

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



**TABIY FANLAR FAKULTETI
KIMYO KAFEDRASI**

“NOORGANIK KIMYO”

**fanidan
o'quv uslubiy majmua**

GULISTON- 2021

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

GULISTON DAVLAT UNIVERSITETI

KIMYO ta'lim yo'nalishi uchun

NOORGANIK KIMYO

**fanidan
O'QUV USLUBIY MAJMUA**

GULISTON 2021

U.K.Abduraxmanova. Noorganik kimyo fanidan o'quv uslubiy majmua. Guliston. 2021.

Ushbu ma'ruzalar matni 60530100-**KIMYO** bakalavr ta'lim yhnalishi bo'yicha tahsil olayotgan talabalar uchun mo'ljallangan bo'lib, unda kimyoning asosiy qonun va tushunchalari, umumiy qonuniyatlari, noorganik moddalar va ular aralashmalarining tarkibi, tuzilishi va xossalari bayon qilingan.

Ushbu o'quv uslubiy majmua beshta qismdan iborat bo'lib, ular sillabus, ishchi o'quv reja, namunaviy va ishchi o'quv dastur, modulni o'qitishda foydalaniladigan interfaol ta'lim metodlari, ma'ruza materiallari (ma'ruza matni, adabiyotlar ro'yxati, mustaqil ta'lim mavzulari, glossariy, nazorat savollari va test savollari) va amaliy mashg'ulotlar materiallari (amaliy topshiriqlar, namuna, adabiyotlar ro'yxati, tarqatma materiallar)dan tashkil topgan. O'quv uslubiy majmuadan kimyo yo'nilishida taxsil olayotgan bakalavrlar ham foydalanishlari mumkin.

Guliston davlat universiteti o'quv-metodik Kengashi tomoni («27.08» 2021 yil №1 sonli bayonnoma) dan nashrga tavsiya etilgan

KIRISH

Ushbu ma'ruzalar matni institutning Kimyo ta'lim yunalishlari I kurs bakalavriyat talabalariga muljallangan bulib, I kismida "Umumiy ximiya" kursiga tegishli bulgan: ximiyaning asosiy tushuncha va konunlari, atom tuzilishi, ximiyaviy boglanish va uning turlari, ximiyaviy jarayonlar borishining asosiy konuniyatlari, eritmalar, ularning xossalari, eritmalarda boruvchi jarayonlar, elektroximiyaviy jarayonlar va kompleks birikmalar bulimlarini uz ichiga olgan mavzular bayon etilgan.

Ma'ruzalar matni "Umumiy ximiya" kafedrasida "Umumiy va anorganik ximiya" fani ukitilishi buyicha keyingi yigirma yil ichida yigilgan tajriba, ilmiy va uslubiy ma'lumotlar asosida birinchi marta yozilganligi sababli ayrim kamchiliklardan xoli bulmasligini e'tiborga olib, ushbu ma'ruzalar matnlari bilan tanishib chikkan talaba, ukituvchilar va boshka mutaxassislardan tankidiy fikr-muloxazalarini bildirishlarini mualliflar surab koladilar.

Bu ma'ruzalar matnidan ukituvchilar, ta'kidlangan yunalish aspirantlari va magistrarlari xam foydalanishlari mumkin.

I MAVZU

XIMIYaNING ASOSIY TUSHUNCHa VA KONUNLARI

Reja:

1. Ximiyaning asosiy tushunchalari.
2. Valentlik xakida tushuncha.
3. Asosiy stexiometrik konunlar:
 - a) Moddalar massasining saklanish konuni
 - b) Ekvivalentlar konuni.
 - v) Avogadro konuni.
 - g) Tarkibning doimiylik konuni.

Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1981., 3-20 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Vo'sshaya shkola", 1969 g., 108-233 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashgulotlar" Toshkent "Uzbekiston" 1997 y., 4-30 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, X.X.Muxitdinov "Umumiy ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1987 y., 7-14 betlar.
5. K. Axmerov va boshkalar."Umumiy va anorganik ximiya" Toshkent "Ukituvchi", 1988 y., 9-17 betlar.
6. X.R. Raximov va boshkalar."Anorganik ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1980 y., 25-36 betlar.
7. N.X. Maksudov "Umumiy ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1979 y., 35-65 betlar.
8. Z.K. Kodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik ximiyadan amaliy mashgulotlar", Toshkent "Ukituvchi", 1996 y., 24-30 betlar.

M.V. Lomonosov uzining kup yillik tajribalariga asoslanib atom-molekulyar ta'limot yaratdi. Bu ta'limotning asosiy koidalari:

1. Xar kandy modda molekulalardan iborat
2. Molekulalar doimiy xarakatda buladi
3. Xar bir molekula atomlardan tashkil topgan. Atomlar molekulalar singari doimiy xarakatda buladi.
4. Xar bir atom uz ogirligi va ulchamiga ega
5. Oddiy modda molekulasi bir xil atomlardan, murakkab modda molekulalari ikki yoki undan ortik turdagi element atomlaridan iborat.

Ma'lumki ximiya fanining predmeti - moddadir. Xar kandy modda molekuladan iborat. Xar bir molekula bir yoki bir necha turdagi ximiyaviy element, atomlardan iboratdir.

Bir turdagi atomlar, boshkacha aytganda (yadro zaryadi bir xil bulgan zarrachalar) turi ximiyaviy element deyiladi. Ximiyaviy element uz belgisiga (simvoliga), nomiga, atom ogirligiga va tartib rakamiga egadir.

Atom deb, elementning barcha xossalarini uzida mujassamlashtirgan eng kichik zarrachasiga aytiladi.

Molekula moddaning barcha fizikaviy, ximiyaviy xossalarini, tarkibini va tuzilishini uzida saklab kolgan eng kichik zarrachasidir.

Xar bir atom (yoki molekula) "atom ogirligiga", anikrogi "nisbiy atom ogirligiga" (nisbiy moleklyar ogirligiga) ega bulib, uni uglerod birligida ifodalaniladi. Uglerod birligi sifatida, uglerodning atomi massasi 12 bulgan izotopining 1G'12 kismi kabul kilingan bulib, 1 uglerod birligi (1G'12) $1,66043000031 \cdot 10^{-27}$ kg teng. Bu kiyamat bir atom massa birligi (a.m.b) deb xam yuritiladi.

Atom (molekula) ning ogirligiga son jixatidan teng bulgan va grammlarda ifodalangan mikdori gramm-atom (gramm-molekula) deyiladi, ulchov birligi gG'mol.

Ma'lumki, 1971 yilda ogirlik va uzunlik ulchov birliklarini X bosh konferentsiyasida modda miqdorining ulchov birligi sifatida "mol" kabul kilindi. Shunga kura atom va molekula ogirligining hozirgi zamon ifodasi quyidagicha: 1 mol atom yoki "1 mol" molekulaning grammlarda ifodalangan ogirliqi atom ogirliqi yoki molekulyar ogirlik deyiladi.

Xar kanday moddaning "1 mol" atomida $(6,022048 \times 10^{23})$ ta atom, molekulasida esa $(6,022045 \times 10^{23})$ ta molekula bor. Bu Avogadro soni deyiladi va N_A bilan belgilanadi.

Ma'lumki, moddalar bir turdagi yoki kup turdagi element atomlaridan iborat ekanligi yukorida aytilgan edi. Shunga asosan moddalar turini kurib chikamiz.

Agar modda molekulasi bir xil element atomlaridan iborat bulsa, bu - oddiy modda deyiladi: H_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 , Na, Fe, Cu, O_3 , S va xokazo.

Ikki yoki undan ortik turdagi elementlar atomlaridan iborat bulgan murakkab modda deyiladi. Misollar: H_2O , HCl, NH_3 , NH_4Cl , H_2SO_4 , CH_3COOH , $C_6H_{12}O_6$ (glyukoza). Murakkab moddalar anorganik va organik moddalarga bulinadi. Uz navbatida anorganik moddalar - oksidlar, gidrooksidlar, kislotalar, tuzlarga bulinadi. Mavzuning bu kismi amaliy mashgulotlarda urganiladi. Ximiyani mustakil urganishda, moddalarning formulalarini va reaksiya tenglamalarini tuzishda xatolarga yul kuymaslik uchun valentlik tushunchasini yaxshi bilish kerak.

VALENTLIK

Valentlik element atomi (ion) ga xos tushunchadir. Valentlik bir element atomining ayni molekula tarkibidagi boshka element (yoki elementlar) bilan xosil kilgan boglanishlar sonidir.

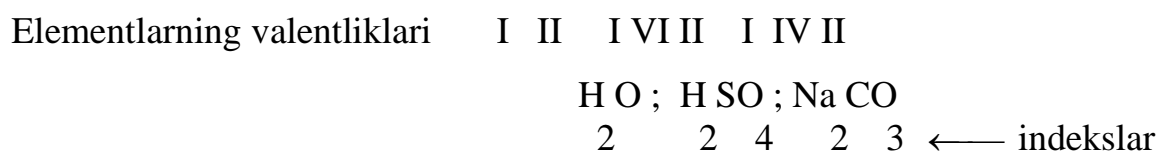
Agar atom tuzilishi nuktai-nazaridan karasak, elementning valentligi ximiyaviy bog xosil bulishida element atomi tashki elektron kavatini tulgazish uchun beradigan (yoki kabul kilib oladigan) elektronlar soni. Shu sababli kupchilik xollarda elementning valentligini davriy jadvalda shu element joylashgan gurux rakamiga karab aniklanadi.

Masalan: I gurux elementlari bir valentli, II gurux elementlari ikki valentli va xokazo.

Demak, bu tushunchalarga kura, biror moddaning formulasini ezadigan bulsak, modda tarkibiga kiradigan elementlarni va ularning davriy sistemada joylashgan guruxi rakamini bilish zarur.

Shuni unutmash kerakki, molekula tarkibidagi barcha atomlarning valentliklari yigindisi uzaro teng bulishi, ya'ni molekula tarkibidagi xar bir elementning valentligi tuyingan bulishi shart. Shu koidaga binoan agar bir element atomi valentligi bilan ikkinchi element valentligi yigindisi uzaro teng bulmasa, formulani yozishda element atomlari sonini kursatuvchi son - "indeks" dan foydalaniladi. Buni suv molekulasidagi vodorod va kislorod atomlarida misolida kursak, 1 ta kislorod atomi valentligini 1 ta vodorod atomi valentligi tuyintira olmaydi. Buning uchun 2 ta vodorod atomi bulishi kerak. Vodorod atomlarini 2 marta takror ezmasdan shu element belgisining chap tomonidan pastga "2" rakami eziladi.

Shularga asoslanib suv molekulasida 1 atom kislorod 2 atom vodorod bilan birikadi. Suvning formulasi H_2O . Valentlik odatda element belgisining yukoridan ung tomonida rim rakami bilan kursatiladi:



Sizlarga moddalarning formulalarini yozish oson bulishi uchun kup tarkalgan ba'zi elementlarning va ionlarning valentliklarini keltiramiz:

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

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

XIMIYaNING ASOSIY MIKDORIY (STEXIOMETRIK) KONUNLARI

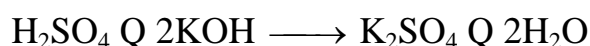
Bu konunlar uzaro reaksiyaga kirishaetgan moddalarning ogirlik yoki xajmiy nisbatlarini talkin etadi va ularni urganadi. Bular: moddalar massasini saklanish konuni, tarkibning doimiylik konuni, karrali nisbatlar konuni, Avogadro konuni, ekvivalentlar konuni va xajmiy nisbatlar konunlaridir.

Shulardan ayrim muxim konunlari bilan tanishib chikaylik.

MODDALAR MASSASINING SAKLANISH KONUNI

Ta'rifi: Reaksiyaga kirishaetgan moddalar massalarining yigindisi reaksiya natijasida xosil bulgan moddalar massalari yigindisiga tengdir.(M.V.Lomonosov 1789 y).

Ta'rifni kanchalik tugri ekanligini kuyidagi reaksiya tenglamasi va xisoblashlar bilan tekshirib kuraylik.



Unga kura: $\sum m_{\text{dast.moddalar}}$ q $\sum m_{\text{maxsulot}}$. Dastlabki moddalar: H_2SO_4 va KOH ekanligini xamda xosil bulgan moddalar K_2SO_4 va H_2O ekanligini bilgan xolda $\sum m_{\text{dast.moddalar}}$ va $\sum m_{\text{maxsulot}}$ kiymatini xisoblaymiz: $\sum m_{\text{maxsulot}}$ q $(2 \cdot 32 + (16 \cdot 4))$ q $(2 \cdot 39 + 16 + 1)$ q 98 q $(2 \cdot 56)$ q 210 gramm. $\sum m_{\text{dast.moddalar}}$ q $((2 \cdot 39) + 32 + (16 \cdot 4))$ q $174 + 36$ q 210 gramm.

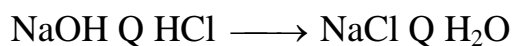
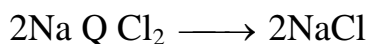
Demak: $\sum m_{\text{dast.moddalar}}$ q $\sum m_{\text{maxsulot}}$ ya'ni 210 gramm q 210 gramm. Bu konunning amaliy axamiyati shuki, xar kandy jarayonni amalga oshirish uchun zarur bulgan xomashe (dastlabki moddalar) ni va undan xosil buluvchi maxsulot mikdorini xisoblashni, ya'ni xar bir texnologik jarayonlarning moddiy balansini xisoblashni urgatadi.

TARKIBNING DOIMIYLIK KONUNI

Xar kandy modda ikki xil tarkibga ega buladi. Birinchisi -sifat tarkibi, ya'ni moddaning molekulasi kandy elementlardan tarkib topganligini kursatuvchi tushuncha. Ikkinchisi - mikdor tarkibi, ya'ni modda molekulasi tarkibiga kirgan elementlarning mikdorlari kanchadan ekanligini kursatuvchi tushuncha.

Masalan: suv solekulasi (H_2O) ning sifat tarkibi uning vodorod va kislorod elementlaridan iboratligi bulsa, suv molekulasining 11,11% vodorod, 88,89% kisloroddan iboratligi uning mikdoriy tarkibi buladi.

Yukoridagilarga e'tibor bersak, moddaning tarkibi uning asosiy xarakteristikasi xisoblanar ekan. Shu sababli ximiyaning asosiy konunlari katorida modda tarkibining doimiylik konuni xam turadi. Bu konunga Dalton, Prust, Lavuaze lar asos solishgan bulib, u kuyidagicha ta'riflanadi: Xar kanday ximiyaviy toza modda kaerda bulishidan va kanday usulda olinishidan kat'iy nazar bir xil sifat va mikdor tarkibiga ega buladi. Bu konunning ma'nosini kuyidagi misol bilan tushuntiramiz. Osh tuzi - NaCl ni turli usullar bilan xosil kilish mumkin:



Bu tenglamalardan kurinib turibdiki, barcha reaksiyada maxsulot (yoki ulardan biri) sifatida tarkibida 1 atom Na va 1 atom Cl saklangan murakkab modda natriy xlor xosil bulayapti.

Lekin, shunday moddalar xam borki, ularni xosil kilishda reaksiya sharoiti (P, T, V, C) ozgina uzgarishi bilan xosil buladigan moddaning tarkibi uzgarib ketadi, ya'ni ular tarkibning doimiylik konuniga buysunmaydi. Bunday moddalar katoriga ogir metallarning oksidlari Ti_xO_u ; Zr_xO_u ; sulfidlari: Me_xO_u ; kupchilik oksidlarining aralashmasi - shishalar misol buladi. Bunday maxsulotlar katoriga aksariyat ozik-ovkat, engil sanoat va neftni kayta ishlash sanoati maxsulotlari xam kiradi. Shu sababli, moddalar tarkibining doimiylik konuni texnologlarni maxsulot ishlab chikarish jarayonida texnologik parametrlarga tulik rioya kilishga urgatadi.

AVOGADRO KONUNI

Avogadro konuni gazsimon moddalarga tegishli bulib, kuyidagicha ta'riflanadi: Bir xil sharoit (bir xil bosim va temperatura) da teng xajmdagi turli gazlarda molekular soni teng buladi. Bu konunda kuyidagi xulosalar kelib chikadi:

a) Gazsimon oddiy moddalarning molekulasi ikki atomdan iborat: H₂, O₂, Cl₂, F₂, N₂, Br₂, J₂; Inert gazlar He, Ne, Ar, Xe, Rh - bir atomdan iboratdir.

b) Normal sharoitda (T q 273 K yoki t q 0⁰S; R q 101,325 kPa) xar kandy gazning "1 mol"i 22,4 litr xajmni egallaydi. Bu gazlarning molyar xajmi deyiladi. V_{molyar} q 22,4 lG'mol xolida ifodalanadi.

v) Gazsimon moddaning xajmi va mikdori (mol) shu gaz tarkibidagi elementar zarracha (atom yoki molekular) soni N_A - Avogadro soni bilan boglikdir. 1 mol gazda N_A q 6,02*10²³ ta zarracha bor, boshkacha aytganda shuncha molekula normal sharoitda 22,4 litr xajmni egallaydi.

Kuyidagi misollarda buni yanada osonrok tushunish mumkin: 1 mol O₂ 32 gG'mol ogirlikka ega bulib, u 22,4 litrG'mol xajmni egallaydi, chunki tarkibida 6,02*10²³ ta molekula bor. 0,5 mol CO₂ 22 g ogirlikka ega, uning xajmi V q 0,5*22,4 q 11,2 litrga teng. Bu mikdor gaz tarkibidagi molekular soni: N q 0,5 * N_A q 0,5 * 6,02*10²³ q 3,011 *10²³ ta .

Gaz xolatidagi moddalarning "mol" mikdori (n), xajmi (V) massasi (m), molekulyar massasi (M), bosimi (P), temperaturasi (T) urtasidagi uzaro boglanishlarni bilish talab etilganda Avogadro konunidan kelib chikuvchi xulosalar bilan birlikda Mendeleev - Klaypeyron va gazlarning xolat tenglamalaridan foydalaniladi.

Mendeleev - Klayperon tenglamasi: Xar kandy sharoitda "1 mol" gaz uchun: PV q nRT xolida bulib, bu n q 1 mol bulgan xollarda PV q RT xolida eziladi. Agar moddaning "mol"lar soni - n , massasi-m va molekulyar massasi - M ni e'tiborga olsak: n q mG'M bulib, buni yukoridagi tenglamaga kuysak:

$$P * V = \frac{m}{M} R * T \text{ buladi.}$$

Bu formuladan foydalanib gazlarning massasi, molekulyar massasi, xajmi, bosimi kabi kattaliklarni xisoblab topiladi. Ma'lumki, gazlarning umumlashgan xolat tenglamasi:

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

Bu formuladan foydalanib biror real sharoitdagi (P , T) V sigimli gazning normal sharoitdagi xajmi (bosimi, temperaturasi) V_0 ni (yoki aksincha) xisoblab topiladi: $V_0 \propto P \cdot V \cdot T_0 \cdot G \cdot T \cdot P_0$. Bu gaz xajmini normal sharoitga keltirish formulasi deb xam aytiladi.

EKVIVALENTLAR KONUNI

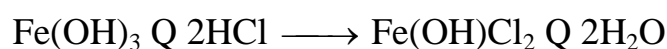
Shu paytgacha ekvivalent, ekvivalent ogirlik kabi tushunchalar bir oz junrok, talkin etib kelinar edi. Keyingi yillarda ekvivalent tushunchasi ilmiyroq asoslanib tushuntirishni talab etayapti. Shuni e'tiborga olgan xolda ekvivalent va ekvivalentlik faktori tushunchalari bilan tanishib chikaylik.

Moddaning (element) ning ekvivalenti deb, uning 1 ogirlik kism vodorod yoki 8 ogirlik kism kislorod bilan reaksiyaga kirishadigan mikdoriga aytilar edi.

Endilikda ekvivalent yoki gramm-ekvivalent molekulyar ogirligi deb, uning 1 mol vodorod ioni (1 g) mikdoriga son jixatidan ekvivalent (ximiyaviy teng kuchli) bulgan ogirligiga aytiladi. Ekvivalent molekulyar ogirlik E xolida belgilanadi va "gG'mol" birlikda ulchanadi. Xar kanday moddaning ekvivalent molekulyar ogirligi shu modda ekvivalentlik faktori f bilan molekulyar ogirligi (M) ning kupaytmasiga teng: $E \propto f \cdot M$

Ekvivalentlik faktori deb, modda (element) ning 1 vodorod ioni ogirligiga ekvivalent bulgan ogirlik ulushi soniga aytiladi.

Buni misollarda kurib chikaylik:



reaksiyada ishtirok etaetgan moddalarning ekvivalentlik faktori kuyidagicha xisoblanadi: HCl tarkibida 1 ta vodorod ioni bulib, reaksiyada shu bitta ion ishtirok etadi. Shunga kura $f_{(\text{HCl})} \propto 1 \text{ g} \cdot 1 \text{ g} \cdot 1$ ga teng. HCl ning ekvivalent ogirligi $E_{\text{HCl}} \propto f \cdot M \propto 1 \cdot 36,5 \text{ g} \cdot 1 \text{ g} \cdot 1$ ga teng.

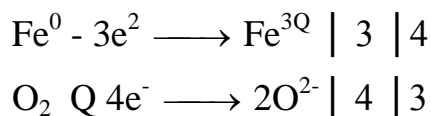
Reaksiya tenglamasida Fe(OH)_3 tarkibida 3 ta OH - guruxi bulsada ulardan fakat 2 tasini Cl atomlariga almashtirayapti, ya'ni 1 mol Fe(OH)_3 2 mol HCl bilan ta'sirlashayapti. Shuning uchun $f_{\text{Fe(OH)}_3} \propto 1 \text{ g} \cdot 2 \text{ g} \cdot 0,5$ ga teng. Fe(OH)_3 ning ekvivalent ogirligi:

$$E \text{ q } f_{\text{Fe(OH)}_3} * M_{\text{Fe(OH)}_3} \text{ q } 0,5 * 108 \text{ q } 54 \text{ gG'mol ga teng.}$$

Demak, HCl ning ekvivalent ogirliigi uning molekulyar ogirligiga teng. Fe(OH)₃ ning ekvivalent ogirliigi esa, uning molekulyar ogirligining 1/3 kismiga teng. Boshkacharok aytganda shu reaksiyada 54 gG'mol Fe(OH)₃ 1 mol vodorod ioniga ekvivalentdir.

Ma'lumki, xamma reaksiyalarda xam vodorod ioni ishtirok etavermaydi. Bunday xollarda ekvivalentlik faktori va ekvivalent molekulyar ogirlik elementlar atomlarning uzidan chikargan yoki kabul kilib olgan elektronlar soniga kura xisoblanadi.

Shunga kura, elementning (moddaning) ekvivalentlik faktori oksidlanish-kaytarilish reaksiyasida 1 ta elektron soniga ekvivalent bulgan moddaning ogirlik ulushi sonidir. $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ reaksiyasida ishtirok etayotgan elementlarning ekvivalentlik faktorlari berilgan va kabul kilib olgan elektronlar soni bilan aniklanadi.



Demak, reaksiyada Fe atomi 3 ta elektron chikarayapti, kislorod molekulasi - O₂ 4 ta (xar bir kislorod atomi 2 ta) elektron kabul kilayapti. Shu sababli f(Fe) q 1/3 ga va f(O₂) q 1/4 ga teng.

Bu elementlarning ekvivalent molekulyar ogirliklari :

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

$$E(\text{O}_2) \text{ q } f(\text{O}_2) * M(\text{O}_2) \text{ q } 1/4 * 32 \text{ q } 8 \text{ gG'mol}$$

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

Bu kiymatlarning ma'nosi : 18,66 gG'mol Fe dan bitta elektron chikadi yoki 8 gG'mol kislorod bitta elektron kabul kiladi.

Xuddi shu singari murakkab moddalar ishtirokida boradigan oksidlanish-kaytarilish reaksiyalarida katnashadigan oksidlovchi va kaytaruvchi ekvivalentlik faktorlari xamda ekvivalent ogirliklari xisoblanadi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Atom-molekulyar ta'limotning asosiy koidalari nimadan iborat?
2. Modda, molekula, atom tushunchalarining tarifini tushuntiring.
3. Modda miqdorining ulchov birligi nima, uning ma'nosi nimadan iborat?
4. Atom massa birligi deganda nimani tushunasiz?
5. Moddaning sifat va miqdor tarkibi deganda nimani tushunasiz?
6. Xar kanday modda xam tarkibning doimiylik konuniga buysunadimi?
7. Gazlarning molyar xajmi va Avogadro sonining ma'nosini tushuntiring.
8. "Valentlik" deganda nimani tushunasiz, uni aniqlash uchun kanday tushunchalarni bilish zarur?
9. Stexiometrik konun deganda nimani tushunasiz?
10. Ekvivalent va ekvivalent faktori deganda nimani tushunasiz?

Tayanch iboralar:

Ushbu mavzu: atom molekulyar ta'limot, ximiyaviy element, atom, molekula, nisbiy atom va nisbiy molekulyar massa, stexiometrik konunlar, oddiy va murakkab moddalar, toza modda va aralashmalar, fizikaviy kattaliklar xalkaro sistemasining birliklari (SI), valentlik, molyar xajm, ekvivalentlik, ekvivalentlik faktori kabi tayanch iboralarni uz ichiga oladi.

II MAVZU

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

Reja:

1. Atomning Bor buyicha modeli.
2. Kvant sonlari.
3. Pauli printsipi va Gund koidasi.
4. Mendeleevning davriy konuni va elementlar davriy sistemasi.
5. Atomlarning xossalari.

Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1981., 22-54 va 60-84 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Vo'sshaya shkola", 1969 g., 6-121 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashgulotlar" Toshkent "Uzbekiston" 1997 y., 30-56 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, X.X.Muxitdinov "Umumiy ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1987 y., 22-70 betlar.
5. K. Axmerov va boshkalar."Umumiy va anorganik ximiya" Toshkent "Ukituvchi", 1988 y., 17-65 va 67-111 betlar.

Katod nurlari (manfiy zaryadli zarrachalar okimi) va fotoeffekt (yoruglik nuri ta'sirida metallardan manfiy zaryadli zarrachalar chikish) xodisalarining kashf etilishi, atomning murakkab sistema ekanligini tasdikladi. Bu kashfietlar atom tarkibida elektronlar mavjudligini kursatdi. Elektron manfiy zaryadli zarracha bulib m_{e^-} q $9,1091 \cdot 10^{-28}$ g. q $0,00054860$ a.m.b.

A.Bekkerel (1896 y.) tomonidan uran urganilib radioaktivlik xodisasining kashf etilishi atomda elektronda boshka yana kichik zarrachalar (musbat zaryadli zarracha, α, β, γ - nurlari) borligini kursatdi.

Shundan sung "atom murakkab sistema" degan tushuncha paydo buldi va bu murakkab sistemani urganish muammolari yuzaga keldi.

Rezerford uzining anik tajribalari asosida shunday xulosaga keldi:

- atomning barcha massasi va musbat zaryadli materiyasi (zarracha) uning kichik xajmli markazida tuplangan, bu yadro deyiladi.

- atom yadrosining musbat zaryadi uning, atrofida aylanib yuruvchi va son jixatidan yadro zaryadiga teng bulgan manfiy zaryadli elektronlar bilan neytrallanadi.

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

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

Vodoroddan boshka elementlarning yadro zaryadlari ular atomlari massasidan fark kilishi aniklandi. Shunda yadroda protondan boshka yana neytral, lekin anik massaga ega bulgan zarracha borligi tugrisida taxmin kilindi. 1932 y. da Boge va Bakker bu zarrachani topdilar. Chedvig esa uning tabiatini urganib unga "neytron" (${}^1\text{n}$) nomini berdi ($m \approx 1,675 \cdot 10^{-24}$ g. $q \approx 1,008665$ a.m.b.).

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

23 - atom ogirlik

Na

11 - yadro zaryadi

Agar atom yadrosining zaryadi (protonlar soni) bir xil bulib, uning atom ogirliklari xar xil bulsa bunday atomlar turi "izotop"lar deyiladi. Tabiiy kislorod (99,76%) ^{16}O ; (0,04%) ^{17}O ; (0,20%) ^{18}O . Izotoplardan iborat bu atomlar yadrolardagi neytronlar soni bilan fark kiladi.

Yadro zaryadi turlicha bulib, atom ogirliklari bir xil bulgan element atomlari "izobara"lar deyiladi: ^{40}K va ^{40}Ca uzaro izobaralar (Bularda nuklonlar soni bir xil).

ATOMNING BOR BUYICHA MODELI

Agar metallni kizdirib nurlanadigan xolgacha olib kelinsa, bu nur prizmadan utkazilsa nur tarkaladi. Bu shu nurning spektri bulib, u yaxlit bulmasdan chizik-chizik kurinishga ega buladi. Bu chiziklar prizmadan chikaetgan xar bir nurga tugri kelib, atomning chizikli spektri deyiladi. Spektrda xar bir chizik uzining tulkin uzunligiga va tebranish chastotasiga ega (λ , nm, ν , sm^{-1}) $1 \text{ nm} \text{ q } 10^{-9} \text{ m}$ buladi.

Shundan sung (Eynshteyn) nurni fotonlar xosil kiladi degan fikrga keldi. Bu fotonning energiyasi:

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

Demak, atom energiyani fotonlar kurinishida chikaradi, yoki yutadi ya'ni energiya kvantlanadi.

Borning 1 postulati: Atomda elektron ma'lum bir uzgarmas yunalishda, ya'ni statsionar orbita buylab xarakatlanadi. Bunda energiya yutilmaydi xam, chikmaydi xam.

a) Xar bir statsionar orbitada xarakatlanaetgan elektronni uziga xos energiyasi bor, ya'ni $E_0, E_2, E_3 \dots E_0$.

b) Statsionar orbita yadrodan kancha uzokda bulsa, undagi elektronning energiyasi shuncha katta buladi: $E_1 < E_2 < E_3 \dots < E_n$

Buni kuyidagi formuladan kuramiz:

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

(h - elektron xarakati momentining mikdori)

Bundan kurinadiki, elektron eng kam potentsial energiyaga $n = 1$ da buladi. $n = 1$ uchun, bu vodorod atomining normal (yoki asosiy) xolati xisoblanadi. Agar elektron $n = 2, 3, 4, 5$ orbitalarga utsa, bu "kuzgalgan" xolat deyiladi. Umuman atomda elektronlar yadro atrofida barkaror joylashish uchun unga F_1 va F_2 kuchlar ta'sir etadi:

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

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

Xar kanday atom uchun:

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

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

(3) orbita radiusini xisoblash formulasi. $n = 1$ bulsa, $r = 0,053$ nm buladi (Bor radiusi) $n = 1$ da (I kavatda) xarakatlanaётgan elektronning tezligi $V = 2200$ km/s buladi.

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

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

$\frac{2L}{n}$ - bir ulchamli atomning uzunligi

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

II postulat. Elektron bir statsionar orbitadan ikkinchi orbitaga utganda atom energiya yutadi yoki chikaradi. Bunda quyidagi ikki xolat yuz beradi:

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

b) Elektron yadrodan uzokdagi orbitadan yakindagi orbitaga utsa, atom energiya (kvanti)ni chikaradi (Nurlanish ruy beradi):

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

Umuman yutiladigan yoki chikadigan energiya kvanti (ΔE)

$$\Delta E \approx E_n - E_{n-1} \approx \frac{h^2}{8m_e a_0^2 n^3}$$

E2 :E } ---- E1 (Layman seriyasi) ultrabinafsha nur

E3 :E } ---- E2 (Balmer seriyasi)

E4 :E } ---- E3 (Pashen seriyasi)

IV kavatning radiusi $r_4 \approx 0,053 \cdot 4^2 \approx 0,848 \text{ nm}$

III kavatning radiusi $r_3 \approx 0,053 \cdot 3^2 \approx 0,477 \text{ nm}$

II kavatning radiusi $r_2 \approx 0,053 \cdot 2^2 \approx 0,212 \text{ nm}$

I kavatning radiusi $r_1 \approx 0,053 \text{ nm}$

Atomda elektronlarning joylashuvini tulik tasavvur etish uchun Lui De Broyl, Shredinger tenglamalari, Geyzenbergning noaniklik nazariyalarining uzi etarli emas. Atomning elektron tuzilishini anik tushunish uchun elektronlarning kvant sonlari tushunchalarini, Gund koidasi va Pauli printsipini bilish zarur.

KVANT SONLARI

Atomda elektronning xolatini tulik xarakterlash uchun kvant sonlari (n, L, m_l, m_s) tushunchalari kiritilgan.

Birinchi kvant soni - *bosh kvant soni* (n) . Bosh kvant soni elektronning energiyasini belgilaydi, elektronning atom yadrosidan kanday uzoklikda, ya'ni kanday orbitada joylashganini kursatadi. $n \approx 1, 2, 3, \dots, \infty$ bulishi mumkin.

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

Xar bir elektron kavatidagi elektron soni bosh kvant soni kiymati bilan boglik. Bu bogliklik Pauli formulasi bilan ifodalanadi: $N(e) \approx 2n^2$. Shunga kura I kavatda $2 \cdot 1^2 \approx 2$ ta, II kavatda $2 \cdot 2^2 \approx 8$ ta va xokazo elektronlar joylashadi.

Orbital kvant soni. Elektronning yadro atrofida xarakat kurinishini (izini) ifodalash uchun orbital kvant soni -l kabul kilingan. l "n" ning (n-1) kiymatlarini uz ichiga oladi:

$$l \approx 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$l \text{ q } 0 ; 1; 2; 3 \dots$$

Orbital kvant soni elektron orbital xarakati mikdorining momentini ifodalaydi:

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

L - ning xar bir kiymatiga elektron bulutining ma'lum bir kurinishi mos keladi va bularni elektron orbitallar deyiladi. Bu orbitallarni lotincha s, p, d, f xarflari bilan belgilanadi:

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

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

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

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

Demak, birinchi elektron kavatda (n q 1) fakat 1 ta orbital bulib uning belgisi - s, kurinishi - sharsimon.(1 - rasm)

II elektron kavatda (n q 2) (l q 0,1) 2 xil orbital 2s, 2p buladi va x.k. r - orbital gantelsimon kurinishga ega. (1- rasm)

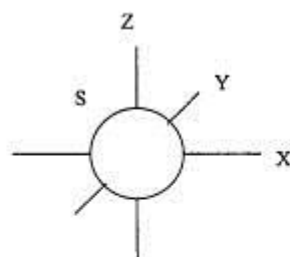
Magnit kvant soni – m_l . Bu kvant soni elektron orbitallarning (bulutlarining) biror anik (masalan fazoning z-uki) yunalishiga nisbatan proektsiyalari sonini yoki elektron bulutining fazoda kaday joylashganligini kursatadi. Magnit kvant soni orbital kvant sonining (-l) dan to (l) gacha kiymatlarini kabul kiladi. Boshkacharok aytganda magnit kvant soni xar bir energetik pogonadagi elektron orbitallarga tugri keluvchi energetik yacheykalar sonini bildiradi. Xar bir elektron

kavatdagi yacheykalar soni shu elektron kavatga tegishli bosh kvant sonining kvadratiga (n^2) ga teng. Masalan: 1-kavatda nechta energetik yacheyka bulishini xisoblaylik. nq1 bulgani uchun 1^2 q 1 buladi, ya'ni birinchi kavatda fakat 1 ta yacheyka bulib, unda kupi bilan 2 ta elektron joylashishi mumkin.

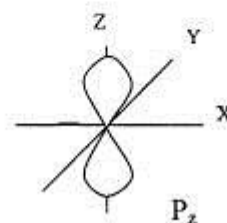
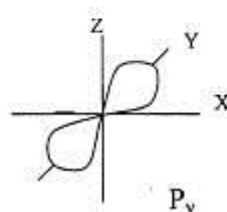
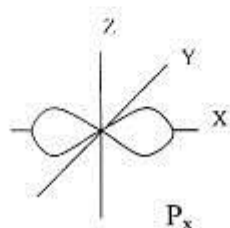
2- elektron kavatda ($nq2$) 2^2 q 4 ta energetik yacheyka bulib, ulardan 1 tasi S, 3 tasi P (P_x , P_y , P_z) yacheykalardir. Shu singari lq2 da (d) 5 ta, lq3 da (f) 7 ta energetik yacheyka buladi.

Spin kvant soni – m_s . Elektron yadro atrofida aylanib yuradi, shu bilan bir vaktida elektron uz uki atrofida xam aylanma xarakatda buladi. Elektronning uz uki atrofida kaysi tomonga (soat millari yunalishi buyicha yoki soat millari yunalishiga teskari) xarakatlanishini kursatuvchi kattalik spin kvant soni deyiladi. Agar elektron uz uki atrofida soat millari yunalishi buylab xarakatlansa, uning spin kvant soni m_s q $Q1G'2$, agar teskari yunalishda bulsa $-m_s$ q $-1G'2$ ga teng buladi.

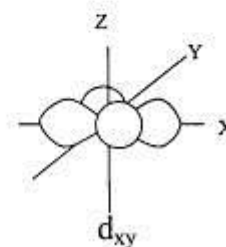
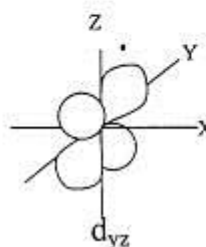
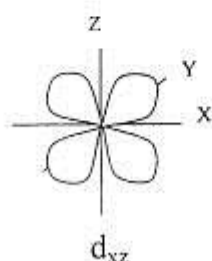
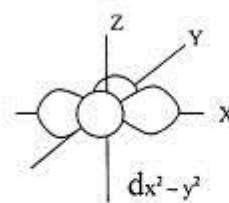
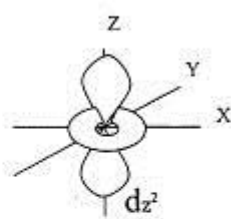
Kupchilik xollarda elektronlarni ularning spinlar orkali xam belgilanadi. Agar elektronning spin kvant soni $Q1G'2$ ga teng bulsa, uni (\uparrow) xolda belgilab, tugri spinli elektron deyiladi. Agar $-1G'2$ ga teng bulsa, (\downarrow) xolda belgilanib, uni teskari spinli elektron deyiladi. Elektronlar bir yacheykada joylashganda uz spinlarini juflashtirgan xolda joylashadilar. Bunday elektronlar juftlashgan spinli ($\uparrow\downarrow$) elektronlar deyiladi. Agar elektronlarning spinlari (\uparrow) yoki (\downarrow) xolda bulsa bular tok spinli elektronlar deyiladi, odatda tok spinli elektronlar boshka-boshka elektron yacheykalarda joylashadilar.



S – электрон орбиталнинг фазовий курилиши



P – электрон орбиталарининг фазовий курилиши



d – электрон orbitallarining fazoviy kurinishi

Rasm 1

PAULI PRINTSIPI VA GUND KOIDASASI

Pauli printsiptiga kura: "atomda turtala kvant soni n , l , m_l , m_s bir xil bulgan ikki yoki undan ortik elektron bulishi mumkin emas, xech bulmaganda bu elektronlarning turtinchi kvant soni (spin kvant) bir-biridan fark kilishi kerak".

Elektron yacheykalarining elektronlar bilan tulib borishi Gund koidasiga amal kiladi: "ya'ni elektronlar energetik yacheykalarga joylashaetganda uz

spinlarini parallel xolda yunaltirib spin kvant sonlarining yigindisini ($\sum n_s \rightarrow \max$) maksimal qiymatga etkazish uchun xarakat qiladilar. Bu koidaga kura, yacheykalarga kelib joylashadigan xar bir elektron bittadan yacheykani band kiladi, keyingi elektronlar esa yana birinchi (yadroga yakin) yacheykadan boshlab teskari spinli xolatda joylasha boshlaydilar. Buni II davr elementlari - B, C, N, O va F misolida ularning tashki elektron kavatlaridagi P - orbitallarining elektronlar bilan tulib borishi bilan kursatish mumkin.

Umuman atomdagi elektron orbitallarining elektronlar bilan tulib borishi kuyidagi energetik katorga asoslangandir:

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

Bu katorida xar bir orbital uz energiyasiga kura joylashtirilgan. Avval energiyasi eng kam bulgan, ya'ni bosh kvant soni kichik bulgan (yadroga eng yakin joylashgan) orbital elektron bilan tuladi, keyin esa boshka orbital elektron bilan tulib boradi. Bu koida xamma element atomlari uchun tegishlidir.

Yukorida aytilganlarni tulik uzida aks ettiradigan koida xam bor. Bu atom orbitallarining elektronlar bilan tulib, borishi tugrisida Klechkovski koidasidir.

Klechkovski koidasi - atom elektron orbitallarining energetik xolati (nQl) yigindining qiymatiga bogliklik koidasidir.

