа", 1969 г., 198-200 бетлар.
3. Р. Убайдуллаева, Ш.Абдуллаев "Умумий кимёдан назарий ва амалий машгулотлар" Тошкент "Ўзбекистон" 1997 й., 57-66 бетлар.
4. Т.М. Миркомиллов, Х.Х.Мухитдинов "Умумий химия", Тошкент "Укитувчи", 1987 й., 105-113 бетлар.
5. К. Ахмеров ва бошқалар."Умумий ва анорганик химия" Тошкент "Укитувчи", 1988 й., 147-154 бетлар.
6. Х.Р. Рахимов ва бошқалар."Анорганик химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1980 й., 103-110 бетлар.
7. Н.Х. Максудов "Умумий химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1979 й., 124-132 бетлар.
8. З.К. Кодиров, Ш.К. Норов, А.Г. Муфтахов "Анорганик химиядан амалий машгулотлар", Тошкент "Укитувчи", 1996 й., 78-85 бетлар.

Маълумки деярли барча технологик (терини кайта ишлаш, нон ва кандолатчилик махсулотларини ишлаб чиқариш, уларни назорат қилиш) жараёнлари оксидланиш-кайтарилиш реакциялари қилиш билан амалга оширилади. Шу сабабли оксидланиш-кайтарилиш реакцияларини чуқурроқ урганиш зарур.

Оксидланиш-кайтарилиш реакциялари деб, элементларнинг оксидланиш даражалари ўзгариши билан борадиган реакцияларга айтилади.





Реакциялардан иккинчиси оксидланиш-кайтирилиш реакциясидир:

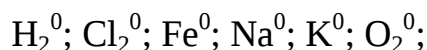
Чунки юкоридаги таърифга кура I-реакцияда бирорта элементнинг оксидланиш даражаси узгармай II-да Mg ва H-элементларнинг оксидланиш даражасида узгарган.

Оксидланиш даражаси нима? Элемент (ёки ион)нинг оксидланиш даражаси деб, шу элементни уз таркибида саклаган молекуула факат ионлардан иборат, деб фараз килинса ва молекула умумий зарядининг йигиндиси нолга тенг булиши учун хар бир элемент атомининг (ионинг) айна пайтдаги (эфектив) заряди кийматига айтилади.

Шуни унутмаслик керакки, элементнинг оксидланиш даражаси унинг валентлигидан фарк килади. Бу фаркни куйидагича тушунтириш мумкин.

Валентликнинг ишораси (мусбат ёки манфий) булмайди. Маълумки валентлик бирор элементнинг иккинчи элемент билан нечта богланиш хосил килиш кобилияти. Шунга кура биз бу богланиш мусбат, кейингиси манфий деб айта олмаймиз;

- валентлик нолга тенг булмайди;
- оксидланиш даражасининг ишораси (мусбат ва манфий) булади;
- оксидланиш даражаси нолга, баъзи холларда каср сонга тенг булиши мумкин;
- оддий моддаларнинг оксидланиш даражаси доимо нолга тенг;



Даврий система 1 группа асосий группачасида элементларнинг бирикмаларида оксидланиш даражаси доимо +1 га тенг, II группа асосий группачаси элементлариники +2 га тенг; водороднинг оксидланиш даражаси металл гидридлари (NaH, CaH₂, AlH) да - 1 га, бошка хамма холларда + 1 га тенг; кислороднинг оксидланиш даражаси фторли бирикмаларда +2 га, бошка бирикмаларда - 2 га тенг;

Умуман элементнинг оксидланиш даражаси икки ҳолда узгаради. Биринчиси: электрон қабул қилганда унинг оксидланиш даражаси камаёди. Бу жараёни қайтарилиш дейилади ва у қуйидагидек ёзилади: $\text{Э}^0 + n\text{e}^- \longrightarrow \text{Э}^{-n}$

Электрон берувчи атом (ион) қайтарувчи, электрон қабул қилувчи атом (ион) оксидловчи дейилади. Қайтарувчилик ролини одатда барча эркин ҳолдаги металллар: Na, K, Li, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Al, водород газиде ва хлор иони Cl^- , йод иони I^- , олтингугуртнинг S^{2-} - иони (сульфид иони), аммиак молекуласи NH_3 , "ис газиде" CO , углерод C қабилар бажаради.

Иккинчи ҳолда элемент электрон берганда унинг оксидланиш даражаси ошади. Атом ёки ионнинг электрон бериш жараёни оксидланиш дейилади ва буни шундай ёзиш мумкин: $\text{Э}^0 + n\text{e}^- \longrightarrow \text{Э}^{+n}$

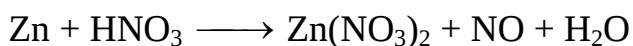
Оксидловчилар электрон етишмайдиган молекула ёки ионлар, металлмасларнинг атомлари булиш мумкин. Буларга: O_2 , Cl_2 , F_2 , Fe^{3+} , KMnO_4 , H^+ , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 , O_3 , Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , PbO_2 қабилар мисол булади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари тенгламаларини тузиш

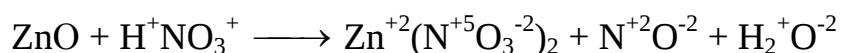
Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари тенгламаларини икки усулда тузиш мумкин.

I. Электрон баланс усули: Бу усул оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида қайтарувчи берган электронлар сони оксидловчи қабул қилган электронлар сонига тенгдир, деган қоидага асосланади.

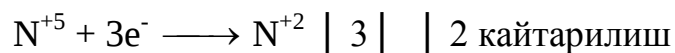
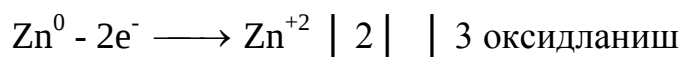
Қуйидаги реакцияни қуриб чиқайлик;



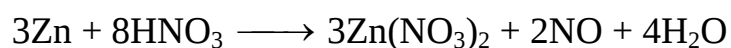
а) Энг аввал реакцияда иштирок этаётган ҳар бир атомнинг оксидланиш даражаларини уларнинг устига ёзиб чиқамиз ва оксидланиш даражалари узгарган элементларни аниқлаб оламиз (ости қизилган);



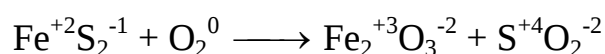
б) Бу элементларнинг оксидланиш даражалари узгаришини қурсатувчи электрон тенгламаларни тузамиз;



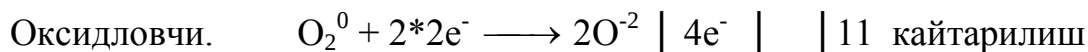
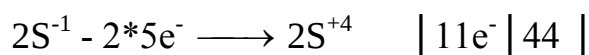
в) Берилган (2 та) ва қабул қилинган (3 та) электронлар сонини унғ томондаги қизикдан кейин езамиз ва бу иккала соннинг энғ кичик қолдиксиз булинувчисини топамиз. Бу сон 6 га тенғ. Энди шу 6 ни 2 га ва 3 га булиб, қиккан сонларнғи иккинчи қизикдан кейин езамиз. Бу охирғи сонларни реакциянинг тулик тенғламасини тузишда қоэффицентлар қолида езамиз:



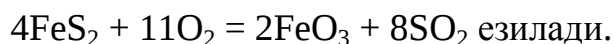
Қуйидағи мураккаброқ реакция билан танишайлик.



қуриниб турибдики бу реакцияда Fe^{+2} ва S^{-1} ионлари Fe^{+3} ва S^{+4} қолатиға утаяпти. O_2 молекуласи O^{-2} ионларига айланаяпти. Бу узғаришларға асосан реакциянинг электрон тенғламасини тузамиз:



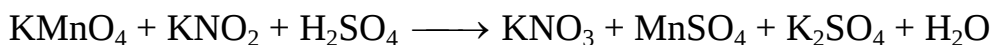
Қоэффицентлар (4 ва 11) ердамида реакциянинг тулик тенғламаси:



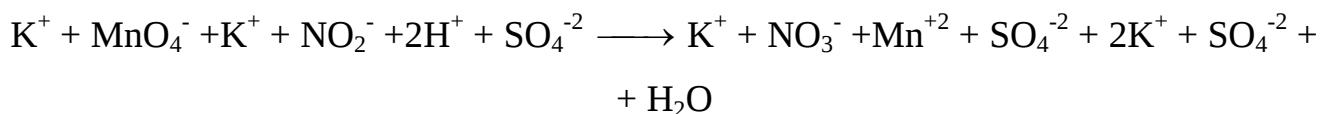
Шундай қилиб, берилган ва қабул қилинган электронлар сонини узаро тенғлаштириб, яъни электронлар сонини "баланс"қилиб оксидланиш-қайтарилиш реакцияси тенғламасини туздик.

II. Ион - электрон усули. Бу усулда оксидланиш-қайтарилиш реакциялари эритмада ионлар уртасида боради, деб қаралади. Бу усулда оксидланиш-қайтарилиш реакциялари тенғламалари тузишни бирор реакция мисолида қуриб қикайлик.

Қуйидағи оксидланиш-қайтарилиш реакция тенғламасини ион -электрон усули билан тенғлаштириб қурайлик;



а) Реакция тенгламасини ионли холда ёзиб оламиз ва оксидланиш даражалари узгарган ионларни (ости чизилган) аниклаб еламиз;



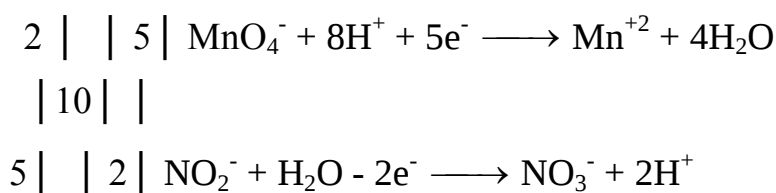
б) Энди оксидланиш даражаси узгарган ионлар учун оксидланиш - кайтарилиш реакцияларининг электрон тенгламасини тузамиз.

Реакция тенгламасидан куруниб турибдики MnO_4^- иони Mn^{+2} холига утаяпти. Агар реакция натижасида ион таркибидаги кислород атомлари сони камайса ёки мутлако чикиб кетса, бу ион эритмадаги H^+ ионлар билан таъсирлашади ва бир вақтнинг узида электрон бириктириб кайтарилади (баъзи ҳолларда электрон чиқариб оксидланиши ҳам мумкин);



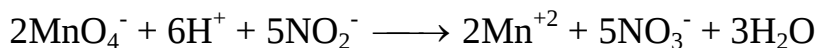
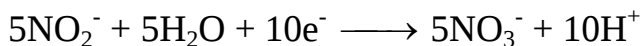
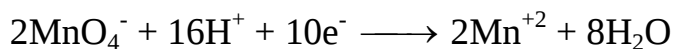
Агар реакция давомида ион уз таркибидаги кислород атомлари сонини оширса, яъни NO_2^- дан NO_3^- га утса, ион эритмадаги сув молекулалари билан таъсирлашади ва узидан электрон чиқариб оксидланади; $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ (оксидланиш)

в) Оксидланиш ва кайтарилиш реакциялари доимо бир вақтда содир булади. Шу сабабли бу иккала реакция тенгламаларини биргаликда ёзиб тенгламанинг чап томонидаги чизикдан кейин берилган (2 та) ва қабул килинган (5 та) электронлар сонини ёзиб оламиз:

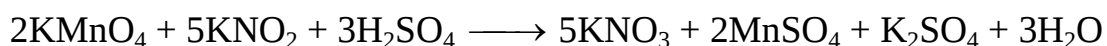


Тенгламанинг юкори кисмини 2 га ва пастини 5 га купайтириб иккаласини кушамиз. Кушаётган пайтда тенгламаларнинг иккала томонида бир хил молекула ва ионлар булса, улар узаро кискатирилади. Бу кискартириш шу молекула ёки ион олдида турган коэффциентларни айирмаси холида езилади. Урганаётган реакциямизда реакциягача 16 та H^+ реакциядан кейин 10 та H^+ бор. Уларни узаро кискартирсак реакциягача 6 та H^+ қолади, реакциядан кейин эса H^+ ионлари

колмайди. Худди шу сингари сув молекулалари ҳам кискаради. Булардан ташкари берилган ва қабул қилинган электронлар сони ҳам кискартирилади ва кейин умумий ион тенглама тузилади:



г) Бу ион тенглама асосида реакциянинг охириги - асосий тенгламаси тузилади:



Тенгламанинг тугри ёки нотугрилиги реакциягача ва реакциядан кейинги кислород атомлари умумий сонини солиштириш билан текширилади. Агар иккала томондаги кислород атомлари сони узаро тенг бўлса, тенглама тугри тузилган ҳисобланади.

Бу усулнинг афзаллик томони шундаки, қупчилик ҳолларда студентлар реакция натижасида қандай моддалар ҳосил бўлиши мумкинлигини билмайдилар. Ана шундай ҳолларда бу усулдан фойдаланиб реакциянинг ион - электрон тенгламаси тузилса, реакция натижасида ҳосил бўладиган барча моддалар осонлик билан топилади. Амалий машғулотлар ва уй орширикларида сизларга тавсия этилган реакция тенгламаларнинг қупчилиги "чала" езилган. Бу реакцияларнинг оксидланиш-қайтарилиш тенгламаларини бехато тузиш учун ион - электрон усулидан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг турлари

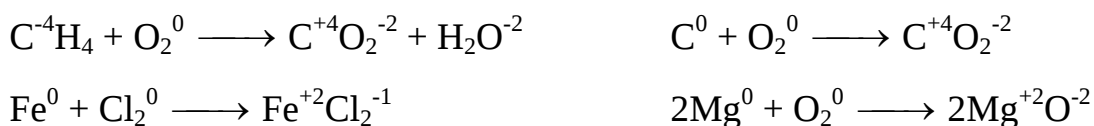
Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари асосан қуйидаги турларга бўлинади:

1. Молекулалараро оксидланиш қайтарилиш реакциялари

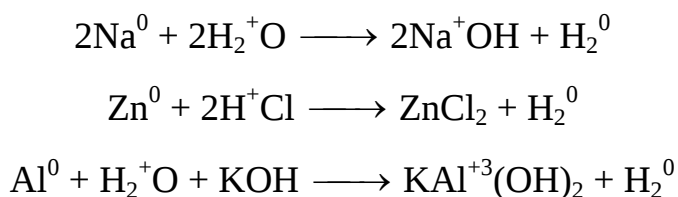
Оксидловчи қайтарувчилар икки ёки ундан ортиқ модда молекулалари уртасида боровчи реакциялар молекулаларо оксидланиш қайтарилиш реакциялари дейилади.

Юкорида куриб чикилган уччала реакция хам молекулалараро оксидланиш-кайтарилиш реакциялари турига миисол булади. Чунки 1-мисолда оксидловчи N(+5) атоми HNO_3 таркибида булса, кайтарувчи рух атомлари (Zn) дир. 2-мисолда оксидловчи Mn^{+7} KMnO_4 таркибида, кайтарувчи N^{+3} KNO_2 таркибида электрон бериш ва олишда иштирок этаяпти. 3-мисолда оксидловчи кислород молекуласидаги кислород атомлари булса, кайтарувчи FeS_2 таркибида хам темир хам олтингугурт атомларидир. Бу турдаги реакциялар энг куп таркалган оксидланиш-кайтарилиш реакцияларидир. Бу реакцияларга мисоллар:

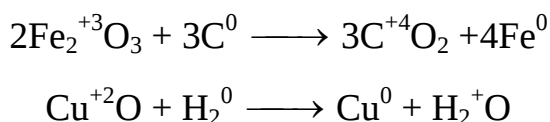
а) *Ениш жараёнлари*: Реакция натижасида ёруглик нури ва иссиқлик энергияси чиқиши билан борадиган барча оксидланиш-кайтарилиш реакциялари ениш жараёнлари дейилади.



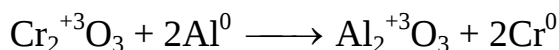
б) Металларнинг сувда, кислоталарда ва ишкорларда эриши:



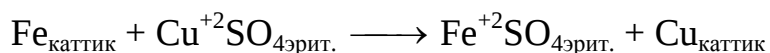
в) Оддий моддаларнинг оксидларга таъсири:



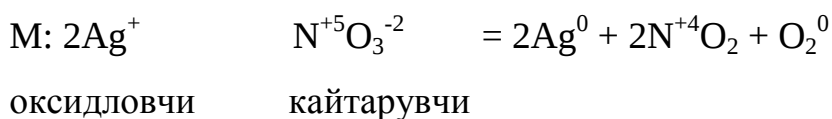
г) Металлотермия реакциялари:



д) Металларни металллар тузи эритмасидан сиқиб чиқариш:



2. Ички молекуляр оксидланиш-кайтарилиш реакциялари. Оксидловчи элемент атомлари хам, кайтарувчи элемент атомлари хам бир модда молекуласи таркибида кечадиган оксидланиш-кайтарилиш реакцияларидир.