I koida. Atom yadro zaryadi oshib borishi bilan avval (nQl) yigindining eng kichik qiymatiga mos keladigan orbital, keyin bu yigindining katta qiymatlariga mos keluvchi orbitallar elektronlar bilan tuladi. Shu koidaga asoslanib, (nQl)q1 Q 0 q 1; (n Q l)q2 Q 0 q2; n Q 1 q2 Q 1 q3 qiymatlarga mos keluvchi orbitallarni elektron bilan tulib borishini kurib chiksak, avval n Q 1 q 1 orbital (1s); keyin n Q I q2 orbital (2s), keyin nQ 1 q3 orbital (3s) elektronlar bilan tulib boradi.

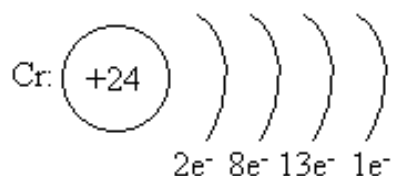
II koida. Agar bir necha orbital uchun (n Q I) yigindining qiymati bir xil bulsa, n-ning kichik qiymatidan boshlab elektron orbitallar elektron bilan tulib boradi.

Masalan: (n Q l) q2 Q 1 q3 va (n Q l) q3 Q 0 q 3 bulsin. Ikkala xolat uchun xam n Q 1 q3. Bu elektron orbitallardan n q 2; lq1 bulgan (2p) orbital avval elektron bilan tuladi, keyin n q 3 va l q 0 bulgan (3s) orbital elektron bilan tuladi.

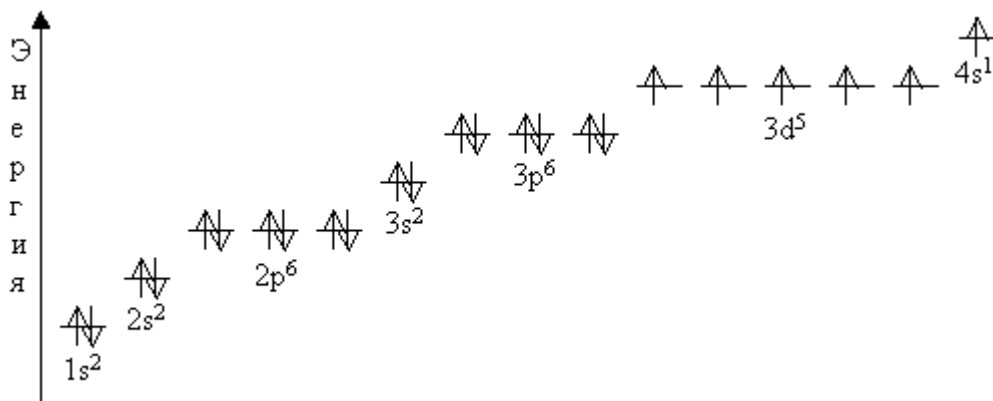
Chunki n Q I q 2 Q1 orbitalning energiyasi n Q 1 q 3 Q 0 orbitalning energiyasidan kichik.

Shu singari, (nQl) q 3Q2 q 5; (nQl) q 4Q1 q 5; (nQl) q 5Q0 q 5 orbitallarni solishtirsak, avval n q 3, keyin n q 4 va nixoyat n q 5 bulgan 3d; 4p; 5s, orbitallar tulib boradi. Chunki energiyalariga kura bu orbitallar kuyidagicha joylashadi: $3d < 4p < 5s$.

Yukoridagi koidaga asosan, xrom - Cr element atomining elektron tuzilishini kurib chikaylik. Tartib rakami zq24. Demak: yadro zaryadi Q 24 ga teng, elektronlar soni xam 24 ta. Bu 24 ta elektron 4 tala elektron kavatda kuyidagi tartibda joylashgan:



Agar elektron orbitalar orkali ifodalasak: $1s^s$; $2s^2$; $2p^6$; $3s^2$; $3p^6$; $3d^5$; $4s^1$ buladi. Bundan kurinib turibdiki, tashki (4s) va undan oldingi (3d) kavatda elektronlar soni notugri ezilgandek. Lekin bu ezuv xakikatdan xam tugri. Chunki Sr - atomi elektron orbitallari elektronlar bilan tulib borishida tashki kavatdagi 4s elektron orbitalidagi 2 ta elektrondan bittasi (bu orbitallarning energiyalari bir-biriga juda yakin bulgani uchun) 3d pogonachaga "kulab" tushadi. Shunda 3d-energetik orbital turgun xolatga utadi va 4s orbital 1 ta elektron bulib koladi. Shunda Sr - atomining tashki va undan oldingi elektron kavatida 6 ta (5 ta- 3d va 1 ta 4s) elektron buladi. Ya'ni elektronlarning spinlar yigindisi $2m_s \rightarrow \max$ buladi (Gund koidasi). Bu xolatni energetik yacheykalar orkali kuyidagicha tasvirlash mumkin:



D.I. MENDELEEVNING DAVRIY KONUNI VA ELEMENTLAR DAVRIY JADVALI

Davriy konun 1868 yilda D.I. Mendeleev tomonidan kashf etilgan bulib, uning klassik ta'rifi quyidagicha: "Ximiyaviy elementlar va ular xosil kilgan birikmalarining shakl va xossalari elementlar atom ogirliklariga davriy ravishda boglikdir".

Davriy konun kashf etilgan davrda xali atomning tarkibi va tuzilishi noma'lum edi. Shu sababli elementlarning asosiy xarakteristikasi sifatida ularning atom massalari kabul kilingan. Lekin atom tuzilishi nazariyasi yaratilib, atomning tarkibi (yadro, proton, neytron, elektron) tugrisida anik ma'lumotlar yuzaga kelgandan sung davriy konunga berilgan ta'rif urniga xozirgi zamon ta'rifi yuzaga keldi: "Ximiyaviy elementlar va ular birikmalarining xossa va tuzilishlari element atomlari yadro zaryadlariga davriy ravishda boglikdir".

Davriy konunning grafik tasviri sifatida ximiyaviy elementlar jadvalini D.I. Mendeleev 1870 yilda tuzgan. Xozirgi vaktida uning "kiskacha davrli varianti" va "uzun davrli variant"laridan foydalaniladi. Davriy jadval 7 ta davr (gorizontal kator) va 8 ta gurux (vertikal kator) dan iborat.

Davr deb, ishkoriy metaldan boshlanib, inert gaz bilan tugaydigan elementlarning tabiiy davriy katoriga aytiladi. Element joylashgan davrning rakami uning atomidagi elektron orbita (kavatlar) sonini kursatadi. Davrlar uchga bulinadi: kichik davr (I-III); katta davr (IV-VI)lar va tugallanmagan (VIII) davr.

Gurux - davriy sistemadagi katta va kichik davr elementlarini uz ichiga olgan vertikal (tik) katorlar. Xar bir gurux asosiy (A) va kushimcha (V) guruxlarga bulinadi. Guruxlarning rakami, shu gurux elementi tashki elektron kavatidagi elektronlar soni (maksimal valentligi)ga tugri keladi. Kushimcha gurux elementlari fakat katta davr elementlaridan iborat bulib, ularning valentligi va tashki elektron kavatidagi elektronlar soni bir-biriga mos kelmasligi mumkin.

Davriy sistemada elementlar elektron oilalar (s, p, d, f - element)larga bulingan bulib, IA, IIA, guruxcha elementlari – S - elementlar - N, Ne, ishkoriy va ishkoriy er metallaridan tashkil topgan. Ularning tashki elektron formulalari ns^1 , ns^2 xolida eziladi. IIIA guruxchadan YIIIA guruxchagacha p-elementlar joylashgan. Ular xar bir davrda 6 ta bulib, ularning tashki elektron kavati $np^1 - np^6$ elektron formula bilan ifodalanadi. Ular xammasi bulib davriy jadvalda 30 ta ni tashkil etadi.

IY davrning Zq31 Se elementidan boshlab 3d - elektron orbitallar elektronlar bilan tulib boradi. Bunda tashki kavatdagi ns kavatga elektronlar bilan tulib, keyin tashkidan oldingi (n-1)d orbitallar elektronlar bilan tulib boradi va (n-1)d, ns orbitallardagi elektronlar valent elektronlar deyiladi. Bu elektronlar d-elektronlar (34 ta) deyiladi. Ular katoriga asosan metall xossasiga ega bulgan elementlar kiradi.

Bulardan tashkari 28 ta f-elementlar xam mavjud bulib, ularda tashki kavatlardagi (n-1), ns orbitallardan tashkari (n-2)f orbitallardagi elektronlar xam valent elektronlari vazifasini utaydi. Jadvalda bu elementlar uchun III guruxning 57-71 gacha va 89-103 urinlari ajratilgan. Tartib rakami 58-71 bulgan elementlarning xossalari La - lantanga uxshash bulgani uchun lantanoidlar, 90-103 elementlar esa aktiniyga uxshash xossali bulgani uchun aktinoidlar deyiladi.

Davriy jadvaldagi barcha elementlarning asosiy xossalari davriy uzgarib boradi. Bu xossalar bilan keyingi mavzuda tanishib chikamiz.

ATOMLARNING XOSSALARI VA ULARNING UZGARISHI

Atomlarning xossalari ifodalovchi asosiy kattaliklar katoriga atom radiuslari (xajmlari), ionlanish energiyasi, elektronga moyillik va elektromanfiylik kiradi. Ular bilan alohida tanishamiz.

Atomlarning radiusi ($r_{(A)}$) deb, atom yadrosi bilan eng tashqi elektron kavat urtasidagi masofaga aytiladi. Lekin atomlarning (orbital) radiuslari urnida kupincha atom xajmlari iborasi xam ishlatiladi. "Atom xajmi" - kattik xolatdagi "1 mol" atomning egallagan xajmi ($\text{sm}^3\text{G}'\text{mol}$).

Atom radiusi guruxlarda va davrlarda uziga xos uzgarib boradi.

Elementlarning davrlarda tartib rakami ortib borishi bilan atom radiusi kamayib boradi. Masalan II davr elementlarini taxlil etsak:

Li(zq3)	Be(4)	B(5)	C(6)	N(7)	O(8)	F(9)	Ne(10)	
$r, ^0A$	q1,6	1,05	0,75	0,65	0,5	0,45	0,35	0,30

Buning sababi elementning tartib rakami ortishi bilan yadroning musbat zaryadi ortadi va energetik kavatlarning soni (nq^2) uzgarmagan xolda tashqi elektron kavatdagi elektronlar soni xam ortadi. Yadro va elektronlarning tortishuvi kuchi ortib elektron kavatlar sikiluvi tufayli atomning (xajmi) radiusi kichrayadi.

Guruxlarda atom radiusi elementlarining tartib rakami ortishi bilan ortadi. Chunki guruxlarda elementlar tartib rakamining ortishi davrning rakami ortishi ya'ni atomdagi elektron kavatlarning soni ortishiga olib keladi va uz-uzidan atomning (xajmi) radiusi kattalashuviga sabab buladi. Bu uzgarish elementlarning elektron oilasiga (p, d, f-element ekanligiga) boglik. Agar V gurux elementlarini uzaro solishtirsak:

p- elementlar As(zq33; $rq1,48 ^0A$); d-elementlar V(zq23; $rq1,34 ^0A$)

Sb(zq51; $rq1,61 ^0A$)

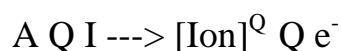
Nb(zq41; $rq1,45 ^0A$)

Bi(zq83; $rq1,82 ^0A$)

Ta(zq73; $rq1,46 ^0A$)

d-elementlarda atom radiusining bunday uzgarishi, ulardagi d-elektron orbitallari bulib, bu orbitallarning d-sikilish xodisasi bilan izoxlanadi.

Ionlanish energiyasi: Ionlanish energiyasi deb, neytral atomdan 1 ta elektron ajralib chikishida yutiladigan (yoki ajralib chikadigan) energiyaga aytiladi. (I, xarfi bilan belgilanib, $\text{kJG}'\text{g}$. atom yoki $\text{evG}'\text{atom}$ birliklarida ulchanadi):

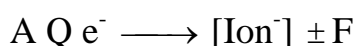


Agar atomdan 1,2,3.... ta elektron ketma-ket ajralib chiksa, mos ravishda I_1 , I_2 , I_3 ionlanish energiyasi qiymatlarga ega buladi va doimo $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$ katorida ortib boradi.

Uning qiymati davrlarda tartib rakami ortishi bilan ortadi, ya'ni tashki kavatdagi elektron bilan yadro urtasidagi tortishuv kuchi ortib borgani uchun, elektronni atomdan chikarish uchun zarur energiya miqdori xam ortib boradi.

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

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



Ulchov birligi $\text{kJG}^{\circ}\text{g.atom}$, $\text{eV G}^{\circ}\text{atom}$.

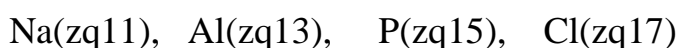
Atomlarning bu xususiyati xam davrlarda tartib rakami ortib borishi bilan ortadi. Masalan: II davrda Li ning elektronga moyilligi 0,82 eV bulsa, 0 da 1,47 eV; F-da esa 3,58 eV ni tashkil etadi. Guruxlarda z-ning ortishi F-ning kamayib borishiga (I gurux:Li q 0,82; Na q 0,47) olib keladi.

Elementlar atomlarining yukoridagi ikki xossasini umumlashtiruvchi kattalik - elektromanfiylik tushunchasi bilan xam ifodalanadi.

Elektromanfiylik deb, bir atomning boshqa atomdagi elektron bulutini uziga kanchalik torta olish xususiyatiga aytiladi:

$$E.M.q \ 1G^{\circ}2(IQF)$$

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



$$E.Mq0,9 \quad 1,5 \quad 2,1 \quad 2,0$$

Guruxlarda E.M. qiymati z - ortishi bilan kamayib boradi. Masalan: VII gurux elementlari:

F(zq9),	Cl(zq17),	Br(zq35),	I(zq53)
E.Mq 4,0	2,8	2,6	2,4

Davriy jadvalda eng yukori elektromanfiylik (EM) ga ega element F(ftor) bulib, u barcha elementlardan elektron "tortib" oladi. Agar ftor inert gazlardan Xe - ksenon bilan ta'sirlashsa, uni oksidlaydi va XeF₂ birikmasini oksidlaydi. Kislorod xam (E.M.q3,5) ftorga elektron boradi va O^{2Q} - ioniga aylanadi. I guruxning oxirida joylashgan tseziiy (Cs) elementi eng kichik E.M. ga ega element (E.M. q 0,7). Shu sababli u eng aktiv, ya'ni uzidan juda oson elektron chikarib, kuchli kaytaruvchilik xossasiga ega buladi.

Atomlarning elektromanfiyliklari kiymati elementlarning xossalari (oksidlovchilik, kaytaruvchilik, kislota-asos, metallik, metallmaslik) ni tushuntirishda va ximiyaviy boglanishlarning xosil bulishi va ular tabiatini tushuntirishda katta axamiyatga ega.

Takrorlash uchun savollar

1. Atomning asosiy tarkibiy kismi nimadan iborat?
2. Bor postulatining asosiy mazmuni nimadan iborat?
3. Atomlar kachon energiya chikaradi va kachon energiya yutadi?
4. Atom tartib rakamining fizik ma'nosini nimadan iborat?
5. Kvant sonlari atomning elektron tuzilishini izoxlashda kanday axamiyatga ega?
6. Kvant sonlarining fizik ma'nosini tushuntiring.
7. Klechkovski koidasini tushuntiring.
8. Pauli va Gund koidalarini izoxlang.
9. Elektromanfiylik nima?
10. s, p, d, f - elementlar deganda nimani tushunasiz?

Tayanch iboralar:

Bu mavzu uz ichiga quyidagi tayanch iboralarni oladi: atom yadrosi, izotop, izobara, elektron orbita, elektron orbital, Bor postulatlarini, kvant sonlari, Gund

koidasi, Pauli printsiipi, ionlanish energiyasi, elektronga moyillik, elektromanfiylik, s, p, d, f - elementlar, davriy konun, elementlar davriy jadvali.

III MAVZU

XIMIYAVIY BOGLANISH VA UNING TURLARI.

Reja:

1. Ximiyaviy boglanish turlari.
2. Boglanish energiyasi.
3. Boglanish uzunligi.
4. Valent burchak va boglanish tartibi.
5. Dipol momenti.
6. Molekulalararo ta'sir turlari.
7. Gibridlanish.
8. Molekulyar orbitallar usuli.

Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1981., 59-89 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Vo'sshaya shkola", 1969 g., 47-95 betlar.
3. T.M. Mirkomilov, X.X.Muxitdinov "Umumiy ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1987 y., 51-60 betlar.

Xar kandy ximiyaviy modda-atomlar va ularning birikishidan xosil bulgan kristallar, molekulalar va ionlardan tashkil topgan materiyadir. Bularda atomlar bir-birlari bilan ma'lum turdagi boglanishlar (kuchlar) vositasida birikadilar. Bu boglanishlar yuzaga kelish mexanizmi, tabiati ularda ishtirok etuvchi zarrachalarning turlariga kura bir necha xil buladi.

Ximiyaviy boglanishlarga va ularning xosil bulishiga atomlarning elektron tuzilishi nuktai-nazaridan karash lozim. Chunki ximiyaviy boglanishlarning xosil bulishida ishtirok etuvchi aosiy vosita - elektronlar va elektron bulutlaridir. Umuman xar kandy ximiyaviy boglanish uzaro birikuvchi atomlar tashki (va

tashkidan oldingi) elektron kavatdagi 1 yoki bir necha elektron bulutlarining yadrolar urtasida kayta taksimlanishi (bir-birini uzaro koplanishi) natijasida xosil buluvchi kup yadroli va kup elektronli sistemadir.

Ximiyaviy boglanishlarning asosiy xarakteristikalari katoriga ximiyaviy boglanish energiyasi, boglanish uzunligi, boglar orasidagi burchak (valent burchagi) va boglanish tartibi kiradi.

Boglanish energiyasi. Ximiyaviy bogni uzish uchun zarur bulgan eng kam energiya mikdoriga boglanish energiyasi deyiladi. E bilan belgilanib, kJG'mol, kkalG'mol da ulchanadi.

H₂ - molekulasidagi N - N boglanish energiyasi E_(N-N) q 436 kJG'mol. Ikki atomli molekullarda boglanish energiyasi shu moddani atomlarga parchalanish (dissotsiyalanish) energiyasiga teng. Agar molekulada 2 va undan ortik ximiyaviy boglanishlar mavjud bulsa, xar bir boglanish energiyasi kiymati umuman molekulaning parchalanish energiyasini boglanishlar soniga bulib xisoblanadi. SN₄ molekulasining parchalanish energiyasi 1649 kj teng. Bu molekulada 4 ta S - N bogi bor. Xar bir bogning energiyasi E_(S-N) q DG'4 q 1649G'4 q 412,25 kj buladi.

Boglanish energiyasi kanchalik katta bulsa, bog shunchalik barkaror buladi. Boglanish energiyasining kiymati uzaro birikuvchi atomlarning tabiatiga, boglanish turiga, tartibiga boglik buladi. Masalan: N₂O molekulasida E_{n-o} q 460,5 kJG'mol; H₂S molekulasida E_{n-s} q 229,4 kJG'mol bulsa, H₂Se - molekulasida E_{H-Se} q 174,8 kJG'mol; H₂Te da E_{H-Te} q 140,5 kJG'mol.

Bogning uzunligi. Ximiyaviy bogning uzunligi r - xarfi bilan belgilanib ⁰A, nm da ulchanadi.

Bogning uzunligi deb, ximiyaviy boglanish xosil bulishida ishtirok etgan atomlar yadrolari urtasidagi masofaga aytiladi. Vodorod molekulasidagi N-N bogning uzunligi r_{n-n} q 0,74 nm. Ximiyaviy boglanishlar soni ortishi bilan bir xil element atomlari xosil kilgan bogning uzunligi kuyidagicha uzgaradi:

H₃C – CH₃ da r_{s-s} q 0,154 nm.

H₂C q CH₂ da r_{s-s} q 0,135 nm,

HC q SH da r_{s-s} q 0,121 nm ga teng.

Valent burchagi. Ximiyaviy boglanishlar orasidagi burchak valent burchagi deyiladi. Agar H₂O molekulasi olib karalsa N – O bogi bir-biriga nisbatan 104° burchak ostida joylashadi va molekula burchaksimon tuzilishga ega buladi. Suv molekulasida valent burchagi 104°; CH₄ molekulasida boglar orasidagi burchak 109°.

Boglanish tartibi. Uzaro ximiyaviy bog xosil kilgan atomlar orasida xosil bulgan boglanishlar soni bulib, birlamchi , ikkilamchi (kush bog), uchlamchi (uch) bog va ba'zi xollarda turtlamchi boglanish mavjud buladi. Boglanishlar tartibi ortishi bilan bogning barkarorligi ortadi, uzunligi kiskaradi.

KOVALENT BOGLANISH

Atom tuzilishining elektron nazariyasi yuzaga kelgandan sung V.Geytler va F.London vodorod molekulasi xosil bulishini nazariy urganib kuyidagi fikrni ilgari surdilar.

Ma'lumki, vodorod molekulasi ikkita vodorod atomning birikishidan xosil buladi: H Q H → H₂

Aloxida turgan vodorod atomlarini H_(a) va H_(v) deb belgilasak ularning elektron formulasi 1s¹ (a) va 1s¹ (v) bulib, xar bir atom elektronlarining tulkin funktsiyalari:

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

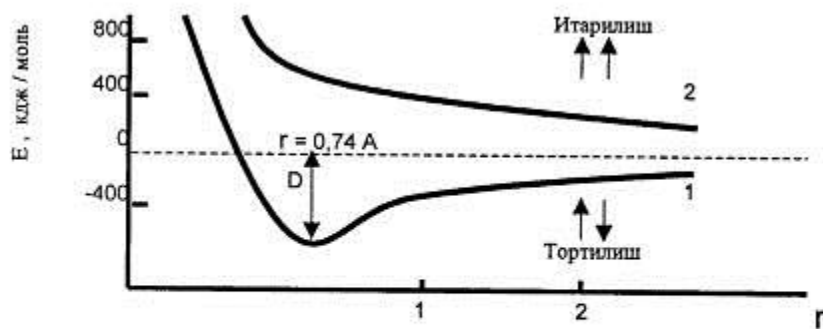
Bu ikkala atom ma'lum (r) masofaga yakinlashsa ularning elektron bulutlari bir-birini koplalab, xosil bulgan molekulaning tulkin funktsiyasi ikkala atom tulkin funktsiyalarining "chizikli kombinatsiyasi" kurinishida eziladi:

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

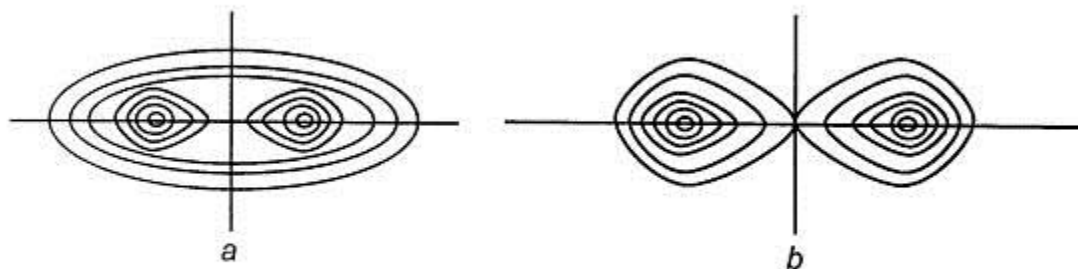
Bundan shunday xulosa kelib chikadi, vodorod atomlari r masofaga uzaro yakinlashganda 1-vodorod atomining elektroni 2-vodorod atomi yadrosiga, 2-vodorod atomi elektroni 1-vodorod atomi yadrosiga tortiladi. Shu vaktida bir xil zaryadli bulgan uchun elektronlar urtasida uzaro itarish kuchlari va yadrolar urtasida xam itarilish kuchlari yuzaga kelib r q 0,74 A masofada tortishuv kuchlari

bilan itarilish kuchlari tenglashadi. Natijada 2 yadroli va 2 elektronli yagona sistema xosil buladi. Bu xolat yuz berishi uchun 1-vodorod atomida elektronning spini (\uparrow) tugri, 2-vodorod atomi elektron spini (\downarrow) teskari yunalgan bulishi shart. Agar bu shart bajarilmasa ($\uparrow\uparrow$) yoki ($\downarrow\downarrow$) ikkala yadro urtasidagi elektronlar bulutining zichligi minimal ($\psi_{MOI} = 0$) buladi va ximiyaviy boglanish yuzaga kelmaydi (2-3 rasmlar).

Yukoridagilardan kelib chikib, kovalent boglanishga ta'rif bersak: kovalent boglanish elektron juftlari vositasida xosil bulgan boglanishdir. Bunda ximiyaviy boglanishda ishtirok etuvchi atomlardan 1 yoki bir nechta tok spinli elektronlari boshka atomdagi tok spinli elektronlar bilan elektron juftlari xosil yuzaga kilib, xar bir elektron jufti bitta ximiyaviy boglanish xosil kiladi. Shunga kura atomlar urtasida bir-bog, kushbog, uchbog xosil buladi.

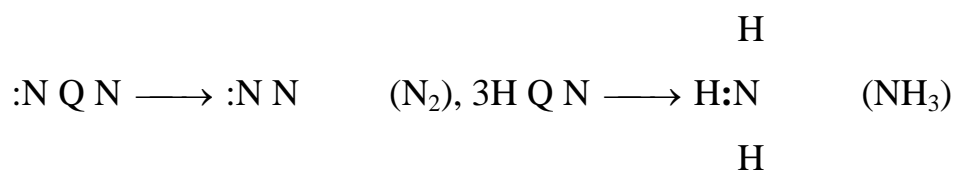


Химиявий бог хосил булишининг потенциал чукури



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

Elektron juftlari bir xil element yoki turli element atomlari urasida xosil bulishi mumkin:



Kovalent boglanish xosil bulishida atomning tashki elektron kavatidagi barcha tok elektronlari va ba'zi xollarda juft elektronlari xam ishtirok etadi. Bu elektronlar soniga kura birikmalarda xar bir element atomining valentligi (xosil kilgan boglanishlar soni) aniklanadi.

Xar kandy kovalent boglanish kuyidagi xossalari bilan boshka boglanishlardan ajralib turadi.

Kovalent boglanish yunalganlik xossasiga ega. Kovalent boglanish s,p,d- elektron orbitallardagi elektronlarning uzaro juftlashuvi sababli yuzaga keladi. Ma'lumki bu orbitallar fazoda ma'lum yunalish (x, u, z) buyicha joylashgan. Shu sababli xar bir boglanish xosil bulishida tok elektronlar joylashgan elektron orbitallari bir-birlari bilan anik yunalish buyicha "koplanib" ximiyaviy bog xosil kiladi. Agar ularning yunalishlari bir-biriga mos kelmasa bu tok elektronlar uzaro juftlasha olmaydi va ximiyaviy boglanish xosil bulmaydi.

Xosil bulgan ximiyaviy boglar xam fazoda uz yunalishlariga ega buladi. Bu boglarning fazoda joylashuviga kura δ -sigma va π -pi boglanishlar bor. Sigma boglanish - ikkala birikuvchi atomlarning yadrolarini tutashtiruvchi tugri chizik (chiziklar) buylab joylashgan boglanishdir.

Pi boglanish fazoda sigma boglanishga nisbatan perpendikulyar joylashgan tekislik buyicha P-elektron orbitallarining uzaro koplashuvidan xosil buladigan boglanishdir. Pi - boglari asosan kushbog yoki uchboglar xosil bulganda yuzaga keladi. Sigma boglari kupchilik birlamchi boglar va kush, uchboglarda xam uchraydi. PI boglari SIGMA boglariga nisbatan kuchsiz boglanish.

Kovalent boglanish tuyinuvchanlik xossasiga ega. Chunki bu boglanish tok elektronlarning juftlashishi xisobiga xosil bulgani uchun atomda nechta tok elektron bulsa u shuncha kovalent bog xosil kiladi. Masalan: vodorod atomida 1 ta tok elektroni bor, shuning uchun u bitta kovalent bog xosil kiladi, kislorodda 2 ta tok elektron 2 ta kovalent bog, azotda 3 ta tok elektron 3 ta kovalent bog xosil kiladi. Boshkacha aytganda kovalent boglanishda ishtirok etuvchi atomlar uz tok elektronlari soniga teng boglar xosil kilib, valentliklarini tuyintiradi.

Kovalent boglanish kutbsiz kovalent va kutbli kovalent boglanishga bulinadi. Bu boglanishning donor-aktseptor turi xam mavjud bulib, uni aloxida urganiladi.

Kutbsiz kovalent boglanish. Elektromanfiyliklari bir xil (yoki uzro juda yakin) bulgan elementlar atomlari urtasida yuzaga keladigan boglanish kutbsiz kovalent boglanish deyiladi.

Agar H_2 , O_2 , Cl_2 , F_2 , Br_2 , N_2 , I_2 -kabi molekullardagi boglanishni kurib chikadigan bulsak, bulardagi boglanishlar elektronlar jufti vositasida xosil bulgan. Xar ikkala birikuvchi atomlar bir xil element atomiga tegishli bulgan uchun ularning elektromanfiyliklari bir-biriga teng. Shu sababli ikkala atom boglovchi elektronlar juftini barobar kuch bilan uz tomoniga tortadi va bu elektronlar jufti ikkala yadroning urtasida bir xil masofada joylashadi, zaryadlarning markazi molekula simmetrik uki bilan mos tushadi, molekula kutblanmaydi. Kutbsiz kovalent boglanishli moddalar asosan gaz xolatida, suyuq va ba'zan (I_2) kristall xolatida buladi. Suyuk xoldagilari oson buglanadigan, kristall xolatidagilari (I_2) suyuqlanmasdan gaz xolatiga utish (sublimatsiyalanish) xossasiga ega buladi. Ular suvda kam eruvchan moddalar katoriga kiradi.

Kutbli kovalent boglanish. Elektromanfiyliklari bir-biridan fark kiluvchi turli elementlar atomlari urtasida xosil buladigan kovalent boglanish-kutbli boglanish deyiladi.

Kutbli boglanishli molekullar katoriga: H_2O , NH_3 , HCl , HF , HBr , HI , H_2S , H_2Se larni kiritish mumkin.

Agar HCl molekulasidagi kovalent bogni xosil bulishini taxlil etilsa, vodorod atomining elektromanfiyligi 2,1, xlor atominiki - 3,0 ga teng. Kurinib turibdiki xlorning elektromanfiyligi vodorodnikiga nisbatan kariyb 1,5 marta kup. Shu sababli $H-Cl$ bogini xosil kilgan elektronlar juftini Cl atomi uz tomoniga tortadi $H : Cl:$ va molekulada zaryadlarning notekis taksimlanishi tufayli vodorod kisman musbat (δ^+) va xlor atomi manfiy (δ^-) zaryadlanib koladi $N-Cl$. Molekula simmetrik bulmasdan, "ellips" kurinishida bulib, musbat va manfiy zaryadlarning markazi molekula ogirlik markazi bilan mos tushmay koladi, molekula kutbli zarracha - "dipol"ga aylanadi.

Kutbli molekullardan iborat molekullar gazsimon (NH_3 , HF , HCl , HBr , HJ , H_2S), suyuq (N_2O), kattik (BF_3) xolatda buladi. Ularning suvda eruvchanliklari, reaksiyaga kirishish kobilyatlari kutbsiz kovalent boglanishli moddalarga nisbatan ancha yukori.

Kutbli molekulalarning kutblanganlik darajasini xarakterlash uchun "dipol momenti" tushunchasi kiritilgan.

MOLEKULANING DIPOL MOMENTI

Elektromanfiyliklari bir-biridan fark kiluvchi element atmolari uzaro birikkanda, ular urtasida xosil bulgan ximiyaviy bog kovalent kutbli bog buladi. Shunday boglanishli molekulalarda musbat va manfiy zarayadlarning assimetrik taksimlanishini mikdoriy xarakterlovchi vektor kattalik molekulaning *dipol momenti* deyiladi. Dipol momenti $\mu = g * L$ bulib, bunda L - dipolning uzunligi, m, sm; g - elektron zaryadi.

Agar kimeviy bogning dipol momenti noldan farkli bulsa, bog kutblangan deyiladi. Molekulalarda boglarning summar dipol xisobga olinadi.

Shunga kura: SO₂ molekulasidagi xar bir S q O - bogi kutbli, lekin SO₂ - molekulasi kutbsiz molekula, chunki undan 2 ta S q O bogi bulib, ular bir-biriga nisbatan 180° burchak ostida joylashgan O q S q O simmetrik tuzilishli molekula bulgani uchun ikki vektorning yigindisi 0 ga teng. Shu singari SN₄ molekulasidagi xar bir S - N bogi xam kisman kutblangan. Lekin SN₄ molekulasi kutbsiz, CCl₄ molekulasi xam shunday xususiyatga ega.

Suv molekulasi uchun $\mu = 1,85 \text{ D}$ (> 0). Chunki H₂O molekulasida xar bir kutbli N - O boglari kuyidagicha joylashgan:

Dipol momentining ulchov birligi g q e⁻ q $1,6 \cdot 10^{-19}$ kl va bogning uzunligi l q $1 \cdot 10^{-10}$ m dan foydalanib M q $1,6 \cdot 10^{-19}$ kl $1 \cdot 10^{-10}$ m q $1,6 \cdot 10^{-29}$ kl* m da ulchanadi. Molekulalarning dipol momenti shunday molekulalarni urgangan.

P. Debay nomiga "debay" larda ulchanadi va "D" xarfi bilan belgilanib, 1 D q $3,33 \cdot 10^{-30}$ kl* m ga tengdir.

Ayrim molekulalarning dipol momenti kiymati (D).

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

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

MOLEKULARARO TA'SIR TURLARI

Molekulalar urtasida elektrostatiik va donor-aktseptor uzaro ta'sir turlari bulishi mumkin.

Elektrostatik ta'sir: orientatsion, induktsion va dispersion ta'sirlarga bulinadi.

Dispersion ta'sir: Ma'lumki vodorod, azot, Cl va inert gazlar ma'lum temperaturada gaz xoldan suyulgan xolga utadi. Buni sababini tushuntirish uchun London "uzaro ta'sirlashaetgan molekulalar orasida dispersion kuchlar paydo buladi" degan tushunchani kiritdi. Bu kuchlar xar kandy atom va molekulalar urtasida yuzaga keladi va ularning tuzilishiga boglik emas. Bu kuchlarning paydo bulishiga sabab : molekulaning kutblanib kolishi tufayli juda kiska vakt yashab turuvchi "dipol" xosil buladi. Ana shu dipollarning kelishilgan bir vaktida sodir kiladigan uzaro ta'sir turi - dispersion ta'sir deyiladi.

Orientatsion ta'sir: Bu ta'sir kutblangan molekulalar urtasida ruy beradi. Issiklik xarakati tufayli tartibsiz joylashib kolgan kutbli zarrachalar karama-karshi zaryadli tomonlari bilan bir - birlariga tortilib, bir xil zaryadli tomonlari bilan uzaro itarishadilar. Bu ta'sirni "orientatsion" ta'sir deyiladi. Molekula kanchalik kutbli

bulsa, orientatsion ta'sir shunchalik kuchli buladi. Temperatura kancha yukori bulsa, orientatsion ta'sir shunchalik kuchsiz buladi va aksincha.

Induksion ta'sir: Bu ta'sir indutsirlangan dipol zarrachalar urtasida buladi. Ya'ni kutbsiz va kutbli molekulalar ta'sirlashib kutbli molekula kutbsiz molekulani kutblantiradi. Bu yangi kutbli molekula doimiy kutbli molekula bilan uzaro ta'sirlashib bir-biriga tortiladi. Bu kuch ta'sirida kutbli molekulaning dipol momenti - μ oshadi. Bu kuch t^0 ga boglik bulmasdan, kutbli molekulaning dipol momentiga va ikkinchi molekulaning kutblanuvchanligiga boglik buladi.

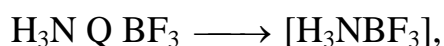
Atomlarda elektron almashinuvisiz yuzaga keladigan molekulalararo ta'sir kuchlari Van-der - Vals kuchlari deyiladi. Yukoridagi barcha ta'sirlar ana shu kuchlar katoriga kiradi.

Kovalent boglanishga nisbatan Van-der-Vals kuchlari kuchsiz. Masalan Cl_2 ni dissotsiyalanishi uchun 243 kj energiya zarur bulsa, sikilgan gazdan xosil bulgan Cl_2 kristallarini sublimatsiyasi uchun 25 kj energiya kerak.

MOLEKULALARNING DONOR-AKTSEPTOR TA'SIRI

Ba'zi molekulalar tarkibiga kiruvchi atomlarda ximiyaviy boglanishda ishtirok etmagan - "taksimlanmagan" elektron juftlari, ba'zi birlarida esa bush elektron orbitallar mavjud. Shunday 2 xil molekulalar uzaro ta'sirlashganda ular urtasida molekulalararo ta'sir kuchlari yuzaga keladi. Bunday ta'sirni "donor - aktseptor" ta'siri deyiladi. Xosil bulgan boglanishni donor-aktseptor boglanish deyiladi. Donor-aktseptor boglanish juda kup katalitik, solvatatsiya jarayonlarida, kompleks birikmalar xosil bulishida yuzaga keladi. Bu ta'sir natijasida xosil buluvchi komplekslarning tarkibi, xosil bulishi mexanizmi, donor-aktseptor ta'sirida ishtirok etuvchi atomlar tabiatiga, elektron orbitallarining turiga boglik.

Buni $[\text{H}_3\text{NBF}_3]$ molekulasi xosil bulishida kurib chikaylik.



donor aktseptor

Bu boglanishda ishtirok etuvchi bosh orbitali V atomi aktseptor, elektron jufti beruvchi atom - azot atomi donor deyiladi.

[I₂C₆H₆] molekulasini benzol molekulasining π - elektronlarini ioddagi π bosh - MO orbitaliga kelib utirishi xisobiga xosil buladi.

Bu boglanishning energiyasi 6 12 kj (1,5-3,0 kkal)dan 200 kj (50 kkal) gacha buladi. Boglanish energiyasi kiymati turli moddalar uchun turli kiymatga ega buladi: [I₂CH₃OH] uchun E_{bog} q 8 kj; [AlCl₃.NH₃] molekulasini uchun E_{bog} q 233 kj.

Donor-aktseptor ta'sir moddalarning bir agregat xolatidan ikkinchi xolati utishga olib keladi. NH₃ va HCl gaz moddalar, lekin ularning uzaro ta'sir maxsuloti NH₄Cl kristall. Donor-aktseptor boglanish tufayli xosil buladigan juda kup sonli kompleks birikmalar mazkur kursning aloxida bobida urganiladi.

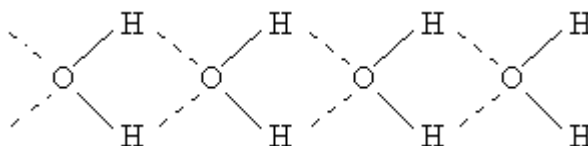
VODOROD BOGLANISH

Molekula tarkibidagi vodorod atomining bosh orbitali va ikkinchi molekula tarkibidagi boshka atomining elektron jufti xisobiga yuzaga keladigan boglanish *vodorod boglanish* deyiladi.



bunda x q O, N, S, Cl, F, Br, I bulishi mumkin.

Vodorod boglanish Van-der-Vals kuchlaridan barkarorrok bulib (E_{bog} q 8-40 kj), kovalent boglanishdan kuchsizdir. Vodorod boglanish elektromanfiyligi yukori bulgan (F, Cl, O, N, S) elementlarning birikmalariga xosdir. Shu sababli suv moddasini kurib chikadigan bulsak, bitta suv molekulasini 4 ta N - boglanish xosil kila oladi:

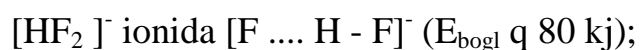


Vodorod boglanish molekularning assotsiyalanishida, kristalla-nishida, erishida, kristallogidratlar xosil kilishida elektrolitik dissotsiyalanishda muxim rol uynaydi.

Vodorod bolanish molekulalararo va ichki molekulyar vodorod boglanish turlariga bulinadi.

Yukorida kurulgan xamma vodorod boglanishni molekulalararo vodorod boglanish deyiladi. Ichki vodorod boglanishga orto-nitrofenol molekulasidagi boglanishni misol kilish mumkin.

Shu bilan birgalikda atomlararo vodorod boglanish xam mavjud:



$[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^Q$ kationida $[\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}^Q \dots \text{O}_2\text{H}]$ kurinishidagi atomlararo N - bogi bor.

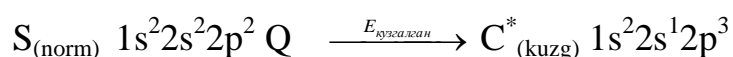
ATOM ORBITALLARINING GIBRIDLANISHI.

Agar davriy jadvaldagi ayrim elementlarning joylashuv urniga va ular namoyon etadigan valentliklariga e'tibor bersak: Be atomining tashki elektron kavatida 2 ta s-elektroni bulib, ular uzaro juftlashgan va shu sababli tok elektroni bulmagani uchun kovalent bog xosil kila olmasligi kerak, ammo 2 ta kovalent boglanish xosil kiladi: S - atomida 2 ta s va 2 ta r elektronlar bulib, ulardan fakat r elektron tok xolatda bulgani uchun uglerod atomi birikmalarda fakat ikki valentli bulishi kerak edi, lekin uglerod asosan turt valentli buladi. Shu singari kupchilik metallarning ionlari oksidlanish darajasi past bulsada, (Cu^{Q2}) kompleks birikmalarda turt, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{Q2}$ olti, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{Q2}$ ikki va x.k. valentli (koordinatsion sonli) buladi va bu xolatlarda kandaydir nomuvofiklik bordek tuyuladi.

Agar yukoridagi xolatlarni chukurrok taklil etsak va atomlarning asosiy va kuzgolgan xolatlarning elektron tuzilishi urtasida fark mavjudligini xamda atom elektron orbitallari gibridlanishi mumkinligini e'tiborga olsak bu savollarga etarlicha asosli javob berish mumkin.

"Gibridlanish - nima" degan savolga uglerod atomi normal va kuzgolgan xolatining elektron tuzilishini urganish bilan javob berish mumkin.

Ma'lumki S - atomining normal xolati va kuzgalagan xolatga utishi:



$C_{(kuzg)}$ - atomida 4 ta (1 ta s, 3 ta r) orbitalda 4 ta tok elektron joylashgan. Lekin bu elektron orbitallar bir biridan kurinishi va energiyasi (asosan s va p-orbitallar) bilan fark kiladi va ular kimeviy boglanish xosil bulishida maksimal darajada boshka boglanuvchi orbitallar bilan "uzaro koplana" olmaydi. Bu "nokulaylik" ni bartaraf etish uchun kurinishi va energiyasi bilan uzaro fark kiluvchi (s va p) - orbitallarning uzaro kushilib ketib yangi energiyasi va kurinishlari bir xil bulgan yangi elektron orbitalarning xosil bulish xodisasi atom orbitallarining gibridlanishi deyiladi.

Gibridlanish natijasida xosil bulgan orbitallar nosimmetrik (bir tomoni katta, ikkinchi tomoni kichik bulib, kimeviy boglanishda katta tomoni bilan ishtirok etadi. Gibridlanishda eng kamida 2 ta s va p -(yoki boshka (d, f) orbitallar ishtirok etadi va nechta orbital ishtirok etsa shuncha gibrid orbitallar xosil buladi.

Buni kuyidagi misollarda kurib chikamiz:

S_{kuzg} - atomidagi 1 ta s va 1 p (3 ta r dan) orbital uzaro gibridlansa: 1 ta s Q 1 ta p q 2 ta sp gibrid orbitallar xosil buladi. 2 ta r - orbital gibridlanishda ishtirok etmaydi ular "gantelsimon" kurinishda kolaveradi. Xosil bulgan 2 ta sp^1 - orbitallar fazoda bir-biriga nisbatan 180^0 burchak ostida joylashadi va ular ishtirokida xosil bulgan boglanish xamda molekulalar chiziksimon tuzilishli buladi. Bularga $BeCl_2$, BeF_2 , C_2H_4 , Cu_2C_2 , Ag_2C_2 , $[Ag(NH_3)_2]Cl$ kabi moddalar misol buladi.

Agar 1 ta s va 2 ta p (3 ta r dan) orbitallar uzaro gibridlansa: 1 ta s Q 2 ta p q 3 ta sp^2 gibrid orbitallar xosil buladi. Bu orbitalar fazoda tekis uchburgan kurinishida joylashib, ular orasidagi burgan 120^0 ni tashkil etadi. Bu gibridlanish xisobiga xosil bulgan kimeviy boglanishli molekulalar va ionlarga msollar: BCl_3 , BF_3 , $AlCl_3$, $AlBr_3$, C_2H_4 , (kushbog xosil kilgan barcha uglerod atomlari), C_6H_6 , SO_3^{-2} , CO_3^{-2} .

1 ta s va 3 ta p - orbitallarning uzaro kushilib ketishi natijasida 1 ta s Q 3 ta p q 4 ta sp^3 gibrid orbitallar xosil buladi. Bu gibrid orbitallar fazoda 109^0 burchak ostida joylashadi va ular asosan tetraedrik tuzilishli moddallarni xosil kiladilir. Bular katoriga CH_4 , H_2O , NH_3 , NH_4^Q , PO_4^{-3} , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

barcha tuyingan uglerodlar va tsikloparafinlardagi uglerod atomlarini kiritish mumkin.

Ma'lumki aksariyat metallarning ionlari kompleks xosil kiluvchilik xossasiga ega. Ularning 4- va 5- elektron kavatlaridagi s, p, d 5 0- orbitallari uzaro gibridlanib sp^3d^1 , sp^3d^2 Okabi murakkab gibrid orbitallarini xosil kiladilar. Shunga asosan ularning tuzilishi sp^3d^1 - bulsa asosli kvadrat bulgan prizma (k.s q 5), uchyoklama antiprizma, sp^3d^2 -gibrid orbitallar asosan oktaedrik tuzilishli moddalarni xosil keladi.

Bu moddalar katoriga d-metallarning turli koordinatsion birikmalari, SF_6 , $[SiF]^{-2}$, $[Fe(CN)_6]^{-3}$, $[Fe(CN)_6]^{-2}$, $[Cu(H_2O)_6]^{Q2}$ va xokazolar kiradi.

Molekuladagi (markaziy) atomning gibridlanish turi va boglanishda ishtirok etmagan elektronlar juftlarining uzaro joylashuviga kura molekulalarining tuzilishi kuyidagiga buladi:

Гибридизация түри	Молекулярная геометрия	
Sp^1	$B-A-B$ $BeCl_2$; C_2H_2	
Sp^2		CO_3^{2-} NO_2 C_2H_2
Sp^3 P_4O_{10} P_2S_5 PO_4^{3-} PO_3	 $(CH_3)BF_3$ $(CCl_3)BH_3$ (ClO_4^-) NH_4^+	PCl_3 ; (NH_3) , PH_3 PH_3 ; $[ClO_3]^-$ H_2O H_2S $[ClO_2]^-$
Sp^3d^1		
Sp^3d^2		
Sp^3df		

XIMIYAVIY BOG XOSIL BULISHINING MOLEKULAR ORBITALLAR USULI (MO) NAZARIYASI

Ximiyaviy bog xosil bulishining VB usuli ba'zi bir: ximiyaviy bog bitta elektron xisobiga xam xosil buladimi, kislород molekulasini nima uchun paramagnit xossasiga ega, nima uchun H_2 xosil buladi-yu, H_2^Q xosil bulmaydi, nima uchun NO ga nisbatan NO^Q ionining boglanish energiyasi yukori degan savollarga javob berolmadi.

Shu savollarga ximiyaviy bog xosil bulishining kvantmexanik nazariyasi xisoblangan molekulyar orbitallar (MO) usuli nazariyasi javob beradi.

MO usulining moxiyati nimada?

Bu tushunchaga kura molekuladagi barcha elektronlar ma'lum atom orbitallardan xosil bulgan molekulyar orbitallarda joylashdi. Ularning xolati shu orbitallarning tulkin funksiyalari shaklida eziladi. Agar atomlar uzaro juda yakin

masofaga kelishsa ulardagi elektronning tulkin funksiyasi uzgaradi. Ya'ni molekula yadrolar va elektronlar "aralashma" masidan (tuplamidan) iborat bulib koladi. Bunda bir elektron boshka elektronlar va yadrolarning ta'siri ostida bulib, shu molekulalardagi yangi xosil bulgan orbitallar buylab kayta taksimlanadi. Agar biz shu orbitallar turlarini, elektronlarning energiyalariga kura kandy joylashganini Pauli va Xund printsiplariga kura aniklasak va sistemasini tuzsak shunda molekula xosil bulishini MO nazariyasi buyicha tushungan bulamiz.

MO xosil bulishida s, p ,d,f- atom orbitallari ishtirok etib, bularga mos keluvchi δ , π , γ , ν - molekulyar orbitallarini xosil kiladilar. Ana shu atom orbitallarining uz energiya va simmetriyalariga mos keluvchi boshka atom orbitallari bilan chizikli kushilib ketishi (yoki ajralib ketishi) MO xosil bulishidagi atom orbitallarining chizikli kombinatsiyasi (LKAO - MO) deyiladi.

Agar A va V elementlarning atom orbitallari tulkin funksiyalarini ψ_A va ψ_B xolida belgilasak ularning chizikli kombinatsiyasi ikkita (ikki xil) molekulyar orbitallari ψ_+ va ψ_- xosil kilishini kuramiz: (4-rasm)

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

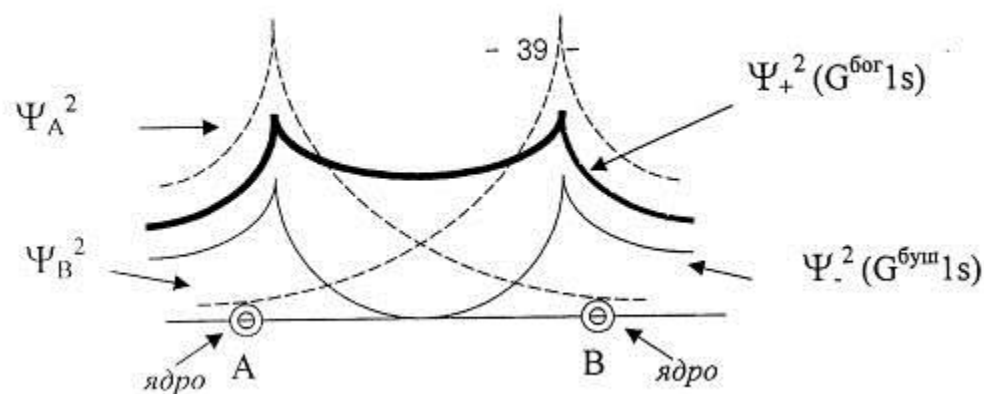
S - xar bir atom orbitalni molekulyar orbital xosil bulishida kancha ulushi borligini kursatuvchi doimiy son.

Demak, kancha atom orbitali ishtirok etsa shuncha molekulyar orbital xosil buladi (5-6 rasmlar).

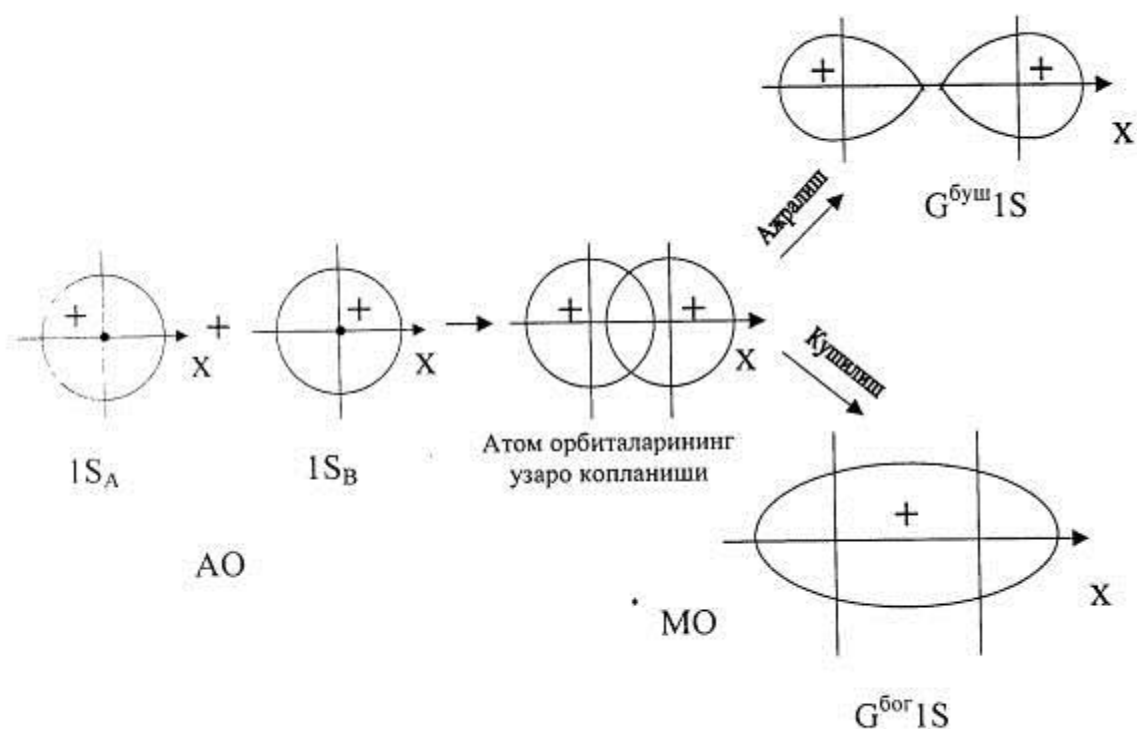
Molekulyar orbital xosil bulishi uchun atom orbitallarining energiyalari uzaro yakin va simmetriyasi (koordinatalar ukida joylashishi) bir xil bulishi kerak.

N_2 - molekulasi xosil bulishi 7-rasmda keltirilgan.

Atom orbitallarining kushilishi "musbat koplanish", ajralishi -"manfiy koplanish" deyiladi.



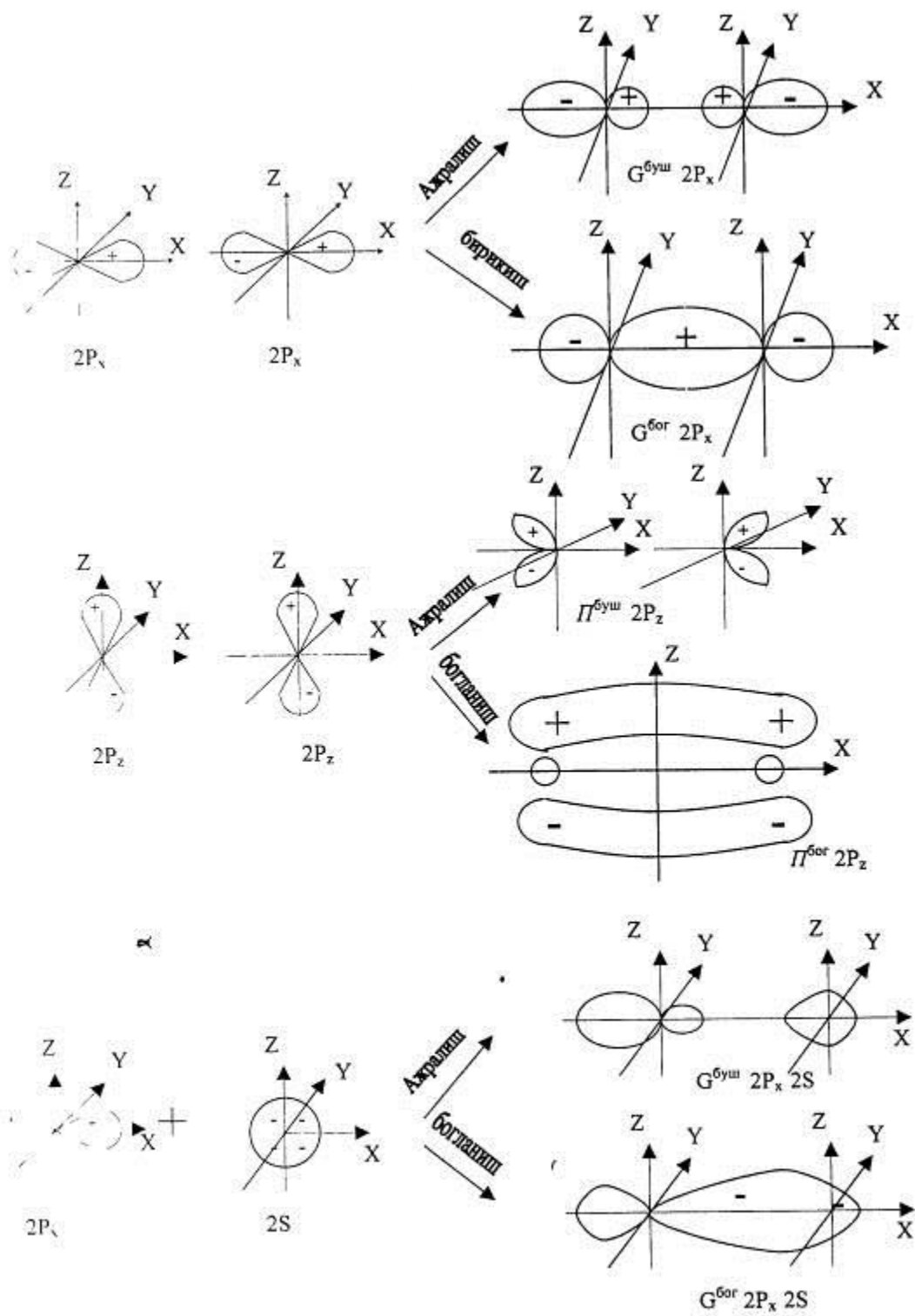
3-Расм АО лардан МО лар хосил булишининг тулкин функциялари графиги



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

Xosil bulgan MO ning AO larga nisbatan energiyasi kam, lekin elektron zichligi (yadrolar urtasida) katta qiymatga ega buladi. Atom orbitallarining kushilishi natijasida xosil bulgan MO boglovchi orbital deyiladi va G^{bog} kurinishda belgilanadi.

Agar AO uzaro ajralishsa yadrolar orasidagi elektron zichligi nolga teng bulib koladi va ular uzaro itarishadi. Bu paytda xosil bulgan MO lar atomlarni boglay olmaydi. Bunday MO larni bushashtiruvchi MO deyiladi va G^{bush} xolida



5-Расм Турли МОларнинг ҳосил булиш механизми

yoziyadi. Vodород atomlari uzaro G bog xosil kilib, vodород molekulasini xosil kiladi. Bunda xosil bulgan MO larni kuyidagicha yozish mumkin. $G^{\text{bog}} 1s^2$; $G^{\text{bush}} 1s^0$.

G^{bog} - MO orbitallardagi elektronlar soni kancha kup bulsa, bog shunchalik kuchli, bushashtiruvchi orbitallardagi elektronlar soni kancha kup bulsa, bog shunchalik kuchsizlanadi.

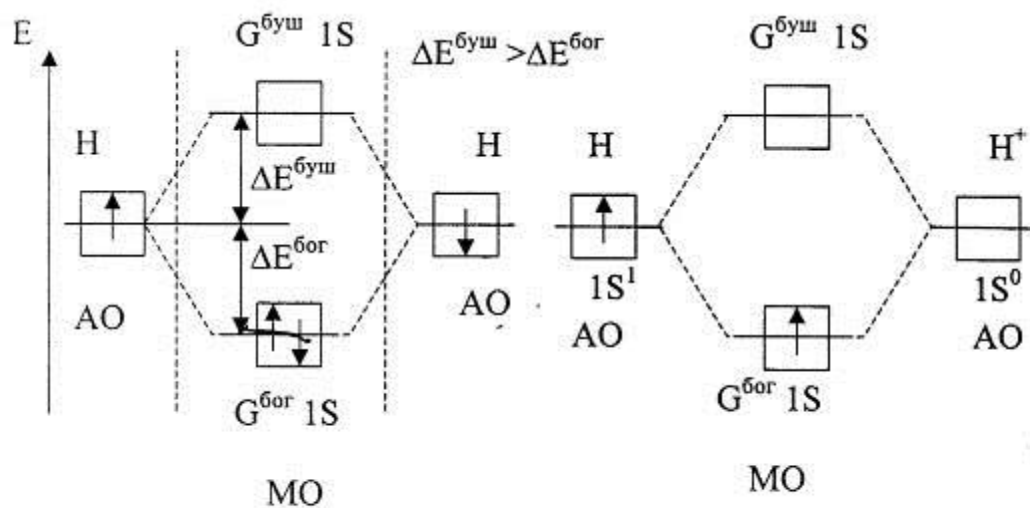
MO lar bir xil simmetriyali R - AO xisobiga xam xosil buladi. X - uki buylab yunalgan R - AO lar bulsa, ular G_r - OMO lar xosil kiladi va $G^{\text{bog}} 2R_x$ va $G^{\text{bush}} 2R_x$ xolida yoziladi.

Agar u va z - uklari buyicha yunalgan bulsalar: $\pi^{\text{bog}} R_u$ va $\pi^{\text{bush}} 2R_u$; $\pi^{\text{bog}} R_z$ va $\pi^{\text{bush}} 2R_z$ orbitallarini xosil kiladilar. Xosil bulgan MO larni energetik yacheykalar kurinishida xam kursatish mumkin. Bu MO lar xosil bulishining energetik diagrammasi deyiladi. N_2 va N_2^Q lar xosil bulish MO lari energetik diagrammalari 7 - rasmda keltirilgan. Kup elektronli molekularlar xosil bulishini xam MO usulida tushuntirish mumkin. Bu molekularlarda xam boglanuvchi AO lar soni yigindisiga teng sondagi δ va π MO lar xosil bulib, ular uz navbatida teng ikkiga bulinib (boglovchi va bushashtiruvchi) orbitallarni xosil kiladilar. $E_{\text{bog}} < E_{\text{bush}}$ bulgani uchun boglovchi MO lar pastrokda, bushashtiruvchi MO lar balandda joylashadi. Chunki bu orbitallar uzaro itarilishi tufayli energiyasi jixatidan farqlanib turadi (8-rasm).

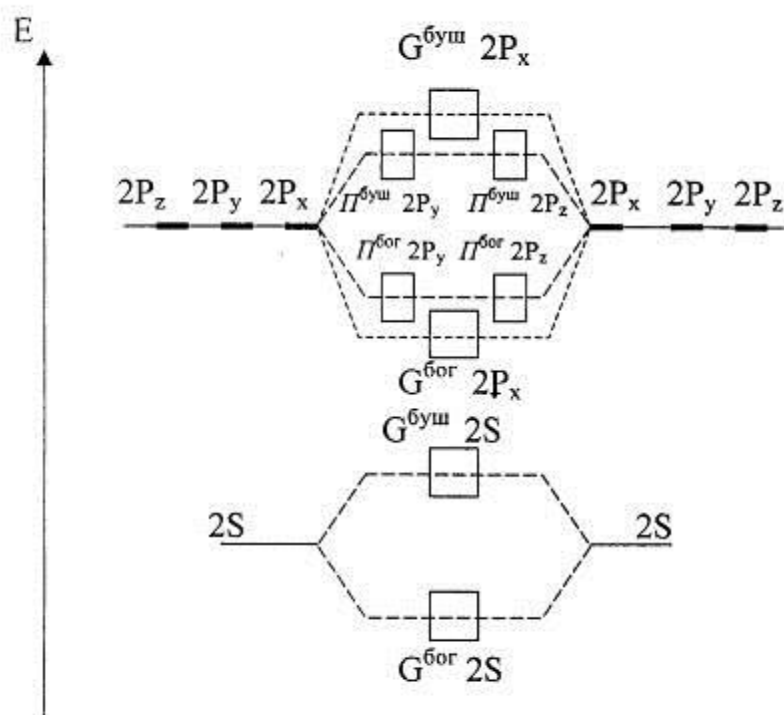
Bu xosil bulgan MO - lar elektronlar bilan kanday tulib boradi?

MO larning elektronlarning bilan tulib borishi energiyaning oshib borishi printsiptiga buysunadi, ya'ni avval eng kam energiyali orbitallar tuladi. Agar orbitallarning energiyalari bir xil bulib kolsa ($\pi_{\text{bog}} 2r_u$ va $\pi_{\text{bog}} 2r_z$) elektronlar spinlarini maksimal kilgan xolda (xar orbitalga bitta elektron) joylashadilar. Xar bir MO da kupi bilan 2 tadan elektron joylashadi. Agar shu orbitallardagi elektronlar juftlashmagan spinli bulib kolsalar (\uparrow) bular tok spinli elektronlar deyiladi va bunday molekula paramagnit xossaga ega buladi. Xamma elektronlar juftlashgan spinli bulsa ($\uparrow\downarrow$) molekula diamagnit xossali buladi.

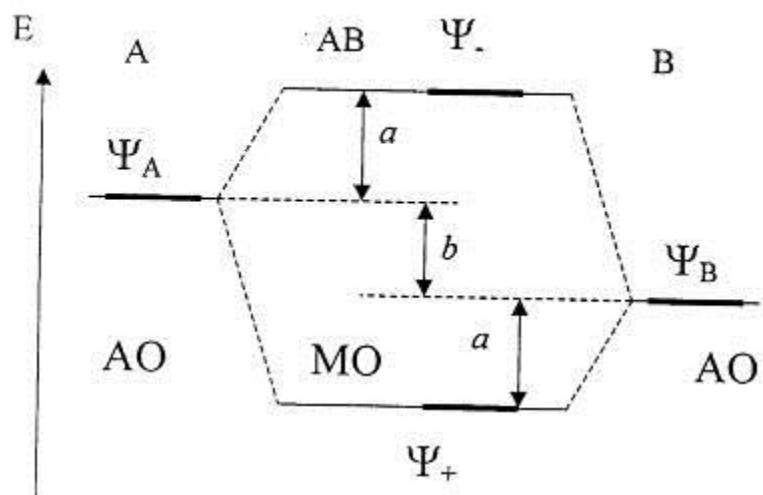
Atom orbitallardan MO xosil bulishini yozuvda kanday ifodalash mumkin?



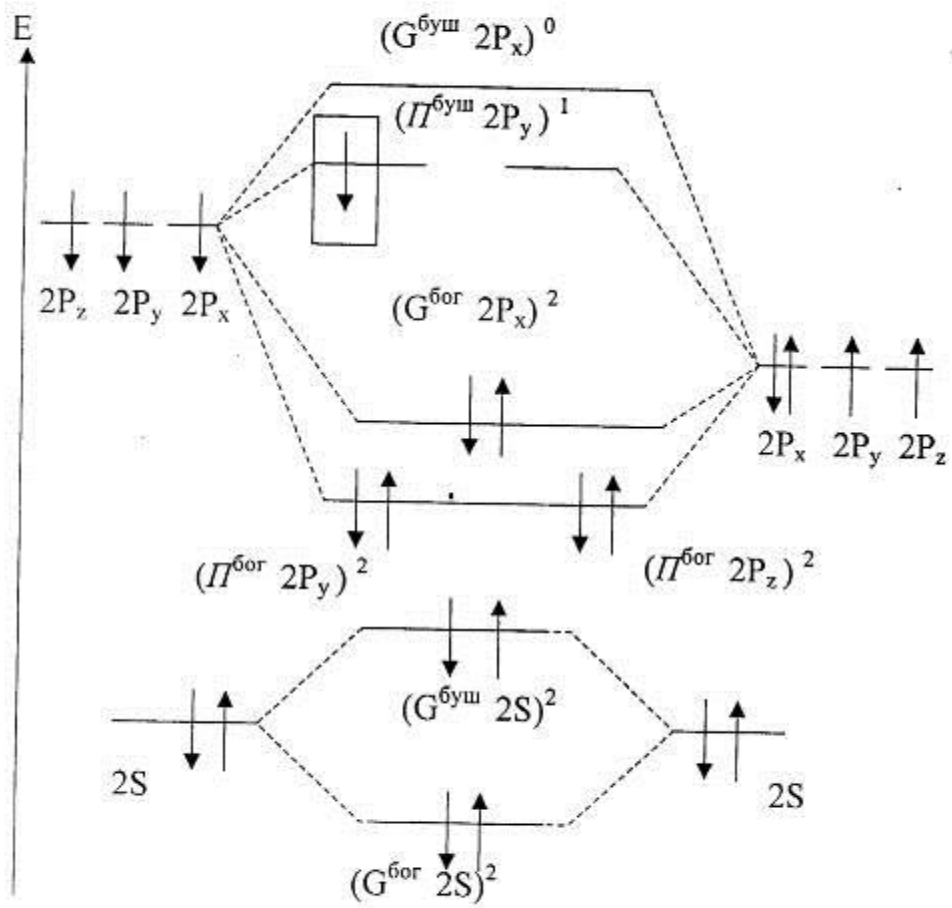
6-Расм H₂ ва H₂⁺ ларнинг MO лари ҳосил булишининг энергетик диаграммалари



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



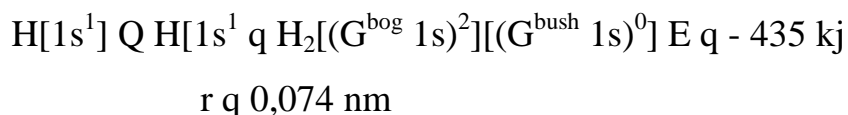
8-Расм Электроманфийликлари фарк килувчи атомлардан МО лар ҳосил булиш энергетик диаграммаси



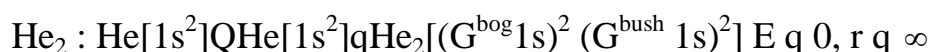
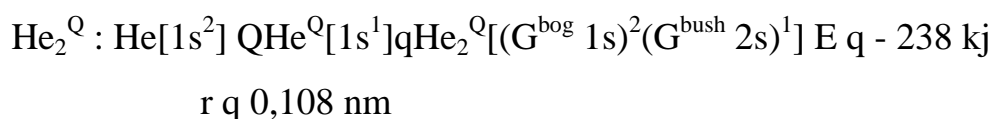
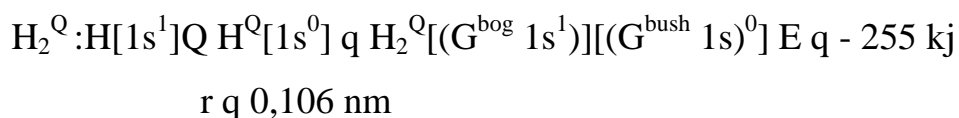
9-Расм NO⁺ ионининг ҳосил булиш МО лари энергетик диаграммаси

Buni eng oddiy vodorod molekulasi N_2 ning xosil bulishi misolida kurib chikamimz. 7-rasmdan kurinib turibdiki, ikkita N atomi (elektron tuzilishi $1s^1$) uzaro birikib N_2 ni ($1s^2$) xosil kiladi.

Ya'ni 2 ta vodorodning AO laridan 2 ta MO (bitta G^{bog} va bitta G^{bush}) xosil buladi. Ulardan G^{bog} (MO ning energiyasi kam bulgani uchun) avval elektronlar bilan tuladi va G^{bush} - elektron etishmagani uchun bushligicha koladi. Shu sababli aytilganlarni kuyidagicha yoziladi:



Shu singari H_2^Q , He_2^Q va He_2^0 larning xosil bulishi:



Bulardan shunday xulosalarga kelish mumkin. $H_2^0 \longrightarrow H_2^Q \longrightarrow He_2^Q \longrightarrow Ne_2^0$ katorida boglovchi MO orbitallarning elektronlar bilan tulib borishi boglanish energiyasining oshishiga olib keladi. Lekin H_2^Q da bu orbitallardagi elektronning kamayishi va He^{2Q} dan boshlab bushashtiruvchi MO larda elektronlarning paydo bulishi bu energiyani kamayishiga sabab buladi. Shuning uchun xam nazariy jixatdan He_2^Q molekulasi mavjud bulishi mumkin, lekin He_2 molekulasi mavjud bula olmaydi.

Aytilganlarni e'tiborga olib, MO usuli buyicha atomlar urtasida xosil buluvchi boglarning tartibi xisoblanadi:

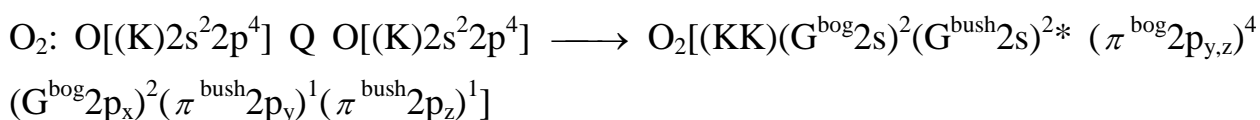
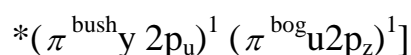
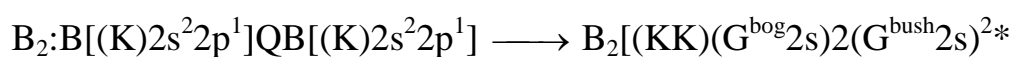
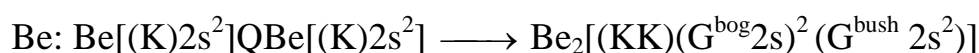
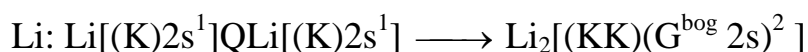
$$\text{Boglanish Tartibi (n)} = \frac{\text{Boglovchi MO daqi Elektronlar soni} - \text{Bushashtiruvchi MO daqi Elektronlar soni}}{2}$$

Demak, vodorodning molekulyar - ionidagi boglanish tartibi

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

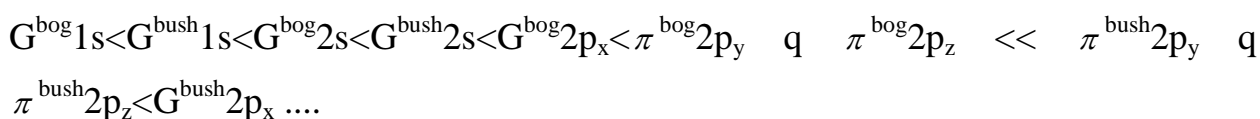
H_2 da $n \leq 1$; Ne_2^Q da $n \leq 0,5$ va Ne_2^0 da $n \leq 0$ kelib chikadi.

Yukoridagi koidalardan kelib chikib bu atomlardan molekulyar orbitallar xosil bulishini shunday ifodalanadi. Fakat yukoridagidan farkli ravishda bu atomlarda ximiyaviy bog xosil bulishida ishtirok etmaydigan 1-, 2- va x.k.z. elektron kavatlar (K, L, M, ...) xolida belgilanadi va ular AO larda xam MO larda xam uzgarishsiz koladi, deb faraz kilinadi va MO larda (KK), (LL) yoki (KL) kabi kurinishda yoziladi. Buni kuyidagi misollarda kurib chikamiz:



Agar O_2 molekulasi uchun yozilgan formulaga e'tibor berilsa, oxirgi 2 ta π^{bush} orbitallarda 1 tadan tok spinli elektronlar bor. Shu sababli O_2 (suyuk xolda) paramagnit xossa namoyon kiladi.

Spektroskopik ma'lumotlarga kura ikki atomli molekulalarda MO lar energiya kiymatlariga kura shunday joylashadi:



MOLEKULYAR ORBITALLARNING BIR TURDAGI VA TURLI TURDAGI ATOMLAR ORASIDA XAM XOSIL BULISHI XAKIDA

Turli atomlar orasida xam MO xosil buladi. Bunda ikki atomli geteroyadroli (turli elementlardan) (AV) molekular vujudga keladi. Bunday MO lar xosil bulishida ikkala atom elektromanfiyliklarining kiymati asosiy rol ni uynaydi. Umuman ikkala atom elektromanfiyligi keskin fark kilmasligi kerak. Agar turli

atomlar urtasida MO xosil bulsa, bulardan boglovchi MO xosil bulishida elektromanfiyligi yukori bulgan AO larning xissasi katta buladi. Bushashtiruvchi orbitallarda esa - elektromanfiyligi kam bulgan element elektronlari ulushi kuprok buladi.

Faraz kilaylik: V element atomining elektromanfiyligi A element atominikidan kup. U xolda elektronlarning tulkin funksiyasida $S_2 > C_1$ va $C_3 > C_4$ munosabati urinlidir.

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

V - element A - elementga nisbatan elektromanfiy.

Diagrammadan kurinib turibdiki, boglovchi MO energiyasi jixatidan elektromanfiyligi kattarok element AO lariga yakinrok. Elektromanfiyligi kichik bulgan A element AO lari energiyasi buyicha bushashtiruvchi MO larga yakin. Bu nima degani? Buning ma'nosi shuki, boglovchi MO dagi elektron uz vaktining "kup kismini V atom atrofida" va bushashtiruvchi MO dagi elektron - A - atom atrofida utkazadi. Ikkala atom AO lari urtasidagi energiya farki ular orasidagi bogning kutbliligi, (v) - bogning ionliligini, (a) - esa, shu bogning kovalentligini bildiradi.

ANIK MISOLDA KANDAY BULADI?

Biror anik misolda kuradigan bulsak. NO - azot (II) oksidi molekulasini xosil bulishini kurib chikaylik.

$N[K(2s^2 2p^3) Q O[K(2s^2 2p^4) q NO[KK(G^{bog} 2s)^2 (G^{bush} 2s)^2 (\pi^{bog} 2p_{y,z})_4 (G^{bog} 2p_x)^2 (\pi^{bush} 2p_y)^1]$

Bu yozuvga mos keluvchi energetik diagramma 10-rasmda keltirilgan. Diagrammadan kurinadiki bu molekularning bushashtiruvchi ($\pi^{bush} 2p_u$) orbitalida 1 ta elektroni bor. Shuning uchun uning parchalanish (dissotsilanish) energiyasi D q 680 kj. Agar shu elektron chikib ketsa: $NO - e^- \longrightarrow NO^Q$ nitrozil ioni xosil buladi. U juda barkaror (Dq1065 kj) xolatdagi kationga utadi. Chunki NO^Q dagi bogni bushashtiradigan orbital bush koladi va bog yanada kuchayadi.

Agar MO - lardagi elektronlar soni bir xil bulib ular bir xil (xolatda) joylashgan bulsalar bunday molekularlar izoelektron molekularlar deyiladi. Masalan: N_2 , CN^- ; CO , NO^Q . Bulardagi MO da 10 tadan elekttron bulib, ular kuyidagicha joylashgan:

$(G_s^{bog})^2 (G_s^{bush})^2 (\pi_u^{bog})^2 (G_u^{bog})^2 (G_x^{bush})^2$. Bu molekularlarda boglovchi elektronlar soni bushashatiruvchilariga nisbatan ancha kup. Shuning uchun bu molekularlar ancha barkaror:

Molekula:	N_2	CN^-	CO	NO^Q
Boglanish tartibi	3	3	3	3
Boglar uzunligi: A^0	1,10	1,14	1,28	1,062
Dissotsiatsiya energiyasi	940	940	1069	1048 kj

Bu molekularlarda elektronlar buluti zichligining taksimlanishi xam bir xil. Shuning uchun SO va N_2 ning fizik xossalari (uzaro uxshash) bir xil. Spektrlari xam bir xil. Ximiyaviy xossalarida xam uxshashliklar bor.

MO XOSIL KILUVCHI ATOMLAR ELEKTROMANFIYLIK LARI KESKIN FARK KILSA-CHI?

Elektromanfiyligi keskin fark kiladigan elementlar katoriga N (E.M.q 2,1) va F (E.M.q 4,1) elementlarni kiritish mumkin. Shu sababli HF molekulari xosil bulishini kuraylik. N ning ionlanish energiyasi 13,6 ev. F niki esa, 17,4 ev. Shu sababli F ning 2S -orbitali kam energiyaga ega buladi va bu vodorodning 1S orbitalining energiyasidan xam kichik. Katta energiya farki bulgani uchun bu orbitallar uzaro ta'sirlashmaydi. Natijada ftorning 2S - orbitali energiyasi MO xosil bulganda uzgarmay koladi. Bunday MO larni boglamovchi orbitallar deyiladi.

F ning $2R_y$ va $2R_z$ orbitallari xam N ning 1S - orbitali bilan ta'sirlasha olmaydi. Chunki $2R_u$ va $2R_z$ lar u va z uklari buyicha vodorodning 1s orbitali x - uki buyicha yunalgan. Ya'ni ularning simmetriyasi (fazoda joylashuvi) bir-biriga tugri kelmaydi. Shu sababli ular xam boglamovchi orbitallar xosil kiladi. MO xosil

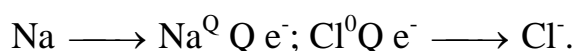
bulishida F atomidan fakat bitta $2P_x$ orbital va vodoroddan $1s$ orbital ishtirok etadi, chunki ular bir xil simmetriyaga ega, ya'ni x - uki buylab yunalgan. Natijada H va F atomlari AO laridan 2 ta MO xosil bulib, ulardan fakat G^{bog} orbital elektron bilan tulg'an buladi: $HF[(G^{bog} 1S 2P_x)]$. Bu molekula 2 elektronli bogga ega. Boglanish tartibi 1 ga, boglanish energiyasi E_{H-F} q 560 kJ ga teng.

Yukoridagilardan umumiy xulosa shundayki, MO usuli ximiyaviy bog xosil bulishini tulik tushuntirib beruvchi va moddalarning xossalarini ularning elektron tuzilishi bilan boglik ekanligini anik aytib beruvchi nazariyadir.

ION BOGLANISH

Ximiyaviy boglanish xosil bulishida elektromanfiylklari bir-biridan keskin fark kiladigan elementlar (metallar va metalmaslar) ishtirok etsalar ximiyaviy boglanish turi va uning xosil bulish mexanizmi boshkacha buladi. Misol tarikasida Na va Cl atomlari urtasida Na-Cl bogi xosil bulishini kurib chikamiz.