оксидловчи кайтарувчи

3. Диспропорцияланиш (дисмутацияланиш) реакциялари.

Оксидловчи ҳам, кайтарувчи ҳам бир хил элемент атомлари иштирокида боровчи реакциялар диспропорцияланиш реакциялари дейилади. Бу реакцияларда иштирок этувчи оксидловчи ва кайтарувчи элемент атомлари баъзан турли модда молекулалари таркибида, баъзан ҳолларда икки хил модда молекулалари таркибида ҳам булиши мумкин: $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ (оксидловчи ва кайтарувчи Cl - атомлари битта Cl_2 - молекуласи таркибида).

$\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (оксидловчи - N^{+3} , кайтарувчи - N^{-3} азот атомлари битта модда таркибида).

$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4 + \text{Na}_2^{+}\text{S}_2\text{O}_3 (\text{Na}_2\text{S}^{-2}\text{O}_3) \longrightarrow \text{SO}_2^{+4} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (оксидловчи - S^{+6} ва кайтарувчи - S^{-2} атомлари иккита модда таркибида).

$\text{H}_2\text{S}^{-2} + \text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3 \longrightarrow \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O}$ (оксидловчи - S^{+4} ва кайтарувчи S^{-2} бошка-бошка моддалар таркибида), $\text{H}_2\text{O}_2^{-} + \text{H}_2\text{O}_2^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^{-2} + \text{O}_2^0$ ва ҳоказо.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Оксидланиш-кайтарилиш реакцияларининг моҳиятини тушунтиринг.
2. Оксидловчи ва кайтарувчи нима? Қандай моддалар оксидловчи ёки кайтарувчи бўла олади?
3. Электрон баланс усулининг моҳияти нимадан иборат?
4. Ион-электрон усули деганда нимани тушунасан ва унинг афзаллик томонлари нимада?
5. Оксидланиш-кайтарилиш реакцияларининг асосий турларини изоҳланг.
6. Диспропорцияланиш реакцияларининг моҳиятини тушунтиринг.
7. Оксидловчиларга мисоллар келтиринг ва оксидловчилик хоссалари сабабларини тушунтиринг.
8. Кайтарувчи моддаларга мисоллар келтиринг ва кайтарувчилик хоссалари сабабини изоҳланг.

Таянч иборалар:

Мавзуда урганиладиган асосий таянч иборалар: оксидланиш даражаси, оксидланиш, кайтарилиш, оксидланиш-кайтирилиш реакциялари, оксидловчи, кайтарувчи, электрон тенглама, электрон баланс усули, ион-электрон усули, молекулалараро, ичкимолекуляр ва диспропорционланиш оксидланиш кайтарилиш реакциялари.

Х-МАВЗУ
ЭЛЕКТРОХИМИЯВИЙ ЖАРАЁНЛАР

Режа:

1. Электрод ва электрод потенциали хакида тушунча.
2. Куш электр кавати.
3. Электр юритувчи куч хакида тушунча.
4. Стандарт оксидланиш потенциали.
5. Металларнинг кучланишлар катори хакида.
6. Гальваник элементлар хакида тушунча.
7. Коррозия ва ундан химояланиш йуллари.
8. Электролиз хакида тушунча.
9. Электролизга доир Фарадей конунлари.

Адабиётлар:

1. Х. Р. Рахимов "Анорганик химия", Тошкент "Укитувчи", 1981., 179-190 бетлар.
2. Н. С. Ахметов "Неорганическая химия", Москва "Высшая школа", 1969 г., 202-207 бетлар.
3. Р. Убайдуллаева, Ш.Абдуллаев "Умумий кимёдан назарий ва амалий машгулотлар" Тошкент "Ўзбекистон" 1997 й., 122-141 бетлар.
4. Т.М. Миркомилов, Х.Х.Мухитдинов "Умумий химия", Тошкент "Укитувчи", 1987 й., 133-152 бетлар.
5. К. Ахмеров ва бошқалар."Умумий ва анорганик химия" Тошкент "Укитувчи", 1988 й., 154-161 бетлар.
6. Х.Р. Рахимов ва бошқалар."Анорганик химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1980 й., 203-212 бетлар.
7. Н.Х. Максудов "Умумий химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1979 й., 122-134 бетлар.
8. З.К. Кодиров, Ш.К. Норов, А.Г. Муфтахов "Анорганик химиядан амалий машгулотлар", Тошкент "Укитувчи", 1996 й., 86-100 бетлар.

Химиянинг бу булими оксидланиш-кайтирилиш реакцияларининг амалда кулланилишига тегишли булиб, уз ичига гальваник элементлар, уларнинг ишлаш принципи, электролиз ва металллар коррозияси каби мавзуларни олади.

Бу мавзуларни тушуниб етиш учун элемент (ион)нинг "оксидланиш потенциали" тушунчасини билиш керак.

Оксидланиш потенциали хакида тушунча: Хар бир элемент ёки ионнинг оксидловчилик ва кайтарувчилик хусусиятини (кучини) микдорий характеристикаси сифатида оксидланиш потенциали киймати хизмат килади. Оксидланиш потенциали тушунчаасини куйидаги мисол билан тушуниб олайлик.

Рух метали булакчасини (хохлаган бирор металл булакчаси хам худди шундай хоссага эга) унинг тузи (ZnSO_4) эритмасига туширилса рух электроди хосил булади ва электродда металлнинг сирти билан эритма сирти чегарасида электрохимиявий реакция боради. Бу реакция натижасида Zn - пластинкаси таркибидаги рух атомлари 2 тадан электрон чиқариб оксидлана бошлайди: $\text{Zn}^0 - 2e^- \longrightarrow \text{Zn}^{+2}$. Электронлар металл пластинкасида қолади, эритмага Zn^{+2} - ионлари утади. Натижасида эритма билан металл пластинка сиртида куш электр (металл манфий зарядли, эритма мусбат зарядли) (13-расм), каватни хосил килади. Хосил булган куш электр каватда зарядларни бир нуктадан иккинчи нуктага кучиши руй беради.

Эритма билан металл пластинкаси сирт чегараларида заряднинг (ёки электронларнинг) бир нуктадан иккинчи нуктага кучиши туфайли бажарилган иш - шу металл (ион) нинг оксидланиш потенциали дейилади. Хар кандай элемент (ион) нинг оксидланиш потенциали $E_{\text{ок/кайт}}$ холида белгиланади ва "вольт - в", "милливольт мв" бирикларда улчанади.

Хар бир электроднинг потенциал киймати элементнинг ёки эритмадаги ионнинг табиати, микдори (концентрацияси) ва температурага боғлиқ. Бу боғланиш Нернст тенгламаси оркали ифодалаш мумкин:

$$E = E_{\text{ок.кайт}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{окс}]}{[\text{кайт}]}$$

Бу ерда: E - оксидланиш потенциали, в

$E_{\text{ок/кайт}}$ - остандарт оксидланиш потенциали, в

R - газ доимийси $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

T - абсолют температура, 298 К

n - берилган ёки кабул килинган электронлар сони

F - Фарадей сони, 96500 Кл

$[\text{окс}]$ - оксидланган форманинг концентрацияси, моль/л

$[\text{кайт}]$ - кайтарилган форманинг концентрацияси, моль/л

Агар R, T, F - ларнинг сон кийматларини урнига куйсак, Нернст формуласи куйидаги курунишга келади:

$$E = E_{\text{ок.кайт}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окс}]}{[\text{кайт}]}$$

Металл электродларида кайтарилган форма металл атомига тугри келгани учун тенгламадаги $[\text{кайт}] = [\text{Me}^0] = 1 \text{ моль/л}$ га тенг деб кабул килинади ва у холда Нернст тенгламаси:

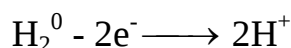
$$E = E_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{+n}]$$

курунишда езилади

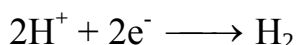
Стандарт оксидланиш потенциали. Нернст тенгламасига кура, агар эритмада потенциал хосил килувчи ион (Me^{+n}) нинг концентрацияси $[\text{Me}^{+n}] = 1 \text{ моль/л}$ булса, у холда $\lg [\text{Me}^{+n}] = \lg 1 = 0$ булади ва шу сабабли $E_{\text{ок/кайт}} = E^0$ булади. Бошқача айтганда, стандарт оксидланиш потенциали - бу $t = 25^\circ \text{C}$ да эритмада потенциал хосил килувчи ион концентрацияси "1 моль/л" га тенг булганда юзага келадиган электрод потенциалидир. Одатда элемент (ион) нинг оксидланиш потенциалининг абсолют кийматини аниклаш мумкин эмас. Шу сабабли элемент (ион) нинг оксидланиш потенциали киймати нормаль водород электроди (НВЭ) потенциалига нисбатан аникланади. Айрим элементларнинг стандарт оксидланиш потенциалининг кийматлари 2-жадвалда келтирилган. Стандарт оксидланиш потенциалининг кийматларидан фойдаланиб оксидловчи ва кайтарувчиларни хамда уларнинг кучини, аникланиш-кайтарилиш реакциялари йуналишини, гальваник элементларнинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) ни хисоблаш мумкин.

Нормаль водород электроди: Бу H_2SO_4 эритмасига $[\text{H}^+] = 1$ моль/л туширилган сиртига H_2 - газ ($P_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа) юттирилган платина пластинкасидан иборат электрохимиявий системадир. Бу электродда куйидаги оксидланиш:

$(\text{Pt})\text{H}_2 - 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}^+ (\text{H}_2\text{SO}_4)$ ва кайтарилиш: $2\text{H}^+(\text{H}_2\text{SO}_4) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{Pt})$ реакцияси боради. Бу электроднинг шартли химиявий формуласи - $(\text{Pt})\text{H}_2/(\text{H}_2\text{SO}_4)$ Агар НВЭ оксидланиш потенциали $E^{\text{ок/кайт}} > 0$ булган ярим элемент (электрод) оксидловчи билан уланса, водород газы оксидланади ва эритмада H^+ - ионлари микдори ошиб кетади:



Агар аксинча, $E^0 < 0$ булган ярим элемент (электрод) - кайтарувчи билан уланса, водород ионлари кайтарилади ва H_2 - газы хосил булади:



Умуман, $\text{H}_2^0 - 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}^+$ реакцияда оксидланиш потенциали $E^0 = -0,41$ в булсада, бу каймат бошка элементларнинг оксидланиш потенциали кийматини улчашда кулай булсин учун шартли $E^0 = 0$ деб кабул килинган. Шу сабабли $E^0_{\text{НВЭ}} = 0$ в.

Хар кандай элемент (ион) нинг оксидланиш потенциалини аниклаш учун НВЭ ва потенциали аникланиши зарур булган элементдан иборат ягона электрохимиявий система- гальваник элемент тузилади. Бу гальваник элемент НВЭ потенциали билан потенциали аникланаётган элемент оксидланиш потенциали кийматлари фаркига тенг электр юритувчи куч - (ЭЮК) ни хосил килади.

$$\Delta E = \text{ЭЮК} = E_{\text{н.в.э}} - E_{\text{Ме}^+} = 0 - E_{\text{Ме}}^+$$

Бу ЭЮК нинг киймати потенциали аникланаётган элемент ёки ионнинг оксидланиш потенциали сифатида кабул килинади. Шуни унутмангки, агар иккинчи ярим элемент сифатида уз тузи эритмасига туширилган металл пластинкаси (I - тур электрод булса, аникланадиган потенциал электрод

потенциали дейилади, М: НВЭ билан Cu/CuSO_4 - мис электроди уланса, аникланадиган потенциал Cu -электроди потенциалли дейилади.

Агар ярим элемент-инерт электрод (Pt) ва оксидланиш-кайтирилиш жуфти ($\text{M}:\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$) дан иборат булса, бу холда аникланган потенциал оксидланиш-кайтирилиш ёки "редокс" потенциалли деб айтилади. Шу усул билан аникланган оксидланиш потенциаллари киймати хар бир ионнинг оксидловчилик ёки кайтарувчилик хоссасини аниклашда хохлаган гальваник элементнинг ЭЮК ни хисоблашда ва оксидланиш-кайтирилиш реакцияларининг йуналишини аниклашда асосий катталик сифатида кулланилади.

Металларнинг кучланишлар катори

Агар юкоридаги 2-жадвалда келтирилган металларнинг $E_{\text{ок/кайт}}^0$ кийматларини манфий ишорали кийматидан бошлаб ушиб бориши тартибида жойлаштириб чикилса, металларнинг оксидланиш потенциалли катори - металларнинг кучланишлар катори хосил булади.

Бу каторда элементларнинг $E_{\text{ок/кайт}}^0$ киймати ортиб бориши билан:

- металларнинг кайтарувчилик кучи камайиб боради,улар мусбат зарядли ионларнинг оксидловчилик хосслари кучаайиб боради;
- водороддан чапда жойлашган барча металлар ($E_{\text{ок/кайт}}^0 < 0$) водород иони (H^+) га нисбатан кайтарувчи булиб, сув ёки эритмалардан водородни сикиб чикаради;
- водороддан унга турган ($E_{\text{ок/кайт}}^0 > 0$) барча металлар "пассив" металлар булиб, эритмадан H^+ ионларини H_2^0 холида сикиб чикара олмайди.
- бу катордаги хар кандай металл узидан кейин (унгда)турган хар кандай металлни унинг тузи эритмасидан сикиб чикара олади. Оксидланиш-кайтирилиш реакцияларининг йуналишини аниклаш. Маълумки, (термодинамика элементлари мавзусига асосан) хар кандай химиявий реакциянинг амалга ошиши учун шу реакция нитижасида Гиббс энергиясининг узгариши $\Delta G_2 < 0$ булиши шарт. Оксидланиш-кайтирилиш реакциялари бориши учун хам шу шарт ($\Delta G_2 < 0$) бажарилиши шарт.

Оксидланиш ва кайтарилиш узаро карама-карши ва бир вақтнинг узида электронларнинг бир атомдан бошқасига утиши билан содир буладиган раекциялардир. Бу реакцияларда электронларнинг бир атомдан бошқасига (кайтарувчидан оксидловчига) утиши натижасида система ташки мухитга нисбатан иш - $A_{эл}$ бажаради. Бу ишнинг манфий ишорали киймати оксидланиш-кайтарилиш реакциясининг Гиббс энергияси узгариши: $G = -A_{эл}$ га тенг булади.

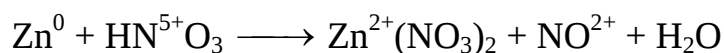
$A_{эл}$ бажарилган иш микдор жихатдан оксидловчи ва кайтарувчи оксидланиш потенциаллари фарки $\Delta E = E^0_{оксид} - E^0_{кайт.}$ нинг кайтарувчидан оксидловчи элемент атомларига утган электрон сони n га купайтмасига тенгдир: $A_{эл} = n \cdot \Delta E$.

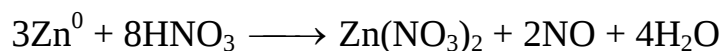
Агар "1 моль" модда $n \cdot Z_e \cdot N_A$ микдор зарядни утказиш учун n та электрон берса ёки кабул килса, (бу ерда n - оксидланиш ёки кайтарилишда иштирок этган электронлар сони, Z_e -электроннинг заряди, N_A - Авогадро сони ва $Z_e \cdot N_A = F = 96500$ Кулон Фарадей сони) у холда иш: $A_{эл} = n \cdot F \cdot \Delta E$ ёки $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ булади. Бу формула шуни билдирадики, оксидловчи ва кайтарувчиларнинг оксидланиш потенциаллари бир-биридан канчалик кескин фарк килса ($\Delta E > 0$ ёки $E^0_{оксид} > E^0_{кайт.}$) шунчалик $\Delta G < 0$ булади, реакциянинг оддий (стандарт) шароитда бориш эхтимоллиги шунчалик юкори булади ва унинг мувозанат доимийси ($K_{мув.}$) шунчалик катта булади.

Юкорида баен этилган асосий тушунча ва коидаларни амалда фойдаланишга доир куйидаги масала билан танишайлик:

М: 2- жадвалдаги оксидланиш потенциаллари кийматидан фойдаланиб, $Zn + HNO_{3(c)} \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + NO + H_2O$ реакциясида оксидловчи ва кайтарувчиларни аникланг. Шу реакцияни тескари йуналишда амалга ошириш мумкинми?