Na davriy jadvalining III davr I guruxi elementi, uning elektromanfiyligi 0,9 ga teng. Cl shu davrning VII guruxi elementi, elektromanfiyligi 2,8 ga teng. Bu atomlar uzaro ta'sirlashganda Cl atomi Na atomining tashki elektron kavatidagi birta elektronni "tortib" oladi:



Natijada bittadan Na^+ ioni va Cl^- ioni xosil buladi. Bu erkin ionlar urtasida uzaro elektrostatik tortishuv kuchlari yuzaga keladi va Na-Cl (ion) bogi xosil buladi. Ion boglanish deb, karamakarshi zaryadli ionlarning elektrostatik tortishuv kuchlari vositasida yuzaga keluvchi ximiyaviy boglanishga aytiladi.

Ion boglanishda ishtirok etuvchi elektron(lar) doimo elektromanfiyligi kam bulgan atomdan elektromanfiyligi yukori bulgan element atomiga utib ketadi. Ion boglanishli moddalar (kupchilik tuzlar) asosan kattik (kristall) xolda bulib, ular suvli eritmalarda eriganda ionlarga ajraladi (dissotsiyalanadi). Yukori temperaturada suyuklanadi.

Ion boglanish tuyinmaganlik va yunalmag'anlik xossalariga ega. Ma'lumki ionlar sharsimon tuzilishga ega bulib, ularda zaryad (ionning butun sirti buyicha)

bir xil tarkaladi. Shu sababli ularning bir-biri bilan tortishuvi uchun ular fazoda ma'lum yunalish buyicha joylashuvi shart emas, shu sababli ionlar uzaro xoxlagan xolatda tortishadilar. Bunday tortishuv tufayli xosil bulgan boglanish yunalishga ega bulmaydi.

Sharsimon zarracha kurinishdagi ion(lar) boshka cheklanmagan sondagi ionlar bilan uzaro tortishuv kuchlari xosil kiladi va atrofida karama-karshi zaryadli boshka ionlarning bir nechtasini "ushlab" turadi. Bu ion boglanishning tuyinmaganligini kursatadi. Bir ion atrofida boshka zaryadli nechta ion joylashganini kursatuvchi son shu ionning koordinatsion soni (k, s) deyiladi. NaCl molekulasi kristallarida xar bir Na ioni atrofida 6 ta Cl va xar bir Cl ioni atrofida 6 ta Na ioni joylashgan. Shunga kura Na ning koordinatsion soni 6 ga, Cl ioning koordinatsion soni xam 6 ga teng. Koordinatsion sonning kiymati xar bir ionning radiusi r ga va r nisbatiga boglik buladi. Agar kation radiusi anion radiusidan katta $R_k < R_a$ bulsa, 1 ta kation atrofida bir necha anion joylashadi. va kationning koordinatsion soni katta buladi. $R_k \geq R_a$ nisbatga kura koordinatsion son 2, 4, 6, 8 va 12 gacha buladi.

METALL BOGLANISH

Metallarning kristall panjaralarida tuzilishini, ularning xossalarini urganish ularda ximiyaviy boglanishning uziga xos turi mavjudligini kursatdi.

Metallarning kristall panjaralari tugunlarida "metall atom -ioni" joylashgan. Bu "atom-ion"lar panjara xosil bulishida xar bir metall atomidan bir yoki bir necha elektronlarni chikishi natijasida xosil buladi. Erkin xoldagi elektronlar esa xuddi gaz molekulalari singari kristall panjaraning bushliklarida joylashadi. Kristall panjarada uning tugunlaridagi metall atom-ionlari bilan elektronlar urtasida yuzaga keladigan tortishuv kuchlari metall boglanish deyiladi.

Metall boglanish kuchli boglanish bulib, u asosan barcha metallarning xossalarini belgilab beradi. Metallarda erkin elektronlar okimi borligi uchun ular issiklikni, elektr tokini yaxshi utkazadilar. Metallarning yaltirokligi, turli rangda bulishi xam ularning elektron tuzulishi bilan tushuntiriladi.

SUYUQLIK VA KATTIK MODDALARNING TUZILISHI

Kattik moddalar kristall va amorf tuzilishli bulib, moddalarning xossalari ularning tuzilishiga boglik buladi.

Moddalarning kristall tuzilishi: Kupchilik moddalar kattik xolda kristall tuzilishiga ega buladilar. Ya'ni kattik moddada (molekulalar, atomlar) zarrachalar bir-biriga nisbatan juda kattik (yukori) tartib asosida joylashadi. Kristall tekis eklari, uchlari va tugri chizikli kirralari bilan xarakterlanadi. Kristallar mono va polikristallarga bulinadi. Polikristallar - kup sonli turli "orientirlan" gan kichik kistalldir. Ularning tuzilishi tashki tomondan betartib bulsada, ichki tuzilishi kuchli tartibli buladi. Kristallarning formasi - shaklini urganuvchi fan - "Geometrik kristallografiya" deyiladi.

Kristallarni tuzilishini xarakterlash uchun 3 ta kristallografik ukhar kiritilgan (a, v, s).

Kristall moddalarning farqlari ularning tuzilishlaridagina emas, balki ular bir jinsli bulsalarda barkarorligi, issiklik utkazuvchanligi, yoruglikka munosabati turlicha buladi.

Sistema	Ukning uzunligi	Uklar orasidagi
Kub	$a = v = s$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Tetragonal	$a \neq v \neq s$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Ortorombik	$a \neq v \neq s$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Monoklinnik	$a \neq v \neq s$	$\alpha = \gamma = 90 ; \beta \neq 90$
Triklinnik	$a \neq v \neq s$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$
Geksagonal	$a \neq v \neq s$	$\alpha = \beta = 90 ; \gamma = 120$

Romboedrik	a q v qs	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$
------------	----------	-----------------------------------

Bu xususiyatlari ularning xar bir uklari buyicha xam saklanib koladi. Bu xususiyat anizotropiya deyiladi.

Bir modda turli kristall tuzilishiga ega bulishi polimorfizm deyiladi. M: SiO₂ turli tuzilishdagi moddalarni xosil kilgani uchun, bu moddalar uzaro polimorf moddalar deyiladi. Tarkibi turlicha bulgan moddalar bir xil kristall tuzilishli moddalarni xosil kilssa izomorfizm deyiladi. M: Olmos va NaCl kristallari kubsimon tuzilishli kristallar xosil kiladi. Bu moddalar izomorf moddalar deyiladi.

Takrorlash uchun savollar

1. Ximiyaviy boglanish nima va u kanday xosil buladi?
2. Ximiyaviy bog kanday xarakteristikaga ega?
3. Ximiyaviy boglanishning kanday turlari mavjud?
4. Kovalent boglanishning xossalarini tushuntiring.
5. Donor-aktseptor bogi kanday xosil buladi va u kanday moddalar arkibida uchraydi?
6. Vodород boglanish nima, kanday turlari mavjud?
7. π va δ boglanish deganda nimani tushunasiz?
8. Ximiyaviy boglanishning MO-lar usulining moxiyati nimadan iborat?
9. N₂, N₂^Q, Ne₂ larning xosil bulish bulmasligini kanday asoslash mumkin?
10. Atom orbitallarining gibridlanishi deganda nimani tushunasiz?
11. sp¹, sp², sp³, sp³d² gibridlanish turi xisobiga xosil bulgan molekulalarga misollar keltiring.
12. Ion boglanish va uning xususiyatlari nimadan iborat?
13. Molekulaning dipol momenti deganda nimani tushunasiz?
14. NH₄Cl, CH₄, [Cu(H₂O)₄]SO₄*H₂O molekulalarida kanday boglanish va gibridlanish turlari mavjud?
15. Kattik moddalarning tuzilishi nimaga boglik buladi?
16. Moddaning kristall tuzilishini izoxlang.

17. Izomorfizm va polimorfizm xodisalarini anik misollar orkali tushuntiring.

Tayanch iboralar:

Bu mavzuda urganiladigan asosiy tayanch iboralar: ximiyaviy boglanish, boglanish energiyasi, uzunligi, valent burchagi, tartibi, kovalent boglanish, kutbli va kutbsiz kovalent boglanish, dipol momenti, kovalent boglanishning yunalganligi va tuyinuvchanligi, molekulalararo donor-aktseptor boglanish, vodorod boglanish, orientatsion, induktsion va dispersion ta'sir kuchlari, atom orbitallarining gibridlanishi, ximiyaviy bog xosil bulishining molekulyar orbitallar (MO) usuli, ion boglanish, koordinatsion son, metall boglanish, moddalarning agregat xolati va tuzilishi.

IV MAVZU
KIMEVIY JARAYONLAR BORISHINING ASOSIY
KONUNIYATLARI. TERMODINAMIKA TUSHUNCHALARI

XIMIYAVIY JARAYONLARNING ENERGETIKASI.

Reja:

1. Sistema xakida tushuncha.
2. Energiyaning saklanish konuni. Ichki energiya va entalpiya.
3. Gess konuni.
4. Izobar-izotermik potentsial.

Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1981., 56-60 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Vo'sshaya shkola", 1969 g., 160-183 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashgulotlar" Toshkent "Uzbekiston" 1997 y., 66-72 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, X.X.Muxitdinov "Umumiy ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1987 y., 15-22 betlar.
5. K. Axmerov va boshkalar."Umumiy va anorganik ximiya" Toshkent "Ukituvchi", 1988 y., 121-134 betlar.
6. N.X. Maksudov "Umumiy ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1979 y., 65-72 betlar.

SISTEMA XAKIDA TUSHUNCHA

Yukorida kursatilganidek ushbu mavzuning asosini "sistema" tushunchasi tashkil etadi. Sistema - tashki muxitdan chegara bilan ajratib olingan fazoning bir kismi bulib, u uzining (tarkibiy kismi) energiyasi - E; temperaturasi - T, bosimi - R, xajmi - V ya'ni parametrlari bilan xarakterlanadi. Sistema turli xil bulib, shular

jumlasiga aloxida modda yoki moddalar tuplami, kolbadagi reaksiyon (aralashma) eritma, tsilindrdagi gaz va xokazolar kiradi.

Sistema bir yoki bir necha tarkibiy qism (komponent)dan iborat buladi. Sistemaning bir-biridan sirt chegarasi bilan ajratilgan va mustakil xolda mavjud bula oladigan bir jinsli qismi *komponent* deyiladi. Sistemadagi tarkibiy qismlarning agregat xolatiga kura *gomogen* va *geterogen* sistema buladi. Agar sistema bir xil agregat xolatdagi moddalar (fakat gazsimon moddalar, fakat kattik yoki fakat suyuk) moddalardan iborat bulsa *gomogen (bir jinsli) sistema* deyiladi. Agar turli agregat xolatdagi moddalar (gaz-suyuk, katic-suyuk, kattik-gaz) dan iborat bulsa *geterogen sistema* deyiladi.

Sistema energiyasining bir turdan boshkasiga aylanishi sababi va konuniyatlarini urganuvchi faning bulimiga *termodinamika* deyiladi. Termodinamik tushunchalar, kattaliklar va uning konunlaridan muxandis texnologlar ishlab chikarish jarayonlarini boshkarishda va modellashtirihda foydalanadilar.

ENERGIYA NING SAKLANISH KONUNI. ICHKI ENERGIYA VA ENTALPIYA

Ma'lumki, barcha jarayonlar sistema energiyasining uzgarishi bilan amalga oshadi. Umuman, xar kandy jarayon borishi energiyaning saklanish konuniga buysunadi. Masalan, bir jismga ortikcha issiklik berilsa (kizdirilsa) avval jism kiziy boshlaydi, ya'ni uning ichki energiyasi (atom, molekula va boshka zarrachalar energiyalari yigindisi) uzgaradi, keyinchalik bu jism uzidan atrof-muxitga issiklik chikara boshlaydi, ya'ni tashki muxitga nisbatan ish bajaradi. Bu xolatni kuyidagicha ifodalash mumkin:

$Q = q \Delta U = Q_A$. Bunda Q -berilgan issiklik mikdori. ΔU – ichki energiya uzgarishi; A - bajarilgan ish.

Jarayonlar (reaktsiyalar) uzgarmas xajm ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$)da borishi (izoxor jarayon) yoki uzgarmas bosim ($P = \text{const}$, $\Delta R = 0$)da borishi (izobar jarayon) mumkin.

Bajarilgan ish A q $r\Delta V$ ekanligini e'tiborga olsak, izoxor jarayonlarning issiklik effekti: Q q ΔU q $r\Delta V$: bulib, A q $r\Delta V$ q 0 bulgan uchun Q q ΔU buladi. Demak, xajm uzgarmasdan boradigan jarayonlarning issiklik effekti (Q) shu sistemaning ichki energiyasi uzgarishiga (ΔU) teng. Ichki energiya energiyaning boshka turlari singari sistema xolatining funktsiyasi xisoblanib, sistema dastlabki xolati bilan oxirgi xolatiga boglik: ΔU q $U_{ox} - U_{bosh}$. Bunda U_{ox} ; va U_{bosh} - sistemaning oxirgi va dastlabki xolatdagi ichki energiyalari, kJG'mol.

Izobar jarayonlar uchun Q q ΔU_r q $p\Delta V$ buladi. ΔU q $U_2 - U_1$ va ΔV q $V_2 - V_1$ ekanligini e'tiborga olsak Q_r q $(U_2 - U_1)$ q $r(V_2 - V_1)$ q $(U_2$ q $rV_2) - (U_1$ q $rV_1)$ buladi. Bu ifodadagi (U q rV) yigindi sistemaning biror xolatini belgilab: (U q rV) q N ga tengdir. Bu erda N - entalpiya (ya'ni sistemaning (moddaning) issiklik saklami deyiladi.

Demak, izobar jarayonlarda issiklik effektning uzgarishi Q q ΔN bulib, sistema entalpiyasi uzgarishiga teng: Q_r q ΔH q $H_2 - H_1$

Xar kandy reaksiyaning issiklik effekti uning kandy va necha boskichda borganligiga emas, balki moddalarning boshlangich va oxirgi xolatlariga boglikdir. Bu Gess konuni deyiladi, bu matematik kurinishda kuyidagicha eziladi:

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

Bu ifodada $\Delta H_{X.P.}$ moddalarning xosil bulish issikligi bulib uning ma'nosi - oddiy moddalardan "1 mol" murakkab modda xosiol bulishida ajralib chikadigan (yoki yutiladigan) issiklik mikdordir. Ximiyaviy reaksiyalarning issiklik effektlarini xisoblashda standart xosil bulish issikligi kiymatidan foydalaniladi.

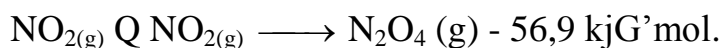
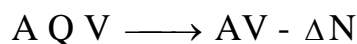
Bu erda: $\sum \Delta H_{Maxsulot}^{X.B}$ reaksiya natijasida xosil bulgan moddalar xosil bulish issiklarining;

$\sum \Delta H_{Dast.modda}^{X.B}$ reaksiyaga kirishaetgan moddalar xosil bulish issiklarining yigindisi.

Moddalarning standart (25⁰S yoki 298 K va 101,325 kPa) da ulchangan xosil bulish issikligi shu moddaning standart xosil bulish issikligi deyiladi va ΔN_{298}^{xb} .

xolida belgilanadi. Shuni unutmaslik kerakki, oddiy moddalar (Fe, C, S, Cr, Al, Si, H₂, O₂, Cl₂, Br₂, J₂, F₂ va xokazo) ning standart xosil bulish issikliklari qiymati nolga teng ya'ni $\Delta N_{298}^{x,b} \approx 0$ kJG'mol. Boshka ba'zi moddalar uchun $\Delta N_{298}^{x,b}$ ning qiymatlari 1 jadvalda keltirilgan. Shu jadvaldagi qiymatlardan va Gess konuni matematik ifodasidan foydalanib xar kanday ximiyaviy jarayonning issiklik effekti va biror reaksiyada ishtirok etaetgan moddaning xosil bulish issikligi qiymatlarini xisoblash mumkin.

Agar kimeviy reaksiya natijasida issiklik chiksa ($\Delta N < 0$) sistemaning entalpiyasi kamayadi, bunday jarayonlar ekzotermik jarayonlar deyiladi. Reaksiya tenglamasida (- N) ifoda kushib eziladi:



Agar kimeviy reaksiya natijasida issiklik yutilsa, ($\Delta N > 0$) sistemaning entalpiyasi (issiklik saklami) ortadi. Bu jarayonlar endotermik jarayon deyiladi. Reaksiya tenglamasida (Q ΔN) ifoda kushib eziladi:



Agar kimeviy reaksiya tenglamasida ajralib chikadigan yoki yutiladigan issiklik mikdori kursatilsa bunday tenglama termokimeviy tenglama deyiladi. Kime fanining reaksiyalar issiklik effektlarini urganuvchi bulimiga termoximiyaviy deyiladi.

Entropiya xakida tushuncha: ximiyaviy reaksiyalar paytida gazsimon moddalardan suyuk yoki kattik modda; kattik moddalardan suyuk yoki gazsimon moddalar; suyuk moddalardan gazsimon va kattik moddalar xosil buladi. Modadalarning agregat xolatlari uzgarishi bilan boradigan reaksiyalar natijasida sistemaning "tartibsizlik" darajasi uzgaradi. Boshkacha aytganda sistemaning entopiyasi uzgaradi.

Sistemada zarrachalarning "tartibsizlik" xolatini mikdoriy xarakteristikasi sifatida entropiya tushunchasi kiritilgan bulib, u S xarfi bilan belgilanadi va kJG'mol*K yoki jG'mol*K. birliklarda uchlanadi. Jarayonlar uz-uzidan borishi uchun

sistemaning entropiyasi reaksiyadan oldingi xolatdagiga nisbatan reaksiyadan keyin oshishi kerak, ya'ni $\Delta S_{x,r} > 0$ bulishi kerak. M: NaCl kristallari suvda eriganda kristall panjaradagi NaCl molekulari eritmaga utib tartibsiz xolatga utadi. Bu molekular suvda ionlanadi. Na^{\ominus} , Cl^{\ominus} ionlari molekuladagiga nisbatan yanada betartib xolatga utadi. Shu sababli $S_{\text{NaCl}(k)} < S_{\text{NaCl}(\text{eritma})} < S_{\text{ionlangan}(\text{Na}^{\ominus} \text{Cl}^{\ominus})}$ buladi.

Shu singari suvning agregat xolati uzgarishida $\Delta S_{H_2O(\text{muz})} < \Delta S_{H_2O(\text{suyuk})} < \Delta S_{H_2O(\text{bug})}$ buladi.

Agar CaCO_3 ni kizdirsak $\text{CaCO}_3(k) \longrightarrow \text{CaO}(k) + \text{CO}_2(g)$ uzgarish borib, kristall modda (CaCO_3) ikkita modda CaO (kattik) va CO_2 (gaz) moddalariga parchalanadi. Shu sababli sistemadagi zarrachalar soni va ularning tartibsizligi oshib ketib sistemaning entropiyasi $\Delta S_{x,r} > 0$ buladi.

Ximiyaviy reaksiya entropiyasining uzgarishi esa $\Delta S_{x,r}$ xolida eziladi. Umuman ximiyaviy reaksiyalarda entropiya uzgarishi quyidagi asosiy formula bilan xisoblanadi:

$\Delta S_{x,r} = \sum S_{298(\text{maxsulot})} - \sum S_{298(\text{dast.maxsulot})}$ Bunda : $\sum S_{298(\text{maxsulot})}$ reaksiya natijasida xosil bulgan moddalar standart entropiyalarining yigindisi.

$\sum S_{298(\text{dast. modda})}$ reaksiyaga kirishaetgan moddalar standart entropiyalari yigindisi.

IZOBAR - IZOTERMİK POTENTIAL XAKIDA TUSHUNCHA

Ximiyaviy reaksiyalar sodir buladigan paytda bir vaktning uzida sistemaning entalpiyasi va entropiyasi uzgaradi. Ana shu ikki effektlarning yigindisi sistema (reaksiya) ning Gibbs energiyasi deyiladi. Bu paytda sistemaning temperaturasi va bosimi uzgarmas bulgani uchun Gibbs energiyasini boshkacha kilib sistema izobar- izotermik potensialining uzgarishi xam deyiladi va ΔG xolida belgilanadi , uning ulchov birligi - kJG'mol, kkal G'mol, "1 mol" moddaning standart sharoitda xosil bulishida reaksiya izobar- izotermik potensialining uzgarishi shu moddaning standart xosil bulish izobar-izotermik

potentsiali uzgarishi deyiladi va $\Delta G^{x.b.}_{298}$ yoki ΔG_{298} kurinishda eziladi. Ayrim moddalarning $\Delta G^{x.b.}_{298}$ qiymati jadvalda berilgan.

Xar kandy ximiyaviy reaksiya izobar-izotermik potentsialining uzgarishi - $\Delta G_{298 \text{ x.r.}}$ kuyidagi formula erdamida xisoblanadi:

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

Bunda ; $\sum \Delta G^{x.b.}_{298(\text{maxsulot})}$ reaksiya natijasida xosil bulgan

moddalar standart izobar-izotermik potentsiallari uzgarishining yigindisi, kJG' mol.

$\Delta G^{x.b.}_{298(\text{dast.modda})}$ reaksiyaga kirishaetgan moddalar standart izobar-izotermik potentsiallari uzgarishining yigindisi, kJG' mol.

Umuman sistemaning temperaturasi (T), entalpiya uzgarishi (ΔH) entropiya uzgarishi (ΔS) xamda izobar-izotermik potentsiali uzgarishi ΔG urtasida kuyidagi boglanish mavjud:

$$\Delta G \text{ q } \Delta H - T \Delta S$$

Izobar- izotermik potentsialning qiymatiga karab standart sharoitda reaksiyaalarning borish bormasligi va reaksiyaning yunalishi tugrisida xulosa kilinadi.

a) Agar ximiyaviy reaksiya izobar-izotermik potentsiali uzgarishining qiymati $\Delta G_{298(x.r.)} > 0$, ya'ni musbat bulsa, bu reaksiyalar standart sharoitda uz-uzidan bormaydi;

b) agar $\Delta G_{298(x.r.)} < 0$ ya'ni manfiy bulsa bu reaksiyalarni standart sharoitda uz-uzidan boradi.

v) Agar $\Delta G_{298} \text{ q } 0$ bulsa, bunda sistema ximiyaviy muvozanat xolida buladi. Muvozanatni zarur reaksiya boradigan tomonga yunaltirish uchun sistema parametrlari R, T, S, V larni uzgartirish kerak buladi.

Umuman termodinamik kattaliklarni bilish texnologik jarayonlarni boshkarishni urgatib, u yoki bu jarayonlar borishini asoslab beruvchi fundamental tushunchalardir.

Takrorlash uchun savollar.

1. Sistema, komponent, sistema parametrlari deganda nimani tushunasiz?
2. Ximiyaviy reaksiyaning energetik effekti deganda nimani tushunasiz?
3. Reaksiyalarning issiklik effekti nima, u kanday belgilanadi va ulchov birlikgini izoxlang.
4. Xosil bulish issikligi nima?
5. Ekzotermik va endotermik reaksiyalar deb nimaga aytiladi? Ularga misollar keltiring.
6. Gess konunining ta'rifi va matematik ifodasini izoxlang.
7. Entropiya tushunchasini izoxlab bering.
8. Izobar-izotermik potentsial nima?
9. Gibss energiyasi kiymatining amaliy axamiyati nimadan iborat?
10. Ichki energiya, izoxor, izobar jarayonlar tushunchalariga izox bering.

Tayanch iboralar:

Mavzu uz ichiga kuyidagi asosiy tayanch iboralarni oladi: termodinamika tushunchasi. Sistema. Energiyaning saklanish konuni. Ichki energiya va entalpiya. Ekzotermik va endotermik jarayonlar. Termoximiya. Gess konuni va uning termoximiyaviy xisoblashlarda kullanilishi. Modda (sistema) ning "standart" xolati. Standart xosil bulish entalpiyasi (issikligi). Entropiya tugrsida tushuncha. Standart entropiya va turli jarayonlarda entropiya uzgarishi. Gibss energiyasi (izobar - izotermik potentsial) va uning uzgarishi jarayonlar borishining asosiy me'zoni. Jarayonlar borishining entalpiya va entropiya omillari. Standart Gibss energiyasi.

V MAVZU

XIMIYAVIY REAKTSIYALARNING KINETIKASI

Reja:

1. Ximiyaviy reaksiyalarning tezligi.
2. Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi.
3. Massalar ta'siri konuni.
4. Reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar.
5. Ximiyaviy reaksiyalarning mexanizm buyicha turlari.

Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1981., 89-95 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Vo'sshaya shkola", 1969 g., 184-188 betlar.
3. T.M. Mirkomilov, X.X.Muxitdinov "Umumiy ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1987 y., 70-73 betlar.
4. X.R. Raximov va boshkalar."Anorganik ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1980 y., 82-90 betlar.
5. N.X. Maksudov "Umumiy ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1979 y., 72-79 betlar.
6. Z.K. Kodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik ximiyadan amaliy mashgulotlar", Toshkent "Ukituvchi", 1996 y., 34-36 betlar.

Avvalgi mavzularda ximiyaviy jarayonlar (reaksiya) lar borish extimolligini va ularning energetik effektlarini urgandik. Lekin bu tushunchalar reaksiyalar kanday tezlikda boradi va ularning tezligi kanday faktorlar (omillar)ga boglikligini tushuntirib bera olmadi. Shu boisdan xar bir murakkab reaksiyalarning xakikiy mexanizmi, bu reaksiyalarni boshkarish istikbollarini, texnologik jarayonlarni matematik moddelashtirish, optimallashtirish, avtomatlashtirish kabi asosiy muammolarni xal etish ximiyaviy reaksiya tezligini chukurrok bilishni talab etadi.

Ximiyaviy reaksiya tezligi va unga ta'sir etuvchi faktorlarni urganuvchi ximiya fanining bulimi *ximiyaviy kinetika* deyiladi.

XIMIYAVIY REAKTSIYALARNING TEZLIGI

Ma'lumki xar kandy ximiyaviy xodisa natijasida bir modda boshka moddaga aylanadi. Bu ma'lum vakt ichida dastlabki modda mikdorini kamayishi va yangi xosil bulaetgan modda mikdorini ortib borishi bilan ruy beradi ya'ni xar bir reaksiya ma'lum tezlik bilan boradi. Ushbu muloxazadan kelib chikib ximiyaviy reaksiyalar tezligiga ta'rif beraylik.

Reaksiya tezligi deb, vakt birligi ichida reaksiyaga kirishuvchi (yoki xosil buluvchi) moddalar konsentratsiyasining uzgarishiga aytiladi.

Agar vakt t (sek) va konsentratsiya $-S$ (molG'l) bilan belgilansa, reaksiya tezligi $V_q \pm dSG'/dt$ bulib, ulchov birligi -molG'l.sek buladi.

Reaksiya gomogen sistemada, ya'ni bir xil agregat xolatdagi moddalar (M: fakat gazsimon yoki suyuk xolatdagi moddalar urtasida) borsa, reaksiya tezligi yukoridagi birlikda ifodalaniladi.

Agar reaksiya geterogen sistemada, turli ageregat xolatlardagi moddalar, ya'ni (gaz-kattik; kattik-suyuk) urtasida borsa, kattik modda reaksiyada fakat sirti bilan gaz (suyuk) modda bilan ta'sirlashadi. Bunday reaksiya tezligi birligini ifodalashda kattik moddaning sirt yuzasini xisobga olinadi va molG'(m²*s) birlikda ulchanadi. Bunday reaksiyalarga enish reaksiyalari, metallarning gazlar (O₂ , Cl₂ , F₂ ...) muxitida oksidlanish, NH₃, H₃, CO ishtirokida kaytarilish, metallarning korroziyalanishi misol buladi.

Umuman: $aA + qV \rightleftharpoons rS + dD$ tenglamaga mos keluvchi reaksiya bulsa, bu reaksiya tezligini dastlabki (A va V) moddalar konsentratsiyalari orkali yoki xosil buluvchi (S va D) moddalar konsentratsiyalari orkali ifodalash mumkin.

Reaksiya tezligi dastlabki moddalar konsentratsiyalari orkali ifodalansa, (bu moddalar konsentratsiyalari reaksiya mobaynida kamayib borgani uchun): $V_q = -dC G' / dt$ kurinishda, agar xosil bulaetgan moddalar (ularning mikdori vakt

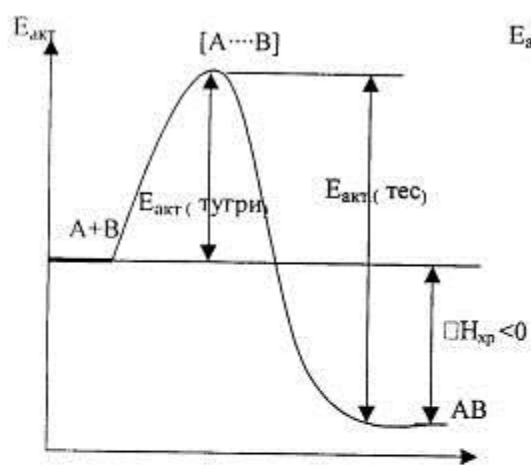
utishi bilan kupayib boradi) konsentratsiyasi orakali ifodalansa $V_{qQdC} G' dt$ kurinishida buladi.

Kupchilik xollarda juda kiska vakt ichida (dt) reaksiya tezligini ulchashga tugri keladi. Bu tezlik "ayni vakt" dagi yoki "*oniy*" tezlik deyiladi va moddalar konsentratsiyasi uzgarishining vakt buyicha xosilasi xolida eziladi.

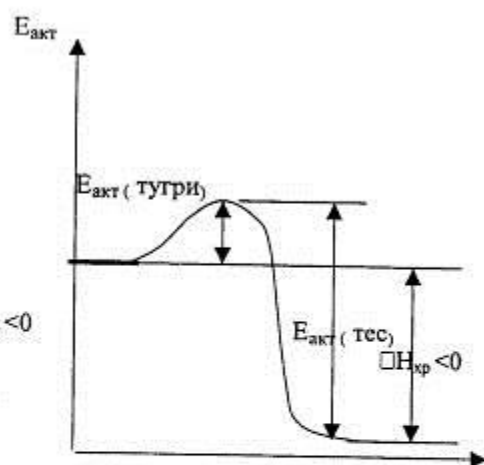
Bunday tezlikni aniklash uchun grafik usulidan foydalaniladi. Reaksiyaning xar bir ma'lum vaktida modda konsentratsiyasi uzgarishi aniklab boriladi va bu kiymatlar asosida $S \sim t$ boglanishini kursatuvchi grafik chiziladi (10-rasm). Grafikdagi urinmaning vakt uki bilan kesishuv burchagining tangensi (tg) reaksiyaning "*oniy*" tezligi kiymatiga teng buladi.

Bu usul bilan aniklangan tezlik kiymati reaksiyalarning mexanizimini aniklashda foydalaniladi.

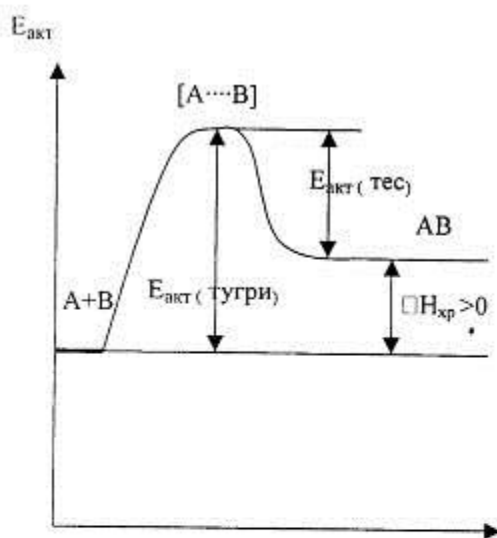
Reaksiyalarning kinetik xarakteristikalariga reaksiya tezligidan tashkari, reaksiyaning molekulyarligi, tartibi kiradi.



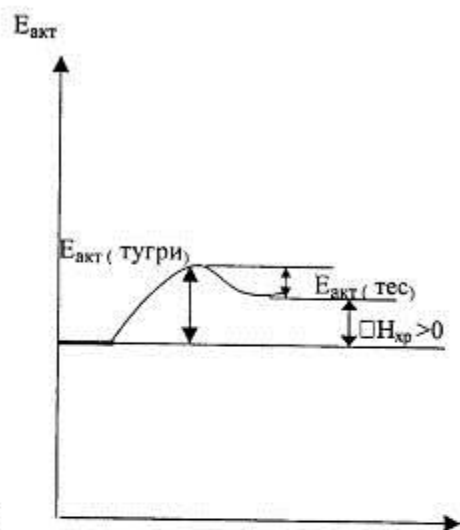
а) Экзотермик реакцияларнинг энергетик графиги



б) Жуда тез борувчи экзотермик реакцияларнинг энергетик графиги



в) Эндотермик реакцияларнинг энергетик графиги



г) Жуда тез борувчи эндотермик реакцияларнинг энергетик графиги

10 - Расм.

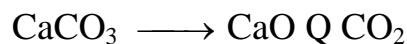
Турли реакциялар учун активланиш энергияси диаграммалари

REAKTSIYA^{NING} MOLEKULARLIGI

Ximiyaviy uzgarishlar ruy berishida reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar molekulalarining uzaro tuknashuv jarayonida, ya'ni "elementar akt" da bitta molekula, ikkita molekula va uchta molekula bir vaktida baravariga uzaro tuknashuvi ishtirok etishi mumkin. Shunga kura reaksiya bir (mono) molekulyar, ikki (bi) molekulyar, uch (tri) molekulyar turlarga bulinadi.

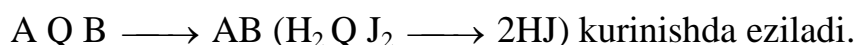
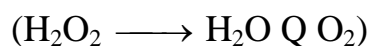
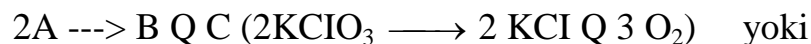
Monomolekulyar reaksiya. Bunday reaksiyalarda ximiyaviy uzgarishda bitta modda molekulasi ishtirok etadi. Umumiy kurinishda bu reaksiya:

$A \longrightarrow V Q S Q D$ buladi. Monomolekulyar reaksiyalarga kupchilik parchalanish:



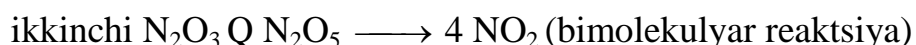
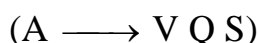
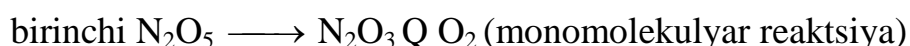
reaktsiyalari misol buladi.

Bimolekulyar reaksiyalar. Bu reaksiyalarda bir vaktning uzida 2 ta molekula uzaro ta'sirlashadi, boshkacha aytganda reaksiya sodir bulishi uchun reaksiyaga kirishuvchi moddaning 2 ta molekulasi uzaro tuknashuvi ruy beradi. Umumiy xolda:



Yukoridagilarga kura, reaksiyaning molekulyarligini aniklash uchun reaksiyaga kirishuvchi moddalar oldidagi koeffitsientlarni bilish kifoyadek kurinadi. Xakikatda esa, xar bir ximiyaviy uzgarish bir necha uzaro ketma - ket yoki parallel boruvchi reaksiyalarni uz ichiga oladi. Shu sababli xar doim xam reaksiyaning molekulyarligini aniklashda bunday yul tutib bulmaydi.

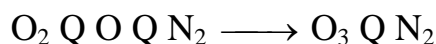
M: $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 Q O_2$ reaksiya bimolekulyar bulsada, bunda ikki reaksiya:



(V Q A \longrightarrow 4S) uzaro ketma-ket boradi. Bu reaksiyalarning kaysi biri sekinlik bilan borsa, reaksiyaning molekulyarligi shu reaksiya molekulyarligi bilan xarakterlanadi.

TRIMOLEKULYAR REAKTSIYALAR

Ximiyaviy reaksiyalar borishida bir vaktida 3 ta molekulaning uzaro tuknashish ehtimolligi juda kam. Shuning uchun (A Q V Q S \longrightarrow D) uchmolekulyar reaksiya (turt molekulyar reaksiya xam) deyarli uchramaydi. Lekin quyidagi reaksiyani uchmolekulyar reaksiyaga misol keltirish mumkin. Bu - azot molekulasini ishtirokida tabiatda ozon gazining hosil bulishi:



Bu reaksiyada azot molekulasini kislorod molekulasini va atomi ta'sirida ajralib chikadigan ortiqcha energiyani "yutib" oluvchi modda vazifasini utaydi. Aks xolda bu energiya kaytadan $O_3 \longrightarrow O_2 + O$ hosil bulishiga olib keladi. Shu singari $2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$ reaksiyasi xam uch molekulyar reaksiyadir.

REAKTSIYANING TARTIBI

Reaksiyalarning tartibi reaksiya tezligi moddalar konsentratsiyasining kandy darajasiga bog'likligini kursatadi. Agar $nA + mB \longrightarrow qC$ reaksiya uchun tezlik ifodasini

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

kurinishda yozsak, n va m larning yigindisi (n + m) shu reaksiyaning tartibi deyiladi.

Reaksiya tartibiga kura nolinci, I, II, III va kup tartibli bulishi mumkin.

Agar $NH_4Cl + H_2O \longrightarrow NH_4OH + HCl$ gidroliz reaksiyasini kurib chikadigan bulsak, bu reaksiya suyultrilgan eritmada boradi deb faraz kilamiz. U xolda $V = k \cdot C_{NH_4Cl} \cdot C_{H_2O}$ xolida eziladi va darajalar yigindisi 1+1=2 buladi, demak buni ikkinchi tartibli reaksiya deb xisoblash mumkin. Aslida, eritmada H_2O molekularlari soni juda kup va gidroliz davomida $C_{H_2O} = const$ bulgani uchun

bu reaksiyaning tezligi fakat tuzning konsentratsiyasiga (C_{NH_4Cl}) bog'liq buladi. Shuning uchun bu birinchi tartibli reaksiya.

Agar reaksiya davomida reaksiya tezligi uzgarmasa, ya'ni V q const bulsa, bu nolinci tartibli reaksiya deyiladi. Bunday reaksiyalarga radioaktiv parchalanish reaksiyalari kiradi.

Reaksiya tartibi asosan eksperimental usullar bilan aniklanadi.

REAKTsIYa TEZLIGIGA TA'SIR ETUVChI OMILLAR

Ximiyaviy reaksiyalarning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasiga, bosimga, temperaturaga, katalizatorga va moddalarning tabiatiga, agregat xolatiga (kattik moddalar uchun maydalanish darajasi - dispersligiga) bog'liq buladi.

Moddalar konsentratsiyasining ta'siri

Ma'lumki, moddalar bir turdan ikkinchi turga utishi, ya'ni ximiyaviy reaksiya borishi uchun reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar molekulari uzaro tuknashuvi kerak. Agar biror xajm (yoki yuza) birligida ma'lum vakt oraligida zarrachalarning uzaro tuknashuvlar soni kanchalik kup bulsa, yangi modda xosil bulishi xam shunchalik kup buladi. Uz - uzidan aenki, zarrachalar soni bevosita moddalarning konsentratsiyasi (xajm birligiga tugri keladigan "mol" lar soni) ga bog'liq bulgani uchun reaksiyaning tezligi bevosita moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq buladi. Yukoridagi bog'liklikni K.M.Guldberg va M.Vaage (1867 y) urganib turli reaksiyalar uchun moddalar massalari ta'siri konunini kashf etgan.

Bu konunga kura: ximiyaviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalari kupaytmasiga tugri proporsionaldir. Bu konun ximiyaviy kinetikaning asosiy konuni deyiladi va $aA + bB \rightleftharpoons rS + dD$ reaksiya uchun uning matematik ifodasi:

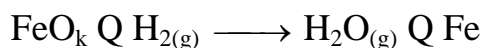
$$V_{myepu} = K * C_A^a * C_B^b \text{ (tugri reaksiya uchun)}$$

$V_{meckapu} = K * C_C^p * C_D^d$ (teskari reaksiya uchun) xolida eziladi.

Agar reaksiyada gazsimon moddalar ishtirok etaetgan bulsa, konsentratsiya urniga xar bir gazning partsial (xususiy) bosimi eziladi:

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

Agar reaksiyada kattik modda ishtirok etsa:



reaksiyasi uchun tezlik ifodasi $V_{\text{tugri}} \text{ q } K * P_{\text{H}_2}$ kurinishida buladi, ya'ni tezlik formulasida kattik modda konsentratsiyasi ezilmaydi. Chunki, kattik modda reaksiyada fakat sirti bilan reaksiyaga kirishadi va bunda uning konsentratsiyasi uzgarmas bulib doimo "1 molG'l" ga teng deb olinadi va odatda "1" rakami formulalarda yozilmaydi, ya'ni $[S_{(\text{kattik})} \text{ q } \text{const} \text{ q } 1 \text{ molG'l}]$.

Yukoridagi formulalarda S - moddalarning molyar konsentratsiyasi (molG'l); R- gazlarning partsial bosimi, K- reaksiyaning tezlik doimiysidir.

K - tezlik doimiysi xar bir reaksiya uchun asosiy mikdoriy kinetik kattalik bulib, uning ma'nosi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalar C_A q C_B q 1 molG'l bulganda ximiyaviy reaksiya tezligi deyiladi va u xolda V q K buladi. Ba'zi xollarda K ni solishtirma tezlik xam deyiladi.

K - xar bir reaksiya uchun uziga xos kiymatga ega buladi. Uning kiymati, asosan, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, temperaturaga, katalizatorga boglik bulib, moddalarning konsentratsiyasi (yoki partsial bosimi) ga boglik bulmaydi.

Temperaturaning ta'siri

Ximiyaviy reaksiyalarning borishi va ularning tezligi kupchilik xollarda sistemaning temperaturasiga boglik buladi. Bu bogliklikni Vant-Goff koidasi bilan tushuntirilib, u kuyidagicha ta'riflanadi: sistema temperaturasi xar 10^0S ga uzgarganda ximiyaviy reaksiya tezligi 2 - 4 marta uzgaradi. Bu koidaning matematik ifodasi:

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

Bu erda: $V_{t_{ox}}$ va $V_{t_{\delta ou}}$ - temperaturaning oxirgi va boshlangich qiymatiga tugri keladigan reaksiya tezliklari; Δt – temperatura farki, γ - reaksiya tezligining temperatura koeffitsienti, uning qiymati 2 dan 4 gacha buladi.

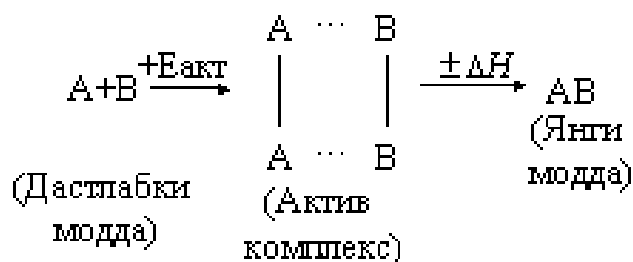
Formuladagi $\gamma^{\frac{dt}{10}} = \frac{V_{t_{ox}}}{V_{t_{\delta ou}}}$ ifoda temperatura dt birlikka uzgarganda

reaksiya tezligi necha marta uzgarishini bildiradi. Yukoridagi fikrlardan kuyidagi tabiiy savol kelib chikadi. Nima uchun kupchilik xollarda temperaturaning ortishi bilan ximiyaviy reaksiya tezligi ortadi.

Bu savolga javob berish uchun xar kandy ximiyaviy uzgarishning asosiy sharti bulgan - reaksiyaga kirishuvchi modda molekulari (atom, ionlari) ning uzaro tuknashuvi shart degan tushunchaga e'tibor berish kerak. Boshkacha aytganda reaksiyaning aktivlanish energiyasi tushunchasini bilish kerak.

Reaksiyalarning aktivlanish energiyasi.

Ximiyaviy reaksiyalar ruy berishining asosiy sharti - reaksiyada ishtirok etuvchi zarrachalarning uzaro tuknashuvidir. Lekin, zarrachalar urtasida, yuz beradigan xar kandy tuknashuv xam yangi modda xosil bulishiga olib kelavermaydi. Juda kamchilik tuknashuvlargina ximiyaviy uzgarishlarga olib keladi. Bunday tuknashuvlar "aktiv tuknashuv" deyiladi. Bunda $A + Q + V \longrightarrow AV$ aktiv tuknashuv tufayli dastlabki A va V moddalar molekulari tarkibidagi "eski" ximiyaviy boglar uzilib, yangi boglar xosil buladi. Bu jarayon amalga oshishi paytida oralik modda - "aktiv kompleks" xosil buladi:



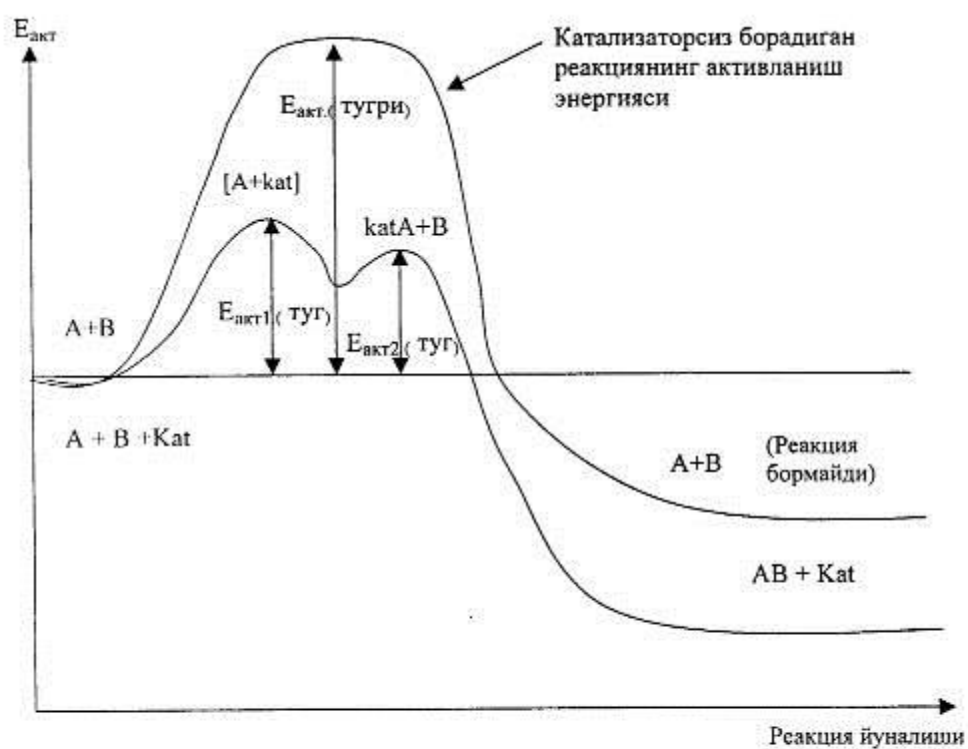
Ana shunday "aktiv tuknashuv" ruy berishi uchun zarrachalar odatdagidan yukorirok energiyaga ega bulishi kerak.

Zarrachalar urtasida aktiv tuknashuv uchun zarur bulgan eng kam energiya mikdori ximiyaviy reaksiyaning aktivlanish energiyasi deyiladi.

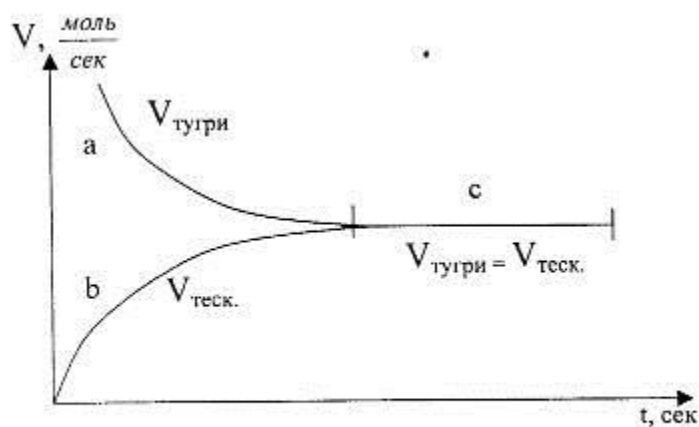
Aktivlanish energiyasi E_{akt} xolida belgilanadi, kkalG'mol yoki kJG'mol birliklarda ulchanadi. E_{akt} ximiyaviy reaksiyalarning asosiy kinetik xarakteristikasi xisoblanadi. Aktivlanish energiyasi va reaksiyaning yunalishi urtasidagi boglanish aktivlanish energiyasi grafigi deyiladi. Yukoridagi umumiy tenglama bilan ifodalanuvchi reaksiya yunalishi va aktivlanish energiyasi uzgarishi urtasidagi boglanish (grafik) 11-rasmda keltirilgan.

Grafikdan kurinib turibdiki, E aktivlanish energiyasi dastlabki moddalarni reaksiya maxsulotiga aylanishidagi asosiy energetik "tusik" dir. Agar bu "tusik" ning balandligi (E_{akt} - qiymati) kanchalik kichik bulsa, ximiyaviy reaksiya shunchalik tez va oson amalga oshadi. Ma'lumki, reaksiya boradigan sistema temperaturasi oshishi reaksiya tezligini ortishiga, ya'ni berilgan issiklik energiyasi zarrachalarning aktiv tuknashuvi uchun zarur bulgan energiyaga tezrok etishiga olib keladi. Bu uz navbatida zarrachalarning (E_{akt} - energiyasiga teng bulsa) tusikdan "tez utishiga", ya'ni reaksiya kiska vaktida sodir bulib, kup maxsulot xosil bulishiga sabab buladi, shuning uchun reaksiya tezligi temperatura ortishi bilan keskin uzgaradi.

Tugri reaksiya uchun xam (E_{tugri}), teskari reaksiya uchun (E_{teskari}) xam aktivlanish energiyasining uziga xos qiymati bor. Kupchilik xollarda $E_{\text{tugri}} < E_{\text{teskari}}$ buladi. Bu energiyalar urtasidagi fark $E_{\text{teskari}} - E_{\text{tugri}}$ q ΔN ximiyaviy reaksiyaning issiklik effektiga teng buladi.



11- Расм. Каталитлик реакцияларнинг энергетик графиги



12 - Расм. Химиявий мувозанат графиги.

Reaksiyalar tezligi E_{akt} kiymatiga bevosita boglik. Agar reaksiyaning $E_{akt} < 40 \text{ kJG}^{\prime}\text{mol}$ bulsa, bu reaksiya juda tez boruvchi reaksiya buladi. Bularga ionlar urtasidagi reaksiyalar, enish, portlash reaksiyalari misol buladi. Ba'zi xollarda bu reaksiyalarning tezligini ulchab xam bulmaydi.

Agar reaksiya uchun $40 \text{ kJG}^{\prime}\text{mol} < E_{akt} < 120 \text{ kJG}^{\prime}\text{mol}$ bulsa, bular urtacha tezlikda boruvchi reaksiyalar bulib, ularning tezligini laboratoriya sharoitida urganish mumkin.

Masalan: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$
reaksiya Agar $E_{akt} > 120 \text{ kJG}^{\prime}\text{mol}$ bulsa, bu reaksiyalar juda kiyin va uzok davom etadigan reaksiyalardir. Bu reaksiyalarni amalga oshirish kiyin yoki ularni tezligini oshirish uchun katta energiya sarflash kerak. Odatda, xozirgi zamon texnologiyasi uchun bunday reaksiyalar yaroksizdir.

Katalizator ta'siri. Katalitik reaksiyalar.

Shunday reaksiyalar borki, agar ikkala asosiy dastlabkimoddalar (A Q V) uzaro ta'sir ettirilsa, ular uzaro ta'sirlashmaydilar. Chunki, ular urtasida boruvchi reaksiyaning aktivlanish energiyasi $E_{akt} > 120 \text{ kJG}^{\prime}\text{mol}$. Lekin, bu sistemaga uchinchi (K) modda kiritilsa (A Q V Q K) aralashmada juda tezlik bilan reaksiya boradi, AV - modda xosil buladi va K moddasi uzgarishsiz ajralib chikadi: $\text{AQVQK} \longrightarrow \text{AVQK}$.

Bu keltirilgan misoldan kurinib turibdiki, reaksiyalar tezligi asosiy moddalardan tashkari uchinchi modda ishtirokiga xam boglik ekan. Bunday moddalar katalizatorlardir.

Katalizator - reaksiyaga kirishib, reaksiya tezligini uzgartirib, reaksiyadan sung uzgarishsiz ajralib chikadigan ximiyaviy moddalardir.

Katalizator ishtirok etadigan reaksiyalar katalitik reaksiyalar deyiladi.

Katalizator ta'sirida reaksiya tezligini uzgarish xodisasi *kataliz* deb aytiladi.

Katalizatorlar ikki xil buladi: Ijobiy katalizator, ya'ni reaksiya tezligini oshiruvchi moddalar. Ingibitorlar - reaksiya tezligini sekinlashtiruvchi katalizator moddalar. Ingibitorlar, Fe korroziyasini sekinlashtirish uchun anilin yoki

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ingibitor bulsa, HCl sintezini O_2 - ingibitori ta'sirida sekinlashtirish mumkin.

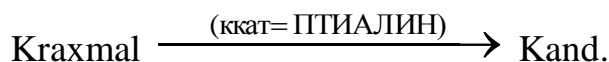
Reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar va katalizatorlarning agregat xolatiga kura gomogen va geterogen kataliz bulishi mumkin. Gomogen kataliz - reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bir agregat xolatda boradigan katalitik reaksiyalardir.

$\text{CO}(\text{g}) \text{ Q } \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{Kat}+\text{H}_2\text{O}(\text{z})} \text{CO}_2$. CO gazini SO_2 gazi gacha oksidlanishi suv bugi katalizatori ta'sirida boradi.

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

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

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



Tirik organizimda faoliyat kursatuvchi katalizatorlarni biokatalizatorlar yoki fermentlar deb aytiladi. Shunday fermentlar katoriga "PTIALIN" dan tashkari "pepsin" moddasi xam kiradi. Bu katalizator oshkozonda oksilli moddalarni tezrok parchalanishiga erdam beradi.

Eritmalarda boradigan katalitik reaksiyalarda kupchilik xollarda erituvchi molekulalari katalizator vazifasini utaydi. Bu jarayonlarda ba'zan $\text{N}^{\text{Q}}(\text{N}_3\text{O})^{\text{Q}}$ va ON^- ionlari xam ishtirok etishi mumkin.

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

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

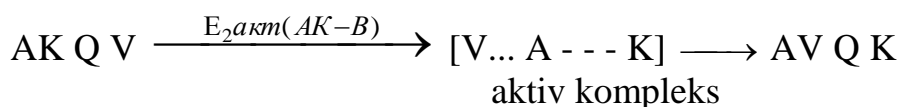
$2\text{SO}_2 \text{ Q } \text{O}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5(\text{Pt})} 2\text{SO}_3$ xam katalizator kattik modda.

Shunday reaksiyalar borki, ularda aloxida katalizator kulanilmaydi. Lekin, reaksiya davomida xosil buladigan moddalardan birortasi katalizator vazifasini bajaradi. Bu jarayonni "avtokataliz" deyiladi. M: permanganat ion MnO_4^- bilan boradigan ($rN < 7$) oksidlanish - kaytarilish reaksiyalari avval sekinrok borib, bir oz vaktndan sung juda tezlashib ketadi:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ Chunki, reaksiya natijasida xosil buluvchi Mn^{2+} ioni katalizator vazifasini bajarib, reaksiyani tezlashuviga sabab buladi.

Kupchilik xollarda katalizator nima sababdan reaksiya tezligini oshiradi degan savol turadi. Bu savolga javob berish uchun katalitik reaksiyalarning energetik xususiyatlari va mexanizmini bilish zarur.

12-rasmga e'tibor berilsa, $A + Q + V \longrightarrow AV$ reaksiya bormaydi. Chunki bu reaksiyaning E_{akt} juda katta qiymatga ega. Agar ularga katalizator kushilsa, bu moddalardan biri katalizator bilan (E_{akt} ancha kichik bulgani uchun) juda tez reaksiyaga kirishib, $A + Q + K \xrightarrow{-E_1} AK$ moddasi oralik maxsulotni xosil kiladi. Keyingi boskichda AK - oralik maxsulot V moddasi bilan ta'sirlashadi:



AV - asosiy maxsulotni xosil kiladi va katalizator erkin xolda katalizator ajaralib chikadi. Bu reaksiyaning xam aktivlanish energiyasi juda kichik, shu sababli reaksiya juda tez amalga oshadi.

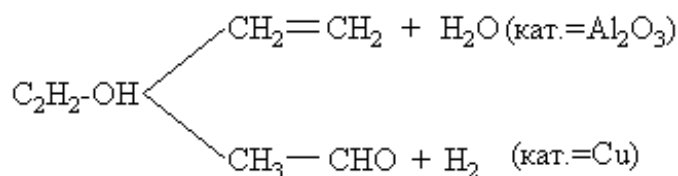
Demak, katalizatorning asosiy vazifasi reaksiyalarning aktivlanish energiyasini kamaytirishdan iborat.

Buning isboti sifatida kuyidagi dalillarni keltirish mumkin.

$2H_2 \longleftrightarrow H_2 + J_2$ reaksiyani taxlil etib kuraylik.

Agar reaksiyada katalizator ishlatilmasa E_{akt} q 168 kJG'mol. Agar katalizator - Au (oltin) bulsa, E_{akt} q 105 kJG'mol; agar katalizator - Pt (platina) bulsa, E_{akt} q 59 kJG'mol buladi.

Katalizator "selektivlik" (tanlovchanlik) xossasiga ega. Chunki, aynan 2 ta bir xil modda urtasida boruvchi katalitik reaksiyada katalizatorlarni uzgartirish bilan turli reaksiya maxsulotlari xosil qilish mumkin:



Umuman , katalitik reaksiyalarning kinetik tenglamasidan kelib chikkan xolda

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

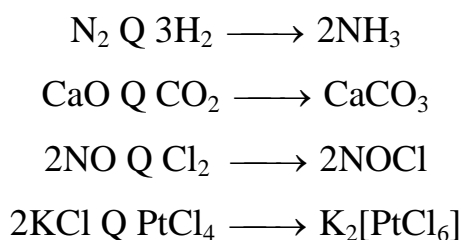
ifodasini e'tiborga olsak, E_{akt} kiymati eksponentsialning manfiy ishorali darajasida turibdi. Shunga kura xar kandy reaksiyaning E_{akt} kiymatining ozgina kamayishi K-ning kiymatini keskin ortishiga, boshkacha aytganda reaksiya tezligini ortishiga olib keladi.

Shunday moddalar xam borki, ularning uzlari katalizatorlik kila olmasalarda, biror katalizatorning akvtiligini oshiradilar. Bunday moddalarni "*promotor*" lar deb aytiladi. M: V_2O_5 katalizatorning promotori Na_2SO_4 tuzidir.

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

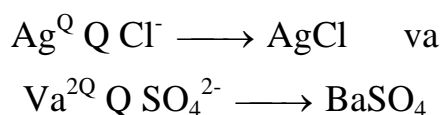
Uzaro ta'sirlashuvchi moddalarning tabiatiga, "elementar akt" da katnashuvchi zarrachalar (atom, molekula, radikallar, ionlar) xolatiga kura kuyidagi reaksiya turlari mavjud.

Oddiy reaksiyalar - bu molekular urtasida boruvchi ximiyaviy uzgarishlardir:

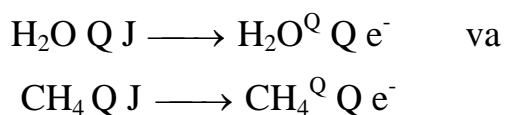


Bunday reaksiyalar valentliklari tuyingan zarrachalar urtasida borib, ularning aktivlanish energiyasi (E_{akt} q 150-450 kJG'mol) juda yukori bulgani uchun ancha kiyinchilik bilan sodir buladi va maxsus sharoitlarda boradi.

Aksariyat xollarda moddalar erituvchida eritilib, reaksiya eritmada boradi. Eritmada moddalar ionlarga parchalangani uchun ionlar urtasida uzaro ta'sirlashuv $E_{akt} < 80$ kJG'mol bulgani uchun juda tez boradi. Masalan:



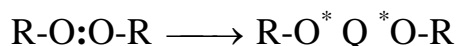
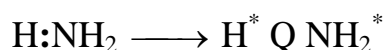
Ba'zi xollarda: elektrorazryad, kizdirish, nurlanish va mexanik ta'sir natijasida moddalar elektron chikarishi tufayli molekulyar ionlar xosil buladi. Bunday reaksiyalar juda tez boradi. M:



J - ionlanish uchun zarur bulgan energiya.

Yukoridagi ta'sirlar natijasida molekular tarkibidagi boglarni xosil kiluvchi elektronlar jufti ikkala atomlar urtasida teng taksimlanmaydi. Bu geterolitik parchalanish deyiladi. Shunday reaksiyalar xam borki, ularda ximiyaviy bogni xosil kilgan elektron jufti atomlar urtasida teng taksimlanadi, ya'ni gomolitik ajralish natijasida valent tuyinmagan aktiv zarrachalar - radikallar xosil buladi. Kupchilik reaksiyalar radikal mexanizmida boradi va bu reaksiyalar ($E_{akt} < 40$ kJG'mol) juda tezlik bilan boradilar.

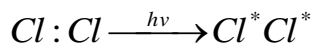
Radikallar xosil bulishiga misollar: $H:OH \longrightarrow H^+ \text{ Q } OH^*$



Radikal mexanizmida kupchilik polimerlanish reaksiyalari va zanjir reaksiyalari boradi.

Zanjir reaksiyalari. Biror aktiv markaz xosil bulib, bu aktiv markaz reaksiyaga kirishuvchi moddalarni uzaro ta'sirini bir-biriga uzatilishi bilan boruvchi reaksiyalardir. Misol sifatida HCl sintezini kurib chikaylik:

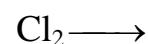
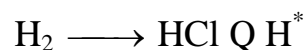
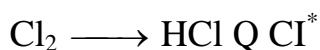
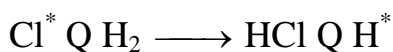
Reaksiyaning umumiy tenglamasi: $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$. Reaksiya borishi uchun H_2 va Cl_2 gazlari aralashmasiga ultra binafsha nuri, kuyosh nuri, enib turgan magniy metali ta'sir ettirilsa buldi, bunda xlor molekulasidan Cl^* radikallari xosil buladi:



Xosil bulgan Cl^* - atom radikallari vodorod molekulasiga ta'sir etadi:

$Cl^* + H_2 \longrightarrow HCl + H^*$ (E_{akt} q 24 kJ/mol). Shu bilan zanjir reaksiya boshlanib, H^* - atom radikali Cl_2 molekulasiga ta'sir etadi:

$H^* + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl^*$ (E_{akt} q 8 kJ/mol). Shu tartibda reaksiya davom etaveradi:



Zanjirning uzunligi bir necha yuz ming birlikkacha boradi. Xosil bulgan radikallarning uzaro tuknashuvlari:



zanjirning uzilishiga sabab buladi. Reaksiya sekinlashadi va tuxtaydi. Buni zanjirning rekombinatsiyasi deyiladi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Ximiyaviy kinetika deganda nimani tushunasiz?
2. Reaksiya tezligi nima?
3. Moddalar massalari ta'siri konuning moxiyatini tushuntiring.
4. Vant-Goff koidasini tushuntiring.
5. Aktivlanish energiyasi nima, uning axamiyati nimadan iborat?
6. Katalizator nima? Uning asosiy "vazifa"si nimadan iborat?
7. Gomogen va geterogen kataliz deganda nimani tushunasiz?
8. Ingibitorlar nima?

9. Reaktsiyaning molekulyarligi va tartibi deganda nimani tushunasiz?
10. Zanjir reaksiyalar xakida izox bering.

Tayanch iboralar:

Mavzuda urganiladigan asosiy tayanch iboralari: ximiyaviy kinetika, ximiyaviy reaksiya tezligi, reaksiyaning molekulyarligi, tartibi, tezlik doimiysi, urtacha tezlik, reaksiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar, moddalar massasi ta'siri konuni, Vant-Goff koidasi, aktivlanish energiyasi, katalizator, kataliz, katalitik reaksiyalar, zanjir reaksiyalar.

VI MAVZU

XIMIYAVIY MUVOZANAT

Reja:

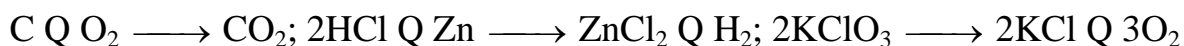
1. Ximiyaviy muvozanat xakida tushuncha. Kaytar reaksiyalar.
2. Ximiyaviy muvozanatning siljishiga kontsentratsiyaning ta'siri.
3. Ximiyaviy muvozanat siljishiga bosimning ta'siri.
4. Ximiyaviy muvozanat siljishiga temperaturaning ta'siri.
5. Ximiyaviy muvozanat doimiysi. Le-Shatele printsiipi.

Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1981., 96-101 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Vo'sshaya shkola", 1969 g., 172-175 betlar.
3. T.M. Mirkomilov, X.X.Muxitdinov "Umumiy ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1987 y., 73-77 betlar.
4. N.X. Maksudov "Umumiy ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1979 y., 79-85 betlar.

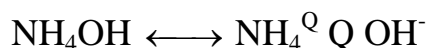
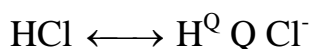
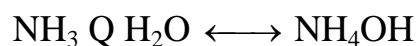
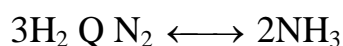
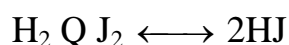
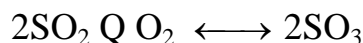
5. Z.K. Kodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik ximiyadan amaliy mashg'ulotlar", Toshkent "Ukituvchi", 1996 y., 39-40 betlar.

Umuman, barcha ximiyaviy reaksiyalarni ikki turga: kaytar va kaytmas reaksiyalarga bulish mumkin. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar tulik reaksiya maxsulotlariga aylanadigan jarayonlar - kaytmas reaksiyalar deyiladi. M:



Kaytmas reaksiyalar fakat bir yunalishda boradi va bular amalda tulik, oxirigacha boradigan reaksiyalardir. Agar dastlabki moddalar stexiometrik nisbatda olingan bulsa, reaksiya maxsulotlari dastlabki moddalar bilan ifloslanmagan, ya'ni toza moddalar xosil buladi.

Aksariyat ximiyaviy jarayonlar kaytar reaksiyalardir. Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning bir qismi reaksiya maxsulotlariga aylanib, ayni vaktida reaksiya maxsulotlari kaytadan dastlabki moddalarga aylanib turadigan ximiyaviy jarayonlar kaytar reaksiyalar deyiladi. Masalan:



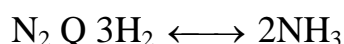
Bu misollardan kurinib turibdiki kaytar reaksiyalar ikkita uzaro karama-karshi boruvchi reaksiyalardan iborat bulib, ular katoriga kupchilik birikish, dissotsiyalanish, gidrolizlanish, kompleks xosil bulish reaksiyalarini kiritish mumkin.

Bu reaksiyalar davomida reaksiya boruvchi sistema (avtoklav, stakan, kolba) da doimo dastlabki moddalar xam, reaksiya maxsulotlari xam birgalikda uchraydi. Shu sababli aksariyat texnologik jarayonlarda kaytar reaksiyalarning kechishi ishlab chikarishni ancha kiyinlashtiradi. Bu kiyinchiliklar asosan, reaksiya tezligini ma'lum vaktidan sung uzgarmay kolishida, reaksiya

maxsulotlarini ifloslanishida, ishlab chikarish unumining pasayishida namoyon buladi. Kaytar reaksiyalarning uziga xos xususiyati ularda ximiyaviy muvozanat xolatining yuzaga kelib kolishidir.

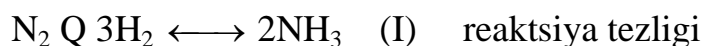
Yukorida keltirilgan kaytar reaksiyalardan xoxlagan birortasini taxlil etsangiz, xar birida kuyidagi xolatni kurish mumkin: (ammiak xosil bulish jarayonini kurib chikamiz).

1 mol N_2 gazi bilan 3 mol H_2 gazi aralashtirilib, tegishli sharoit yaratilsa, bu moddalar uzaro ta'sirlashadi:



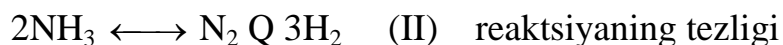
Ma'lum vakt davomida reaksiya boradi, bir ozdan sung guyo reaksiya tuxtab kolgandek tuyuladi. Shu paytda reaksion aralashmani analiz kilib kurilsa, unda dastlabki moddalar N_2 , H_2 va maxsulot NH_3 -ammiak moddasi borligini kurish mumkin. Agar sharoit uzgartirilsa, moddalarning konsentratsiyalari xam uzgarishi, lekin ularning mikdoriy nisbatlari xar bir xolatda deyarli bir xil kolishi aniklangan.

Buning sababini kuyidagicha izoxlanadi: moddalar aralashtirilganda reaksiya boshlanib, ammiak xosil bula boshlaydi:



$$V_{\text{tugri}} \text{ q } K_{\text{tugri}} [N_2] \cdot [H_2]^3;$$

vakt utishi bilan xosil bulgan maxsulot – NH_3 ning bir kismi parchalanib, kaytadan dastlabki moddani xosil kila boshlaydi:



$$V_{\text{teskari}} \text{ q } K_{\text{teskari}} [NH_3]^2 \text{ buladi.}$$

Vakt utishi bilan I reaksiya tezligi kamayib boradi. Chunki, massalar ta'siri konuniga kura N_2 va H_2 konsentratsiyalari kamayib borishi bilan V_{tugri} ning kiymati kamaya boshlaydi (12-rasm a-chizik). II reaksiya tezligi esa, aksincha orta boshlaydi. Chunki, vakt utishi bilan ammiakning konsentratsiyasi ortib boradi va V_{teskari} ning kiymati ortishiga olib keladi (b-chizik).

Sistemada shunday xolat yuzaga keladiki, u paytda I va II reaksiyalarning tezliklari uzaro teng bulib koladi:

$V_{\text{tugri}} \text{ q } V_{\text{teskari}}$ (s-chizik). Bunda vakt birligi ichida azot va vodoroddan kancha ammiak xosil bulsa, shu vakt ichida ana shuncha mikdordagi ammiak kayta parchalanib azot va vodorodni xosil kiladi, ya'ni tugri va teskari reaksiyalarning tezliklari teng bulib koladi. Bunga sistemaning ximiyaviy muvozanat xolati deyiladi. Ximiyaviy muvozanat paytida ximiyaviy reaksiyalar tuxtab kolmaydi, reaksiya davom etaveradi. Lekin karama - karshi reaksiyalarning tezliklarigina teng bulib turaveradi. Shu sababli buni dinamik (xarakatchan) muvozanat deyiladi.

Ximiyaviy muvozanatning mikdoriy xarakteristikasi sifatida muvozanat doimiysi – $K_{\text{muv.}}$ kabul kilingan.

Muvozanat doimiysi. Yukorida kurib chikilgan reaksiyalar uchun: tugri reaksiya tezligi $V_{\text{tugri}} \text{ q } K[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$; teskari reaksiya tezligi: $V_{\text{teskari}} \text{ q } K[\text{NH}_3]^2$ bulsa, ximiyaviy muvozanat sharti: $V_{\text{tugri}} \text{ q } V_{\text{teskari}}$ ga kura: $K[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3 \text{ q } K[\text{NH}_3]^2$ buladi. Bu tenglikdagi doimiylarini bir tomonga, moddalar konsentratsiyalarini ikkinchi tomonga utkazib yoqsak:

$$K_{\text{muv.}} \text{ q } K_{\text{tugri}} \cdot G' \cdot K_{\text{teskari}} \text{ q } [\text{NH}_3]^2 \cdot G' \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$$

tenglamaga kelamiz. Agar doimiylar nisbati xam bir doimiy uzgarmas songa teng bulishini e'tiborga olsak reaksiyalar tezlik doimiylarining nisbatlari $K_{\text{tugri}} \cdot G' \cdot K_{\text{teskari}} \text{ q } K_{\text{muv.}}$ ekanligi kelib chikadi. Buning ma'nosi - ximiyaviy muvozanatda turgan sistemada reaksiyada xosil bulgan moddalar konsentratsiyalar kupaytmasining muvozanatda turgan dastlabki moddalar konsentratsiyalari kupaytmasiga nisbati ayni temperaturada doimiy sondir.

Gazsimon moddalar ishtirok etadigan sistemalar uchun $K_{\text{muv.}}$ - ifodasi konsentratsiya urnida gazsimon moddaning partsial bosimlari eziladi. Masalan umumiy reaksiya: $aA \text{ q } bV \text{ q } sS \text{ q } dD$ uchun

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

Xar kandy reaksiya muvozanat doimiysining kiymati reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar tabiatiga va temperaturaga boglik bulib, moddalarning konsentratsiyasiga boglik emas.

Umuman, muvozanat doimiysi va reaksiyaning asosiy termodinamik xarakteristikalari (ΔG , ΔH , ΔS) urtasida uzviy boglanish mavjud.

Ma'lumki ΔG q $RT \ln K_{\text{muv}}$. Agar ΔG q $\Delta H - T \Delta S$ ekanligini eslasak, u xolda $\Delta H - T \Delta S$ q $RT \ln K_{\text{muv}}$ kelib chikadi. Tenglamani ΔH va $T \Delta S$ ga nisbatan echib K_{muv} kiymatini topsak:

$K_{\text{Muv}} = e^{-\Delta H / RT} \cdot e^{\Delta S / R}$ kelib chikadi. Bu formulada ΔH , ΔS va T lar eksponentsialning darajasida turibdi. Bundan kurinadiki K_{muv} ning kiymati temperatura uzgarishiga juda sezgir bulib, moddalarning tabiati (entalpiya va entropiya) ga boglikdir. Bu xulosalar xar kanday kaytar reaksiya (birikish, parchalanish, dissotsiyalanish, chumaning erishi, kompleks xosil bulishi, gidrolizlanish) uchun urinlidir.

Ximiyaviy muvozanatning siljishi. Le-Shatele printsipti.

Agar muvozanatda turgan sistemaning biror parametri yoki reaksiyon muxitning sharoiti uzgartirilmasa, sistema uzok vakt mobaynida bu muvozanat xolatida turaveradi. Agar shu sistemaning biror parametri (sharoiti) uzgarsa, sistemaning muvozanat xolati buziladi. Boshkacharok aytganda $V_{\text{tugri}} \neq V_{\text{teskari}}$ (muvozanat xolat) sharti uzgarib, V_{tugri} q V_{teskari} bulib koladi. Bu xolat fakatgina kuyidagi ikki shart: $V_{\text{tugri}} > V_{\text{teskari}}$ yoki $V_{\text{tugri}} < V_{\text{teskari}}$ dan biri amalga oshganda ruy beradi. Bunga ximiyaviy muvozanatning siljishi deyiladi. Muvozanat unnga yoki chap tomonga siljiydi. Sistema ximiyaviy muvozanati moddalar konsentratsiyalari (s), bosim (R) va temperatura (T) uzgarganda siljishi mumkin. Bu faktorlarning muvozanatni siljishiga kanday ta'sir etishini kurib chikamiz.

Ximiyaviy muvozanat siljishiga moddalar konsentratsiyasining ta'siri.

Agar ammiak xosil bulishi reaksiyasida (muvozanatda turgan) dastlabki moddalardan N_2 (yoki N_2) ning konsentratsiyasini oshirsak massalar ta'siri konuniga kura V_{tugri} q $K_{\text{tugri}} [N_2] \cdot [H_2]^3$ ifodaga muvofik tugri reaksiya tezligi ortishiga olib keladi. Bunda sistemada N_2 va H_2 ning mikdori kamaya boshlaydi. NH_3 mikdori muvozanat xolatidagi nisbatan ortadi. Reaksiyon aralashmada NH_3

mikdorining ortishi uz navbatida teskari reaksiya $\text{NH}_3 \longleftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ tezligi V_{teskari} ortishiga sabab buladi va ma'lum vaktan sung sistemada yangi muvozanat xolati karor topadi.

Bu muvozanatda turgan sistemada yana N_2 (yoki H_2) ning mikdorini oshirsak yana xuddi yukoridagi singari xolat kaytariladi. Ximiyaviy muvozanat ung tomonga siljiydi ($V_{\text{tugri}} > V_{\text{teskari}}$) va yana kaytadan muvozanat karor topadi ($V_{\text{teskari}} \text{ q } V_{\text{tugri}}$).

Agar sistemada reaksiya maxsuloti NH_3 ning mikdori oshirilsa, muvozanat teskariga - chapga siljiydi ($V_{\text{tugri}} < V_{\text{teskari}}$) va yana kaytadan muvozanat karor topadi.

Umuman, muvozanatda turgan sistemada dastlabki moddalar konsentratsiyasining ortishi bu moddalar mikdorini kamaytiruvchi reaksiya tezligi ortishi ($V_{\text{tugri}} > V_{\text{teskari}}$) ga olib keladi, muvozanat ungga, ya'ni reaksiya maxsulotlari mikdori ortishi tomonga siljiydi.

Reaksiya maxsulotlaridan birining mikdorini ortishi, shu maxsulot mikdorini kamaytiruvchi reaksiya, ya'ni dastlabki moddalar xosil bulish reaksiyasi ($V_{\text{tugri}} < V_{\text{teskari}}$) tezligi ortishiga, muvozanatni chapga siljishiga olib keladi.

Yukorida aytilgan misolimizda dastlabki moddalar konsentratsiyalarining kamayishi teskari reaksiya, $V_{\text{teskari}} < V_{\text{tugri}}$ ortishiga, ya'ni shu moddalar mikdorini oshiruvchi reaksiya tezligi ortishiga olib keladi.

Xosil bulgan maxsulot NH_3 - ning mikdorini kamayishi $V_{\text{tugri}} > V_{\text{teskari}}$ ga olib keladi, muvozanat ungga siljiydi.

Aksariyat xollarda, gazsimon moddalar ishtirokida boruvchi reaksiya (sistema) larda bosim uzgarishining ximiyaviy muvozanat siljishiga ta'siri xam xuddi yukorida baen etilgandek tushunilishi kerak.

Azot, vodorod va ammiakdan iborat ximiyaviy muvozanatda turgan sistemaning umumiy bosimi 3 marta (sistema xajmini 3 marta kamaytirish bilan) oshirilganda muvozanat kaysi tomonga siljishini taxlil etaylik.

Bunda, bosimning 3 marta ortishi gazsimon moddalarning mikdori 3 marta ortishiga va muvozanat siljishiga sabab buladi. Natijada muvozanat kaysi tomonga siljiydi? Shu savolga javob beraylik.

Bosim uzgarishigacha barcha moddalar konsentratsiyasi: $[N_2]_{muv.}$, $[H_2]_{muv.}$, $[NH_3]_{muv.}$. Reaksiyalar tezliklari:

$V_{tugri} \propto K [N_2]_{muv.} * [H_2]_{muv.}^3$ va $V_{teskari} \propto K [NH_3]_{muv.}^2$. Gazlarning bosimi 3 marta oshirilganda ularning konsentratsiyalari: $3[N_2]_{muv.}$; $3[H_2]_{muv.}$ va $3[NH_3]$ buladi. Xar bir reaksiyaning tezligi:

$$V_{tugri} \propto K(3[N_2]_{muv.}) (3[H_2]_{muv.}) \propto 81 K[N_2]_{muv.}[H_2]_{muv.}$$

$$V_{teskari} \propto K(3[NH_3]_{muv.}) \propto 9K[NH_3]_{muv.} \text{ buladi.}$$

Demak, sistema bosimining 3 marta ortishi tugri reaksiya tezligini 81 martaga, teskari reaksiya tezligini esa 9 marta ortishiga olib kelar ekan. Natijada tugri reaksiya tezligi teskari reaksiya tezligidan 3 marta yukori bulib, muvozanat buzilib ($V_{tugri} \gg V_{teskari}$ bulgani uchun) unnga siljiydi.

Bu xolat reaksiya tenglamasining ung va chap tomonlaridagi stexiometrik koeffitsientlar (1 mol N Q 3 mol H q 2 mol NH₃) yigindisi (4 mol ≠ mol) uzaro teng bulmagani uchun ruy beradi. Agar tenglamada dastlabki moddalar "mol" lar soni xosil bulgan moddalar "mol" lari soni bilan teng bulsa, masalan H₂ Q Cl₂ q 2HCl (1 mol Q 1 mol q 2 mol) bosimning uzgarishi sistema muvozanatini uzgaruviga olib kelmaydi. Lekin tenglamadagi moddalardan birortasining konsentratsiyasi uzgarishi, muvozanatni u yoki bu tomonga siljitgan bular edi.

Yukoridagilarga asosan xulosa kilsak, sistema xajmini kamaytirish bilan bosimning ortishi ximiyaviy muvozanatni gaz molekulari soni kamayadigan tomonga, ya'ni bosim kamayadigan tomonga siljitadi. Bosimning kamayishi esa muvozanatni bosim ortadigan tomongan siljitadi. Reaksiyaning ung va chap tomonlaridagi stexiometrik koeffitsientlar yigindisi uzaro teng bulsa, bosimning uzgarishi muvozanat siljishiga ta'sir etmaydi.

Temperaturaning ta'siri

Ximiyaviy muvozanat siljishiga temperaturaning ta'siri reaksiyaning endotermik yoki ekzotermik ekanligiga, ya'ni reaksiyaning issiklik effektiga bog'liq buladi.