Ечиш: а) Оксидланиш-кайтарилиш реакциясининг электрон ва тулик тенгламаларини тузамиз, хар бир реакция учун $E^0_{ок/кайт}$ кийматини ёзиб оламиз:





б) Реакцияда рух атомлари электрон бераяпти, NO_3^- ионлари бу электронларни рух атомлардан "тортиб" (кабул килиб) олаяпти. Нима учун шундай булаяпти? Чунки, NO_3 нитрат ионларининг 2 та электрон кабул килиб NO - азот (II) оксиди холига утиш потенциали $+0,96$ в булиб, рух атомидаги 2 та электронни рух атомларига боғланиб туриш энергияси ($-0,76$ в) дан катта. Шу сабабли NO_3^- ионлари Zn атомида электронларни "тортиб" олишга кучи етади ва бу реакцияда NO_3^- - ионлари - оксидловчи Zn - атомларикайтарувчи вазифасини бажаради. Шуни унутмангки, реакцияда иштирок этувчи кайси элемент ёки ионнинг электрод (редокс) потенциали киймати катта булса, у- оксидловчи, кичик булса - кайтарувчи булади.

в) Юкоридаги коидага ($\Delta G < 0$) кура, ушбу реакция йуналишини аниклаш учун аввал $\Delta E = E^0_{\text{оксид}} - E^0_{\text{кайт}}$ формула асосида реакциянинг электр юритувчи кучи - ΔE ни хисоблаймиз.

NO_3^- - иони оксидловчи, Zn -кайтарувчи, шу сабабли $\Delta E = E^0_{\text{оксид}} - E^0_{\text{кайт}} = 1,72 \text{ в} > 0$ яъни $\Delta E > 0$ шартни каноатлантиради. Бунга янада тулик ишонч хочил килиш учун G - нинг кийматини хисоблаймиз. Реакциянинг электрон тенгламасига кура 3 та Zn атоми 2 та NO_3 иони уртасида 6 та электрон алмашинуви руй бераяпти. Шунга кура $n = 6$ га тенг. Энди: $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E = -(6 \cdot 96500 \cdot 1,72) = -995,88 \text{ кж га тенг}$. Бу $\Delta G > 0$ шартни тулик каноатлантиргани учун ушбу реакция стандарт шароитда жуда тез ва охиригача тулик боради.

г) Тескари: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn} + \text{HNO}_3$ йуналишда реакция бориши ёки бормаслиги тугрисида хулоса килиш учун ΔE – ни хисоблаймиз.

Агар бу реакция борса $\text{Zn}^{+2} \longrightarrow \text{Zn}^0$ (кайтарилиши) ва $\text{NO} \longrightarrow \text{NO}_3^-$ (оксидланиши) булиб, Zn^{+2} оксидловчи NO кайтарувчи вазифасини бажаради.

Лекин $E^0_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0,76 < 0,96 = E^0_{\text{NO}_3+4\text{H}/\text{NO}+2\text{H}_2\text{O}}$ булгани учун $E = (-0,76) - (0,96) = -0,20 \text{ в}$ булади ва бу $\Delta E > 0$ шартга зиддир. Бу кийматга асосланиб G нинг кийматининг хисобласак $\Delta G = +115,8 \text{ кж га тенг}$ булади. Бу киймат хам $\Delta G < 0$

шартига тугри келмайди. Демак, бу реакцияни стандарт шароитда тескари йуналишда амалга ошириб булмайди.

Гальваник элементлар

Гальваник элементлар деб, оксидланиш-кайтарилиш реакциялари натижасида химиявий энергияни электр энергиясига айлантириб берувчи электро-химиявий системаларга айтилади.

Гальваник элементлар бошқача ном билан химиявий ток манбалари ҳам деб айтилади. Булар каторига аккумуляторлар, батареялар киради. Гальваник элементларнинг ишлаш принципини тушуниш учун мис-рух элементининг ҳосил бўлиши ва ишлаш механизмини урганамиз.

Рух металини рух сульфат тузи эритмасига туширилганда юз берадиган электро-химиявий жараён билан юкорида танишдик. Бунда рух электроди ҳосил бўлиб, $C_{Zn^{+2}} = 1$ моль/л бўлганда $E^0 = -0,76$ в эканлигини кўрдик (14- расм).

Худди шунингдек мис пластинкасини мис сульфат тузи эритмасига туширилса (14-расм), эритмадаги мис ионлари пластинка сиртига утиради ва куш электр кават ҳосил бўлади, пластинка мусбат зарядланади. Бу иккала электродларни KCl эритмаси билан тулдирилган "электролитик куприк" оркали туташтирилиб, электродлар вольтметрга уланса потенциаллар фарқи юзага келиб, электр юритувчи куч (ЭЮК) пайдо бўлиб, унинг қиймати: $\Delta E = E^0_{\text{окс}} - E^0_{\text{кайт}} = +0,34 - (-0,76) = +1,10$ в. га тенг бўлади.

Бунда мис электроди мусбат зарядланиб *катод* дейилади, рух электроди манфий зарядланиб *анод* дейилади. Бу гальваник элементнинг химиявий формуласи: (анод)(-Zn/ZnSO₄//KCl//CuSO₄/Cu (+) катод. Шу сабабли $\Delta E = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}$ холида ҳам ҳисобланади.

Хар қандай гальваник элементнинг ЭЮК и ионларнинг концентрациясига, ионнинг табиатига ва температурага боғлиқ бўлади (Нернст тенгламаси).

Гальваник элементларга тегишли айрим масалаларни куриб чикайлик.

Масалан: 0,01 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ эритмасига рух пластинкаси 0,01 М AgNO_3 эритмасига кумуш пластинкаси туширилганда хосил килинган гальваник элементнинг электр юритувчи кучини хисобланг.

Ечиш: Маълумки рух пластинкаси уз тузи эритмасига туширилса рух эрий бошлайди, яъни оксидланади (Анод). $E^0 = -0,76$ в. Иккинчи - Ag пластинка уз тузи эритмасига туширилганда эритмадаги Ag^+ ионлари пластинкага утира бошлайди ва бу мусбат зарядланади (Катод), иккала пластинка узаро туташитирлганда Ag – ионлари кайтарилади.

Умуман рух - кумуш гальваник элементи ишлаганда куйидаги реакциялар боради: $\text{Zn}^0 - 2e^- \longrightarrow \text{Zn}^{+2}$ ва $\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}^0$

Хар кандай гальваник элементнинг э.ю.к. куйидаги формула билан хисобланади:

Э.Ю.К. = $E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = E_{\text{оксидловчи}} - E_{\text{кайтарувчи}}$ дан келиб чикиб, рух ва кумушнинг стандарт оксидланиш потенциалларини билган холда Нернст формуласидан фойдаланиб хар иккала электроднинг оксидланиш потенциалини хисоблаймиз. ($E_{\text{катод}} = +0,68$ в ва $E_{\text{анод}} = -0,72$ в келиб чиқади. Булардан фойдаланиб гальваник элементнинг Э.Ю.К. = $+0,682 - (-0,72) = +1,402$ в.

Металлар коррозияси

Металлар коррозияси - металл ва металл котишмаларининг ташки мухит таъсирида химиявий ёки электрохимиявий ерилиш ходисасидир. Хар кандай коррозияланиш оксидланиш - кайтарилиш реакцияларининг натижасидир.

Металларнинг коррозияланишига сабабчилар: хаводаги нам (H_2O) кислород (O_2) чанг, агрессив газлар (CO_2 , SO_2 , H_2S) ва бошқалардир.

Коррозия икки хил булади: Химиявий коррозия ва электрохимиявий коррозия.

Химиявий коррозия. Бу коррозияни бошқача килиб газлар таъсиридаги коррозия хам дейилади. Бундай коррозияда металл газлар (O_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S , Cl_2 , F_2) билан таъсирлашиб металл сиртида оксид ёки бошқа бирикмаларни хосил

килади ва ёмрила бошлайди. Купчилик холларда металл оксидлари ҳосил бўлиб, бу оксид жуда барқарор модда бўлгани учун металл сиртида юпка "оксид парда" ҳосил килади ва металлни кейинги коррозияланишдан саклайди. М: Al метали сирти Al_2O_3 билан, Cr- сирти Cr_2O_3 билан копланadi. Баъзи холларда бу "оксид парда" ҳолида бўлмайди. Масалан, темирнинг сирти FeO ва Fe_3O_4 - оксидларни ҳосил килади, бу оксид булакланиб кетиши туфайли темирнинг коррозияланиши давом этаверади. (15 - расм).

Юқоридагиларга асосланиб шуни айтиш мумкинки, газлар таъсиридаги коррозия оксидловчининг кучига, ҳосил буладиган оксид парданинг хоссаси ва тузилишига, кислород (ёки бошқа газ) нинг металл катламига сингувчанлиги - диффузияланишига, металл атомларининг ҳосил бўлган оксид катламга диффузияланишига ва оксиднинг учувчанлигига боғлиқ бўлади.

Бу уринда шунинг айтиш лозимки, металлар котишмалари оксид пардалар ёрдамида коррозиядан кам ёмрилади. Чункиб бунда куш оксидлар MeO , Me_xO_y таркибли бирикмалар ҳосил бўлиб, бу оксидлар "Шпинел" тузилишли бўлгани учун жуда барқарор бўлади.

Масалан: Mg - Al котишмаси $MgO \cdot Al_2O_3$ - таркибли "Шпинел" ҳосил қилган учун бу котишма коррозияга жуда чидамлидир.

Лекин, ҳамма холларда ҳам оксидларнинг (ёки бошқа бирикмаларнинг) ҳосил бўлиши галар коррозиясини тухтатмайди, аксинча уни тезлаштириб, металлнинг физик-химиявий хоссиларини узгаришига олиб келади. Бундай ҳолат юқори оксидланиш даражаси (+5, +6, +7) намоён қилувчи металлларда кузатилади.

М: W - вольфрам утга чидамли, кийин суюклаланувчан металл ($T_{суюк} = 3390^{\circ}C$). Газлар коррозияси туфайли кислородлик муҳитда WO_3 , хлоридли муҳитда WCl_6 бирикмаларини ҳосил килади. Бу бирикмаларнинг $t_{суюкл}(WO_3) = 1930^{\circ}C$, $t_{суюкл}(WCl_6) = 347^{\circ}C$ бўлгани ва ёнгил учувчан бўлгани учун вольфрамнинг коррозияланишини тезлаштиради ва "утга чидамли" лик хусусиятини камайтиради.

Электрохимиявий коррозия - турли металллар узаро бир-бирига тегиб турганда агрессив мухит таъсирида потенциаллар фарқи юзага келиши туфайли содир буладиган коррозия.

Купчилик ҳолларда бу коррозиянинг асосий "айбдори" металл сиртини қоплаб турган намлик ёки сув булади. Чунки $pH > 7$ да сувнинг электрод потенциаллари $E^0 = -0,41$ в га тенг, шу сабабли сув оксидланиш потенциаллари $-0,41$ в дан кичик бўлган барча металлларни оксидлайди.

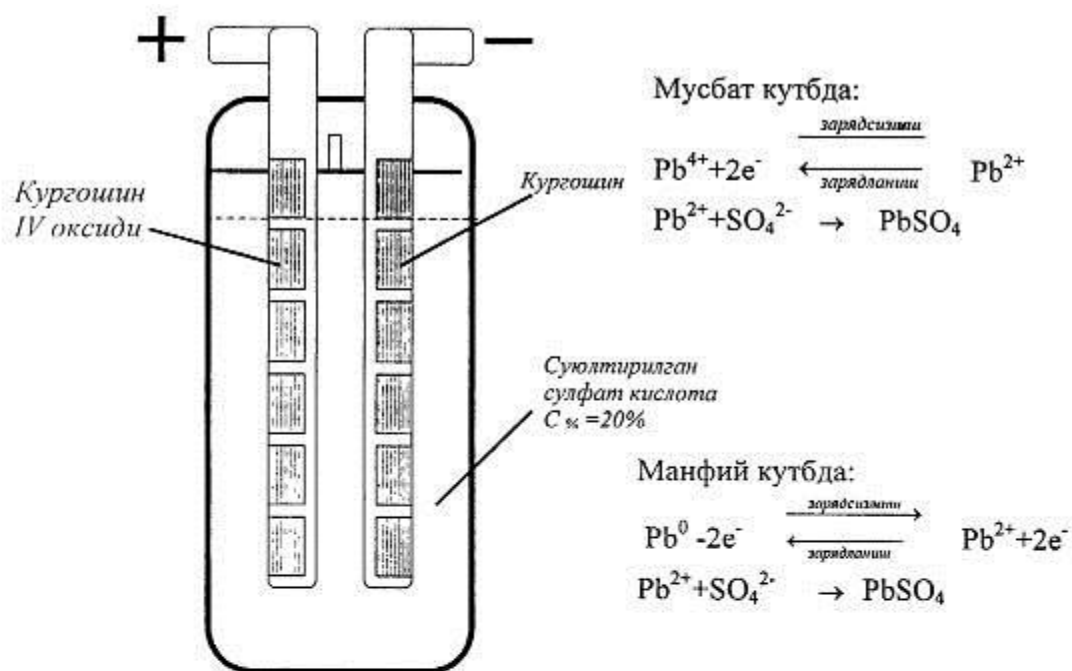
Нейтрал мухитда ($pH = 7$) сув молекулалари ишқорий, ишқорий-ер металлари, Al, Zn, Fe, Mn, Cr ва Ti ни коррозиялайди. Кислотали мухит ($pH < 7$) да сув молекуласи Co, Ni, Pb, Mo, W каби металлларни "емиради". Агар сувда кислород газини эриган бўлса ($O_2 + H_2$ ута агрессив аралашма) коррозияланиш жуда тез ва кенг миқёсда боради, чунки бу аралашманинг оксидланиш потенциаллари $E = +0,815$ в га тенг.

Никелланган темир буюм дарз кетганда руй берадиган коррозияланиш жараёнини куриб чиқайлик.

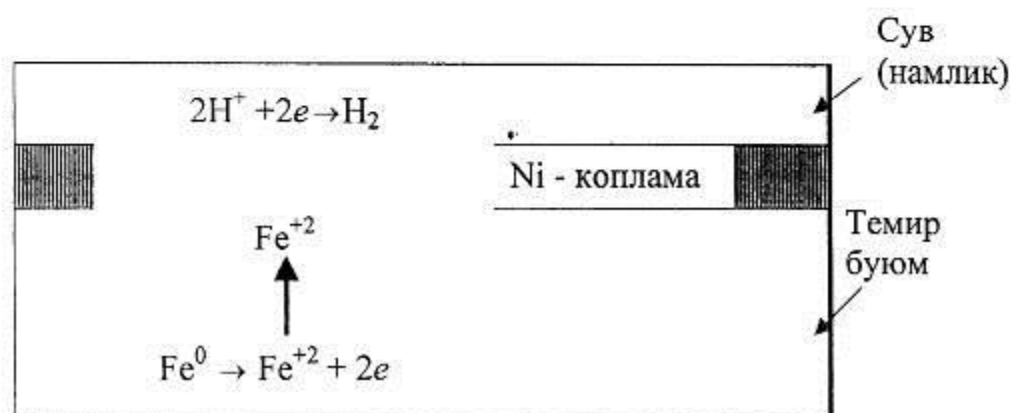
Никелланган темир буюм дарз кетганда ҳаводаги нам (сув молекулалари), CO_2 ва бошқа газларнинг темир сиртига утириши туфайли темир секин - аста емрила бошлайди. Бу шундай руй беради, металл сиртидаги CO_2 нам билан таъсирлашиб оз бўлсада карбонат кислотасини ҳосил қилади. ($H_2O + CO_2 \longrightarrow H_2CO_3 \longleftrightarrow H^+ + HCO_3^-$). Темир ва никел бунда гуёки бирор электролит эритмасига туширилгандек бўлиб, мусбат ва манфий зарядланган электродларга айланиб қолади ва уларнинг стандарт оксидланиш потенциаллари ($E^0 Re^0/Re^{+2} = -0,44$ в ва $E Ni^0/Ni^{+2} = -0,25$ в) турли хил бўлгани учун кичик гальваник элемент ҳосил қиладилар (15-расм).