Agar ammiak xosil bulishi reaksiyasining urganishni davom ettiradigan bulsak:

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 - \Delta H_{q} = -46,2 \text{ kJ/mol}$. Bu reaksiya issiklik chikishi bilan boradi, ekzotermik reaksiya ($\Delta N < 0$). Bu sistemada temperaturani oshirsak temperatura yutilishi bilan boradigan reaksiya $2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$ tezligi ortadi ($V_{\text{tugri}} < V_{\text{teskari}}$) va muvozanat chap ga siljiydi.

Temperatura pasaytirilsa, issiklik chikishi bilan boradigan reaksiya tugri tezligi ortadi ($V_{\text{tugri}} > V_{\text{teskari}}$) va muvozanat unnga NH₃ xosil bulishi tomonga siljiydi.

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

Kurib chikilgan ximiyaviy muvozanat siljishiga uch faktor ta'siridan umumiy xulosa: agar muvozanatda turgan sistemaga tashkaridan ta'sir etilsa (moddalar konsentratsiyasi, bosimi, temperatura uzgartirilsa) sistema uz muvozanatini shu ta'sir kamayadigan reaksiya borishi tomoniga siljitadi. Buni ximiyaviy muvozanat siljishi tugrisida Le-Shatele printsipi (yoki koidasi) deyiladi. Bu koida xar kanday ximiyaviy muvozanatda turgan reaksiya (texnologik jarayon) uchun kullanilib, jarayonlar borishini boshkarishning asosini tashkil etadi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Kaytar va kaytmas reaksiyalar deb kanday reaksiyalarga aytiladi.
2. Ximiyaviy muvozanat nima?
3. Muvozanat doimiysi nima va uning fizik ma'nosi nimada?
4. Le-Shatele printsipining moxiyatini tushuntiring.
5. Muvozanatga temperatura ta'sirini tushunish uchun nimaga e'tibor berish kerak?

6. Kandy sistemalarda muvozanatning siljishi bosimga boglik emas?

7. Muvozanatning siljishiga:

a) dastlabki moddalar mikdorining ortishi kandy ta'sir etadi?

b) dastlabki moddalar mikdorining kamayishi kandy ta'sir etadi?

v) maxsulotlar mikdorining ortishi kandy ta'sir etadi?

g) maxsulotlar mikdorining kamayishi kandy ta'sir etadi?

Tayanch iboralar:

Mavzuda urganiladigan asosiy tayanch iboralar: kaytar va kaytmas reaktsiyalar, ximiyaviy muvozanat, muvozanat doimiysi, muvozanatning siljishi, Le-Shatele printsipi.

VII MAVZU.
DISPERS SISTEMALAR. ERITMALAR.

Reja:

1. Dispers sistemalar va ularning turlari.
2. Chin eritmalar va ularning xosil bulishi.
3. Moddalarning eruvchanligi.
4. Eritmalar konsentratsiyasi va ularni ifodalash usullari.
5. Eritmalardagi osmos xodisasi.
6. Eritmalarning bug bosimi. Raul konunlari.

Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1981., 108-119 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Vo'sshaya shkola", 1969 g., 145-160 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashgulotlar" Toshkent "Uzbekiston" 1997 y., 32-100 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, X.X.Muxitdinov "Umumiy ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1987 y., 78-85 betlar.
5. K. Axmerov va boshkalar."Umumiy va anorganik ximiya" Toshkent "Ukituvchi", 1988 y., 135-140 betlar.
6. X.R. Raximov va boshkalar."Anorganik ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1980 y., 74-100 va 122-124 betlar.
7. N.X. Maksudov "Umumiy ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1979 y., 44-52 betlar.

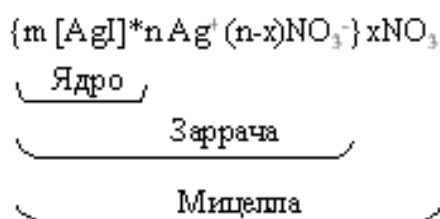
Kupchilik moddalar bir-birida (gaz - suyuklik, suyuklik-suyuklik, kattik modda - gaz, kattik modda - suyuklik) tarkaladi. Tarkalish natijasida geterogen yoki gomogen sistemalar xosil buladi.

Bir modda ichida (muxitida) ikkinchi moddaning juda kichik zarrachalar xolida tarkalishi (disperslanishi) dan xosil bulgan mikroheterogen sistemalar *dispers sistemalar* deyiladi. Xar kanday dispers sistema dispers muxitdan va unda tarkalgan modda zarrachalari - dispers fazadan iborat buladi. Dispers sistemalar bir-biridan dispers muxit va dispers fazaning agregat xolati, zarrachalarning ulchami (katta-kichikligi), ya'ni disperslik darajasi bilan fark kiladi.

Disperslik darajasiga kura: dagal dispers sistemalar ($r \text{ q } 100 - 10000 \text{ nm} \longleftrightarrow q \text{ } 10 \text{ mkm}$) mavjud. Bunday sistemalar suspenziyalar (dispers muxit - suyulik, dispers faza - kattik modda zarrachalari) - loyka suv; unning suvdagi aralashmasi, emulsiyalar (dispers faza va dispers muxit - suyuklik) - bueklar, sut kabi aralashmalar kiradi. Bu dispers sistemalar noturgun sistemalar bulib vakt utishi bilan buziladi. Masalan, loyka suv ma'lum vakt tinch tursa tiniydi, ya'ni tuprok zarrachalari chukadi. Bu sistemalarga chang (kattik modda - dispers faza, xavo - dispers muxit); tutun - dispers faza va dispers muxit gazsimon moddalar; kupiklar - (dispers muxit - suyulik, dispers faza - gaz); tuman (dispers faza - suyulik -(suv), dispers muxit - xavo) xam kiradi.

Nozik dispers sistemalar yoki kolloid eritmalar. ($r \text{ q } 1-100 \text{ nm}$, yoki $0,1 - 10,0 \text{ mkm}$) kolloid eritmalarini boshkacha "Zollar" xam deyiladi. Kolloid eritmalar dagal dispers sistemalarga nisbatan barkarordir. Ularga kogoz kleysi (K_2SiO_3 yoki Na_2SiO_3 ning suvli aralashmasi - "suyuk shisha"), AgI , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2S_3 - zollari misol buladi. Kolloid eritmadagi zarrachalar murakkab tarkibli bulib bu zarrachalar "**MITsELLA**" deyiladi.

KI va AgNO_3 tuzlari eritmalarini aralashuvidan xosil bulgan AgI - zolini kuyidagicha tasavvur etish mumkin.



Mitsellaning zaryadiga kura zollarni "gidrofil zol" (musbat kolloid) ga va "gidrofob zol" (manfiy kolloid) ga bulinadi. Bularga misollar sifatida Fe_2O_3 ning

gidrofil zoli - $\{[x\text{Fe}_2\text{O}_3] \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{Fe}^{3+} \cdot \text{Cl}^-\}$ va As_2S_3 ning gidrofob zoli $\{[x\text{As}_2\text{S}_3] \cdot z\text{HS}^- \cdot z\text{H}^+\}$ ni kursatish mumkin.

Kupchilik yukori molekulyar birikmalarning eritmalarida ular zarrachalarining ulchamlari katta bulganligi uchun bu moddalarning eritmalarini xam kolloid eritmalarga kiritiladi.

Umuman, kolloid eritmalarini olinishi, xossalari, ishlatilishi urganuvchi ximiya fanining bulimi mavjud bulib uni "kolloid ximiya" deyiladi va maxsus urganiladi.

Uta nozik dispers sistemalar. Bu sistemalarda r zarracha $< 10^{-8}$ sm bulib, modda ion yoki molekular xolida dispers muxitda tarkalgan buladi. Bu sistemalardagi zarrachalarni oddiy kuz bilan kurib bulmaydi. Uta nozik dispers sistemalarini chin (xakikiy) eritmalar xam deb aytiladi. Chin eritmalarini aloxida urganib chikamiz.

Chin eritmalar.

Kupchilik ximiyaviy uzgarishlar, shu jumladan texnologik jarayonlar eritmalarda kechadi. Xomashe va maxsulotlar sifatini nazorat kilish, ximiyaviy jarayonlar mexanizmini tulik urganish, moddalarni sintez kilish, ularning xossa va tuzilishlarini aniklash uchun eng kup kullaniladigan sistemalar - eritmalaridir.

Eritma - ikki yoki undan ortikcha komponent (tarkibiy kism) dan iborat bulgan gomogen sistemadir.

Eritmalar moddalarning agregat xolatiga kura kattik, suyuk, gazsimon xolatlarda buladi. Kattik eritmalar - bular turli tarkibga ega bulgan metallarning kotishmalari (pulat, chuyan, dyuralyuminiy, bronza, latun) va shishalardir.

Gazsimon eritmalarga xavo (azot, kislrod va boshka gazlardan iborat) va boshka gazlarning aralashmalari kiradi.

Kattik va gazsimon eritmalarda kaysi komponentning mikdori kup bulsa, shu komponent erituvchi xisoblanadi. Masalan: Chuyan - uglerod (4%) ning temir (96%) dagi eritmasi bulsa, xavo - azotdagi (78%) kislrod (21%) ning eritmasi buladi.

Eng kup urganiladigan va kup uchraydigan eritmalar suyuq eritmalaridir. Suyuq eritmalar - asoslar, kislotalar, tuzlarning va organik moddalarning suv yoki boshqa suyuq moddalarda erishidan hosil bulgan sistemalaridir. Shu sababli eritmalar katoriga kupchilik suyuqliklar (suv-spirt, spirt-efir, benzol-efir, atseton-suv, atseton-spirt, benzol-benzin va xokazo) ning uzaro aralashmalarini kiritish mumkin. Suyuq eritmalarda eritma hosil bulish jarayonida agregat xolatini uzgartirmaydigan komponent erituvchi deyiladi. Masalan: suvda osh tuzi eriganda (mikdoridan kat'iy nazar) osh tuzi kristallari suv ta'sirida kristall xolatini yukotadi, suv esa suyuq xolicha kolaveradi. Shuning uchun bunday eritmalarining barchasida suv erituvchi buladi.

Agar suyuqliklarning uzaro aralashuvidan hosil bulgan eritmalar bulsa, mikdori kup bulgan suyuqlik erituvchi xisoblanadi.

Eritmalarining hosil bulishi.

Eritmalarining hosil bulishini fizikaviy va ximiyaviy (gidratlar) nazariyalari kuyidagicha tushuntiradi.

Eritma erituvchilarda turli modda molekularini tarkalib ketishi, ya'ni erishi natijasida hosil buladi. Kattik moddalar erishida uning sirtidagi molekular erituvchi molekulari ta'sirida sirtidan "uzilib" eritmaga utadi. Diffuziya xodisasi va molekularlalaro ta'sir tufayli molekular eritma "ichiga" singib ketadi. Shu tarika kristall panjarani tashkil etgan barcha molekular (eritma erigan moddaga tuyinmaguncha) eritmaga utadi va eritma hosil buladi. Bu jarayon natijasida bir jinsli sistema hosil buladi va bunda erituvchining tabiati va kattik moddaning tuzilishi, ximiyaviy xossasi asosiy rolni uynaydi.

Suyuq moddalarning eritmaları hosil bulishida erituvchi va eriydigan moddalarning molekulari uzaro aralashib (diffuziya xodisasi tufayli) ketadi. Bu jarayonda moddalarning dipol momenti, kutblanuvchanligi kabi xususiyatlari asosiy urinni egallaydi. Shu sababli kutbli moddalar kutbli eruvchida, kutbsiz moddalar kutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi.

Eritmalarning bir jinsli bulishi, erish jarayonida issiklikning yutilishi yoki ajralib chikishi eritmalarni ximiyaviy moddalar deb aytishga asos buladi.

Lekin, eritmalar tarkibining xar xilligi va uzgaruvchanligi ularni mexanik aralashmalarga taallukli degan xulosaga olib keladi. Shu sababli eritmalarni ximiyaviy moddalar bilan mexanik aralashmalar urtasidagi "oralik sistema" deb karash kerak.

Yukoridagi xollarda va xar kanday eritmalarning xosil bulishida erituvchi molekulalari bilan eriydigan modda molekulalari urtasida uzaro ximiyaviy reaksiya boradi. Bu reaksiyaning maxsuloti sifatida erigan modda molekulalarining solvatlari xosil buladi. Agar A-moddasi biror eruvchi (lotincha "solven") da erisa, eritmada xosil bulgan yangi modda - solvat $[A \cdot n \text{ solv}]$ kurinishida eziladi. Erituvchi suv bulsa xosil bulgan moddalar $(A \cdot n \text{ H}_2\text{O})$ gidratlar deyiladi. Eritmalar xosil bulishining solvatlar (gidratlar) nazariyasini D.I.Mendeleev yaratgan.

Suvli eritmalardan ajratib olingan kupchilik kristall modddalar tarkibida bir necha molekula suv buladi: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ va xokazo.

Demak, gidratlar (solvatlar) ning tarkibi erigan modda tarkibiga, tabiatiga, erituvchining mikdoriga va tabiatiga boglik buladi.

Barcha ximiyaviy jarayonlar singari moddalarning erishi xam sistemaning entalpiyasi (ΔH), entropiyasi (ΔS) va izobor-izotermik potentsiali ΔG uzgarishi bilan xarakterlanadi. Termodinamika nuktai nazaridan biror modda boshka ikkinchi moddada eriganda $\Delta G \text{ q } \Delta H - T \Delta S < 0$ shart bajarilishi kerak.

Bundan kurinib turibdiki, doimiy temperaturada ΔG ning kiymati erish jarayonida zarrachalarning tartibsizligi (ΔS) - entropiya va entalpiya (ΔH) uzgarishidan iborat.

Bu ikkala kattalikning erish jarayoniga ta'siri kuyidagicha tushuntiriladi.

Suyuklik yoki kattik modda eriganda "tartibli" xolatdan tartibsiz xolatga utadi, ya'ni eruvchida tarkalib ketadi. Buning natijasida sistemaning entropiyasi

ortadi ($\Delta S > 0$), bu erish jarayonini uz-uzidan borishiga va $\Delta G > 0$ bulishida entropiya faktori xissasini ortishiga sabab buladi. Shuning uchun xam aksariyat xollarda kattik va suyuq moddalarning erishi temperatura ortishi bilan ortadi.

Gazsimon moddalarning suyuqliklarda erishida zarrachalar (gaz xolatdagi) tartibsiz xolatdan tartibi yukori bulgan (suyuqlik) xolatga utadi va $\Delta S < 0$, ya'ni bu jarayon entropiyaning kamayishiga olib keladi. Bunda ΔG -ning qiymatiga entropiya faktorining kushadigan xissasi kam buladi. Shu sababi gazsimon moddalarning eruvchanligi temperatura ortishi bilan kamayib, temperatura pasayishi bilan ortadi.

Eritma xosil bulish jarayonida sistemaning entalpiyasi yoki ortishi $\Delta H > 0$, yoki kamayishi $\Delta H < 0$ mumkin. Agar $\Delta H \approx \Delta U \approx Q_p \approx \Delta V$ ekanligini e'tiborga olsak va erish jarayonida xajm uzgarmaydi ($\Delta V = 0$) deb kabul kilsak, (sistema tashqi muxitga nisbatan ish bajarmaydi $Q_p \approx \Delta V \approx 0$) u xolda erish paytida entalpiya uzgarishi faqatgina sistemaning ichki energiyasi uzgarishidan $\Delta H \approx \Delta U$ iborat buladi. Boshkacharoq aytganda, ΔH (erish) asosan moddaning tuzilishi, kristall panjarasi buzilishiga sarflangan energiya (ΔH tuzilish) bilan yangi xosil bulgan moddalarning (solvatlanish gidratlanish) xosil bulish energiya ($\Delta H_{\text{solv.}}$) lari farki $\Delta H_{\text{erish}} \approx \Delta H_{\text{tuzilish}} - \Delta H_{\text{solv.}}$ dan iborat buladi.

Gazsimon moddalar uchun $\Delta H < 0$ bulgani, uchun $\Delta H_{\text{erish}} \approx -\Delta H_{\text{solv.}}$ buladi, ya'ni gazlarning suyuqliklarda erishida gaz molekulari bilan erituvchi molekulari urtasidagi uzaro ta'sir energiyasi asosiy faktor xisoblanadi va shu sababli doimo gazlarning erishi ($\Delta H_{\text{erish}} < 0$) ekzotermik jarayondir.

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

Ionli kristallardan iborat moddalar (NaNO₃, NH₄Cl, KCNS, NaCl, KNO₃, KCl, NH₄NO₃, CaSO₄ va boshkalar) da molekular orasidagi boglanish energiyasi juda katta qiymatga ega. Shuning uchun bu moddalar eriganda $\Delta H_{\text{tuzilish}} > \Delta H_{\text{solv.}}$

bulgani tufayli entalpiya uzgarishi $\Delta H > 0$ buladi. Bu moddalarning erishi endotermik reaksiyalardir, boshkacha aytganda bu moddalarning erishi temperatura ortishi bilan ortib boradi. Moddalar eriganda issiklikning yutilishidan foydalanib ba'zi bir sovutgich aralashmalar xosil kilinadi. Agar 60 g. NH_4NO_3 ni 100 gr. H_2O da eritilsa, sistemaning xarorati 30°C ga pasayadi, agar 88 g. NH_4NO_3 ni 100 g. suvda eritilsa 36°S ga temperaturani pasaytirish mumkin.

Ba'zi moddalarda $\Delta H_{\text{tuzilish}} \text{ q } \Delta N_{\text{solv.}}$ buladi. Bular molekulyar tuzilishli kutblanmagan moddalar bulib, ularning erishi entalpiya uzgarishisiz ($\Delta N_{\text{erish}} \text{ q } 0$) ruy beradi. Bu erish jarayonida $\Delta G < 0$ bulishi uchun asosan, entropiyaning uzgarishi ($\Delta S > 0$) xal kiluvchi rol uynaydi. Bunga misol sifatida I_2 kristallarning CCl_4 da erishini keltirish mumkin. Bu eritma xosil bulishida erituvchi va erigan modda molekulari urtasida yangi modda (solvat) xosil bulmaydi va bunday eritmalar kupincha oddiy ikkita moddaning aralashmasiga, ya'ni ideal eritmalarga yakin buladi.

Moddalarning eruvchanligi.

Xar kaday ximyaviy toza modda boshka moddada eriydi. Moddalarning eruvchanligi shu moddaning va erituvchining tabiatiga, temperaturaga boglik.

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

Kengrok ma'noda moddalarning eruvchanligi sifatida ayni sharoitda tuyingan eritmaning konsentratsiyasini kabul kilsa xam buladi. Shunga muvofik, eruvchanlik mikdoran erigan modda massasining tuyingan eritma massasiga nisbatini ifodalovchi foiz kiyamatga tengdir. Ba'zan 1 litr tuyingan eritmadagi erigan moddaning "mol" lar soni xam moddaning eruvchanligi deyiladi.

Kupchilik xollarda erituvchi sifatida suv ishlatilgani uchun moddalarning suvda eruvchanligi kuyidagicha xarakterlanadi: agar 100 g suvda 10 g. va undan kup mikdordagi modda erisa - yaxshi eruvchan; agar 10 g. dan 0,01 gacha erisa -

kam (yomon) eriydigan; agar 0,01 g. dan kam erisa - amalda erimaydigan modda deyiladi.

Moddalarning eruvchanligi ularning tabiatiga bog'lik. Kutbli moddalar kutbli erituvchida (spirt - suvda, ammiak - suvda, vodorod xlorid - suvda) yaxshi eriydi: kutbsiz moddalar kutbsiz erituvchilarda (iod - xloroformda, eg - benzolda, naftalin - benzolda) yaxshi eriydi.

Temperaturaning ortishi bilan moddalarning eruvchanligi xam ortib boradi. Buning sababi moddalarning erish issikligi mavzusida batafsil baen etildi. Moddalar eruvchanligini temperaturaga bog'likligi eruvchanlik grafigida kursatiladi. Ushbu grafikdan foydalanib xoxlagan temperaturada (100°S gacha) turli moddalarning 100 g. erituvchida necha gramm erishini bilib olish mumkin.

Kattik moddalarning eruvchanligi bosimga bog'lik bulmaydi.

Suyuk moddalar syuliklarda eriganda turlicha (cheksiz yoki cheklanmagan mikdorda) eriydi yoki aralashadi. Masalan, spirt suvda cheklanmagan mikdorda eriydi, boshkacha aytganda spirt va suv xoxlagan mikdoriy nisbatlarda aralashadi.

Dietil efiri ($\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$) xona temperaturasida suvda cheklanmagan mikdorda eriydi, ya'ni suv va efir aralashmasi ikki kavatdan iborat buladi. Yukori katlam - suvning efirdagi tuyingan eritmasi bulsa, pastki katlam efirning suvdagi tuyingan eritmasidir. Temperaturaning ortishi bu moddalarni bir-biridan eruvchanligini oshiradi va ma'lum temperaturada ikkala modda uzaro xoxlagan nisbatda aralashadi.

Uzaro cheklangan mikdorda eruvchi suyukliklarning cheksiz eruvchanlik xolatiga utadigan temperatura suyukliklarning kritik erish temperaturasi deyiladi. Bunga misol: fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) $66,4^{\circ}\text{S}$ da suvda cheklangan mikdorda eriydi, $66,4^{\circ}\text{S}$ dan boshlab esa, fenol cheklanmagan mikdorda suvda, suv esa fenolda eriydi (aralashadi). Shuning uchun "fenol-suv" sistemasi uchun $66,4^{\circ}\text{S}$ kritik erish temperaturasi deyiladi.

Ma'lumki ikkita uzaro aralashmaydigan suyuklik aralashmasiga uchinchi - bu ikkala moddada uz eruvchanlik koeffitsientiga proporsional xolda eriydigan modda kushilsa, bu modda ikkala suyuklikda turlicha eriydi.

Uzaro aralashmaydigan moddalar aralashmasida erigan (tarkalgan) moddaning konsentratsiyalari nisbati ayni temperaturada doimiy son bulib, erigan moddaning umumiy mikdoriga bog'lik emas. Buni "tarkalish konuni" deyiladi. Agar S - erigan moddaning birinchi erituvchidagi konsentratsiyasi, S - erigan moddaning ikkinchi erituvchidagi konsentratsiyasi bulsa, uning tarkalish koeffitsienti K quyidagicha ifodalanadi:

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

Iodning suvga nisbatan xloroformda tarkalish koeffitsienti Kq130 ga teng, ya'ni xloroformda erigan iod mikdori suvdagiga nisbatan 130 marta kup.

"Tarkalish konuni"ga asoslanib moddalarni bir-biridan ajratish, mikdorini oshirish - konsentrlash va ajratib olish (ekstraktsiyalash) mumkin.

Gazlar xam suyuqliklarda eriydi. Bu jarayon ekzotermik jarayon. Gazlarning suyuqliklarda erishi Genri konuniga buysunadi.

Doimiy temperaturada uzgarmas xajmdagi suyuqlikda erigan gaz mikdori shu gazning partsiyal bosimiga tugri proporsional.

$$C \propto K * P$$

bunda S - gazning tuyingan eritmadagi mikdori, P-gazning partsiyal bosimi va K - proporsionallik koeffitsienti yoki Genri doimiysi.

Agar suyuqlikda bir necha gazlar aralashmasi erisa, xar bir gazning eruvchanligi gazlarning umumiy bosimiga emas, balki shu gazning partsiyal bosimigagina bog'lik buladi.

Gazlarning eruvchanligi "mlG'100 ml" birlikda ifodalanadi.

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

GAZ	Eruvchanligi		Gaz	Eruvchanligi	
	0°	20°S		20°S	0°
Vodorod	2,15	1,8	SO ₂	171	87.8
Kislород	4,9	3,1	Cl ₂	461	236

Azot	2,35	1,5	N ₂	5,5	3,3
Ammiak	--	700	NH ₃	--	--

Moddalarning eruvchanlik koeffitsientiga kura tuyinmagan, tuyingan va uta tuyingan eritmalarga ajratiladi.

Tuyinmagan eritma. Ayni temperaturada ma'lum mikdor erituvchida erish koeffitsientidan kam mikdordagi modda erishidan xosil bulgan eritma - tuyinmagan eritma deyiladi. Agar eruvchanlik grafigiga e'tibor berilsa, 20⁰S da 100 ga suvda 36 g. NaCl eriydi. Agar shu sharoitda 15 g. NaCl erisa, tuyinmagan eritma xosil buladi. Bu eritmada yana kushimcha 21 g. modda eritib tuyingan eritma xosil kilinadi.

Tuyingan eritma - ayni temperaturada ma'lum mikdordagi erituvchida erish koeffitsientiga teng yoki undan kuprok mikdordagi modda erishidan xosil bulgan eritmadir. Tuyingan eritmada doimo erigan modda mikdori kristall (erimay kolgan) modda mikdori bilan muvozanatda buladi, ya'ni eritmaga utaetgan zarrachalar soni eritmadan kristalga utaetgan molekularlar soniga teng buladi.

Uta tuyingan eritma. Agar tuyingan eritmada erigan modda ustiga yana shu moddadan kushib temperatura oshirilib boraverilsa ortikcha kushilgan modda erib ketadi. Yana modda kushilib temperatura oshirilsa modda yana erib ketadi va natijada uta tuyingan eritma xosil buladi. Uta tuyingan eritmalar azaldan (T.E.Lovits, 1794 y) ma'lum bulib, ular oddiy sharoitda noturgun sistemadir.

Shu tufayli bu eritmaga ozgina mexanik ta'sir (eritma turgan idishga oddiy zarb) berilsa yoki ozgina kattik modda zarrachasi kushilsa, temperatura pasaytirilsa eritmani buzilishiga - erigan moddaning ortikcha mikdori kayta kristallanib ajralib chikadi. Shu usul (kayta kristallash) bilan kupchilik moddalar tozalanadi. Bunda kupincha kristallogidratlar olinadi. Masalan: Na₂S₂O₃*5H₂O (natriy tiosulfat kristallogidrati), Na₂SO₄*10H₂O (Glauber tuzi), Na₂B₄O₇*10H₂O (bura), SiSO₄*5H₂O (mis kuporosi).

Eritmalarning kontsentratsiyalarini ifodalash usullari.

Eritmaning biror xajmi yoki massasi birligida erigan modda mikdorini kursatuvchi kattalik eritmaning konsentratsiyasi deyiladi va S - xarfi bilan belgilanadi.

Eritma konsentratsiyasini ifodalashning quyidagi turlari mavjud:

- a) erigan moddaning massa ulushi (ω) yoki foiz konsentratsiya (S %)
- b) molyar konsentratsiya (S_m , molG'l)
- v) normal yoki ekvivalent konsentratsiyasi (S_n ; N , g-ekvG'l)
- g) Titr (T , gG'ml)
- d) molyal konsentratsiyasi (m , molG'1000 g)
- e) molyar kism (N , mol)

Xar bir konsentratsiyasi turini aloxida karab chikamiz.

Foiz konsentratsiya.

Xar kandy eritmaning 100 grammida erigan moddaning gramm mikdorini kursatuvchi kiyamat foiz konsentratsiya deyiladi.

Foiz konsentratsiya quyidagi formula erdamida xisoblanadi:

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

Kupchilik xollarda bu konsentratsiyani "massa ulushi" xolida:

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

ifodalanadi. Uning ma'nosi eritma umumiy ogirligining kanchasi erigan modda xissasiga tugri kilishini bildiradi.

Ma'lumki, eritmalar suyuk xolda bulgani uchun uning mikdori xajm birligida (V , ml, sm^3 , litr) ifodalanadi. Bunday xollarda eritma massasi bilan xajmi urtasidagi boglanish $m = V \cdot d$ xolida eziladi. Bu erda d – 1 eritmaning zichligi, ya'ni 1 ml (sm^3) xajmdagi eritmaning ogirligi deyiladi va gG'ml, gG' sm^3 , kgG' m^3 birlikda ulchanadi. Masalan, 98% li H_2SO_4 eritmasining zichligi 1,84 gG' sm^3 ga teng deganda shu eritmaning 1 sm^3 yoki 1 millilitri 1,84 g. massaga ega, deb tushunish kerak.

Yukoridagilarni e'tiborga olsak, eritmaning foiz konsentratsiyasi:

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

Faraz kilaylik, osh tuzi eritmasining konsentratsiyasi 15% (0,15) li bulsin. Buning ma'nosi, osh tuzi eritmasining 100 gramida 15 g. NaCl moddasi 85 g. H₂O da erigan. Boshkacha aytganda, shu eritmaning 1 ogirlik kismi (g.) da 0,15 ogirlik kism (g.) NaCl va 0,85 ogirlik kism (g.) H₂O dan iborat.

Molyar konsentratsiya.

Eritmalarning molyar, normal konsentratsiyalari va titr xajmiy konsentratsiyalar katoriga kirib, eritmaning xajmi birligida erigan modda mikdorini ifodalaydi.

1 litr (1000 ml) eritmada erigan moddaning "mol" lar mikdorini kursatuvchi kiyamat molyar konsentratsiya deyiladi. Uni xisoblash formulasi:

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

Bu erda V - eritmaning xajmi, n - erigan moddaning "mol" lar soni. Agar n q mG'M va xajmni millilitrda ifodalasak, u xolda:

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

Bu erda m modda - erigan modda massasi, gr, M erigan moddaning molekulyar massasi, gG'mol.

Agar, H₂SO₄ ning 0,5 molG'l (molyar) konsentratsiyali eritmasi deyilsa, xar bir litr eritmada 0,5 mol (yoki 0,5 98 q 49 gramm) H₂SO₄ erigan, degan ma'noni tushunish kerak.

Normal (ekvivalent) konsentratsiya

Xar kanday eritmaning 1 litri (1000 millilitr) da erigan moddaning gramm - ekvivalent soni (ekvivalent mikdori) ni bildiruvchi kiymatga normal konsentratsiya deyiladi. Normal konsentratsiyani xisoblash formulalari:

$$C_H = \frac{n_{(zp.ekv)}}{V} \text{ yoki } n_{(zp.ekv)} = \frac{M_{modda}}{\mathcal{E}_{modda}}$$

V q 1000 ml ekanligini e'tiborga olsak:

$$C_H = \frac{m_{modda} \cdot 1000}{\mathcal{E}_{modda} \cdot V_{(ml)}} \text{ (n) (g.ekvG'l) buladi.}$$

Ushbu konsentratsiyani xisoblash uchun "ximiyaning asosiy konunlari" mavzusidagi murakkab moddalarning ekvivalentini xisoblash formulalarini bilish shart.

Agar, NaOH ning 0,25 n li eritmasi deyilsa, shu eritmaning xar 1 litrida 0,25 g.ekv (yoki 0,25*40 q 10 g.) NaOH erigan, degan ma'noni anglash lozim.

Molyar va normal konsentratsiyalarning formulalaridan kurinib turibdiki, eritmaning konsentratsiyalari eritma xajmiga teskari proporsionaldir, ya'ni anik konsentratsiyali eritmaning xajmi avvalgisiga nisbatan necha marta ortsa, eritma konsentratsiyasi shuncha kamayadi.

Aksariyat xollarda molyar va normal konsentratsiyalar foiz konsentratsiya bilan almashtirilishi yoki aksincha masalalarni xal etishga turgi keladi. Shunday xollarda kuyidagi formulalardan foydalanish mumkin:

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

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

Eritmaning titri.

Eritmaning 1 millilitr (sm³) da erigan moddaning gramm mikdorini kursatuvchi kiymatga eritmaning titri deyiladi.

Yukoridagi koidaga kura, xlorid kislotasi (HCl) eritmasining titri 0,00365 gG/ml teng deylik. Bu eritmaning 1 ml da 0,00365 g. HCl erigan degan ma'noni anglatadi.

Umuman, eritmaning titri bilan molyar va normal konsentratsiyalari urtasida quyidagicha boglanish bor:

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

Molyal konsentratsiya.

Molyal konsentratsiya odatda kam ishlatiladigan konsentratsiya turidir.

Molyal konsentratsiya deb, 1000 g. erituvchida erigan moddaning "mol" lar soniga aytiladi va M q n G' 1000 g. formula bilan xisoblanadi. Agar 1000 g. erituvchida 1 mol modda erigan bolsa, bu eritma 1 molyalli deyiladi.

Molyar kism.

Kupchilik xollarda eritmalar konsentratsiyasi molyar kism orkali ifodalandi. Umuman, eritmadagi erigan modda va erituvchining mikdori 1 mol deb olinsa, shu 1 molning kandy xissasi erigan moddaga va kandy kismi erituvchiga tugri kelishini kursatuvchi mikdorga molyar kism deyiladi. Shunga kura, erituvchining molyar kismi:

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

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

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

$$n_1 = \frac{m_{\text{erituvchi}}}{M_{\text{erituvchi}}}; \quad n_2 = \frac{m_{\text{erigan modda}}}{M_{\text{erigan modda}}}$$

Xar kanday eritma uchun $N_1 Q N_2 q 1$ ga teng. Bu formulalardan tegishli xisoblashlarda foydalaniladi.

Eritmalardagi osmos xodisasi.

Ma'lumki eritma xosil bulishida yoki konsentratsiyalari bir-biridan fark kiluvchi eritmalar uzaro aralastirilganda eritmadagi modda zarrachalari va erituvchi molekulalari eritma ichida tartibsiz (Broun) xarakat kila boshlaydi. Bunga misol turli konsentratsiyali shakar eritmaları aralashmasi bula oladi. Agar konsentratsiya kam shakar eritmasiga konsentratsiyasi yukori bulgan shakar eritmasi kushilsa, eritma ichida shakar molekulalari kup joydan kam joyga, erituvchi molekulalari xam kup joydan kam joyga utadi. Eritmada diffuziya xodisasi ruy beradi. Bunda eritmaning entropiyasi $\Delta S \rightarrow \max$ bulguncha, ya'ni eritmada yangidan erigan modda (shakar) molekulalari kayta tekis taksimlanmagunicha davom etadi. Bu ikki *eklama diffuziya* deyiladi.

Agar shakar eritmasi solingan, devori yarim utkazgich xossaga (bir tomonlama utkazuvchan) idishni suvli idishga tushirilsa, bir eklama diffuziya ruy beradi. Suvli idishdagi suv molekulalari (ulchami kichik bulgani uchun) shakar eritmasiga - ichki idishga uta boshlaydi. Ichki idishdagi shakar molekulalari idish devoridagi teshiklarning ulchamidan katta bulgani uchun tashki suvli idishga uta olmaydi. Natijada ichki idishdagi eritma xajmi orta boshlaydi va eritma idishga tutashtirilgan nay orkali kutarila boshlaydi. Bunga *osmos xodisasi* deyiladi.

Osmos xodisasi tufayli ichki idishdagi bosim (gidrostatik bosim) ortadi va suyulik tashki bosimga nisbatan ish bajarib yukoriga kutariladi. Shu jarayonda bajarilgan ishga osmotik bosim deyiladi. Ayni misolda osmotik bosim suyuklikning dastlabki va oxirgi xolatdagi satxlari farkiga teng buladi.

Osmos xodisasi tufayli yuzaga kelgan gidrostatik bosim tashki muxitdagi bosim bilan tenglashganda osmos xodisasi tuxtaydi.

Umuman eritmalardagi osmotik bosim Vant-Goff konuniga kura eritmada erigan modda mikdori S va temperatura (T) ga tugri proporsionaldir:

$P_{osm.}$ q CRT; bunda $P_{osm.}$ - eritmaning osmotik bosimi, Pa, KPa, mm. sim. ust.; R - gaz doimiysi 8,314 jG'mol*K.

Agar C q nG'v molyar konsentratsiyasi ekanligini va n q mG'M ekanligini va xajm (V) millilitrda ulchanishini e'tiborga olsak eritma osmotik bosimi kuyidagiga ifodalanadi:

$$P_{osm.} \text{ q } 1000 \text{ m RTG'M V}$$

Kurinib turibdiki, eritmada erigan moddaning molekulyar ogirligi kanchalik kichik, temperatura va erigan modda mikdori kanchalik katta bolsa, osmotik bosim shunchalik yukori buladi.

Osmotik bosim odam organizmi, usimliklar xaetida katta axamiyatga ega.

Usimliklar ildizi xam yarim utkazgichlik xossasiga ega. Tuprokdagi nam (H_2O) ni tortib olib usimlik tanasida katta bosim xosil kiladi. Buning isboti usimlik shoxchasi kesib olinsa va bir oz vakt kuyilsa sulib koladi va kaytadan suvli idishga (yoki nam tuprokka) kuyilsa kaytadan uz xoliga keladi. Shu sababli usimlik xatto tuprok tagidan unib chikadi, daraxtning shoxlari egilib kuyilgan bulsada yana yukoriga karab usadi.

Tajribalarning kursatishicha, agar erdagi namlik 6% ga teng bulib, xarorat 20^0S balsa, bunday erga ekilgan don ekinlari urugi ichida osmotik (gidrostatik) bosim $4,05 \cdot 10^6$ Pa ni tashkil etar ekan.

Odam organizmidagi xujayra va tukimalar xam yarim utkazgich parda xossasiga ega. Iste'mol kilinadigan suyukliklar, ozik-ovkatlarning odam tanasiga singishi, muskullarning rivojlanishi osmos xodisasi tufayli sodir buladi.

Eritmalarning bug bosimi, kaynash va muzlashi. Raul konunlari.

Ma'lumki xar kandy suyuk modda temperaturaning xoxlagan kiymatida doimo uz bugi bilan muvozanatda buladi:

$$\text{Suyuklik} \longleftrightarrow \text{Bug}$$

Suyulik ustidagi bug-gazsimon modda bulgani uchun uz bosimiga ega. Suyuklik ustidagi bugning bosimi (xar bir temperatura kiymatida) doimiy sondir.

Toza suyuklik, masalan, suv erituvchi bulsa, uning ayni temperaturadagi tuyingan bug bosimi P_1 ga teng. Suvda biror modda (shakar, glyukoza, mochevina) eritilsa, xosil bulgan eritma ustidagi bug bosimi P_2 buladi va uning kiymati ayni temperaturada toza suvning tuyingan bug bosimidan past buladi: $P_1 > P_2$.

Ikkala bosim urtasidagi fark ΔP q $P_1 - P_2$ eritma tuyingan bug bosimining pasayishi deyiladi. Bu ΔP farkning toza erituvchi (suv) tuyingan bug bosimiga nisbati $\frac{\Delta P}{P_1} = \frac{P_1 - P_2}{P_1}$ q $P_1 - P_2$ eritma tuyingan bug bosimining nisbiy pasayishi deyiladi.

Frantsuz fizigi Raul (1887 y) eritma tuyingan bug bosimini urganib uzining birinchi konunini yaratdi. Uning fikri – eritma tuyingan bug bosimining nisbiy pasayishi eritmada erigan moddaning molyar kismiga tugri proporsionaldir:

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

bunda: N_2 - erigan modda ning molyar kismi;

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

Buning sababi yukoridagi "suyuklik - bug" muvozanat xolatidan kelib chikadi. Chunki, suvda modda eriganda suv molekulari erigan modda molekulari bilan birikma - gidratlarni xosil kilgani uchun suvdagi suv molekulari mikdori kamayadi. Bu kamaygan molekularni suvli eritma uz ustidagi (bug xolatidagi) suv molekularini suyuklikka aylanishi, ya'ni $(H_2O)_{suv} \longleftrightarrow (H_2O)_{bug}$ muvozanatni chapga siljishi tufayli tuldiradi. Bug xolatidagi suv molekularining sonini kamayishi ayni temperaturadagi bosimni kamayishiga sabab buladi va eritma ustidagi bug bosimi toza suvnikidan past buladi. Bu xulosa xar kanday eritma uchun doim urinlidir.

Bu xulosalar suv va eritmaning xolat diagrammasi tuzilib, izoxlanadi. Bu grafikka asosan toza suvning barcha xolatlardagi bug bosimi (R_1) suvli eritmaning bug bosimi (R_2) dan yukori va eritmaning konsentratsiyasi kanchalik yukori bulsa grafikdagi suv va eritmani ifodalovchi egri chiziklar urtasidagi fark shunchalik katta buladi.

Eritmaning kaynash va muzlash temperaturasi

Eritmalarning kaynash va muzlash temperaturalari xam oddiy toza erituvchi yoki toza ximiyaviy moddanikidan fark kiladi.

Ma'lumki, xar kandy suyuq modda ma'lum temperaturada kaynaydi. Ya'ni uning ichki bosimi tashki muxit bosimiga teng bulganda u gazsimon xolatga utadi. Xuddi shu singari suv 100°S da ($R \text{ q } 101,3 \text{ KPa}$) kaynaydi. 0°S da suyuq xolatdan kattik xolatga utadi - muzlaydi.

Suvda moddalar eriganda suvning (anikrogi xosil bulgan eritmaning) kaynash temperaturasi va muzlash tumperaturasi uzgaradi. Eritmalar toza moddalardan farkli ravishda biror temperatura oraligida kaynaydi va muzlaydi. Buning sababi eritmada turli tarkibli gidratlar (solvatlar) ning xosil bulishidir.