Бунда темирнинг оксидланиш потенциаллари кичик бўгани учун уз электронларини никель сиртида қолдиради, узи эса Fe^{+2} ионлари ҳолида эритмага ута бошлайди: $Fe^0 - 2e^- \longrightarrow Fe^{+2}$ - анод, никель эса катод вазифасини бажаради. Маълумки темир сиртидаги нам ва CO_2 қучсиз кислота ҳосил қилгани учун оз

булса H^+ - ионларини хосил килади. Бу водород иони манфий зарядли никель –



Расм Кургошинли аккумулятор



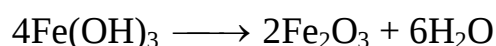
Никель билан копланган темир буюмнинг коррозияланиши

Расм 15

катодга тортилиб, ундаги темир атомлари колдирилган электронларни кабул килиб кайтарилади: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2^0$

Бу жараёнда иштирок этаётган никель факат электронларни утказувчилик вазифасини бажаради, лекин узи узгаришсиз қолади. Емирилиш натижасида ҳосил булган Fe^{+2} - ионлари, сувнинг диссоцияланишида ҳосил булган OH^- - ионлари, сув ва ҳаво - кислороди таъсирида қуйидаги моддаларни ҳосил қилади:

$\text{Fe}^{+2} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ ва $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ҳавода парчаланиб кизил кунгир рангли Fe_2O_3 ни ҳосил қилади:



Юқоридагилардан қуриниб турибдики, ҳавода сув бўғи ва агрессив газлар қанчалик бўлса, коррозияланиш тез боради. Бу жараён темирнинг ҳаммаси емирилиб булмагунча давом этаверади. Бу мисолда темир анод вазифасини бажаргани учун бундай коррозияланишни анод бўйича коррозияланиш дейилади. Электрохимиявий коррозия юқоридаги ҳолатлардан ташқари яна:

- металл билан унинг бирор электр утказувчанлик хоссасига эга булган бирикмаси (тузлари) узаро "контакт" да булганда ҳам руй беради. Чунки E^0 металл одатда E^0 бирикмадан кичик булади. Бунда металлнинг бирикмаси катод вазифасини бажариб, унинг сиртида оксидловчи (коррозияловчи модда) кайтарилади. Бундай коррозияда катод вазифасини металлнинг оксидланиш реакцияси маҳсулотлари (оксиди, гидроксид тузи) бажариши ва тезлаштириши ҳам мумкин. Металлнинг химояланмаган қисми (сирти) анод вазифасини утайди. Бундай коррозия "парда"ли (пленочная) коррозия дейилади (В.А.Кистяковский назарияси).

- металл сиртининг турли қисмлари оксидловчи (кислород) нинг концентрацияси турлича булган электролит эритмаси билан таъсирлашиб турганда ҳам электрохимиявий коррозия руй беради.

- агар металл бўюмнинг турли қисмидаги ички қучланиш турлича бўлсада, аниқроғи металлнинг бир қисми "сикилган", бошқа қисми "кенгайтирилган" да ҳам электрохимиявий коррозия руй беради. Чунки металнинг "сикилган" қисмида E - нинг қиймати юқори, "кенгайтирилган" қисмида E - қиймати шу металлнинг E

кийматидан ҳам кичик булади. Бу аргессив мухит таъсирида гальваник элемент ҳосил бўлишига олиб келади ва "сикилган" қисм - катод, "кенгайтирилган" қисми - анод ролини уйнайди ва шу қисмидан металл коррозиялана бошлайди.

Юқоридаги баён этилган маълумотлардан қуриниб турибдики, доимий фойдаланишда бўлган ҳар қандай металлдан ясалган буюм ва деталлар доимо у ёки бу коррозияланишга учрайди. Коррозия натижасида ускуна, жихозлар, буюм ва деталлар еврилиб яроксиз ҳолгача келиб қолади. Халқ хужалиғи коррозиядан жуда катта зарар қуради. Шу сабабли химия фанининг энг асосий муаммо ва вазифаларидан бири коррозияга қарши қурашиш муаммоларини ечишдан иборат.

Коррозиядан химоялаш

Коррозиядан химоялашнинг бир нача усулари мавжуд. Бу усуларни қўллаш химояланадиган металнинг табиати, ишлатилиш мақсада ва урнига, шароитига боғлиқ. Шу усулларнинг айримлари билан танишиб чиқайлик.

Металлар сиртини легирлаш. Бу усули химояланадиган металл сиртига юқори вакуум остида ёки плазмали пуркагич ердамида ва термокайта ишлаш билан юпка коррозияга чидамли металл қатлами етказишдир. Агар химоя қоплами Al- металидан бўлса, "аллитир" лаш; Cr - бўлса, хромлаш, Si - бўлса, силицирлаш деб айтилади. Умуман легирлаш учун "пассив" металллар - Cu, Au, Ag ёки коррозияга чидамли оксид парда ҳосил қилувчи металллар Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni, V ишлатилади.

Плакирлаш усули - бу металл прокатлари олиш жараёни билан биргаликда уларнинг сиртига химояловчи металл химоя қатламини ҳосил қилишдир. Бу усул билан пулат, чуян сирти Al - билан, Zn - билан ёки Sn - билан қопланади. Бу усулнинг химояланувчи металлни химояловчи металл суюқланмасига тушириб сиртини қоплаш - "ОКУН" лаш тури ҳам мавжуд. Агар бу мақсадда химояловчи металл суюқланмаси ишлатилса - "рух" лаш (оцинкование); агар калай метали - Sn суюқланмасидан фойдаланилса - "калай" лаш (лужение) дейилади.

Оксидлаш усули - химояланувчи металл сиртини химиявий ёки электрохимиявий усул билан юпка лекин жуда зич парда билан қоплаш усулидир.

Химиявий усулда сирти тозаланган металл кучли оксидловчи (H_2SO_4 , HNO_3) эритмасига туширилиб сиртидаоксид парда хосил килинади. М: Гуммиранган пулат идишлар концентрацияси 75% дан юкори булган H_2SO_4 эритмасини пулат сиртига суркаш билан хосил килинади. Баъзи холларда пулат буюм NaNO_3 (50 г/л) ва NaNO_2 200 г/л) ва NaOH (800 г/л) моддалар эритмалари аралашмасига туширилиб 140°C да 90 минут давомида ушлаб турилади (воронение) ва оксид парда хосил килинади. Электрохимиявий усулда химояланадиган металл оксидловчи эритмасига туширилади ва металлга токнинг мусбат кутби уланиб куйилади. Бундай "оксид парда" ланган металлни баъзан анодланган металллар дейилади.

Фосфатлаш - металллар сиртини химиявий таъсирга чидамли ва буяшга кулай булсин учун химояланадиган металлни фосфат кислотанинг нордон тузи эритмалари билан ишлаш усулидир. Бу купинча темирдан ясалган жихоз буюмларни химоялашда кулланилади. М: Пулат сирти $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ёки $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ тузлари эритмаси билан кайта ишланиб говак, лекин мустахкам парда (FePO_4) билан копланди. Бундай пулат сирти турли буюк (краскаларни) жуда яхши саклаб қолади.

Электрохимиявий усуллар: протекторли химоя ва ташки кучланиш усулларига булинади.

Протекторли химоя усулида химояланувчи металлнинг бир кисмига оксидланиш потенциали E^0 дан кичик оксидланиш потенциалли металл булакчаси ковшарланиб куйилади. Бунда купинча актив металлдан фойдаланилади. Оксидланиш потенциали кичик металл химояланувчиметаллга нисбатан актив булгани сабабли тез оксидлана бошлайди ва хосил булган гальваник элементда анод ролини бажаради, натижада асосий металл коррозияга учрамайди.

Ташки кучланиш усулида химояланувчи металга ташки электр манбаидан кучланиш берилади, яъни химояланувчи металл электрнинг манфий кутбига уланиб "катод" га айлантрилади. Натижада оксидловчи моддалар металлга таъсир этиб электр манбадан келадиган электронлар хисобига кайтарилади ва

асосий металл емирилишдан сакланади. Бу усули темир йул рельсларида куп кулланилади.

Юкоридагилардан ташкари металлларни коррозиядан саклаш учун улар сиртига турли хил мой моддалар, полимер копламалар, мум копламаси, турли буюклар суркаш усуллари хам кулланилади.

Электролиз

Электролиз деб, электролитнинг суюкланмаси ёки эритмасидан электр токи утганда борадиган оксидланиш - кайтарилиш реакцияларига айтилади.

Маълумки электролиз *суюкланмада* ва *эритмада* бориши мумкин. Суюкланмада борадиган электролиз натижасида анодда шу модда таркибига кирган анион оксидланади, катодда эса шу модда таркибидаги катион кайтарилади. М: NaCl тузи суюкланмаси электролизиди: $\text{NaCl} \longleftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ да Na^+ иони катодда кайтарилади: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}^0$; Cl^- аниони анодда оксидланади: $2\text{Cl}^- - \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$. Умумий холда: $2\text{NaCl} \longrightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$ реакция боради.

Эритманинг электролизи. Эритма электролизиди туз молекулалари билан биргаликда сув (эритувчи) молекулалари иштирок этгани учун анча мураккабдир. Эритмада борадиган электролиз схемасини тузаетганда куйидаги коидаларни билиш зарур:

Катод жараёнлари учун:

1. Агар эритмада оксидланиш потенциали водороднинг оксидланиш потенциалидан кичик булган катионлар (активлик каторида Li^+ дан Al^{+3} гача) булса, катодда сув молекулалари кайтарилиб, бу металл ионлари эритмада узгармасдан колади.

2. Агар эритмада стандарт оксидланиш потенциали водородникидан кичик, лекин Al никидан катта булган катионлар (Al^{+3} дан Pb^{+2} гача) булса, у холда катодда бир вақтнинг узида хам водород ионлари, хам шу металл катиони кайтарилади.

3. Агар эритмада стандарт оксидланиш потенциали водородникидан юкори булган катион булса, катодда аввал шу катион кайтарилади (активлик каторида бу катионлар H^+ - дан кейин турибди).

Анод жараёнлар учун:

1. Агар эритмада кислородсиз кислоталарнинг анионлари; Cl^- , Br^- , I^- , F^- лар билан бирга H_2O - ионлари мавжуд булса, анодда аввал кислородсиз кислота анионлари оксидланади.

2. Агар эритмада кислородли кислота анионлари: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- лар H_2O билан биргаликда келса, у холда анодда H_2O молекулалари оксидланади, чунки бу анионларнинг оксидланиш потенциаллари сув молекуласининг оксидланиш потенциалидан катта.

Энди юкоридаги коидаларга амал килган холда баъзи – бир электролиз жараёнларини куриб чикайлик.

М: Ош тузи эритмасининг электролиз схемасини тузинг. Анод ва катодда борадиган оксидланиш - кайтарилиш реакциялари тенгмаласи тузинг.

Ечиш: Масаланинг шартидан куришиб турибдики электролиз эритмада бораяпти. Ош тузи ($NaCl$) молекулалари эритмада диссоциацияланган холда булади: $NaCl \longleftrightarrow Na^+ + Cl^-$. Бу ионлардан Na^+ манфий зарядли электрод - катодга тортилади, Cl^- эса мусбат зарядли электрод - анодга тортилади. Булардан ташкари эритмада сув молекулалари хам булгани учун улар хам электролиз жараёнида катнашадилар, аникроги сувнинг диссоциацияланиши натижасида хосил буладиган H^+ ва OH^- ионлари мос равишда катод ва анодга тортилади. Буни куйидаги схемада куриш мумкин:

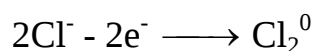


Схемадан курияптики катодда Na^+ ва H^+ ионлари кайтарилиши керак. Булардан Na^+ ионнинг оксидланиш потенциали ($E^0 = -2,71$ в) водород ионнинг шартли оксидланиш потенциали ($E^0 = 0$ в) дан кичик:

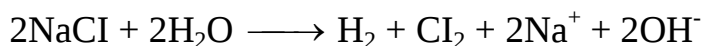
$$E_{Na/Na^+} < E_{H/H^+}$$

Шунинг учун катодда водород ионлари кайтарилади, эритмада Na^+ - ионлари қолади: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2^0$ (туғрироғи: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2^0 + 2\text{OH}^-$ сув молекулалари кайтарилади).

Анодда хлор ва H_2O молекулалари оксидланиши керак. Лекин хлор ионлари кислородсиз кислота қолдиги бўлганлиги учун анодда Cl^- ионларининг оксидланиши рўй беради:

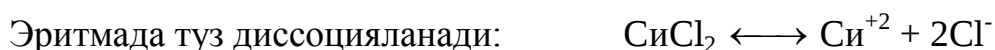


Демак NaCl тузининг эритмаси электролиз қилинганда катодда H_2O молекулалари кайтарилади, анодда хлор ионлари оксидланади. Электролиз маҳсулоти сифатида водород ва хлор газлари ҳосил бўлади. Эритмада эса Na^+ ва OH^- ионлари қолади, эритма қучли ишқорий муҳитга эга бўлади:



Энди қуйидаги масалани қуриб чиқайлик. М: SiCl_2 тузи эритмасининг электролиз схемасини тузинг.

Ечиш: Электролиз қилинаётган туз таркибига қирган катион юқорида қуриб чиқилган масаладаги туз таркибидаги ионлардан анча қолади. Чунки катион (Si^{+2}) оксидланиш потенциали каторида водороддан кейин туради. Cl^- аниони кислородли кислота қолдиги. Шунинг учун бу туз эритмасининг электролизи қуйидагича боради.

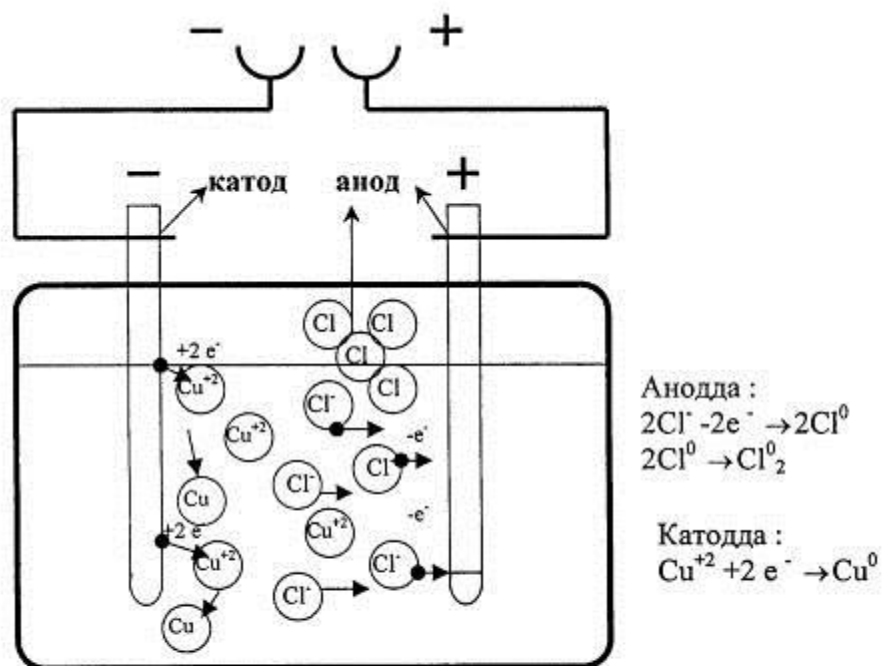


Бу эритмага электродлар туширилиб уларга ток уланса, катодга мис (II) ионлари анодга эса хлор ионлари тортилади. Эритмада сув молекулалари ҳам бўлгани учун электролиз жараёнида улар ҳам иштирок этадилар. Буни схематик қурилишда ёзсак; (16 расм)



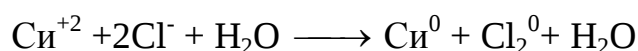
Юкоридаги коидаларга кура электродларда борадиган оксидланиш кайтарилиш реакция тенгламаларини езамиз. Катодда: $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}^0$

(эритмада H^{+} - ионлари колади. Чунки, $E^0_{2\text{H}^{+}/\text{H}} < E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0}$ Анодда: $E^0_{\text{Cl}^{-}/\text{Cl}^0} <$



16-Рәсм Мис хлорид эритмәсининг электролиз схемәси

$E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ булганы учун хлор ионлари оксидланади, яъни; $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2^0$. Бу электролиз пайтида борадиган оксидланиш-кайтарилиш реакцияларини биргаликда ёзиб, электролизнинг умумий тенгләмәсини тузамиз:



Демак, CuCl_2 тузи эритмәси электролиз килинса, анодда хлор ионлари оксидланиб хлор гази чикар экан. Катодда Cu^{+2} ионлари кайтарилиб мис метали холида ажралар экан. Эритмада сув молекулалари колаверади.

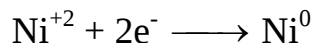
Баъзи холларда электролизни электролиз килинаетган туз таркибига кирган металллардан ясалган электродлар ердамида хам утказилади. Бундай электролизни "эрувчан анод" электролизи дейилад. Бунга куйидаги электролиз мисол булад.

Масала: NiSO_4 эритмәсини никель электродлари ердамида электролиз килинди. Шу электролизнинг схемәсини тузинг.

Ечиш: эритмада Ni^{+2} , SO_4^{-2} ионлари ва сув молекулалари бор.

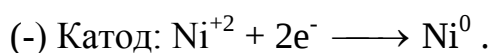
Электродларга кучланиш берилганда никелдан ясалган анод эрий бошлайди, яъни никель атомлари оксидланиб эритмага никель ионлари холида ута бошлайдилар: $\text{Ni}^0 - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}^{+2}$

Эритмадаги никель ионлари катодга тортилиб кайтарила бошлайди:

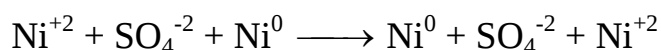


Бунда анод эриб канча ионларини хосил килса, шунча Ni^{+2} иони катодда кайтарилиб никель металини хосил килади. Эритилган туз микдори ва ионлари электролиз пайтида узгаришсиз қолади.

Айтилганларни схема курунишида ёзсак:



Электролизнинг умумий тенгламаси:



Маълумки, электролиз пайтида электродларда ажралиб чиқадиган моддалар микдорини ҳисоблаш мумкин. Электролиз пайтида ажралиб чиқадиган моддалар микдорини Фарадей конунлари асосида олинган формулалар ёрдамида ҳисобланади.

Фарадейнинг биринчи конунига биноан: электролиз натижасида электродларда ажралиб чиқадиган моддалар микдори эритмадан утган электр микдори ($J \cdot t$) га тугри пропорционалдир.

Фарадейнинг иккинчи конуни куйидагича таърифланади: электродларда ажралиб чиқадиган моддалар микдори шу модда (ион) ларнинг химиявий эквивалентига тугри пропорционалдир. Модда микдорига тегишли булгани учун иккала конуни умумлаштириб электродларда ажралиб чиқадиган модда микдорини ҳисоблаш мумкин:

$$m = I \cdot t \cdot \frac{\Delta}{F}$$

Бу ерда: m - ажралиб чиқаетган модда массаси, г; кг.

I - ток кучи, А, t - вақт, секунд

F - Фарадей сони = 96500 Кл.

Э - химиявий эквивалент

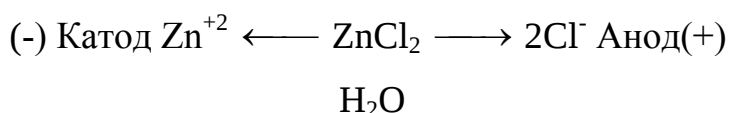
Бу формулани газсимон моддалар учун ҳам ёзиш мумкин;

$$V = I \cdot t \cdot V_3 / F$$

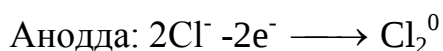
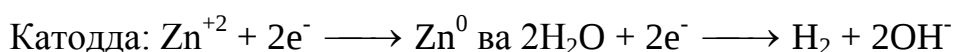
Бу ерда: V - ажралиб чиккан газнинг ҳажми, мл; л. V_3 - ажралиб чиккан газнинг эквивалент ҳажми. Формулаларда келтирилган $I \cdot t$ купайтма эритмадан утаётган электр миқдорини ифодалайди ва Q ҳарфи билан белгиланади. Агар 1 Кл электр миқдори электролизердан утса электродларда $E = \frac{\Delta}{F}$ миқдор модда ажралиб чиқади. Бунда E - модданинг электрохимиявий эквиваленти дейилади. Унинг маъноси, эритмадан 1 Кл электр миқдори утганда ажралиб чиқадиган моддалар массасидир.

Масала: Рух хлорид эритмасидан 1 соат давомида 0,6 ампер ток кучи утганда электродларда ажралиб чиқадиган моддалар миқдорини ҳисобланг.

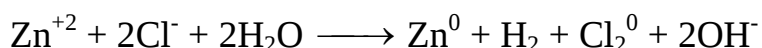
Ечиш: Аввал электролиз схемасини тузамиз;



Бу туз таркибидаги Zn^{+2} катион оксидланиш потенциали каторида водород билан Al уртасида жойлашган $E = -0,76$ в. Шу сабабли катодда бир вақтда рух ионлари ва водород ионлари (аникроги сув молекулалари) кайтиралади. Анодда эса Cl^- ионлари оксидланади:



Электролизнинг умумий тенгламаси:



Демак, катодда рух метали ва водород, анодда эса хлор гази ажралиб чиқади. Рух металининг массасини водород ва хлор газ холида чиккани учун уларнинг ҳажмини ҳисоблаймиз:

$$m_{\text{Zn}} = \frac{\Delta \cdot J \cdot t}{F} = \frac{32.5 \cdot 0.6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0.727 \text{ г}$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{V \cdot J \cdot t}{F} = \frac{11.2 \cdot 0.6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0.250 \text{ л}$$

$$V_{Cl_2} = \frac{V \cdot J \cdot t}{F} = \frac{11.2 \cdot 0.6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0.250$$

Баъзи ҳолларда электролиз натижасида ажралиб чиқадиган модда миқдори назарий ҳисоблангандан кам бўлади. Буни миқдорий томондан характерлаш учун электролизнинг ток бўйича унуми деган тушунча киритилган. Ток бўйича унум η -харфи билан белгиланиб қуйидагича ҳисобланади:

$$\eta = \frac{m_{\text{тажриба}}}{m_{\text{назарий}}} * 100\%$$

Бунда: $m_{\text{тажриба}}$ - тажрибада ажралиб чиққан модда массаси.

$m_{\text{назарий}}$ - шу модданинг назарий ҳисобланганда ажралиб чиқиши керак бўлган массаси.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Металл электродлар нима? Уларнинг оксидланиш потенциали деганда нимани тушунаси?
2. Оксидланиш (кайтарилиш) потенциали кандай юзага келади?
3. Нернст формуласини ёзиб, уни изохланг.
4. Потенциал ҳосил қилувчи ионнинг концентрацияси "1 моль/л" бўлса, бу электрод потенциали кандай номланади?
5. Оксидланиш-кайтарилиш реакцияларининг Э.Ю.К и кандай ҳисобланади ва реакция тугри йуналишда бориши учун у кандай шартни қаноатлантириши керак?
6. Оксидланиш-кайтарилиш реакцияларида бажарилган иш, Гиббс энергияси кандай бўлиши керак?
7. Стандарт оксидланиш потенциали нима? Унинг амалий аҳамияти нимадан иборат?
8. Водород электроди кандай ишлайди, у нима мақсадда қўлланилади?
9. Гальваник элемент нима? У кандай ишлайди?
10. Гальваник элементнинг Э.Ю.К қиймати кандай ҳисобланади?

11. Коррозия ва унинг асосий турларининг моҳиятини тушунтиринг.
12. Коррозиядан химояланишнинг асосий турларини изоҳланг.
13. Химиявий коррозия қандай факторларга боғлиқ бўлади?
14. Электрохимиявий коррозия қандай факторларга боғлиқ бўлади?
15. Электролизнинг моҳияти нимадан иборат?
16. Эритмада борадиган электролиз учун қандай (анод ва катод) қоидалар бор?
17. Эрувчан анод электролизининг моҳиятини тушунтиринг.
18. CuSO_4 эритмасини қумир ва мис электродлари иштирокидаги электролиз схемаларини тузинг.
19. Электрохимиявий эквивалентнинг маъносини тушунтиринг.
20. Электролиз натижасида ажралиб чиқувчи моддалар массаси (ҳажми) ни ҳисоблаш формулаларини ёзиб, изоҳланг.
21. Ток бўйича унум нима? Унинг маъносини тушунтиринг.

Таянч иборалари:

Ушбу мавзуда урганиладиган асосий таянч иборалар: қуш электр қават, оксидланиш потенциаллари, электрод, оксидланиш-қайтарилиш реакциялари электр юритувчи қуш, (Э.Ю.Қ.), реакцияларнинг йуналиши, Нернст тенгламаси, стандарт оксидланиш потенциаллари, нормал водород электроди, металлларнинг қучланишлар қатори, гальваник элементлар, коррозия, химиявий ва электрохимиявий коррозия, катод ва анод бўйича коррозия, "пардали" коррозия, коррозиядан химоялаш, легирлаш (хромлаш, силицирлаш), плакирлаш (оқунлаш, рухлаш, қалайлаш), оксидлаш, фосфатлаш, протектор химоя, катод химоялаш усуллари, электролиз, суюкланма, эритманинг электролизи, Фарадей қонунлари, электрохимиявий эквивалент, эрувчан анод электролизи, ток бўйича унум.

XI MAVZU
КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР ВА УЛАР ХОСИЛ БУЛИШИНИ
ТУШУНТИРУВЧИ АСОСИЙ НАЗАРИЯЛАР

Режа:

1. Комплекс бирикмалар хакида умумий тушунчалар.
2. Комплекс бирикмаларнинг номенклатураси.
3. Комплекс бирикмаларнинг турлари.
4. Валент боғланишлар, кристалл майдон назариялари.
5. Комплекс бирикмаларнинг баркарорлиги.
6. Лигандларнинг спектрохимиявий катори хакида тушунча.

Адабиётлар:

1. Х. Р. Рахимов "Анорганик химия", Тошкент "Укитувчи", 1981., 148-169 бетлар.
2. Н. С. Ахметов "Неорганическая химия", Москва "Высшая школа", 1969 г., 103-120 бетлар.
4. Т.М. Миркомиллов, Х.Х.Мухитдинов "Умумий химия", Тошкент "Укитувчи", 1987 й., 114-117 бетлар.
5. К. Ахмеров ва бошқалар."Умумий ва анорганик химия" Тошкент "Укитувчи", 1988 й., 174-185 бетлар.
6. Х.Р. Рахимов ва бошқалар."Анорганик химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1980 й., 237-243 бетлар.
7. Н.Х. Максудов "Умумий химиядан практикум", Тошкент "Укитувчи", 1979 й., 176-178 бетлар.
8. З.К. Кодиров, Ш.К. Норов, А.Г. Муфтахов. "Анорганик химиядан амалий машгулотлар", Тошкент "Укитувчи", 1996 й., 100-105 бетлар.

Маълумки химиявий бирикмалар хосил булишида барча атомлар уз валентликларига мувофиқ маълум сондаги химиявий боғларни хосил киладилар.

Лекин шундай бирикмалар борки уларда атомлар валентлик тушунчасига "буйсунмай" уз валент имкониятларидан ортик химиявий боғланишлар ҳосил киладилар.

Масалан: $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$; $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ ва хоказо. Бундай "одатдан ташқари" моддалар узига хос химиявий, физикавий хоссаларга эга бўлиши билан ранглари билан ҳам фарқ киладилар. Бир элемент Co - кобальт Cl ва NH_3 билан қуйидаги турли рангдаги бирикмаларни ҳосил қилади:

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ сарик; $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ тук кизил (пурпур); $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ яшил; $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ бинафша (фиолетовый) рангли.

Узига хос бундай моддаларни *комплекс* бирикмалар дейилади.

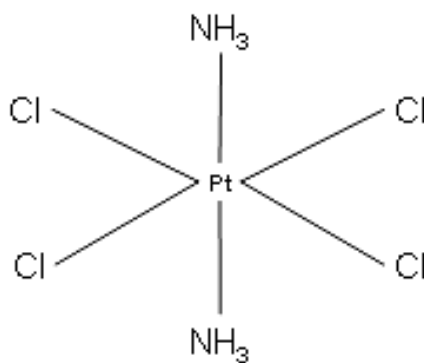
Комплекс бирикма деб, каттик ҳолатда ва эритмаларда мустақил мавжуд бўла оладиган ва таркибида комплекс ион сақлаган мураккаб бирикмаларга айтилади.

Комплекс бирикмалар элементларнинг асосий валентлигидан ташқари қушимча валентликлар намоён қилиши натижасида ҳосил бўлади. Комплекс бирикмаларнинг мавжудлиги ва уларнинг ҳосил бўлиши тугрисидаги дастлабки координацион назарияни А. Вернер ва С. Йергенсен яратган. Шунинг учун А. Вернерга (1913 йилда) химия фани соҳасида Нобель мукофоти берилган.

Юқоридаги олимларнинг аниқлашича, ҳар қандай комплекс бирикма марказий - ион (атом) (M) дан ва бир неча лиганд-L (аддент) дан иборат бўлади.

Ҳар бир комплекс ҳосил қилувчи ион оксидланиш даражаси (+n) ва координацион сони билан характерланади. Марказий ионинг оксидланиш даражаси - шу ионинг айна пайтдаги зарядига тенгдир. Марказий ионинг координацион сони - комплекс бирикмада марказий ионинг лигандлар билан ҳосил қилган умумий боғланишлар сонидир.

M: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ комплекс бирикмада Pt - марказий ион, оксидланиш даражаси +2, координацион сони $4(\text{Cl}) + 2(\text{NH}_3) = 6$ га тенг, яъни Pt^{+2} иони 4 та Cl иони ва 2 NH_3 молекуласи билан 6 та химиявий боғ ҳосил қилган:



Марказий ион координацион сонининг киймати шу ион радиусига оксидланиш даражасига, атом орбиталларининг гибридланиш турига, лиганднинг табиати ва дентатлигига боғлиқ булади.

Купчилик ҳолларда оксидланиш даражаси +1 бўлган (Ag^+) ионларнинг координацион сони - 2, оксидланиш даражаси +2 ва +3 бўлган (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}) ионларнинг координацион сони 4, 5, 6, оксидланиш даражаси +4 ва +6 бўлган ионлар (Pt^{+4} , Pd^{+4} , Ir^{+4} , Os^{+4} , Ru^{+4} , MoO_2^{+2} , WO_2^{+2}) нинг координацион сони 6, 8 ва баъзан 12 гача етиши мумкин.

Комплекс бирикмаларнинг асосий таркибий қисмларидан бири лигандлардир. Лигандлар - булар атомларида бир ёки бир неча (химиявий боғланишда иштирок этмаган) электрон жуфти бўлган манфий зарядли ионлар (Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CNS^- , CN^- , OH^- , SO_3^{-2} , NO_2^- , CO_3^{-2} , S^{-2} , CH_3COO^- , HCOO^-) ва нейтрал молекулалар (H_2O , NH_3 , CO , NO , C_6H_6 , C_2H_2 , $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ - диметиламин, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ - этилендиамин, $\text{P}(\text{Ph})_3$ - трифенил фосфин ва яна бошқа таркибида азот, кислород, олтингугурт атомлари сақлаган купчилик моддалардир. Комплекс бирикма ҳосил бўлишида бу ион ва молекулалар марказий ион билан ҳам ковалент (ёки ион) боғланиш, ҳам координацион боғланиш ҳосил қиладилар ва марказий ион координацион сонининг маълум қисмини банд қиладилар.

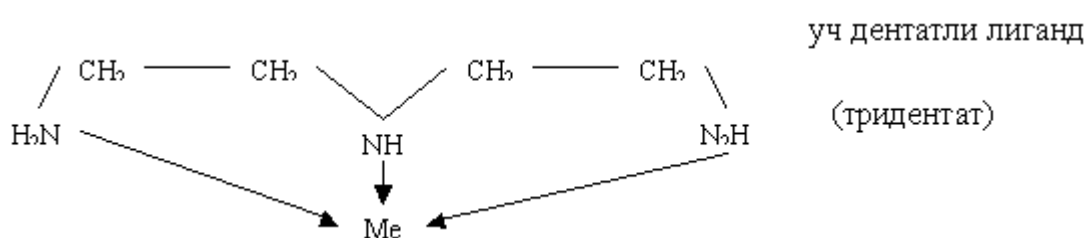
Хар бир лиганднинг марказий атом координацион сонининг канча (нечта) сани банд қила олиш хусусияти *дентатлик* дейилади.