Eritma kaynay boshlagan (yoki muzlay boshlagan) temperatura eritmaning kaynash (yoki muzlash) temperaturasi deyiladi va $t_{\text{kayn. eritma}}$ eritma yoki $t_{\text{muz Oeritma}}$ xolida belgilanadi. Eritmalarning kaynash temperaturasi erituvchining kaynash temperaturasidan doimo yukori bulib, muzlash temperaturasi erituvchi muzlash temperaturasidan past buladi.

Eritma kaynash temperaturasi ($t_{\text{kayn. eritma}}$) bilan toza erituvchi kaynash temperaturasi ($t_{\text{kayn. erituvchi}}$) urtasidagi fark $\Delta t_{\text{kayn. q } t_{\text{kayn. (eritma)}} - t_{\text{kayn. erituvchi}}$ eritma kaynash temperaturasining ortishi deyiladi.

Erituvchi muzlash temperaturasi bilan eritma muzlash tumperaturasi ($t_{\text{muz erituvchi}}$) urtasidagi fark $\Delta t_{\text{muz q } t_{\text{muz (erituvchi)}} - t_{\text{muz (eritma)}}$ esa, eritma muzlash temperaturasining pasayishi deyiladi.

Raulning ebulioskopik (kaynash) va krioskopik (muzlash, kotish) konunlariga kura:

a) eritma kaynash temperaturasining ortishi eritmada erigan modda mikdoriga tugri proportsional:

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

b) Eritma muzlash temperaturasining pasayishi eritmada erigan modda mikdoriga tugri proportsional:

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

bu formulalarda m - eritmaning molyal konsentratsiyasi;

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

M - erigan modaning molekulyar massasi, g.G'mol.

E - erituvchining ebulioskopik doimiysi bulib, 1000 g. erituvchida 1 mol modda eriganda erituvchi kaynay temperaturasi necha gradusga ortishini kursatadi. Uning kiymati erituvchining tabiatiga boglik.

K - erituvchining krioskopik doimiysi, 1000 g. erituvchida 1 mol modda eriganda uning muzlash temperaturasi necha gradusga pasayishini kursatadi.K-ning kiymati fakat erituvchining tabiatiga boglik.

Kuyidagi turli erituvchilar uchun E va K ning kiymatlari keltirilgan:

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

Kupchilik xollarda yukoridagi konuniyatlardan foydalanib ebulioskopik yoki krioskopik usullarda moddalarning molekulyar ogirliklari tajribada aniklanadi.

Ba'zi xollarda nazariy xisoblash asosida amalda past temperaturada muzlovchi aralashmalar xosil kilinadi. Shu yul bilan suvda ma'lum mikdordagi NaCl eritilib - 21⁰S gacha muzlamaydigan aralashma xosil kilsa buladi va xokazo.

Takrorlash uchun savollar.

1. Dispers sistema, disperslik tushunchalarini izoxlang.
2. Dispers sistemalar kandy klassifikatsiyalanadi?
3. Eruvchanlik koeffitsienti - nima?
4. Tuyinmagan, tuyingan, uta tuyingan eritmalar ga izok bering.
5. Eritma konsentratsiyasi deganda nimani tushunasiz? Molyar, normal konsentratsiyalarni izoxlang.

6. Eritma moddani massasi ulushi (foiz konsentratsiya) va eritma titri deganda nimani tushunasiz?

7. Eritmalarda diffuziya va osmos xodisalarining mohiyatini tushuntiring.

8. Eritmalarning muzlash va qaynash temperaturayadi deganda nimani tushunasiz.

9. Ebulioskopik va krioskopik doimiylarning ma'nosini tushuntiring.

10. Gazlarning eruvchanligiga oid Genri konunini izoxlang.

11. Raul konunlarining ma'nosini tushuntiring.

12. Osmotik bosim tugrisida Vant-Goff konunini izoxlang.

Tayanch iboralar:

Bu mavzuda urganiladigan tayanch iboralar: dispers sistema, dispers muxit, dispers faza, dagal, nozik dispers sistemalar, suspenziya, emulsiya, kolloid eritma, zollar, chin eritma, kattik, suyuq, gaz eritmalar, gidratlar, solvatlar, erish issikligi (entalpiya), moddalarning eruvchanligi, tarkalish koeffitsienti, Genri konuni, tuyingan, tuyinmagan, uta tuyingan eritmalar, eritma konsentratsiyasi (foiz, normal, molyar, titr, molyal, molyar kism), osmos xodisasi, Raul konuni, ebulioskopik va krioskopik konunlar.

VIII MAVZU

ELEKTROLITLARNING ERITMALARI.

Reja:

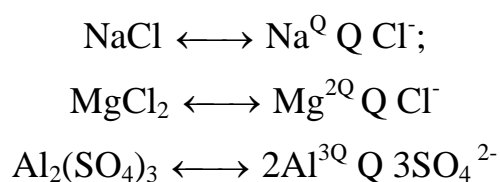
1. Elektrolitlar xakida tushuncha.
2. Izotonik koeffitsient.
3. Elektrolitik dissotsiyalanish nazariyasi.
4. Dissotsiyalanish darajasi va doimiysi.
5. Suvning ion kupaytmasi. rN xakida tushuncha.

Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1981., 119-124 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Vo'sshaya shkola", 1969 g., 186-187 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashgulotlar" Toshkent "Uzbekiston" 1997 y., 100-107 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, X.X.Muxitdinov "Umumiy ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1987 y., 87-94 betlar.
5. K. Axmerov va boshkalar."Umumiy va anorganik ximiya" Toshkent "Ukituvchi", 1988 y., 141-143 betlar.
6. X.R. Raximov va boshkalar."Anorganik ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1980 y., 86-100 betlar.
7. Z.K. Kodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik ximiyadan amaliy mashgulotlar", Toshkent "Ukituvchi", 1996 y., 53-68 betlar.

Kupchilik tajribalar shuni kursatadiki, aksariyat kislota, asos va tuzlarning eritmalari osmotik bosimi, kaynash temperaturasining ortishi, muzlash tumperaturasining pasayishi va eritma bug bosimining nisbiy pasayishi ularning molyar kontsentratsiyalari qiymatiga nisbatan ikki, uch va bir necha marta yukori buladi. Masalan: osh tuzi 1% li eritmasining tajribada topilgan $\Delta t(\text{muz})$ qiymati Raulning krioskopik konuni formulasi buyicha xisoblangan qiymatdan kariyib ikki marta, MgCl_2 uchun - 3 marta va $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ eritmasi uchun - 5 marta katta chikadi.

Buning sababi shuki, bu moddalarning suvli eritmasida yoki suyuklanmasida zarrachalarning soni 2,3, ...5 marta kup, ya'ni kislota, asosiy tuzlar eriganda yoki suyuklanmaga utganda musbat va manfiy zaryadli ionlarga parchalanadi:



Moddalarni karama - karshi zaryadli ionlarga parchalanishi elektrolitik dissotsiyalanish (parchalanish) deyiladi. Eritmada va suyuklanmada musbat va

manfiy zaryadli ionlarga parchalanib elektr tokini utkazish xossasiga ega bulgan moddalarni elektrolitlar deyiladi.

Yukoridagi misollardan kurinib turibdiki, NaCl dissotsiyalansa uning 1 molekulasi 2 ta ionga, MgCl₂ -3 ta (1 ta Mg va ikkita - Cl) ionlariga, Al₂(SO₄)₃ esa - 5 ta (2 ta - Al, 3 ta -SO₄) ionga parchalanadi. Shu sababli bu moddalarning eritmalari Δt(muz) qiymati Raul konunidan 2,3 va 5 marta chetga chikadi. Bu chetlanishlarni e'tiborga oluvchi kattalik - izotonik koeffitsient tushunchasi kiritilgan. Izotonik koeffitsienti i-xarfi bilan belgilanib, uning qiymati elektrolit eritmasining osmotik bosimi, tuyingan bug bosimi, kaynash va muzlash temperaturalarining tajribada topilgan qiymati ayni kontsentratsiyali eritma uchun nazariy xisoblangan qiymatdan necha marta fark kilishini kursatadi va kuyidagicha xisoblanadi:

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

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

Elektrolitlar eritmasida xam osmos xodisasi ruy beradi. Lekin bu osmotik bosimning qiymati elektrolitmas moddalarning osmotik bosimidan fark kiladi va kuyidagicha matematik kurinishida ifodalanadi:

$P_{осм}$. q iCRT yoki

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

Xuddi shuningdek elektrlit eritmalarining kaynash va muzlash temperaturalarining uzgarishi

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

formular bilan xisoblanadi.

Yukoridagi fikrlarning isboti sifatida kuyidagi jadvalni keltiramiz:

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

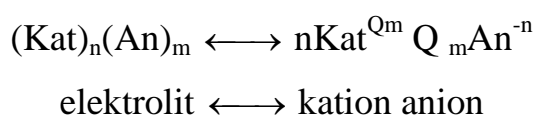
Tuzning nomi	Formulasi	Muz. temp. ning pasay.		$i = \frac{\Delta t_{\text{muz (таж)}}}{\Delta t_{\text{muz (наз)}}$
		Tajribada	Nazariy	
Kaliy xlorid	KCl	0,673	0,372	1,812
Kaliy nitrat	KNO ₃	0,664	0,372	1,782
Magniy xlorid	MgCl ₂	0,519	0,186	2,793
Kaltsiy nitrat	Ca(NO ₃) ₂	0,461	0,186	2,483

Shuni e'tiborda tutish kerakki, yukoridagi singari osmotik bosimning yukori bulishi nafakat elektrolit eritmalariga xos bulib kolmay, balki ba'zi gazsimon va gazga aylanadigan moddalar uchun xam xosdir. Masalan, PCl₅ fosfor pentaxlorid kizdirilganda PCl₅ → Cl₃ Q Cl₂ tenglama buyicha termik dissotsiyalanadi va sistemadagi zarrachalar soni ikki marta ortadi. Shu tufayli sistemaning tajribada aniklangan osmotik bosimi Raul konuni buyicha xisoblanganidan ikki marta yukoridir.

Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi.

Shved olimi S.Arrenius elektrolit eritmalarining Raul konunidan chetlanishi va elektr tokini utkazish xossalarini urganib elektrolitik dissotsiyalanish nazariyasini yaratdi. Uning nazariyasiga kura:

xar kaday elektrlit suvli eritmada yoki suyuklanmada musbat va manfiy zaryadli ionlarga parchalanadi:



- musbat zaryadli ionlar - kation (elektrning manfiy zaryadli kutbi - katodga tortiluvchi ion;). Bular H^Q, NH₄^Q va barcha metallarning ionlari.

- manfiy zaryadli ionlar - anion (elektrning musbat kutbi -anodga tortiluvchi ion) deb aytiladi. Bu ionlarga OH⁻ va barcha kislota koldigi ionlari kiradi.

- Kation va anionlar eritmada va suyuklanmada elektr tashuvchilik vazifasini bajaradilar va shuning uchun elektrolitlar eritma va suyuklanmalari elektr utkazuvchanlik xossasiga ega buladi. Elektrolitlar ikkinchi tur utkazgichlar deb aytiladi.

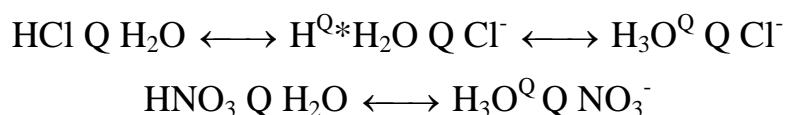
Elektrolitlarning suvda dissotsiyalanish mexanizmi molekulalararo ta'sirning induksion, orientatsion turlari va eritma xosil bulishining gidratlar nazariyasidan kelib chikadi.

Suvda erigan elektrolit molekulasi ionlardan iborat bulgan yoki kutbli molekula bulgani uchun suv molekulalari bilan elektrolit molekulalari (yoki kristall panjaradagi ionlar) urtasida orientatsion ta'sir yuzaga keladi va bu ta'sir natijasida kristall panjaraning "tugun"larida joylashgan ionlar urtasidagi elektrostatik tortishuv kuchlari (ion boglanish) kuchsizlanib, elektrolit musbat va manfiy ionlarga ajraladi.

Agar kutbli modda molekulasi bulsa, suv molekulalarining orientatsion ta'siri tufayli kutbli molekulaning kutbliigi yanada ortadi va natijada kutbli molekula parchalanadi - musbat va manfiy ionlar xosil buladi.

Keltirilgan sxemadan kurinib turibdiki, eritmaga utgan xar bir kation yoki anion erkin xolda bulmaydi. Bu ionlar erituvchi -suv molekulalari bilan kurshab olingan, ya'ni gidratlangan xolda buladi. Shu sababli bu ionlarni $Kat \cdot xH_2O$ va $An \cdot u H_2O$ xolida yozish kerak.

Masalan: kislotalar dissotsiyalanganda kation sifatida H^Q ionlari va anion - kislota koldigini xosil kiladi:



Xosil bulgan vodorod ionining gidrati ($H^Q \cdot H_2O$) ni H_3O^Q - gidroksoniy ionini deyiladi.

Lekin reaksiya tenglamalarini tuzishda bunday ezuv usuli kiyinchiliklar tugdirishi sababli ionli tenglamalarda suv molekulalari ezilmaydi.

Shuni unutmash kerakki, fakatgina suv molekulalari dissotsiyalovchi bulibgina kolmay, balki kupchilik suyuk xoldagi moddalar (HNO_3 , $HCOOH$ -

chumoli kislotasi, C₂H₅OH - etil spirti, ammiak –NH₃) xam ionlovchi moddalar (erituvchilar) katoriga kiradi.

Dissotsiyalanish darajasi. Dissotsiyalanish doimiysi.

Ma'lumki, S.Arreniusning nazariyasiga asosan, elektrolitik dissotsiyalanish jarayoni kaytar reaksiyadir. Erituvchida eritilgan yoki suyuklanmadagi elektrolit molekulari tulik ionlarga ajralib ketmaydi.

Elektrolitlarning dissotsiyalanishini mikdoriy ifodalash uchun dissotsiyalanish darajasi tushunchasi (α) kiritilgan. Dissotsiyalanish darajasi - umuman eritilgan elektrolit molekularidan kanday kismi ionlarga ajralganini kursatadi va ionlangan molekular sonining (n) umumiy eritilgan elektrolit molekulari soniga (N) nisbatiga tengdir:

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

α - ning qiymati ulchovi birligisiz (0-1) va foizlarda (0-100%) ifodalanadi.

Dissotsiyalanish darajasining qiymatiga kura elektrolitlarni kuchli va kuchsiz elektrolitlarga ajratiladi. Agar elektrolitning $\alpha < 30\%$ (0,3) bulsa - kuchsiz elektrolit, $30 < \alpha < 60\%$ ($0,3 < \alpha < 0,6$) bulsa, urta kuchli elektrolit, $\alpha > 60$ (0,6) bulsa - kuchli elektrolit deyiladi.

Umuman, elektrolitning dissotsiyalanish darajasi eritmaning osmotik bosimi, kaynash (muzlash) temperaturasi va izotonik koeffitsienti (i) bilan uzviy boglik. Bu boglanishni quyidagi formulalardan kurish mumkin:

$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$ bunda i-izotonik koeffitsienti; bir molekula elektrolit dissotsiyalanganda xosil buladigan ionlar soni.

Binar elektrolit: Kat An \longleftrightarrow Kat^Q Q An⁻ uchun n q 2 ga teng bulgani sababli

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

Uch ionli elektrolit uchun Kat(An)₂ yoki (Kat)₂ An lar uchun n q 3 bulib,

$\alpha = \frac{i-1}{3-1} = \frac{i-1}{2} = 0,5 (i-1)$ buladi va xokazo.

$$i = \frac{\Delta t_{\text{муз(таж)}}}{\Delta t_{\text{муз(наз)}}} = \frac{\Delta t_{\text{кай(таж)}}}{\Delta t_{\text{кай(наз)}}} = \frac{\Delta P_{\text{осм(таж)}}}{\Delta P_{\text{осм(наз)}}} \text{ ekanligini e'tiborga}$$

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

Dissotsiyalanish darajasining qiymati elektrolitning, erituvchining tabiatiga, temperaturaga va eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq buladi.

Kuchsiz elektrolitlarning dissotsiyalanishini yanada anikrok xarakterlash uchun dissotsiyalanish doimiysi tushunchasi kiritilgan. Xar kandy kuchsiz elektrolit uchun: dissotsiyalanish kaytar reaksiya $\text{Kat}_n \text{An}_m \longleftrightarrow n\text{Kat}^{\text{Qm}} \text{QmAn}^{-n}$ bulgani uchun massalar ta'siri konunini kullasak, bu reaksiya uchun muvozanat doimiysi ifodasi ($K_{\text{муv}}$) kelib chikadi:

$$K_{\text{муз}} = K_{\text{duc}} = \frac{[\text{Kat}^+]^n \cdot [\text{An}^-]^m}{[\text{Kat}_n \text{An}_m]};$$

Bunda $[\text{Kat}^{\text{Q}}]$ - kationning muvozanat konsentratsiyasi (molG'l), $[\text{An}^-]$ - anionlarning muvozanat konsentratsiyasi (molG'l) $[\text{Kat}_n \text{An}_m]$ - elektrolitning muvozanat konsentratsiyasi (molG'l).

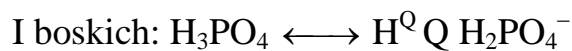
Bu ifodani kuyidagi kuchsiz elektrolit (CH_3COOH -sirka kislota) uchun yozsak: $\text{CH}_3\text{COOH} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \text{Q H}^{\text{Q}}$

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

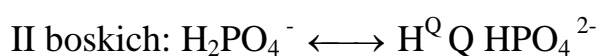
Dissotsiyalanish doimiysi ulchov birligisiz kattalik bulib, uning ma'nosi - ayni temperaturada muvozanatda turgan ionlar konsentratsiyalari kupaytmasining muvozanatdagi elektrolit konsentratsiyasiga nisbati uzgarmas sondir. K_{dis} qiymati erituvchining, elektrolitning tabiatiga va temperaturaga bog'liq bulib, eritma konsentratsiyasiga bog'liq emas.

K_{dis} - qiymati kanchalik katta bulsa, elektrolit shunchalik kuchli xisoblanadi. Agar HCOON va CH_3COOH larni uzaro solishtirsak: K_{HCOOH} q $1,8 \cdot 10^{-4}$ va $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$. Bu chumoli kislotalasi (HCOOH) sirka kislotalasiga nisbatan 10 marta kuchli ekanligini kursatadi.

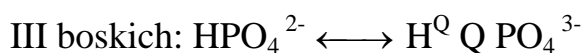
Ma'lumki, kupchilik kislota va asoslar boskichli dissotsiyalanadi. Focfat kislotasi (H_3PO_4) ning uch boskichli dissotsiyasi uchun 3 xil K_{dis} kiymati mavjud, ya'ni har bir boskich uziga xos dissotsiyalanish doimiysi bilan xarakterlanadi:



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



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



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

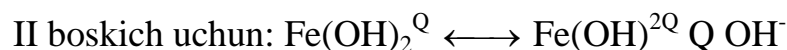
Bunday elektrolitlarning umumiy dissotsiyalanish doimiysi

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

Asoslar uchun xam shunday dissotsiyalanish xos bulib, ularning xam har bir boskichi uchun uziga xos dissotsiyalanish doimiysi mavjud:



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



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

III boskich uchun: $\text{Fe}(\text{OH})^{2Q} \longleftrightarrow \text{Fe}^{3Q} \text{ Q OH}^-$

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

Umumiy dissotsiyalanish doimiysi:

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

Ba'zi kuchsiz elektrolitlarning dissotsiyalanish doimiysi qiymatlari (t q 25⁰ C).

Elektrolit		K _{dis}	Elektrolit		K _{dis}
Nomi	Form-si		Nomi	Form-si	
Nitrit kislota	HNO ₃	K _q 4*10 ⁻⁴	Karbonat kislota	H ₂ SO ₃	K ₁ q4,5*10 ⁻⁷ K ₂ q4,7*10 ⁻¹²
Silikat kislota	H ₂ SiO ₃	K ₁ q1*10 ⁻¹⁰ K ₂ q1*10 ⁻¹²	Ortofosfat	H ₂ PO ₄	K ₁ q8*10 ⁻² K ₂ q6*10 ⁻⁸ K ₃ q1*10 ⁻¹²
Tsianid kislota	HCN	K _q 8*10 ⁻¹⁰	Vodorod peroksid	H ₂ O ₂	K ₁ q1*10 ⁻¹² K ₂ q1*10 ⁻²⁵
Ftorid kislota	HF	K ₁ q7*10 ⁻³	Ammoniy gidroksid	NH ₄ OH	K _q 1,78*10 ⁻⁵
Sirka kislota	CH ₃ COOH	K _q 1,75*10 ⁻⁵	Sulfid kislota	H ₂ S	K ₁ q6*10 ⁻⁸ K ₂ q1*10 ⁻¹⁴
Chumoli kislota	HCOOH	K _q 1,4*10 ⁻⁴			

Kurib turibdiki, kup negizli elektrolitlar uchun dissotsiyalanish boskichi tartibi ortib borishi bilan K dis. qiymati kamayib boradi, ya'ni elektrolitning dissotsiyalanuvchanligi kamayib boradi: $K_1 > K_2 > K_3 \dots > K_n$

Kuchsiz elektrolitlarning dissotsiyalanish darajasi (α), dissotsiyalanish doimiysi (K_{dis.}) va eritmaning konsentratsiyalari (S) urtasida uzaro boglanish mavjud. Bu boglanishni sirka kislotasi eritmasi misolida kurib chikaylik: $\text{CH}_3\text{COON} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ Q H}^Q$ ga kura kislota tulik dissotsiyalanmaydi.

Eritmadagi muvozanatda turgan ionlarning va dissotsiyalanmay kolgan kislotaning konsentratsiyasi quyidagicha bulsin:



Bu qiymatlarni K_{dis} formulasiga kuysak:

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

Agar kuchsiz elektrolitlar uchun $\alpha \ll 1$ ekanligini e'tiborga olsak, tenglamaning maxrajidagi $1 - \alpha$ q 1 buladi. Shunga kura K_{dis} q $\alpha^2 \cdot S$ kelib chikadi.

Bundan α q $\sqrt{\frac{K_{\text{dis}}}{C}}$ bulib, Ostvaldning suyultirish konuning matematik ifodasi

deyiladi. Boshkacharak aytganda kuchsiz elektrolitning dissotsiyalanish darajasi shu elektrolit dissotsiyalanish doimiysining kvadrat ildiziga tugri proporsional bulib, elektrolitning molyar konsentratsiyasi kvadrat ildiziga teskari proporsionaldir. Bu formulaning amaliy axamiyati shundan iboratki, kuchsiz elektrolitning dissotsiyalanish darajasini oshirish uchun eritmani suyultirish ya'ni erituvchi mikdorini oshirish bilan eritma konsentratsiyasining kamaytirish kerak.

Ushbu koida nafakat kuchsiz elektrolitlar uchun urinli, balki kuchli elektrolitlar uchun xam amal kiladi. Buni quyidagi jadvaldan bilib olish mumkin.

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

Kuchli elektrolitlarning dissotsiyalanish darajasining konsentratsiya ortishi bilan kamayishi dissotsiyalangan ionlarning kaytadan molekula xosil kilishi bilan emas, balki elektrolit mikdorining ortishi bilan eritmadagi ionlar mikdorining ortishi va natijada ionlar atmosferasining "zichligi" ortishi tufayli yangi ionlar xosil

bulishi kiyinlashishi bilan izoxlanadi. Shu sababli kuchli elektrolitlar uchun ayni paytdagi effektiv dissotsiyalanish darajasi (kajuheysya stepeni dissotsiatsii) - α_{eff} kabul kilingan.

Ionlarning eritmadagi xolatini tulik xarakterlash uchun aktivlik degan tushuncha (kattalik) kiritilgan. Ionning aktivligi deganda; eritmadagi ionning ayni paytdagi effektiv mikdori (konsentratsiyasi) tushiniladi va a-xarfi bilan belgilanadi (molG'l). Aktivlik a q f*S formula bilan ifodalanadi. (f-aktivlik koeffitsienti deyiladi). Aktivlik koeffitsienti xar bir ion uchun, turli konsentratsiya uchun, turli sharoitda turlicha kiymatga ega. Konsentratsiyalangan eritmalarda $f < 1$, agar eritma suyultirila boshlansa uning kiymati orta boradi va suyultirilgan eritmada $f \approx 1$ buladi.

Buning sababi shuki, konsentrlangan eritmalarda ionlararo uzaro ta'sir kuchli bulib, suyultirilgan eritmalarda ionlar urtasida masofa shunchalik kattaki, ular urtasida xech kanday uzaro ta'sir yuzaga kela olmaydi.

Umuman, aktivlik koeffitsientining kiymati ionning zaryadi (Z) va eritmaning ion kuchiga boglik buladi. Eritmaning ion kuchi -I eritmadagi ionlarning konsentratsiyalari (S) bilan zaryadlari kvadratlari upaytmalari yigindisining yarmiga tengdir:

$$I = q \cdot 1G'2 (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_i Z_i^2) q 1G'2 \sum C_i^2 * Z_i^2$$

Yukorida aytilganlarga kura:

<i>I</i>	<i>0.001</i>	<i>0.01</i>	<i>0.1</i>
<i>f_{m+}</i>	0,98	0,92	0,80
<i>f_{m+2}</i>	0,77	0,58	0,30

Eritmaning ion kuchi -I bilan f-aktivlik koeffitsienti urtasidagi boglanish: $\lg f = \frac{q \cdot A \sqrt{I}}{\epsilon}$ Debay - Xyukkel formulasi bilan ifodalanadi. Bu erda A - eritmaning temperaturasi va erituvchining ϵ -dielektrik singdiruvchanligiga boglik bulgan kattalik bulib, uziga xos kiymatga ega. Binar elektrolit uchun A q 508 ga teng: $\lg f = \frac{q \cdot A \sqrt{I}}{508 \cdot \epsilon}$

$q - 508\sqrt{I}$; bu suyultirilgan elektrolit (0,01 - 0,001 molG'l) eritmalari uchun urinlidir.

Suvning ion kupaytmasi. pH – xakida tushuncha.

Ma'lumki, suv kuchsiz elektrolit, anikrogi kuchsiz amfolitdir. Suv molekulasi oz mikdorda bulsada, kuyidagi tenglama buyicha dissotsiyalanadi:



Bu reaksiya kaytar va anikrogi, muvozanat kuprok chap tomonga siljigani uchun massalar ta'siri konunini kullasak, suvning dissotsiyalanish doimiysi:

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

Kurinib turibdiki suvda 1 molekula H_2O dissotsiyalansa teng mikdorda H^Q (H_3O^Q) va OH^- ionlari xosil buladi, ya'ni suvda doimo $[H^Q]$ q $[OH^-]$.

Aksariyat xollarda suvdagi N^Q va ON^- ionlarining mikdorini bilish zarur. Shu boisdan suvdagi N^Q va ON^- ionlari mikdorini $K_{dis.}$ formulasi asosida xisoblash mumkin:

$[H^Q] \cdot [OH^-]$ q $K_{dis.} \cdot [H_2O]$ q K_w bulib, K_w - suvning ion kupaytmasi deyiladi va suvda doimo N^Q va ON^- lar konsentratsiyalarining kupaytmasi ayni temperaturada uzgarmas sonidir.

Agar suvda erigan suvning molyar konsentratsiyasini xisoblasak: 1 litr H_2O q 1000 g. H_2O buladi, chunki ρ q 1 gG'sm³.

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} = \frac{1000 \cdot 1000}{18 \cdot 1000} = 55,56 \text{ molG'l.}$$

Demak, suv eritmasidagi "suv" ning molyar konsentratsiyasi 55,56 molG'l ekan. Suvning juda kam mikdori ionlanishini e'tiborga olsak, muvozanatdagi suvning konsentratsiyasi $[H_2O]$ q C_m q 55,56 molG'l. Bundan K_w q $[H^Q] \cdot [OH^-]$ q $1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56$ q $1 \cdot 10^{-14}$ kelib chikadi. Suvda $[H^Q]$ q $[OH^-]$ ligini xisobga olsak, u xolda $[H^Q]$ q $[OH^-]$ q $\sqrt{K_w}$ q $\sqrt{1 \cdot 10^{-14}}$ q $1 \cdot 10^{-7}$ molG'l kelib chikadi. Ushbu kiymatlarga asosan suvda doimo $[H^Q]$ q $1 \cdot 10^{-7}$ molG'l va $[OH^-]$ q $1 \cdot 10^{-7}$ mol G'l buladi. Agar suvda biror modda eritilsa va bu modda tarkibiy kismi suv bilan uzaro

almashinuv reaksiyalariga kirishsa $[H^Q] \neq [OH^-]$ bulib koladi. Bu xollarda eritmadagi H^Q va OH^- ning mikdori kuyidagi formulalar erdamida xisoblanadi:

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

Kup xollarda N^Q - ionlari mikdori shu eritmada boraetgan reaksiyalar borishining asosiy xarakteristikasi xisoblanadi. Bunday xollarda vodorod ionlari mikdorini unli kasrlar xolida ifodalash juda kup nokulayliklarni keltirib chikaradi. Shuning uchun amalda oson bulsin uchun vodorod ionlari mikdorining kursatgichi (pH - peash) tushunchasi kabul kilingan.

Eritmaning pH - i deb, shu eritmadagi H^Q - ionlari konsentratsiyasining manfiy ishorali unli logarifmiga aytiladi:

$$pH = -\lg[H^Q];$$

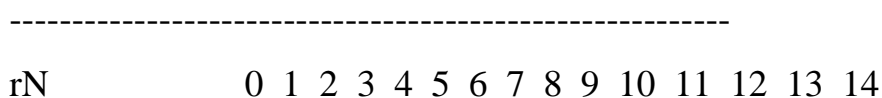
Toza, distillangan suvning pH-i: $pH = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7$ buladi.

Xuddi shuningdek OH^- - ionlari kursatgichi xam mavjud (pOH - pe-o-ash) bulib, $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7$ buladi.

Doimo $pH + pOH = 14$ ga teng. Bundan $pH < 14 - pOH$ yoki $pOH < 14 - pH$ buladi.

Eritmalarning pH-i asosiy, muxim kattalik bulib, uni eritmaga indikator kogoz ta'sir ettirib aniklanadi. Indikator kogoz eritmadagi $[H^Q]$ yoki $[OH^-]$ ning kiymatiga karab turli rangga kiradi. Xar bir rangga esa pH - ning anik kiymatlari mos keladi. Bunga pH - shkala deyiladi.

Kislotali muxit $[H^Q] > [OH^-]$ Ishkoriy muxit $[H^Q] < [OH^-]$



Ushbu shkaladan foydalanib eritmalarning muxiti tugrisida xulosa kilinadi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Elektrolit va elektrolitik dissotsilanish nima?
2. Izotonik koeffitsientning ma'nosi nimadan iborat?
3. Dissotsilanish darajasi nima va uning axamiyati nimadan iborat?

4. Dissotsilanish doimiysi deganda nimani tushunasiz?
5. NH_4OH , H_2CO_3 tipdagi kuchsiz elektrolitlar uchun dissotsilanish doimiysining matematik ifodalarini yozing va izoxlang.
6. Nima uchun konsentrlangan elektrolit eritmalarining elektr utkazuvchanligi kam buladi?
7. Osvaldning suyultirish konuning moxiyati nimada?
8. Ionlarning aktiv konsentratsiyasi deganda nimani tushunasiz?
9. Aktivlik koefitsienti nima?
10. Suvning ion kupaytmasi matematik ifodasini yozing va ma'nosini tushuntiring.
11. r_N - va r_{ON} - nima? r_N -shkaladan kandy foydalaniladi?
12. 0,01 molG'l NaOH va HCl eritmalaridagi H^+ , OH^- – ionlari konsentratsiyasi, r_N , r_{ON} kiymatlarini xisoblang.

Tayanch iboralar:

Bu mavzuda urganiladigan asosiy tayanch iboralar: elektrolit, elektrolitik dissotsiyalanish, izotonik koefitsient, kation, anion, dissotsilanish darajasi, dissotsilanish doimiysi, kuchli va kuchsiz elektrolitlar, suyultirish konuni, aktivlik, aktivlik koefitsienti, ion kuchi, suvning ion kupaytmasi, r_N , r_{ON} xakida tushuncha, r_N shkalasi.

TUZLARNING GIDROLIZI.

Reja:

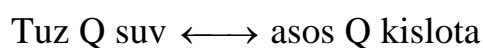
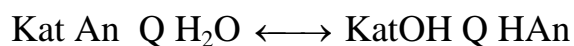
1. Gidroliz xakida tushuncha.
2. Gidroliz mexanizmi.
3. Gidrolizlanmaydigan tuzlar.
4. Kation, anion va kation-anion buyicha gidrolizlanish.
5. Gidroliz jarayonini kuchaytirish va susaytirish yullari.
6. Gidroliz darajasi va doimiysi.

Adabiyotlar:

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

Yukorida kurib utilgan ionlar (yoki elektrolitlar) ishtrokida boruvchi almashinish reaksiyalari tuzlari suvda (yoki boshka erituvilarda) eriganda xam ruy beradi. Bu reaksiyalarda suv molekulari ta'sirida tuz (yoki elektrolit)ning tarkibiy kislmlari uzaro almashinadi va avvalgiga nisbatan kuchsiz elektrolit (kislota yoki asos) xosil buladi. Bu xodisaga gidroliz deb aytiladi. Agar erituvchi suvdan boshka modda (spirt, benzol, atseton, ammiak ...) bulsa, bunday reaksiyalar solvoliz deyiladi.

Gidroliz reaksiyalarini kuyidagicha umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin:



Tenglamadan urinib turibdiki suvda tuz eriganda gidroliz reaksiyasi natijasida eritmadagi OH^- va H^+ ionlarining mikdori keskin uzgaradi. Anikrogi gidroliz natijasida eritmaning pH – i uzgaradi va bu uzgarish xar kandy tuz gidrolizining mexanizmini tushunishda, gidroliz tenglamasini tuzishda, gidroliz reaksiyalaridan amaliyeta foydalanishda asosiy kursatgich xisoblanadi.

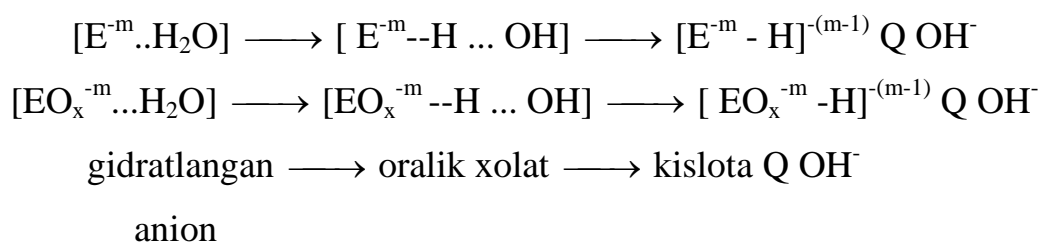
Tuzlar gidrolizining mexanizmi tuz tarkibiga kirgan metall kationi va kislota koldigi - anionning tabiatiga, anikrogi, kutblanuvchanligi (polyarizatsiyasi) ga boglik. Agar ion kanchalik kuchli kutblansa (kutblangan bulsa) gidroliz shunchalik tez va tulik boradi. Umuman Kat^{Qn} va An^{Qm} lar ishtirokida gidroliz borish jarayoni mexanizmlarini kuyidagicha tasavvur etish mumkin.

I. Ma'lumki, xar kaday kation suvli eritmada donor-aktseptor ta'siri tufayli gidratlangan xolda. ya'ni akvokompleks $[\text{Kat}(\text{H}_2\text{O})_n]^m$ xolida buladi. Bu kompleksdagi kationning zaryadi kanchalik katta va radiusi kanchalik kichik bulsa uning aktseptorlik kuchi shunchalik katta, ya'ni $\text{Kat} \dots \text{OH}_2$ bogi barkaror buladi. Bunday kompleks tarkibidagi O - H bogi kuchli kutblanuvchanlik xossasiga egadir. Shu sababli "gidrat kobigida" gi ($\text{Kat}^*\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$) suv molekulari urtasidagi vodorod boglanish kuchli buladi. Bunday uzaro ta'sirlashuv natijasida kation bilan bevosita boglangan suv molekulasidagi O - H bogi kuchsizlanib $[\text{Kat}^*\text{HO}^- \dots \text{H}^Q \dots \text{H}_2\text{O}]$, vodorod atomi sekinlik bilan ajraladi va "gidrat kobig" dagi suv molekulasida bilan birikib H_3O^Q gidroksoniy ionini xosil kiladi, Kation esa OH^- gurux bilan kuchlirok ximiyaviy bog xosil kilib $\text{Kat}(\text{OH})_n$ asosga aylanadi.

Ajralib chikadigan H_3O^Q - ionlari eritmada $[\text{H}^Q]$ q $[\text{OH}^-]$ muvozanatni buzib, $[\text{H}^Q] > [\text{OH}^-]$ bulishiga, ya'ni eritmada kislotali muxit $\text{pH} < 7$ yuzaga kelishiga olib keladi.

Bu uzgarishlar asosan: NH_4^Q , Si^{2Q} , Al^{3Q} , Cr^{3Q} , Fe^{2Q} , Fe^{3Q} , Co^{2Q} , Ni^{2Q} , Zn^{2Q} , Cd^{2Q} , Hg^{2Q} , Pb^{2Q} , Sn^{2Q} , Sb^{3Q} , Bi^{3Q} , Mn^{2Q} , Mg^{2Q} ionlari ishtirokida ruy beradi. Boshkacharok aytganda, xosil buladigan asos $\text{Kat}(\text{OH})_n$ kanchalik kuchsiz bulsa gidroliz shunchalik oson va tez boradi.

II. Anionlar xam gidroliz reaksiyalari borishida ishtirok etadi. Aksariyat anionlar (kislородli EO_x^{-m} va kislороdsiz E^{-m}) eritmada suv molekulari bilan vodorod boglanish tufayli gidratlangan xolda buladilar: $\text{E}^{-m} \dots \text{H}-\text{O}-\text{H}$ yoki $\text{EO}_x^{-m} \dots \text{H}_2\text{O}$). Bu ionlardagi anion bilan suv molekulari uzaro kutbli (polyarizatsion) ta'sir tufayli " $\text{An}^{-m} \dots \text{H}_2\text{O}$ " vodorod bogi kuchayib, kovalent boglanishga utadi va anion uziga H^Q - ionini biriktirib oladi (kuchsiz kislota $\text{HAn} \longleftrightarrow \text{HE}$ yoki NEO_x xosil buladi), eritmaga OH^- ionlari ajralib chikadi:



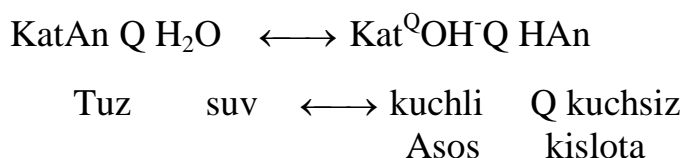
Reaksiya natijasida suvli eritmadagi $[H^Q]$ q $[OH^-]$ muvozanat buzilib $[H^Q] < [OH^-]$ buladi, eritmaning muxiti ($pH > 7$) ishkoriy buladi. Suv bilan gidroliz reaksiyasiga kuchsiz kislotalar tarkibiga kiruvchi kislota koldiklari - anionlar : F^- , S^{2-} , CN^- , CH_3COO^- , $HCOO^-$, NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , ClO^- , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , kirishadi.

Aksariyat tuzlar tarkibiga Na^Q , K^Q , Ca^{Q2} , Ba^{Q2} kationlari va Cl^- , Ba^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} kabi anionlar kiradi. Bu ionlar suv molekulari bilan ta'sirlashganda H_2O -molekularini H^Q va OH^- ionlari xoligacha parchalay olmaydilar. Chunki, bu ionlarning radiusi katta va zaryadi kichik bulgani uchun kutblovchanlik xossasi (kuchi) suv molekulasini "parchalash" ga etmaydi. Boshkacharok aytganda bu ionlar birgalikda xosil kilgan tuzlar mutlako gidrolizlanmaydi. Bu tuzlarning eritmada $[H^Q]$ q $[OH^-]$ muvozanatni ung yoki chap tomonga siljita olmagan uchun pH uzgarmaydi.

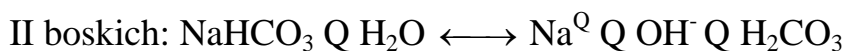
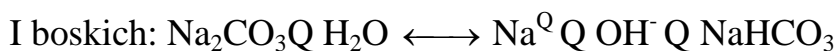
Yukorida baen etilganlar asosida kuyidagi tuzlarning gidroliz reaksiyalari va ularning tenglamalarini tuzish bilan tanishib chikaylik.

Ma'lumki, tuz - kislota bilan asosning uzaro ta'sir maxsulotidir. Shuning uchun tuzlarning gidroliz tenglamalarini tuzishda ularning kandy kislota va kandy asosdan xosil bulganligiga e'tibor berish kerak.