Юқорида келтирилган лигандлардан: Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , ионлари, NH_3 , CO , NO , H_2O , $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ каби молекула комплекс бирикмада марказий

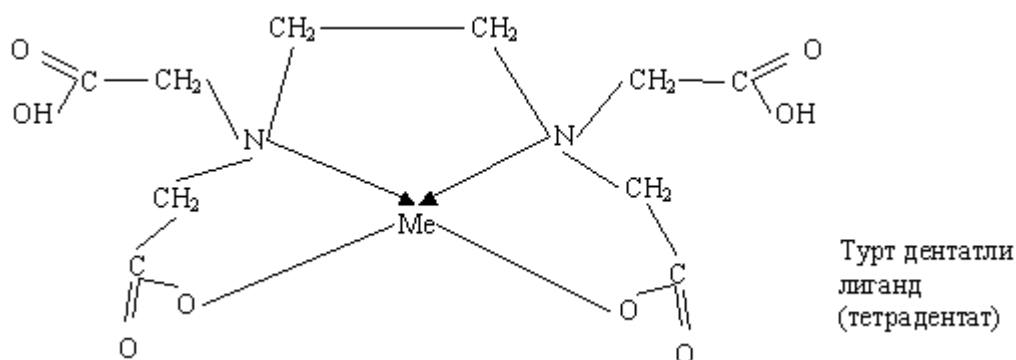
ионнинг 1 та координацион сонини банд килади ва булар монодентат лигандлар дейилади.

SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ каби ион ва молекулаларда иккита валентлик буш ёки 2 та ва ундан ортик таксимланмаган электронлар жуфти булгани учун бир вақта 2 та координацион жойни банд киладилар, улар бидентат лигандлар дейилади.

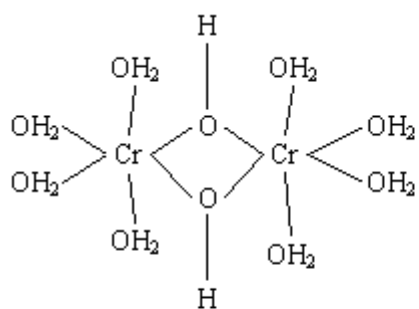
Шундай молекулалар ҳам борки улар таркибида 2 ва ундан ортик донор атомлар булгани учун куп дентатлик намоён киладилар. Бундай лигандларни полидентат лигандлар дейилади. Бундай лигандларга мисоллар:



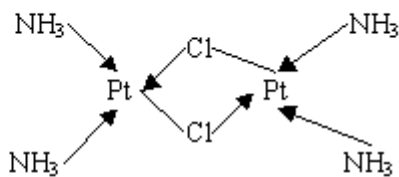
Полидентат лигандларни "комплексон" лар ҳам дейилади. Шундай комплексонларга этилендиаминтетрасирка кислотанинг икки натрийли тузи ҳам тегишли булиб, унинг комплекси куйидагича:



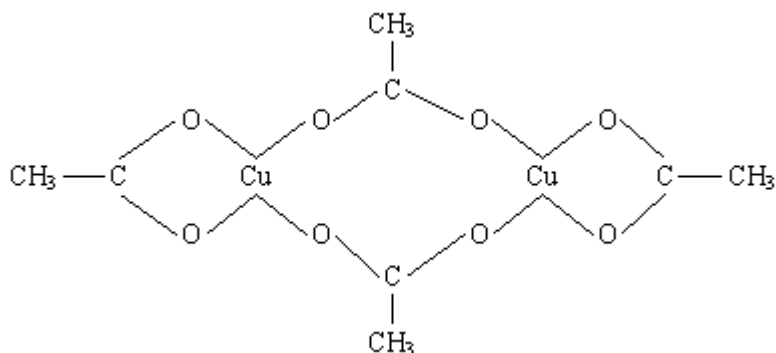
Баъзи холларда бир марказий ионга координацияланган (богланган) лиганд айни вақта бошка марказий ион билан ҳам координацияланади. Бунда лиганд иккала ионни боғловчи "куприк" вазифасини утайди. Шу сабабли бундай лигандларни "куприксимон" (мостиковый) лигандлар дейилади. Уларнинг дентатлиги 2 ва ундан юкори булади:



октаакво- μ -дигидроаксо
хромат (III)



тетрааммин- μ -дихлоро платина (II)



Диацетато- μ -диацетат мис (II)

Юкоридаги бирикмаларда OH^- , Cl^- 0ва CH_3COO^- 0ионлари "куприксимон" лиганддир. Номлашда куприксимон лигандлар олдида - белгиси куйилиб, кейин лиганд номига "О" кушимчаси кушилиб айтилади.

Комплекс бирикмаларнинг номенклатураси

Комплекс бирикмаларнинг номланиши маълум коида ва талабларга асосланади. Улар куйидагича:

Агар лиганд сифатида манфий зарядли ионлар булса, Cl^- - хлоро, Br^- - бром, I^- - иодо, F^- - фтор, CN^- - циано, CH_3COO^- ацетато, HCOO^- - формиато, SO_4^{2-} - сульфато, NO_2^- - нитро, NO_3^- нитрато, CO_3^{2-} - карбонато холида айтилади.

Агар лиганд H_2O булса "аква", NH_3 аммин, CO - карбонил, NO - нитрозо деб номланади.

Агар бир хил металл иони турли оксидланиш даражасида комплекс бирикма таркибига кирса, паст оксидланиш даражасидаги бирикмада шу металл-иони номига "ИТ", юкори оксидланиш даражасида - "АТ" кушимчаси кушиб айтилади.

Умуман, комплекс бирикмаларни номлашда аввал лиганд сони (1 та булса - моно (ёки баъзан сони айтилмайди), 2 та - "ди"-, 3 та - "три"-, 4 та - "тетра"-, 5 та - "пента", 6 - "гекса" деб айтилади ва езилади) ва номи, кейин марказий ионнинг номи ва оксидланиш даражаси, охирида ташки сферадаги катион ёки анионнинг номи айтилади.

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - тетраамминцинк (II) хлорид

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - гексааквоалюминий (III) хлорид

$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}^{+3}\text{F}_6]$ - аммоний гексафтороферрат (III)

$\text{K}_4[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$ - калий гексацианоферрит (II)

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ - натрий гексанитрокобальтат (III)

Агар комплекс ион таркибига лиганд сифатида бир вақтда нейтрал молекула ва бошқа анионлар кирган булса, аввал манфий-зарядли ион сони ва номи, кейин нейтрал молекула сони ва номи езилиб, охирида металл иони номи ва ташки сферадаги ион номи езилади.

$[\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]$ - дихлоротетраамминцинк (II)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ - дибромотетраамминплатина (IV) хлорид

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]\text{NO}_3$ - дихлоротриаквоаммин хром (III) нитрат

$\text{Na}_2\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ - тетранитродиаквокобальтат (III) динатрий калий

Агар лиганд сифатида мураккаб таркибли органик моддалар ишлатилса, бундай комплекс бирикмаларнинг номланиши анча мураккаб ва узига хос булади.

Комплекс бирикмалар ҳосил булишини тушунтирувчи назариялар

Комплекс бирикмаларнинг ҳосил булишини (аникроги комплекс бирикмаларда $\text{M} - \text{L}$ боги ҳосил булишини) тушунтирувчи куйидаги уч назария мавжуд: валент боғланишлар усули, кристалл майдон назарияси ва молекуляр орбиталлар усули. Бу назариялар комплекс бирикмаларда $\text{M} - \text{L}$ боғларининг ҳосил булиши, уларнинг тузилиши, спектрал ва бошқа физик-химиявий хоссаларни тушуниб олишда асосий уринни эгаллайди.

Маълумки, комплекс бирикмалар ҳосил булиши тугрисидаги дастлабки назария А.Вернерга тегишли булиб, унинг асосий коидалари:

- Металл ионлари асосий валентлигидан ташкари кушимча валентликлар намоён этади ва уларнинг йигиндиси марказий ионнинг координацион сони (К.С.) дейилади.

- Марказий ион атрофида барча лигандлар маълум масофада симметрик ҳолатда жойлашадилар. Бу жойлашув маълум геометрик шакл (тетраэдрик, текис олти бурчак, асоси квадрат пирамида ва ҳ.к.) га мос келади.

- Марказий ион атрофида лигандлар жойлашувининг тартиби ҳар бир комплекс бирикмада турлича бўлиши мумкин. Бу комплекс бирикмаларнинг изомерияси дейилади.

Лекин, А.Вернер нима сабабдан айтиб бир марказий ион баъзан 4 га, баъзан 6 га тенг координацион сон намоён этишини ва комплексларнинг айрим хоссаларини тушунтира олмади. Бу саволларга валент боғланишлар усули жавоб беради.

Валент боғланишлар усули

Химиявий боғ ҳосил бўлишининг квант-химиявий тасаввурларига асосланиб, Льюис химиявий боғ электронлар жуфти воситасида ҳосил бўлади, бунда ҳар бир атом бир (ёки бир нечта) ток электронини беради, деган фикрни билдирди (1916). Бундай боғланиш ковалент боғланиш дейилади. Бу назарияни (1927) Гейтлер ва Лондон квант механик ҳисоблар билан тасдиқлаб, боғланиш антипараллел ($\uparrow$), ($\downarrow$) спинли электронларни жуфтлашуви ($\uparrow\downarrow$) туфайли ҳосил бўлади, деган назарияни айтдилар. Бу назарияларни Полинг ва Слэтер куп электронли атомлар учун куллаб, бу назарияга химиявий боғланишнинг "валент боғланишлар (ВБ) назария"си номини бердилар.

Бу назарияни Л.Полинг комплекс бирикмалар ҳосил бўлишини тушунтиришга куллади. Унинг фикрича ҳар қандай комплекс Льюис асоси (электронлар жуфтини берувчи заррачалар - лигандлар L) ва Льюис кислотаси (буш электронлар орбиталлари бўлган металл ионлари -M) таъсиридан ҳосил бўлувчи моддалардир. M ва L уртасида ковалент боғ (M - L) ҳосил бўлади. Лигандлар химиявий боғланишда иштирок этмаган (таксимланмаган) электрон

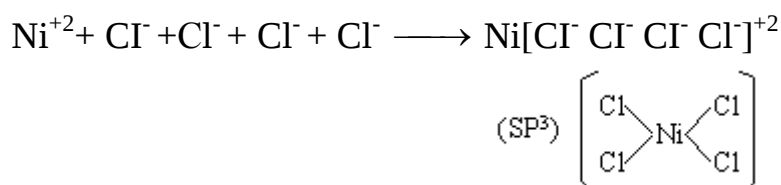
жуфтини металлнинг буш электрон орбиталига "кучиради" (донор-акцептор таъсири). Металл - ионида нечта буш орбитал булса шунча электрон жуфтни кабул кила олади. Бу орбиталлар асосан М нинг ташки электрон орбиталларнинг узаро кушилиб кетиши - гибридланиши натижасида хосил булган фазода маълум йуналиш ва энергияга эга булган "гибрид" орбиталлар дейилади. Марказий ион координацион сони ва комплекснинг тузилиши ана шу гибридланишда иштирок этувчи (s, p, d) орбиталларнинг тури ва сонига бевосита боғлиқ булади.

Марказий ион валент орбиталларининг гибридланиш тури ва молекулаларнинг тузилиши (конфигурацияси)

Ион ёки молекула	Гибридланиш тури	Молекуланинг тузилиши
MX_2	Sp	Чизикли
MX_3	sp^2	Учбурчак
MX_4	sp^3 ёки sd^3	Тетраэдр
	dsp^3	Текис квадрат
MX_5	dsp^3 ёки sp^3d	Тригонал бипирамида
	d^2sp^2	Тетрагонал пирамида
MX_6	d^2sp^3 ёки sp^3d^2	Октаэдр

Бу назарияни исботи сифатида куйидаги комплексларни хосил булишини куриб чиқайлик:

$\text{Ni}^{+2} + 4\text{Cl}^- \longrightarrow [\text{NiCl}_4]^{-2}$ комплекс ион хосил булишида электрон тузилиши $3\text{d}^8 4\text{s}^0 4\text{p}^0$ булган Ni^{+2} иони 1 та 4s ва 3 та 4p буш орбиталларини гибридланиши (sp^3) туфайли хосил булган 4 та орбиталга 4 та Cl^- ионининг 4 жуфт электронини кабул килиб олади:

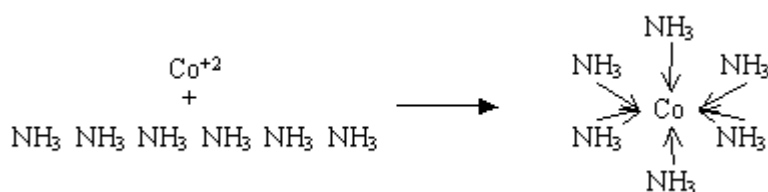


Хосил булган комплекс ионда Ni нинг гибридланиш тури sp^3 булгани учун, молекуланинг тузилиши тетраэдрик куринишда булади. Боғланишда иштирок

эзмаган 3d - орбиталда 2 та ток спинли электронлар булгани учун $[\text{NiCl}_4]^{-2}$ комплекс иони парамагнит хусусиятга эга булади.

Куйидаги Co^{+3} ионини NH_3 - молекулалари билан хосил киладиган комплексни куриб чикадиган булсак, Co^{+3} ионнинг электрон тузилиши $3d^6 4s^0 4p^0$ куринишда булиб, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ комплекси хосил булишида аввал 3d холатдаги 4 та ток спинли d-электронлар узаро жуфтлашади ва 2 та 3d - орбитал буш булиб колади. Бу 2 та буш 3d-орбитал, 1 та 4s ва 3 та 4p орбиталь (хаммаси 6 та) узаро гибридланиб 6 та d^2sp^3 - гибрид орбиталларни хосил килади.

Бу гибрид орбиталларга 6 та NH_3 - молекуластаги 1 жуфтдан электронлар кучиши натижасида 6 та Co-N донор-акцептор боги хосил булади:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ да барча Co - N боглари бир хил энергия ва узунликка эга, молекуланинг тузилиши - октаэдрик. 3d - орбиталда ток спинли электронлар булмагани учун комплекс диамагнит хоссага эга.

Лекин бу назария комплексларнинг узига хос тузулишини спектрал ва магнит хоссаларини тулик тушунтира олмайди. Бу саволларга лигандларнинг "кристалл майдон назарияси" тулик жавоб беради.

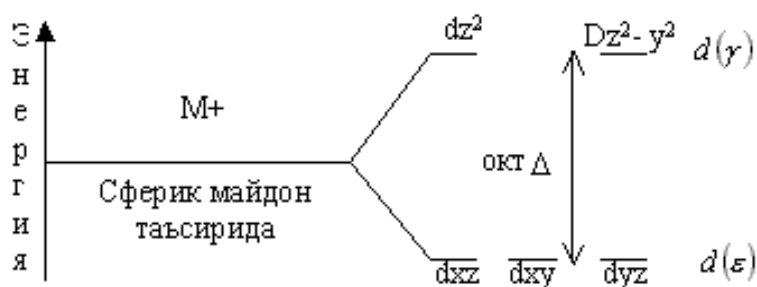
Кристалл майдон назарияси

Бу назария дастлаб кристалл моддаларнинг хоссаларини тушунтириш учун кулланилган.

Лекин, бу назарияни барча геометрик тугри жойлашган узаро электростатик таъсирлашувчи заррачаларни уз ичига олган системалар учун хам куллаш мумкин, шу жумладан комплекс бирикмалар учун хам. Комплекс бирикмаларнинг хосил булиши учун бу назария кулланилгани учун назариянинг номи шундан келиб чиккан.

Бу назарияга кура комплекс хосил булишида марказий ион (M) билан лигандлар (L) уртасида электростатик таъсир юзага келиб ион богланишли модда хосил булади. Лекин бунда, классик электростатик таъсирдан фаркли равишда, "лиганднинг электростатик майдони факатгина марказий ион электронларининг энергетик ҳолатигагина таъсир этади" - деган тушунчага келиш керак. Бу нима дегани?

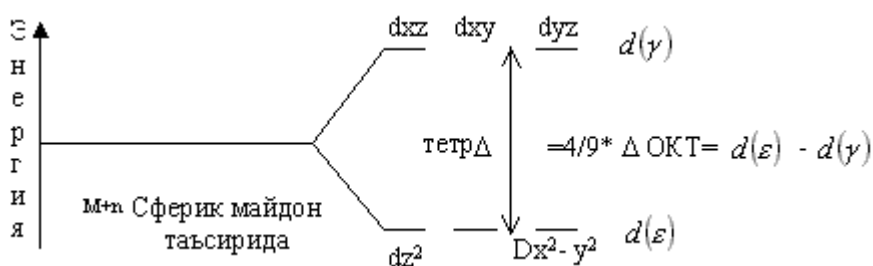
Маълумки, d элементларда 5 та d - электрон орбитали булиб, бу орбиталлар эркин ион (M^{+n}) да энергиялари жихатидан бир хил, яъни "айний" орбиталлардир. Агар шу ион симметрик текис жойлашган манфий зарядли заррачаларнинг таъсир майдонига "тушса" бу орбиталларнинг айнийлиги бузилмайди. Мабодо носимметрик майдон (октаэдрик, тетраэдрик) таъсирида булса бу айнийлик куйидагича бузилади:



Маълумки $d_{z^2}; d_{x^2-y^2}; d_{xz}; d_{xy}; d_{yz}$ орбиталлардан айримлари фазода маълум уқлар (ёки текислик) буйлаб $d_{z^2}; d_{x^2-y^2}$ жойлашган. Баъзилари $d_{xz}; d_{xy}; d_{yz}$ факатгина уқлар орасидаги фазода (бурчак биссектрисалари буйлаб) жойлашган. Кутбли молекула (заррача) таъсирида $d_{z^2}; d_{x^2-y^2}$ орбиталлар кучли таъсирлашади. $d_{xz}; d_{xy}; d_{yz}$ орбиталлар кучсизрок таъсирлашади. Шунда уларнинг энергиялари узгаради: (юқоридаги схема)

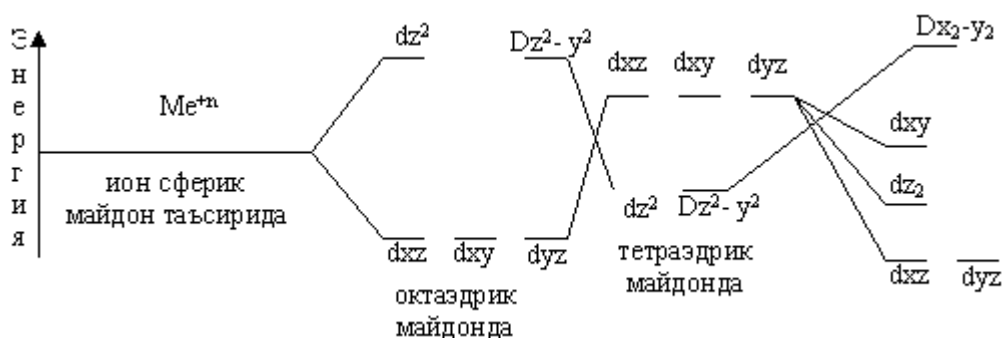
$\Delta_{\text{окт}} = d_r - d_\epsilon$ булиб, $\Delta_{\text{окт}}$ - "таркалиш" ёки "ейилиш" энергияси дейилади. (Δ нинг киймати $1 \text{ эВ} < \Delta < 4 \text{ эВ}$) ораликда булади.

Агар M^{+n} ионга 3тетраэдрик ҳолатда жойлашган L- лар таъсир этса, у ҳолда купрок $d_{xy}; d_{xz}; d_{yz}$ орбиталлар кучли энергетик узгаришга учрайди ва бунда куйидаги схема уринли булади:



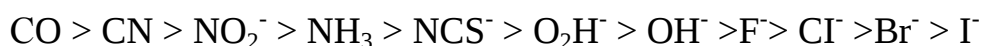
Умуман, d - орбиталларнинг кандай даражада "таркалиши" комплекснинг тузилишига, марказий ион ва лиганднинг табиатига боғлиқ.

Квадрат майдон таъсири: Бу таъсирнинг энергияси $\Delta_{\text{окт}}$ дан ҳам анча юкори ва d- орбиталларнинг ейилиши механизми анча мураккабдир:



Бу энергетик диаграммалардан келиб чикадиган асосий хулосалар:

а) агар бир марказий ион турли лигандлар билан бир хил тузилишли комплекс хосил килса, Δ нинг киймати лиганднинг таъсир кучига боғлиқ булади. Буни куйидаги каторда куриш мумкин (Лигандларнинг спектрохимиявий катори).



б) Марказий ионнинг заряди (+n) ортиши билан бир хил тузилишли ва бир хил таркибли комплексларда Δ - ортади.

в) Бир хил комплекслар учун марказий ионнинг (тартиб раками (Z) ядро заряди группачада ортиши билан (3d 4d 5d 6d) Δ нинг киймати ҳам шу тартибда ортади. Чунки, 3d - орбитал га нисбатан 4d, 5d, 6d орбиталлар ядрога узоқда жойлашган ва шу сабабли L билан кучли итарилишига ва таъсир энергиясининг ортишига олиб келади.

Юкори ва паст спинли комплекс бирикмалар

Кристалл майдон назарияси комплекс бирикма магнит ва спектрал хусусиятларини жуда оддий ва яққол курсатиб беради.

Комплекс бирикмаларнинг хоссалари асосан L билан M^{+n} нинг узаро таъсири натижасида d -орбиталларнинг "ейилиш" энергияси $-\Delta$ ва d - орбиталдаги электронларнинг узаро таъсир энергияси E_{d-d} кийматига боғлиқ;

- агар электронларнинг узаро итарилиши энергияси "ейилиш" энергиясидан катта булса, комплекс ҳосил булишда $-d$ орбиталлар аввал биттадан электронлар билан, кейин иккинчи электронлар билан тулиб боради. Бунини *кучсиз майдон таъсири* дейилади. Бунда юкори спинли комплекс бирикмалар ҳосил булади.

- агар "ейилиш энергияси" электронларнинг узаро таъсир энергиясидан катта булса, комплекс ҳосил булишида аввал кам энергияли d -орбиталлар электронлар билан тулиб, кейин юкори энергияли d -орбиталлар тулади. Бунини *юкори майдон таъсири* дейилади. Бунда паст спинли комплекс бирикмалар ҳосил булади.

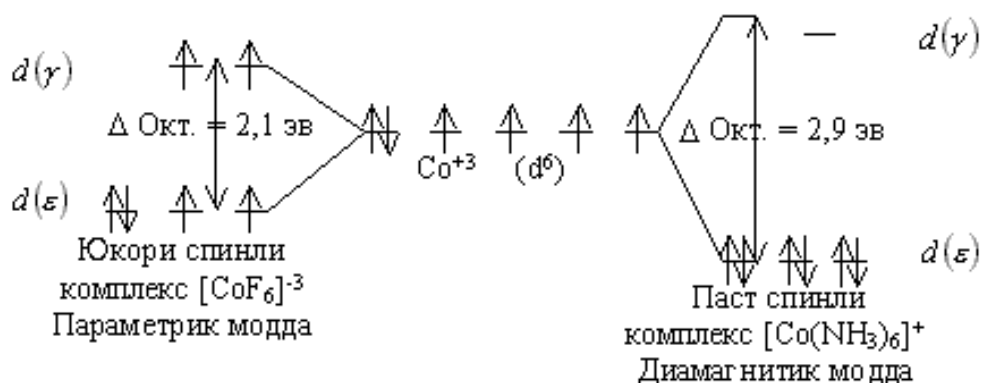
d-холатдаги эл- нлар сони	Кучсиз майдон		Кучли майдон	
	d_ε	d_r	d_ε	d_r
4	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	
5	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	
6	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	
7	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
8	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
9	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$
10	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$

Юкоридагиларга асосланиб:

$[\text{CoF}_6]^{-3}$ (I) ва $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ (II) комплекс ионлари ҳосил булишини куриб чиксак: $E_{(d-d)}$ - Co^{+3} ионидаги d - электронларнинг итарилиши энергияси, $E_{(\text{F-Co})}$ - лиганд (F^-) таъсирида d -орбиталларнинг ейилиши, $E_{(\text{NH}_3-\text{Co})}$ - лиганд (NH_3) таъсирида d -орбиталнинг ейилиши энергияси булиб уларнинг киймати куйидагича: $E_{(d-d)} = 251$ кж/г; $E_{(\text{F-Co})} = 156$ кж; $E_{(\text{H}_3\text{N-Co})} = 265$ кж/моль

Бу кийматларни солиштириб карасак: яъни, I учун $E_{(d-d)} > E_{(F-Co)}$; II учун $E_{(d-d)} < E_{(NH_3-Co)}$ булади.

Шунга асосан куйидаги схема уринли:



Шундай диаграмма Co^{+2} билан H_2O ва CN хосил килган бирикмалар учун ҳам тааллуқли.

Co^{+2} (d^7) нинг $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ комплекс иони да 3 та ток спинли электрон ва $[Co(CN)_6]^{4-}$ да 1 та ток спинли электрон бор. Шунинг учун I-си юкори спинли, II - си паст спинли комплекс булади.

Маълумки, 4;5;6 - даврдаги d - элементларнинг комплекс бирикмаларида Δ - катта кийматга эга ва у хар қандай $E_{(d-d)}$ - дан катта. Шунинг учун ҳам бу ионларнинг купчилик комплекслари паст спинли моддалардир.

Комплекс бирикмалар хосил булишида ковалент ва қаррали боғлар хосил булиши мумкин. Кристалл майдон назарияси факатгина L билан M нинг электростатик таъсирини назарда тутгани учун комплекс бирикма хосил булишини тулақонли очиб беролмади. Шу сабабли бу назария комплекс бирикмаларнинг барча хосса ва тузилиши тугрисида тулик хулоса қилишга имкон бермайди. Бу саволларга тулик ва аниқ жавоб берувчи назария комплекс бирикма хосил булишининг "молекуляр орбиталлар усули" назариясидир.

Комплекс бирикмалар хосил булишини «молекуляр орбиталлар усули» назарияси

Маълумки, атом орбиталлари узаро бирикиб молекуляр орбиталларни хосил қилиш учун;

- атом орбиталларининг энергиялари узаро якин булиши бу орбиталлар маълум даражада копланиши

- молекула боғланиш чизигига нисбатан бир хил симметрияга эга булиши керак.

Бу шартлар асосида куп таркалган октаэдрик комплекс (ml_6) нинг хосил булишини куриб чикамиз.

Маълумки, d - элементларда валент орбиталлар вазифасини ташки электрон каватлардаги ns ва np хамда ташкида олдинги каватда ($n - 1$) d - орбиталлар бажаради. Бу элементлар L - лигандлар билан комплекс хосил килишда шу орбиталларнинг энергиялари ва симметриялари лигандларнинг орбиталари энергиялари ва симметриясига узаро якин булиши шарт.

Бунда химиявий боғ хосил килувчи L - орбиталлари марказий ионга томон йуналган чизик буйлаб жойлашади ва шунинг учун улар ($M - L$) уртасида факат сигма (G) боғ хосил булади.

Куйидаги схемага асосан, марказий ионнинг сферик куринишига эга булган s - орбитали:

а) 6 та L - ларнинг 2 та орбиталини коплайди. Натижада икки марказли 2 та молекуляр G - орбитал ($G_s^{(боғ)}$ ва $G_s^{(буш)}$) ларни хосил килади.

б) Марказий ионнинг 3 та $3p$ - орбитали лигандларнинг x, y, z -уки йуналиши буйлаб жойлашган орбиталларини коплайди. Бу уч марказли 3 тадан боғловчи ва бушашатирувчи орбиталлар ($G_p, G_x^{боғ}, G_y^{боғ}, G_z^{боғ}$ ва $G_x^{буш}, G_y^{буш}, G_z^{буш}$) пайдо булиш олиб келади.

в) $d_{x^2-y^2}$ ва d_{z^2} орбиталлар лигандларнинг уларга томон йуналган орбиталлари билан копланиб иккитадан - молекуляр орбитал

($G_{x^2-y^2}^{боғ}, G_{z^2}^{боғ}$ ва $G_{x^2-y^2}^{буш}, G_{z^2}^{буш}$) ларни хосил килади.

г) Электрон булутлар бурчакларнинг биссектрисалари буйлаб йуналган 3 та d (d_{xy}, d_{xz} ва d_{yz}) орбиталлар атомларнинг чизикли комбинациясида иштирок этолмайди. Чунки, Π - боғланишсиз октаэдрик комплексларда бу орбиталлар бир марказли боғламовчи орбиталлар вазифасини бажариб, асосан, марказий атомда "локал" лашган булади.

Бундай орбиталларни π_d (π_{xy} , π_{xz} , π_{yz}) холида белгилаймиз.

Юкорида айтилган фикрларни бу орбиталларнинг энергетик ҳолатини характерловчи молекуляр орбиталларнинг энергетик диаграммаси курунишида ифодалаш ва изохлаш мумкин. Буни $[\text{CoF}_6]^{-3}$ ва $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ мисолида куриб чикамиз.

Молекуляр орбиталларни "айнийлик" даражасига кура куйидагича белгиланади:

A- бир марта айний; E - икки марта айний, T - уч марта айний. Шунга кура G_s - молекуляр орбиталларни $G_s^{\text{бог}}$ - A_{1g} ; $G_s^{\text{буш}}$ - A_{1g} холида; икки марта айний булган G_d - молекуляр орбиталларни $G_d^{\text{бог}}$ - I_g ; $G_d^{\text{буш}}$ - I_g^x холида; уч марта айний булган G_p - молекуляр орбиталларни $G_p^{\text{бог}}$ - t_{1g} ; $G_p^{\text{буш}}$ - t_{1g} боғламовчи d - орбиталларни t_{2g} холида белгиланади. 1_g ; 2_g ; 1 и белгилар орбиталларнинг симметриясини билдиради. "garade" - "четный" - жуфт; "ungerade" - "нечетный" – ток деган маънони англатади.

Бу $[\text{CoF}_6]^{-3}$ ва $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ нинг молекуляр орбиталларида электронлар таксимланиши куйидагича: $[\text{CoF}_6]^{-3}$ даги 18 та валент электрон (6 таси Co^{+3} ники, 12 та 6 та F^- ники) лардан 12 таси комплекснинг 6та G (бог) орбиталларига жойлашади ва 6 та M - L боғларини хосил килади. Бу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ да ҳам худди шундай. Лекин колган 6 та электронлар комплекснинг боғломовчи Pd- ва

бушашатируви G(буш) орбиталларига жойлашади: $(G_s^{\text{бог}})^2 (G_p^{\text{бог}})^6 (G_d^{\text{бог}})^4 (\pi_d)^4 (G_d^{\text{буш}})^2$. Аммиакатли комплексда эса G – молекуляр орбиталда электрон булмайди. Шунинг учун кам спинлик комплекс бирикма хосил булади:

$$(G_s^{\text{бог}})^2 (G_p^{\text{бог}})^6 (G_d^{\text{бог}})^4 (\pi_d)^6 (G_d^{\text{буш}})^0$$

Умуман, октаэдрик комплексларда электронларнинг таксимланиши $(G^{\text{бог}})^{12}$

булиб, асосий фарк ва π_d ва G буш орбиталларда кузатилади. Δ - нинг киймати бу орбиталлардаги электронлар сонига боғлиқ.

Баъзи ҳолларда $(G^{бог})^{12} (\pi_d)^3$ ёки $(G^{бог})^{12} (\pi_d)^6$ электрон таксимоти ҳам кузатилади. Агар Δ -нинг кичикроқ кийматида $(G^{бог})^{12} (\pi_d)^3 (G^{буш})^2$ электрон конфигурациялари октаэдриқ комплекслари ҳам ҳосил булади.

Молекуляр орбиталлар усули комплекс бирикма ҳосил булишининг барча томонларини ҳисобга олган усулдир. Бу усул валент боғланишлар усули ва кристалл майдон назариясини умумлаштирган назария ҳолида ҳам қаралади.

Молекуляр орбиталлар усули нуктаи-назаридан лигандларнинг спектрохимиявий катори

Маълумки марказий ион билан лигандлар канчалик қучли боғланса комплекс бирикма шунчалик барқарор булади. Бунинг учун металнинг атом орбиталлари билан L - нинг атом орбиталлари узаро қучли қопланиши, яъни ҳосил буладиган комплекснинг боғловчи орбиталлари билан бушаштируви (ёки боғламовчи) орбиталлари энергиялари узаро қўш фарқ қилиш нарт. Бу уз навбатида Δ - нинг кийматини ортишига, бошқачароқ айтганда $M-L$ уртасида - G боғининг қучи ортишига олиб келади.

Булардан ташқари Δ нинг кийматига $M-L$ уртасида - боғи ҳосил булиши ҳам таъсир этади.

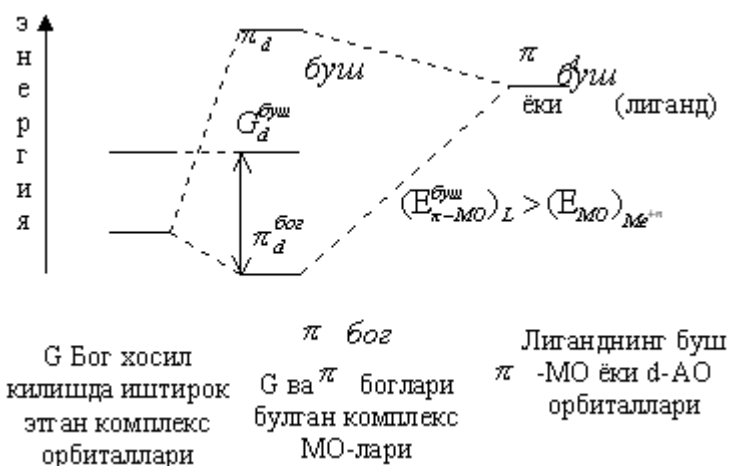
π боғланиш қандай ҳосил булади?

Агар L -да буш ёки тулган электрон орбиталари бўлса ва симметрияси шартига мувофиқ M -нинг d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбиталлари билан қопланиши мумкин бўлса, у ҳолда комплекснинг MO - ларнинг энергетик диаграммасида G - MO лар билан биргаликда π - MO лар ҳам ҳосил булади.

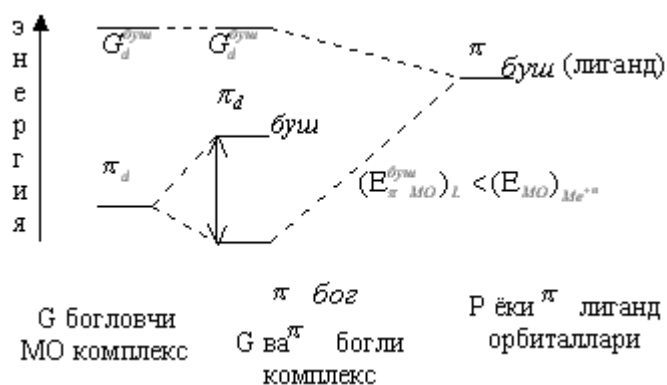
π боғланиш p ва d орбитали бўлган ёки $\pi_{бог}$; $\pi_{буш}$ - MO лари бўлган икки ядроли молекулалар иштирокида ҳосил булади.

Қуйидаги схемадан аёнки, d орбиталларнинг π - MO лар ҳосил булишида иштирок этиши Δ - кийматининг узгаришига олиб келади. Бу узгариш M нинг ва

комбинацияда иштирок этувчи L лар орбиталларининг энергетик ҳолатларига боғлиқ.



Қурилиб турибдики, π - боғи ҳосил бўлишида энергияси жихатидан комплекснинг МО -дан юқори ҳолда жойлашган лиганд ($d; \pi^{\text{буш}}$) орбиталлари



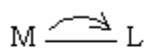
иштирок этса, Δ - нинг қиймати ортади. Бунда ($\pi^{\text{боғ}}$) орбиталл ҳосил бўлишда металлнинг электрон бўлути қисман лигандларнинг орбиталларига силжийди ва ML ҳолидаги π – датив боғланиш ҳосил бўлади. Агар қуйидаги схемага мос келувчи ҳолат қузатилса:

π боғланишда энергияси d ϵ - орбиталларнинг энергиясидан кам энергияга эга бўлган лиганд орбиталлари (p ёки $\pi^{\text{боғ}}$) иштирок этса, нинг қиймати камаяди. Бунда комплекс МО лари ҳосил бўлишида лиганднинг электрон зичлиги бир қисм M -нинг орбиталларига силжийди, бу ML уртасида донор - акцептор таъсир (боғланиш) га олиб келади.

Шулардан хулоса килиб, ML уртасида 2 хил - боғланиш:

π - датив

π - донор-акцептор



донор акцептор



акцептор - донор

хосил булиши мумкин.

Юкоридагиларга асосланиб, π - акцепторлик хоссасига эга булган лигандлар таъсирида Δ - ейилиши киймати ортади, агар π - донор лигандлар таъсирида эса Δ - камаяди, деган хулосага келиши мумкин.

Умуман, лигандларни куйидаги G - ва π - донор-акцептор турларига булиш мумкин:

G - донор : NH_3 ; N_3R ; NCS^- ;

G , π -донор : F^- ; OH^- ; H_2O ; ROH ; R_2O ;

кучсиз π акцепторлик хоссали:

G , π - донор: Cl^- ; Br^- ; I^- ; SH^- ; SCN^- ;

G -донор, π -акцептор: CN^- ; CO ; NO ; PR_3 ; NO_2^-

π -донор π -акцептор: C_6H_6 ; C_2H_4 .

Комплекс бирикмаларнинг баркарорлиги

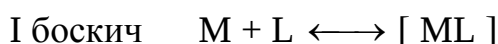
Комплекс бирикмалар турли эритувчиларда эриганда уларнинг эритмалари хосил булади. Баъзи холларда комплекс бирикмаларни синтез килиш эритмада олиб борилади. Комплекс бирикмаларнинг эритмалардаги ҳолати узига хос булиб, бу эритмада улар узларини куп негизли электролитлар сингари тутадилар. Уларнинг эритмада эриши, диссоцияланиши ёки, аксинча, хосил булиши куп боскичли кайтар реакциялардан иборат булади.

Умумий ҳолда эритмада комплекс хосил булиши $M + nL \rightleftharpoons [ML_n]$ тенглама билан ифодаланиб, бу реакцияга массалар таъсири қонуни қўлласак:

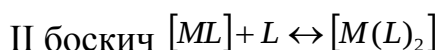
$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad K = [ML_n]/[M][L]^n \text{ булади}$$

K - комплекс ҳосил бўлиш реакциясининг мувозанат доимийси ёки комплекснинг барқарорлик доимийси K дейилади ва купчилик ҳолларда β - ҳарфи билан ифодаланади.

Комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиши боскичли характерга эга бўлгани учун юқоридаги реакция учун $[M(L)_6]$ - таркибли комплекс боскичма-боскич ҳосил бўлишининг мувозанат доимийлари:



$$\beta = K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]} \text{ ва хоказо}$$



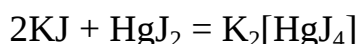
$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 = \frac{[ML_6]}{[ML_5] \cdot [L]}$$

Умуман, ML_6 -комплекс бирикманинг барқарорлиги ҳар бир боскич барқарорлик доимийлаларининг купайтмасига тенгдир:

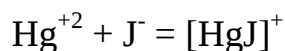
$$\beta_2 = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 \cdot \beta_5 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 = \frac{[ML_6]}{[M] \cdot [L]^6} \text{ курунишда езилади.}$$

Юқоридаги умумий тенгламага мос келувчи $[HgJ_4]^{2-}$ комплекс иони ҳосил бўлиши ва унинг $K_{бек}$ ифодаларини ёзиб курайлик:

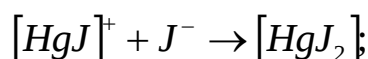
Умумий тенглама:



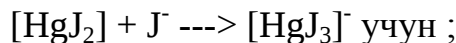
Боскичма - боскич ҳосил бўлиши:



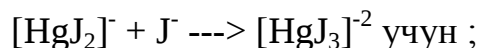
$$\beta_1 = K_1 = \frac{1}{K_{бек}} = \frac{[HgJ^+]}{[Hg] \cdot [J^-]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{1}{K_{1\text{бек}}} \cdot \frac{1}{K_{2\text{бек}}} = \frac{[HgJ_2]}{[HgJ^+][J]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{1}{K_{1\text{бек}}} \cdot \frac{1}{K_{2\text{бек}}} \cdot \frac{1}{K_{3\text{бек}}} = \frac{[HgJ_3]^-}{[HgJ_2][J]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{1}{K_{1\text{бек}}} \cdot \frac{1}{K_{2\text{бек}}} \cdot \frac{1}{K_{3\text{бек}}} \cdot \frac{1}{K_{4\text{бек}}} = \frac{[HgJ_4]^{-2}}{[HgJ_3][J]}$$

Комплекс бирикманинг баркарорлик доимийси (β ёки $K_{\text{бар}}$)га тескари киймат комплексининг бекарорлик доимийси дейилади:

$$K_{\text{бар}} = \frac{1}{K_{\text{бек}}} = \frac{1}{K};$$

Купчилик холларда $K_{\text{бар}}$ урнига $K_{\text{бек}}$ киймати езилади ва унинг кийматига асосланиб комплекснинг баркарорлиги тугрисида хулоса қилинади.

Хар қандай $K_{\text{бар}}$ киймати қанчалик катта бўлса ($K_{\text{бек}}$ -қанча кичик бўлса) бу комплекс шунчалик баркарор бўлади.

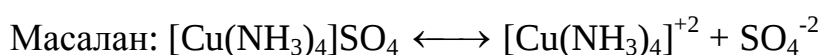
$$\text{М: } K_{\text{бек}} = 1 \cdot 10^{-37} \quad \text{ва} \quad K_{\text{бек}} = 1 \cdot 10^{-12}$$

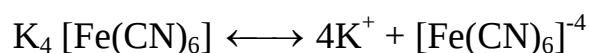
$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$$

булган бирикмалардан биринчиси баркарор ҳисобланади.

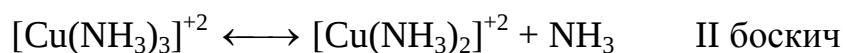
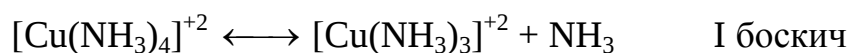
Комплекс бирикмаларнинг $K_{\text{бек}}$ - киймати комплекс бирикманинг таркибига, температурага, эритувчининг табиатига боғлиқ бўлиб, комплекснинг, металл ионининг ва лиганднинг эритмадаги концентрациясига боғлиқ эмас.

Комплекс бирикмалар электролит моддалар сингари эритмада босқичма-босқич ионларга парчаланадилар. Катион ва анион комплекс бирикмалар диссоцияланганда аввал ташки сферадаги ионларга ва ундан кейин ички сферага парчаланadi:

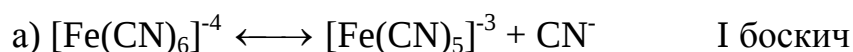




Кейинги боскичда ички сфера хам боскичли парчаланади, яъни металл иони ва лигандларга булиниб кетади:

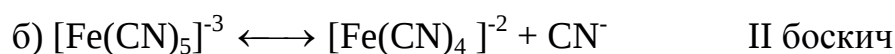


ва умумий холда $[Cu(NH_3)_4]^{+2} \longleftrightarrow Cu^{+2} + 4NH_3$ Иккинчи комплекс мисолида:



Шу боскич учун $K_{бек}$ - ифодаси:

$$K_{бек1} = \frac{[Fe(CN)_5]^{-3} \cdot [CN^-]}{[Fe(CN)_6]^{-4}}$$



$$K_{бек2} = \frac{[Fe(CN)_4]^{-2} \cdot [CN^-]}{[Fe(CN)_5]^{-3}} ; \text{ ва хоказо}$$

Шу таклидда диссоцияланиш давом этади ва якуний тенглама:



Юкоридаги тенгламалардан куруниб турибдики, ички сферанинг, яъни комплекс ионнинг диссоцияланиши худди кучсиз электролитларнинг диссоцияланиши сингари кайтар жараёндир. Бу кайтар жараён узига хос мувозанат доимийсига эга. Шу мувозанат доимийси комплекснинг баркарорлик доимийси дейилади.

Хар бир боскичдаги диссоцияланиш доимийлари $K_{бек1}$, $K_{бек2}$ ва хоказолар купайтмасидан иборат булади. Иккала комплекс ионлар учун:

$$K_{бек} = K_{бек1} * K_{бек2} = \frac{[Cu^{+2}] * [NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)_4]^{+2}}} = 1 * 10^{-13}$$

$$K_{бек} = K_{бек1} * K_{бек2} * K_{бек3} * K_{бек4} * K_{бек5} * K_{бек6} = \frac{[Fe^{+2}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{-4}]} = 1 \cdot 10^{-37}$$

Хар бир комплекс бирикма узига хос баркарорлик доимийнинг киймати билан характерланади. $K_{бек}$ киймати канча кичик булса, бу комплекс шунчалик баркарор бирикма хисобланади.

Такрорлаш учун саволлар.

1. "Комплекс бирикма" деганда нимани тушунаси?
2. Комплекс бирикмаларнинг асосий таркибий кисмига нималар киради?
3. Анион, катион ва нейтрал комплексларга мисоллар келтириб, бу ибораларни изохланг.
4. Комплекс бирикмалар хосил булишини:
 - а) Вернер назарияси кандай тушунтиради?
 - б) Кристалл майдон назарияси-чи?
 - в) МО-лар усулининг асосий коидалари нимадан иборат?
 - г) Бу назарияларнинг камчилиги ва ютуклари нимадан иборат?
5. Лигандлар деб нимага айтилади, уларнинг турларини аниқ мисоллар ердамида изохланг.
6. Комплекс бирикмаларда изомерия ходисаси руй беришининг сабаби нимада?
7. Лигандларнинг дентатлиги деганда нимани тушунаси?
8. "Комплексонлар" каторига кандай моддалар киради?
9. Комплекс бирикмаларнинг парамагнит ёки диамагнит булиши нималарга боғлиқ?
10. Комплекс бирикмаларнинг баркарорлиги деганда нимани тушунаси?
11. Комплекс бирикмаларнинг баркарорлиги нималарга боғлиқ?

Таянч иборалар:

Ушбу мавзуда урганиладиган асосий таянч иборалар: комплекс бирикма, марказий ион (атом), лиганд (адденд), дентатлик, ички сфера, ташки сфера, координацион сон, комплекс бирикмаларнинг номенклатураси, валент боғланишлар назарияси, кристалл майдон назарияси, молекуляр орбиталлар усули,

юкори ва паст спинли комплекслар, лигандларнинг спектрохимиявий катори, комплексларнинг барқарорлик доимийси.

**Ушбу маърузалар матнини тайёрлашда куйидаги адабиётлардан
фойдаланилди:**

1. Л.Полинг "Общая химия" Изд."Мир" Москва 1974 г, 845 стр.
2. Ч.Хьюи "Неорганическая химия", Москва, "Химия" 1987 г. 695 стр.
3. В.И.Спицин "Неорганическая химия", Изд. "Московский университет" - 1991 г. 475 стр.
4. Н.С.Ахметов "Неорганическая химия", Изд. "Вышая школа", Москва 1975 г. 668 стр.
5. Х.Р.Рахимов "Анорганик химия", Т."Укитувчи" 1984 й.360 б.
6. Ю.Н.Кукушкин "Химия координационных соединений", Ленинград, Изд "Химия", 1986 г. 420 стр.
7. Н.Л.Глинка "Общая химия", изд "Химия" Л.1983 г. 720 стр.
8. Н.А.Парпиев, В.Г.Юсупов, М.Т.Тошев "Координацион бирикмалар химияси" Бухоро 1996 й. 400 б.
9. Р.Карлин "Магнетохимия", изд "Мир" М.1989 г. 396 стр.
10. Ф.А.Коттон, Р.Уольтон "Кратные связи металл-металл", изд "Мир" М.1985г. 535 стр.
11. Я.А.Угай "Неорганическая химия" М."Вышая школа" 1989 г.465 стр.
12. А.Уэллс "Структурная неорганическая химия", изд."Мир" 1987 г, Т-2 (695 стр), Т-3 (562 стр).
13. Э.Н.Ремсен "Начало современной химии" Ленинград, изд "Химия" 1989 г. 781 стр.
14. К.Зоммер "Аккумулятор знаний по химии", изд "Мир" Москва 1977 г. 290 стр.

М У Н Д А Р И Ж А

I МАВЗУ. ХИМИЯНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧА ВА КОНУНЛАРИ.....	5
II МАВЗУ. АТОМ ТУЗИЛИШИ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВНИНГ ДАВРИЙ КОНУНИ ВА ЭЛЕМЕНТЛАР ДАВРИЙ СИСТЕМАСИ	14
III МАВЗУ. ХИМИЯВИЙ БОГЛАНИШ ВА УНИНГ ТУРЛАРИ	29
IV МАВЗУ. ХИМИЯВИЙ ЖАРАЁНЛАР БОРИШИНИНГ АСОСИЙ КО- НУНИЯТЛАРИ. ТЕРМОДИНАМИКА ТУШУНЧАЛАРИ.....	60
V МАВЗУ. ХИМИЯВИЙ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИНЕТИКАСИ.....	66
VI МАВЗУ. ХИМИЯВИЙ МУВОЗАНАТ.....	83
VII МАВЗУ. ДИСПЕРС СИСТЕМАЛАР. ЭРИТМАЛАР.....	91
VIII МАВЗУ. ЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАРИ.....	111
IX МАВЗУ. ОКСИДЛАНИШ - КАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.....	134
X МАВЗУ. ЭЛЕКТРОХИМИЯВИЙ ЖАРАЁНЛАР.....	142
XI МАВЗУ. КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР.....	166
ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР.....	188
ИЛОВЛАР.....	189