1. Kuchli asos ($LiOH$, $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $RbOH$, $Ca(OH)_2$) va kuchsiz kislota (HCN , H_2S , HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HF , CH_3COOH , $HCOOH$) dan xosil bulgan tuzlarning gidrolizi. Bu tuzlar tarkibidagi metall kationlari kam kutblanuvchan bulgani uchun ular suv molekulari bilan ta'sirlashmaydi. Anionlarning kutblanuvchanligi yukori bulgani uchun ular gidrolizda ishtirok etadilar. Bunday tuzlarning gidroliz tenglamasini shunday tasavvur etish mumkin:

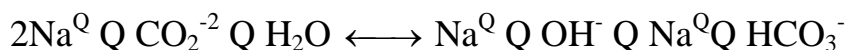


Agar anik misolda kuradigan bulsak:



Soda - Na_2CO_3 suvda eriganda gidrolizlanib, bu gidroliz amalda oxirigacha bormaydi, birinchi boskichda deyarli tuxtaydi. Agar eritma kizdirilsa, II boskichi boradi va ikkala xolda xam eritma ishkoriy muxitga ega buladi. ($\text{pH} > 7$)

I boskichning ionli tenglamasi:



Kiska ionli tenglamasi:

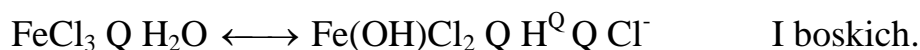


Oxirgi tenglamadan kurinib turibdiki, kuchli asos va kuchsiz kislotadan xosil bulgan tuzning gidrolizi anion buyicha gidroliz bulib, kation gidrolizlanmaydi. Bunday gidrolizni eritmaga kislota kushib kuchaytirish, ishkor kushib sekinlashtirish mumkin. Temperaturaning ortishi va eritmaning suyultirilishi muvozanatni ungga siljitadi, ya'ni gidrolizni tulik oxirigacha borishiga olib keladi. Bu tuzlarning eritmalari doimo ishkoriy muxitli buladi.

2. Kuchsiz asos (NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$) va kuchli kislotalar (HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3) dan xosil bulgan tuzlarning gidrolizi. Bu tuzlarning umumiy gidroliz tenglamasi:

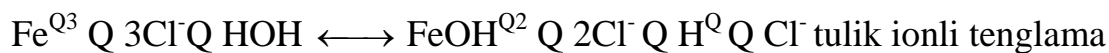


Bunday tuz tarkibiga kirgan An^- - ning kutblanuvchanligi past bulgani uchun suv molekulari tarkibidagi vodorodni tortib ola olmaydi. Kat^{Q} - ning kutblanuvchanligi yukori bulgani uchun suv molekulari bilan ta'sirlashadi va OH^- ionlarini biriktirib oladi va eritmaga H^{Q} ionlari ajralib chikadi. Shuning uchun eritma ($\text{pH} < 7$) kislotali muxitga ega buladi. Anik misolda kurib chikamiz:

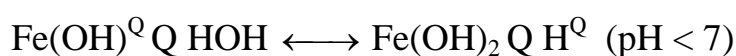
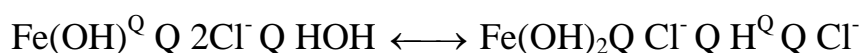


Kup negizli tuzlar gidrolizlanganda II, III... boskichlarning borish extimolligi kamayib boradi. Shunga asosan FeCl_3 tuzi suvda eriganda III boskich deyarli amalga oshmaydi. Agar III boskich buyicha gidroliz borganda edi, FeCl_3

eritmasi tinik sarik rangli bulmasdan, balki kungir rangli loyka (zangli suv) ga aylanib kolar edi. Lekin FeCl_3 eritmasi tinik eritma. Demak, gidroliz I yoki II boskich buyicha boradi. Aytildanlarni e'tiborga olib I va II boskich uchun ionli tenglamalarni tuzamiz: I boskich uchun:

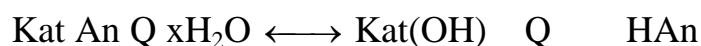


II boskich uchun:

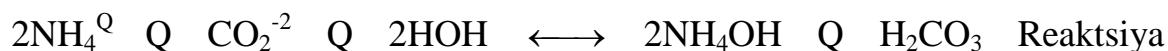


Ionli tenglamalardan kurinib turibdiki, kuchsiz asos va kuchli kislotadan xosil bulgan tuzning gidrolizi kation buyicha gidroliz bulib, bu tuz tarkibidagi anion gidrolizda ishtirok etmaydi, eritma kislotali muxitga ega buladi, $\text{rN} < 7$. Bu gidrolizni tulik oxirigacha etkazish uchun temperaturani oshirish, eritmani suyultirish yoki eritmaga bir oz ishkor kushish kerak. Gidrolizni tuxtatish uchun esa eritmaga kislota kushish zarur. Shu sababli ZnSO_4 , SnCl_2 kabi tuzlarning eritmalarini tayyorlashda eritmaga mos ravishda H_2SO_4 va HCl eritmaları kushiladi va xosil bulgan ok rangli chukmalar eritib yuboriladi.

3. Kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan xosil bulgan tuzlar suvda eriganda kation xam, anion xam urtacha kutblanuvchan bulgani uchun ikkala ion xam gidrolizda ishtirok etadi. Gidrolizlanish maxsuloti sifatida kuchsiz asos (chukma) va kuchsiz kislota xosil buladi. Bunday gidroliz reaksiyasining umumiy tenglamasi:



Anik misolda kurib chikaylik:



tenglamalaridan kurinayaptiki, kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan xosil bulgan tuz xam kation, xam anion mexanizmi buyicha boradi. Odatda bunday tuzlarning

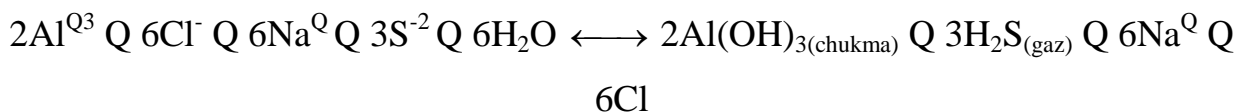
gidrolizi tulik oxirgacha boradi. Eritmaning muxiti xosil bulgan kislota va asosning $K_{dis.}$ - kiymatiga, ya'ni ularning kanchalik darajada dissotsiyalanishga boglik buladi. Agar $K_{dis.kisl.} > K_{dis.asos.}$ bulsa eritma kislotali muxitga ($pH < 7$), $K_{dis.kisl.} < K_{dis.asos.}$ bulsa eritma ishkoriy muxitga ($rN > 7$) ega buladi.

3 - turdagi gidroliz reaksiyalari boshka xollarda xam boradi. Agar kuchsiz asos va kuchli kislotadan xosil bulgan biror tuz eritmasi ikkinchi - kuchli asos va kuchsiz kislotadan xosil bulgan tuz eritmasi bilan aralashtirilsa ikkala tuz birgalikda gidrolizga uchraydi. Birgalikda gidroliz tulik boradigan gidroliz bulib, uni kuyidagi misolda kurib chikaylik: Agar $AlCl_3$ tuzi eritmasiga Na_2S eritmasi kushilsa, eritma tezda ok rangli loykaga aylanib, kulansa xid chikara boshlaydi.

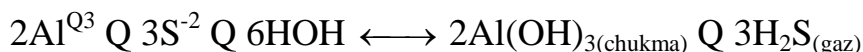
Uning sababi $AlCl_3$ va Na_2S birgalikda gidrolizlanib suvda yomon eriydigan $Al(OH)_3$ va kulansa xidli H_2S - gazi xosil buladi:



Reaksiyaning ionli tenglamasi:



Kiska ionli tenglamasi:



Eritmaning muxiti yukoridagi (3-tur) gidroliz reaksiyalardagi singari xosil buladigan kislota yoki asosning kuchi bilan xarakterlanadi.

Gidroliz reaksiyalarning aksariyati kaytar jarayon bulgani uchun gidrolizni mikdoriy xarakteristikasi sifatida gidroliz darajasi - h va gidroliz doimiysi - $K_{gidr.}$ tushunchalari kiritilgan.

Gidroliz darajasi - gidrolizlangan tuz mikdorining umumiy eritilgan tuz mikdoriga nisbati bulib ulchov birligisiz (0-1) va foizlarda (0-100%) ulchanishi mumkin. h - ning kiymati tuzning tabiatiga, eritma konsentratsiyasi, temperaturasiga boglik. h -ning kiymati gidroliz boskichining tartibiga xam boglik bulib, boskichning tartibi ortishi bilan h -ning kiymati kamayib boradi:

$$h_1 > h_2 > h_3 \dots > h_n$$

Gidroliz darajasi tuzning tabiatidan kelib chikkan xolda quyidagicha xisoblanishi mumkin:

a) kuchli asos va kuchsiz kislotalardan hosil bulgan tuz uchun $h = \frac{C_{OH^-}}{C_{m y z}}$

Bunda S_{tuz} eritmada tuzning konsentratsiyasi molG'l

S_{on^-} - tuz gidrolizlangandan keyin eritmada hosil bulgan ON^- ionlarning konsentratsiyasi. S_{on^-} qiymati miqdoran gidrolizlangan tuzning konsentratsiyasiga teng.

b) kuchsiz asos va kuchli kislotalardan hosil bulgan tuz uchun

$$h = \frac{C_H^+}{C_{m y z}}$$

Bunda S_n^Q - tuz gidrolizlanganda eritmada S_{tuz} hosil buladigan N^Q ionlarning konsentratsiyasi bulib, u miqdoran gidrolizlangan tuz miqdoriga teng.

Gidroliz doimiysi - $K_{gidr.}$ xam tuzning tabiatiga bogliq bulib, 1 - tur tuzlar (kuchli asos va kuchsiz kislota) uchun $K_{gidr.}$ ni keltirib chikaraylik:

$CH_3COONa + H_2O \longleftrightarrow CH_3COOH + NaOH$ tenglamaga mos keluvchi gidrolizga massalar ta'siri konunini kullasak:

$$K_{gidr.} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NaOH]}{[CH_3COONa] \cdot [H_2O]}$$
 buladi. Bundan NaOH eritmada

Na^Q va OH^- ionlarini hosil qilgani uchun $[NaOH]$ q $[OH^-]$ buladi. CH_3COONa - kuchli elektrolit bulgani uchun tulik CH_3COO^- va Na^Q ionlariga dissotsiyalanadi. Shu sababli eritmada $[CH_3COONa]$ q $[CH_3COO^-]$ buladi. Eritmada suvning miqdori kup bulgan uchun $[H_2O]$ q 1 molG'l q const deb kabul qilamiz.

Gidroliz natijasida hosil bulgan CH_3COOH ning miqdorini

$$K_{kisl.} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{dan} \quad [CH_3COOH] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{K_{kisl.}}$$

ekanligini bilamiz. Bu qiymatlarni $K_{gidr.}$ - ifodasiga kuysak:

$$K_{\text{zudp}} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{K_{\text{kisl.}} [CH_3COOH] \cdot 1} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{K_{\text{kisl.}}}; \text{ kelib chikadi.}$$

Agar $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$ suvning ion kupaytmasi ekanligini esga olsak:

$$K_{\text{zudp}} = \frac{K_w}{K_{\text{kisl.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{\text{kisl.}}} \text{ kelib chikadi.}$$

Xuddi shu singari 2 - tur va 3- turdagi tuzlar uchun K_{gidr} - ifodasini keltirib chikarish mumkin. Shunga asosan:

- kuchsiz asos va kuchli kislotadan xosil bulgan tuzning gidroliz doimiysi:

$$K_{\text{zudp}} = \frac{K_w}{K_{\text{acoc.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{\text{acoc.}}}$$

kuchsiz asos va kuchsiz kislotadagi xosil bulgan tuzning gidroliz doimiysi:

$$K_{\text{zudp}} = \frac{K_w}{K_{\text{acoc.}} \cdot K_{\text{kisl.}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{\text{acoc.}} \cdot K_{\text{kisl.}}}; \text{ buladi.}$$

Tuzlarning gidroliz darajasi - h va K_{gidr} urtasida kuyidagi boglanish bor:

$$K_{\text{zudp}} = C_{\text{myz}} \cdot \frac{h^2}{1-h^2} \text{ bulib, } h \ll 1 \text{ bulgani uchun}$$

$$K_{\text{gidr}} \text{ q } h^2 \cdot S \text{ tuz buladi va } h = \sqrt{K_{\text{zudp}} / C_{\text{myz}}}$$

Xar kandy ximiyaviy jarayon kabi gidroliz jarayoni xam ΔG_{gidr} , ΔH_{gidr} va ΔS_{gidr} bilan xarakterlanadi. Gidroliz jarayoni uz-uzidan borishi uchun $\Delta G_{\text{gidr}} < 0$ shart bajarilishi shart va bu parametrlar uzaro kuyidagicha boglangan:

$$\Delta G_{\text{gidr}} \text{ q } \Delta H_{\text{gidr}} - T \Delta S_{\text{gidr}}.$$

Gidroliz kaytar reaksiya bulgani uchun muvozanat xolati yuzaga keladi. Shu sababli K_{gidr} q K_{gidr} bulgani uchun $\Delta G_{\text{gidr}} \text{ q } -RT \ln K_{\text{gidr}}$ buladi.

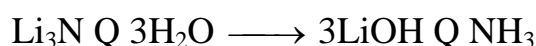
ΔG_{gidr} , ΔH_{gidr} , ΔS , T va K_{gidr} urtasidagi uzviy boglanish shunday kurinishga ega:

$$K_{\text{zudp}} = e^{-\frac{\Delta G_{\text{zudp}}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{zudp}}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

Bu ifoda tuzning gidrolizlanishi uning tabiatiga va eritmaning temperaturasiga bogliq ekanligining isbotidir.

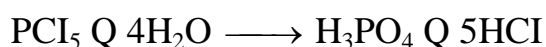
Gidrolizlanish jarayonlari faqatgina tuzlar ishtirokida boribgina kolmasdan, ba'zi (metallarning nitridlari, metallmaslarning birikmalari PF_3 , PF_5 , PCl_3 , PCl_5 oddiy va murakkab efirlar, eglar, kraxmal va tsellyuloza kabi) moddalar xam gidrolizlanadi. Bularning ayrimlari tuzlarning gidrolizi singari borsa, ayrimlari xech kanday elektrolit xossasiga ega bulmagan moddalarni xosil kiladi.

Metallarning nitridlari Li_3N , K_3N , AlN suvli eritmada:



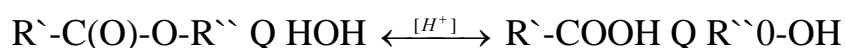
mexanizmda gidrolizlanib, gidroksid va ammiakni xosil kiladi.

Agar PCl_5 ni suv bilan ta'sirlasak:

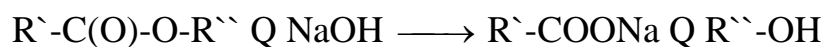


reaktsiya tenglamasi buyicha gidrolizlanib, tegishli kislotalarni xosil kiladi.

Agar murakkab efirlarni kislotali sharoitda ($rN < 7$) suv bilan ta'sirlasak:

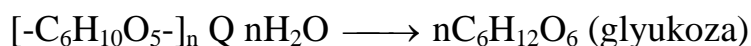


tegishli karbon kislota va spirt xosil buladi. Bu reaksiya tegishli muxitda olib borilsa, tegishli kislotalarning tuzi (sovun) va spirt xosil buladi:



Bu gidroliz amaliy jixatdan oxirigacha boradigan jarayon bulib, eglardan sovun olish shu gidroliz reaksiyasiga asoslangan.

Kraxmal va tsellyulozalardan keng mikesda foydalanish uchun ularni xar xil sharoitda gidrolizlanadi:



xosil bulgan glyukozani bijgitish bilan etil spirti ishlab chikariladi. Xuddi shuningdek, turli kishlok xujalik maxsulotlari (kand, lavlagi, shakar kamish) dan shakar ishlab chikarish jarayonlari xam gidroliz jarayonlaridan foydalanishga asoslangan.

Takrorlash uchun savollar.

1. Tuzlarning gidrolizi deganda nimani tushunasiz?
2. Tuzlarning gidrolizi jarayonining moxiyatini kanday tushunasiz?

3. Kation, anion va kation-anion buyicha boruvchi gidrolizga misollar yozing va izoxlang.

4. Nima sababdan gidroliz jarayonida eritma rN- i qiymati uzgaradi?

5. Gidroliz darajasi deganda nimani tushunasiz, u nimaga bogliq buladi?

6. Gidroliz doimiysining ma'nosini tushuntiring.

7. Birgalashib gidrolizlanish nima?

8. Gidroliz jarayoni amalga oshishi uchun va tulik oxirigacha borishi uchun kanday termodinamik shart bajarilishi lozim?

9. Gidroliz jarayonini kengroq ma'noda kanday tushunish mumkin?

Tayanch iboralar:

Ushbu mavzuda urganiladigan asosiy tayanch iboralar: tuzlarning gidrolizi, gidroliz mexanizmi, gidrolizlanmaydigan tuzlar, kation buyicha, anion buyicha, kation-anion buyicha gidrolizlanish, gidrolizlanishni kuchaytirish va sekinlashtirish, gidrolizning molekulyar, tulik ionli va kiska ionli tenglamalari, birgalikdagi gidroliz, gidroliz darajasi, gidroliz doimiysi, gidroliz jarayoni termodinamik parametrlari, gidrolizlanish jarayoni keng ma'noda (tuzlardan boshka moddalarning gidrolizi).

IX MAVZU

OKSIDLANISH KAYTARILISH REAKTSIYALARI.

Reja:

1. Oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari xakida umumiy tushuncha.
2. Asosiy oksidlovchi va kaytaruvchilar.
3. Oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari turlari.
4. Oksidlanish-kaytarilish reaksiya tenglamalarini tuzish.

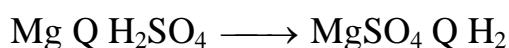
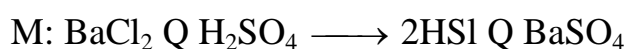
Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1981., 139-147 betlar.

2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Vo'sshaya shkola", 1969 g., 198-200 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashgulotlar" Toshkent "Uzbekiston" 1997 y., 57-66 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, X.X.Muxitdinov "Umumiy ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1987 y., 105-113 betlar.
5. K. Axmerov va boshkalar."Umumiy va anorganik ximiya" Toshkent "Ukituvchi", 1988 y., 147-154 betlar.
6. X.R. Raximov va boshkalar."Anorganik ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1980 y., 103-110 betlar.
7. N.X. Maksudov "Umumiy ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1979 y., 124-132 betlar.
8. Z.K. Kodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik ximiyadan amaliy mashgulotlar", Toshkent "Ukituvchi", 1996 y., 78-85 betlar.

Ma'lumki deyarli barcha texnologik (terini kayta ishlash, non va kandolatchilik maxsulotlarini ishlab chikarish, ularni nazorat qilish) jarayonlari oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari kilish bilan amalga oshiriladi. Shu sababli oksidlanish-kaytarilish reaksiyalarini chukurrok urganish zarur.

Oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari deb, elementlarning oksidlanish darajalari uzgarishi bilan boradigan reaksiyalarga aytiladi.



Reaksiyalardan ikkinchisi oksidlanish-kaytarilish reaksiyasidir:

Chunki yukoridagi ta'rifga kura I-reaktsiyada birorta elementning oksidlanish darajasi uzgarmay II-da Mg va N-elementlarning oksidlanish darajasida uzgargan.

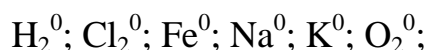
Oksidlanish darajasi nima? Element (yoki ion)ning oksidlanish darajasi deb, shu elementni uz tarkibida saklagan molekuula fakat ionlardan iborat, deb faraz

kilinsa va molekula umumiy zaryadining yigindisi nolga teng bulishi uchun xar bir element atomining (ioning) ayni paytdagi (effektiv) zaryadi kiymatiga aytiladi.

Shuni unutmash kerakki, elementning oksidlanish darajasi uning valentligidan fark kiladi. Bu farkni kuyidagicha tushuntirish mumkin.

Valentlikning ishorasi (musbat yoki manfiy) bulmaydi. Ma'lumki valentlik biror elementning ikkinchi element bilan nechta boglanish xosil kilish kobiliyati. Shunga kura biz bu boglanish musbat, keyingisi manfiy deb ayta olmaymiz;

- valentlik nolga teng bulmaydi;
- oksidlanish darajasining ishorasi (musbat va manfiy) buladi;
- oksidlanish darajasi nolga, ba'zi xollarda kasr songa teng bulishi mumkin;
- oddiy moddalarning oksidlanish darajasi doimo nolga teng;



Davriy sistema 1 gruppasi asosiy gruppachasigida elementlarning birikmalarida oksidlanish darajasi doimo Q1 ga teng, II gruppasi asosiy gruppachasi elementlariniki Q2 ga teng; vodorodning oksidlanish darajasi metall gidridlari (NaH, CaH₂, AlH) da - 1 ga, boshka xamma xollarda Q 1 ga teng; kislorodning oksidlanish darajasi ftorli birikmalarda Q2 ga, boshka birikmalarda - 2 ga teng;

Umuman elementning oksidlanish darajasi ikki xolda uzgaradi Birinchisi: elektron kabul kilganda uning oksidlanish darajasi kamayadi. Bu jarayonni kaytarilish deyiladi va u kuyidagidek eziladi: $E^0 + n e^- \longrightarrow E^{-n}$

Elektron beruvchi atom (ion) kaytaruvchi, elektron kabul kiluvchi atom (ion) oksidlovchi deyiladi. Kaytaruvchilik rolini odatda barcha erkin xoldagi metallar: Na, K, Li, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Al vodorod gazi va xlor ioni -Cl, iod ioni -I, oltingugurtning S⁻² - ioni (sulfid ioni), ammiak molekulasini - NH₃, "is gazi"- SO₂, uglerod S kabilar bajaradi.

Ikkinchi xolda element elektron berganda uning oksidlanish darajasi oshadi. Atom yoki ionning elektron berish jarayoni oksidlanish deyiladi va buni shunday yozish mumkin: $E^0 + n e^- \longrightarrow E^{+n}$

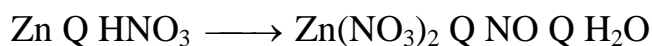
Oksidlovchilar elektron etishmaydigan molekula yoki ionlar, metallmaslarning atomlari bulish mumkin. Bularga: O_2 , Cl_2 , F_2 , Fe^{3Q} , $KMnO_4$, H^Q , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 , O_3 , Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , PbO_2 kabilar misol buladi.

Oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari tenglamalarini tuzish

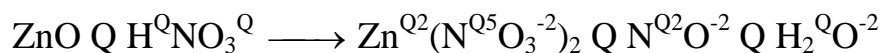
Oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari tenglamalarini ikki usulda tuzish mumkin.

I. Elektron balans usuli: Bu usul oksidlanish-kaytarilish reaksiyalarida kaytaruvchi bergan elektronlar soni oksidlovchi kabul kilgan elektronlar soniga tengdir, degan koidaga asoslanadi.

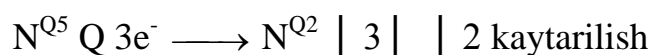
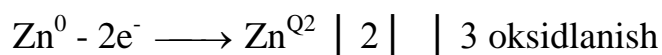
Kuyidagi reaksiyani kurib chikaylik;



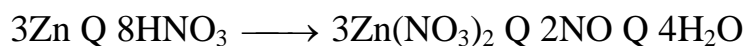
a) Eng avval reaksiyada ishtirok etaetgan xar bir atomning oksidlanish darajalarini ularning ustigi yozib chikamiz va oksidlanish darajalari uzgargan elementlarni aniklab olamiz (osti chizilgan);



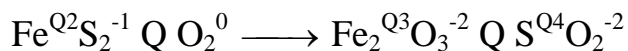
b) Bu elementlarning oksidlanish darajalari uzgarishini kursatuvchi elektron tenglamalarni tuzamiz;



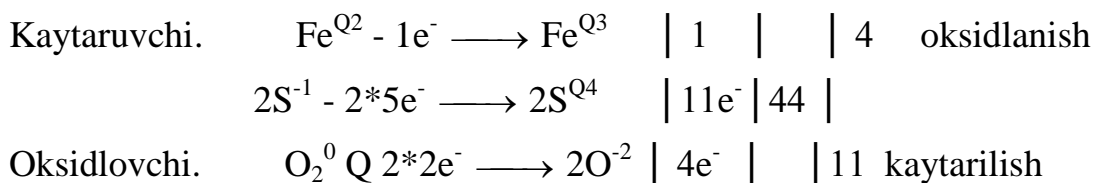
v) Berilgan (2 ta) va kabul kilingan (3 ta) elektronlar sonini ung tomondagi chizikdan keyin ezamiz va bu ikkala sonning eng kichik koldiksiz bulinuvchisini topamiz. Bu son 6 ga teng. Endi shu 6 ni 2 ga va 3 ga bulib, chikkan sonlarngi ikkinchi chizikdan keyin ezamiz. Bu oxirgi sonlarni reaksiyaning tulik tenglamasini tuzishda koeffitsientlar xolida ezamiz:



Kuyidagi murakkabrok reaksiya bilan tanishaylik.



kurinib turibdiki bu reaksiyada $\text{Fe}^{\text{Q}2}$ va S^{-1} ionlari $\text{Fe}^{\text{Q}3}$ va $\text{S}^{\text{Q}4}$ xolatiga utayapti. O_2 molekulasini O^{-2} ionlariga aylanayapti. Bu uzgarishlarga asosan reaksiyaning elektron tenglamasini tuzamiz:



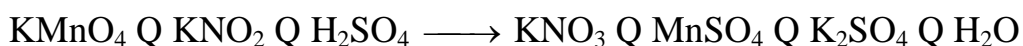
Koeffitsientlar (4 va 11) erdamida reaksiyaning tulik tenglamasi:



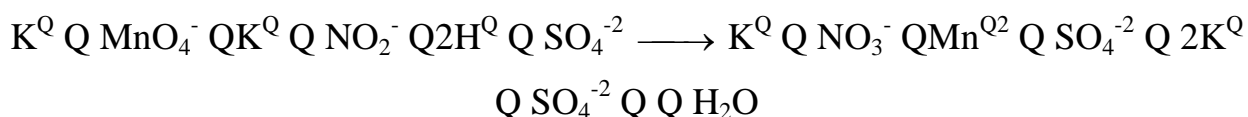
Shunday kilib, berilgan va kabul kilingan elektronlar sonini uzaro tenglashtirib, ya'ni elektronlar sonini "balans" kilib oksidlanish-kaytarilish reaksiyasi tenglamasini tuzdik.

II. Ion - elektron usuli. Bu usulda oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari eritmada ionlar urtasida boradi, deb karaladi. Bu usulda oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari tenglamalari tuzishni biror reaksiya misolida kurib chikaylik.

Kuyidagi oksidlanish-kaytarilish reaksiya tenglamasini ion -elektron usuli bilan tenglashtirib kuraylik;



a) Reaksiya tenglamasini ionli xolda yozib olamiz va oksidlanish darajalari uzgargan ionlarni (osti chizilgan) aniklab elamiz;



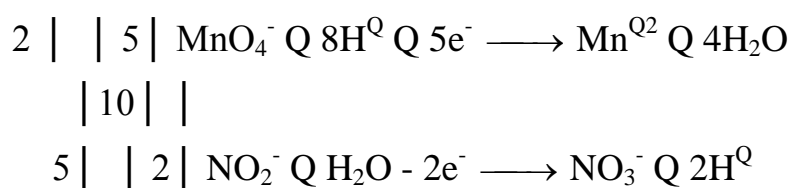
b) Endi oksidlanish darajasi uzgargan ionlar uchun oksidlanish - kaytarilish reaksiyalarining elektron tenglamasini tuzamiz.

Reaksiya tenglamasidan kurinib turibdiki MnO_4^- ioni $\text{Mn}^{\text{Q}2}$ xoliga utayapti. Agar reaksiya natijasida ion tarkibidagi kislorod atomlari soni kamaysa yoki mutlako chikib ketsa, bu ion eritmada N^{Q} ionlar bilan ta'sirlashadi va bir vaktning uzida elektron biriktirib kaytariladi (ba'zi xollarda elektron chikarib oksidlanishi xam mumkin);

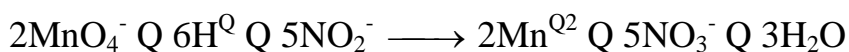
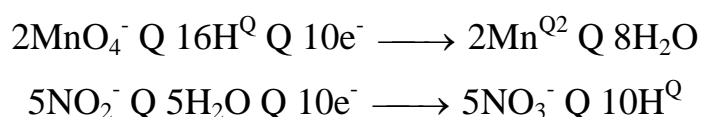


Agar reaksiya davomida ion uz tarkibidagi kislorod atomlari sonini oshirsa, ya'ni NO_2^- dan NO_3^- ga utsa, ion eritmadagi suv molekulari bilan ta'sirlashadi va uzidan elektron chikarib oksidlanadi; $\text{NO}_2^- \text{ Q } \text{H}_2\text{O} - 2e^- \longrightarrow \text{NO}_3^- \text{ Q } 2\text{H}^+$ (oksidlanish)

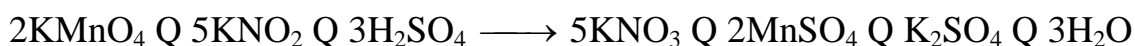
v) Oksidlanish va kaytarilish reaksiyalari doimo bir vaktida sodir buladi. Shu sababli bu ikkala reaksiya tenglamalarini birgalikda yozib tenglamaning chap tomonidagi chizikdan keyin berilgan (2 ta) va kabul kilingan (5 ta) elektronlar sonini yozib olamiz:



Tenglamaning yukori kismini 2 ga va pastini 5 ga kupaytirib ikkalasini kushamiz. Kushaetgan paytda tenglamalarning ikkala toionida bir xil molekula va ionlar bulsa, ular uzaro kiskatiriladi. Bu kiskartirish shu molekula yoki ion oldida turgan koefitsientlarni ayirmasi xolida eziladi. Urganaetgan reaksiyamizda reaksiyagacha 16 ta N^+ reaksiyadan keyin 10 ta N^+ bor. Ularni uzaro kiskartirsak reaksiyagacha 6 ta N^+ koladi, reaksiyadan keyin esa N^+ ionlari kolmaydi. Xuddi shu singari suv molekulari xam kiskaradi. Bulardan tashkari berilgan va kabul kilingan elektronlar soni xam kiskatiriladi va keyin umumiy ion tenglama tuziladi:



g) Bu ion tenglama asosida reaksiyaning oxirgi - asosiy tenglamasi tuziladi:



Tenglamaning tugri yoki notugriligi reaksiyagacha va reaksiyadan keyingi kislorod atomlari umumiy sonini solishtirish bilan tekshiriladi. Agar ikkala tomondagi kislorod atomlari soni uzaro teng bulsa, tenglama tugri tuzilgan xisoblanadi.

Bu usulning afzallik tomoni shundaki, kupchilik xollarda studentlar reaksiya natijasida kandy moddalar xosil bulishi mumkinligini bilmaydilar. Ana shunday xollarda bu usuldan foydalanib reaksiyaning ion - elektron tenglamasi tuzilsa, reaksiya natijasida xosil buladigan barcha moddalar osonlik bilan topiladi. Amaliy mashg'ulotlar va uy orshiriklarida sizlarga tavsiya etilgan reaksiya tenglamalarning kupchiligi "chala" ezilgan. Bu reaksiyalarning oksidlanish-kaytarilish tenglamalarini bexato tuzish uchun ion - elektron usulidan foydalanish maksadga muvofikdir.

Oksidlanish-kaytarilish reaksiyalarining turlari

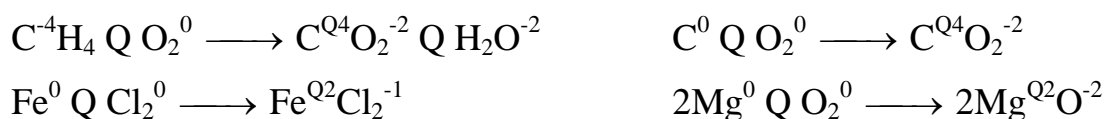
Oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari asosan quyidagi turlarga bulinadi:

1. Molekulararo oksidlanish kaytarilish reaksiyalari

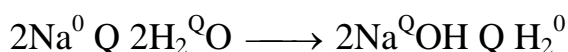
Oksidlovchiva kaytaruvchilar ikki yoki undan ortik modda molekulari urtasida boruvchi reaksiyalar molekularo oksidlanish kaytarilish reaksiyalari deyiladi.

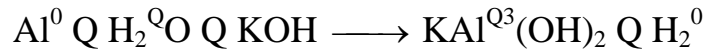
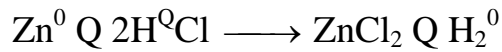
Yukorida kurib chikilgan uchchala reaksiya xam molekulararo oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari turiga miisol buladi. Chunki 1-misolda oksidlovchi N(Q5) atomi HNO₃ tarkibida bulsa, kaytaruvchi rux atomlari (Zn) dir. 2-misolda oksidlovchi Mn^{Q7} KMnO₄ tarkibida, kaytaruvchi N^{Q3} KNO₂ tarkibida elektron berish va olishda ishtirok etayapti. 3-misolda oksidlovchi kislorod molekulasidagi kislorod atomlari bulsa, kaytaruvchi FeS₂ tarkibida xam temir xam oltinugurt atomlaridir. Bu turdagi reaksiyalar eng kup tarkalgan oksidlanish-kaytarilish reaksiyalaridir. Bu reaksiyalarga misollar:

a) *Enish jarayonlari*: Reaksiya natijasida yoruglik nuri va issiklik energiyasi chikishi bilan boradigan barcha oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari enish jarayonlari deyiladi.

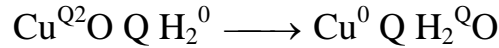
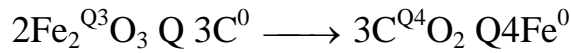


b) Metallarning suvda, kislotalarda va ishkorklarda erishi:

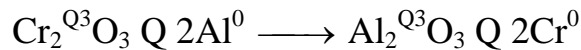




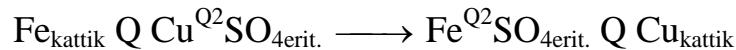
v) Oddiy moddalarning oksidlarga ta'siri:



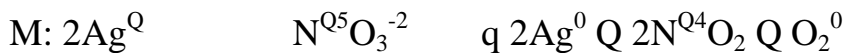
g) Metallotermiya reaksiyalari:



d) Metallarni metallar tuzi eritmasidan sikib chikarish:



2. Ichki molekulyar oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari. Oksidlovchi element atomlari xam, kaytaruvchi element atomlari xam bir modda molekulasida tarkibida kehadigan oksidlanish-kaytarilish reaksiyalaridir.



oksidlovchi kaytaruvchi



oksidlovchi kaytaruvchi

3. Disproportsiyalanish (dismutatsiyalanish) reaksiyalari.

Oksidlovchi xam, kaytaruvchi xam bir xil element atomlari ishtirokida boruvchi reaksiyalar disproportsiyalanish reaksiyalari deyiladi. Bu reaksiyalarda ishtirok etuvchi oksidlovchi va kaytaruvchi element atomlari ba'zan turli modda molekulari tarkibida, ba'zan xollarda ikki xil modda molekulari tarkibida xam bulishi mumkin: $\text{Cl}_2 \text{ Q } 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} \text{ Q } \text{NaClO} \text{ Q } \text{H}_2\text{O}$ (oksidlovchi va kaytaruvchi Cl - atomlari bitta Cl_2 - molekulasida tarkibida).

$\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 \text{ Q } \text{H}_2\text{O}$ (oksidlovchi - $\text{N}^{\text{Q}3}$, kaytaruvchi - N^{-3} azot atomlari bitta modda tarkibida).

$\text{H}_2\text{S}^{\text{Q}6}\text{O}_4 \text{ Q } \text{Na}_2^{\text{Q}}\text{S}_2\text{O}_3 (\text{Na}_2\text{S}^{-2}\text{O}_3) \longrightarrow \text{SO}_2^{\text{Q}4} \text{ Q } \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ Q } \text{H}_2\text{O}$ (oksidlovchi - $\text{S}^{\text{Q}6}$ va kaytaruvchi - S^{-2} atomlari ikkita modda tarkibida).

$\text{H}_2\text{S}^{-2} \text{ Q } \text{H}_2\text{S}^{\text{Q}4}\text{O}_3 \longrightarrow \text{S}^0 \text{ Q } \text{H}_2\text{O}$ (oksidlovchi - $\text{S}^{\text{Q}4}$ va kaytaruvchi S^{-2} boshka-boshka moddalar tarkibida), $\text{H}_2\text{O}_2^- \text{ Q } \text{H}_2\text{O}_2^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^{-2} \text{ Q } \text{O}_2^0$ va xokazo.

Takrorlash uchun savollar.

1. Oksidlanish-kaytarilish reaksiyalarining mohiyatini tushuntiring.
2. Oksidlovchi va kaytaruvchi nima? Kandy moddalar oksidlovchi yoki kaytaruvchi bula oladi?
3. Elektron balans usulining mohiyati nimadan iborat?
4. Ion-elektron usuli deganda nimani tushunasiz va uning afzallik tomonlari nimada?
5. Oksidlanish-kaytarilish reaksiyalarining asosiy turlarini izoxlang.
6. Disproportsilanish reaksiyalarining mohiyatini tushuntiring.
7. Oksidlovchilarga misollar keltiring va oksidlovchilik xossalari sabablarini tushuntiring.
8. Kaytaruvchi moddalarga misollar keltiring va kaytaruvchilik xossalari sababini izoxlang.

Tayanch iboralar:

Mavzuda urganiladigan asosiy tayanch iboralar: oksidlanish darajasi, oksidlanish, kaytarilish, oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari, oksidlovchi, kaytaruvchi, elektron tenglama, elektron balans usuli, ion-elektron usuli, molekulalararo, ichkimolekulyar va disproportsilanish oksidlanish kaytarilish reaksiyalari.

X-MAVZU
ELEKTROXIMIYAVIY JARAYONLAR

Reja:

1. Elektrod va elektrod potentsiali xakida tushuncha.
2. Kush elektr kavati.
3. Elektr yurituvchi kuch xakida tushuncha.
4. Standart oksidlanish potentsiali.
5. Metallarning kuchlanishlar katori xakida.
6. Galvanik elementlar xakida tushuncha.
7. Korroziya va undan ximoyalani sh yullari.
8. Elektroliz xakida tushuncha.
9. Elektrolizga doir Faradey konunlari.

Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1981., 179-190 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Vo'sshaya shkola", 1969 g., 202-207 betlar.
3. R. Ubaydullaeva, Sh.Abdullaev "Umumiy kimyodan nazariy va amaliy mashgulotlar" Toshkent "Uzbekiston" 1997 y., 122-141 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, X.X.Muxitdinov "Umumiy ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1987 y., 133-152 betlar.
5. K. Axmerov va boshkalar."Umumiy va anorganik ximiya" Toshkent "Ukituvchi", 1988 y., 154-161 betlar.
6. X.R. Raximov va boshkalar."Anorganik ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1980 y., 203-212 betlar.
7. N.X. Maksudov "Umumiy ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1979 y., 122-134 betlar.
8. Z.K. Kodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik ximiyadan amaliy mashgulotlar", Toshkent "Ukituvchi", 1996 y., 86-100 betlar.

Ximiyaning bu bulimi oksidlanish-kaytirilish reaksiyalarining amalda kullanilishiga tegishli bulib, uz ichiga galvanik elementlar,ularning ishlash printsiipi, elektroliz va metallar korroziyasi kabi mavzularni oladi.

Bu mavzularni tushunib etish uchun element (ion)ning "oksidlanish potentsiali" tushunchasini bilish kerak.

Oksidlanish potentsiali xakida tushuncha: Xar bir element yoki ioning oksidlovchilik va kaytaruvchilik xususiyatini (kuchini) mikdoriy xarakteristikasi sifatida oksidlanish potentsiali kiymati xizmat kiladi. Oksidlanish potentsiali tushunchasini kuyidagi misol bilan tushunib olaylik.

Rux metali bulakchasini (xoxlagan biror metall bulakchasi xam xuddi shunday xossaga ega) uning tuzi ($ZnSO_4$) eritmasiga tushirilsa rux elektrodi xosil buladi va elektrodda metallning sirti bilan eritma sirti chegarasida elektroximiyaviy reaksiya boradi. Bu reaksiya natijasida Zn - plastinkasi tarkibidagi rux atomlari 2 tadan elektron chikarib oksidlana boshlaydi: $Zn^0 - 2e^- \longrightarrow Zn^{Q2}$. Elektronlar metall plastinkasida koladi, eritmaga Zn^{Q2} - ionlari utadi. Natijasida eritma bilan metall plastinka sirtida kush elektr (metall manfiy zaryadli, eritma musbat zaryadli) (13-rasm), kavatni xosil kiladi. Xosil bulgan kush elektr kavatda zaryadlarni bir nuqtadan ikkinchi nuqtaga kuchishi ruy beradi.

Eritma bilan metall plastinkasi sirt chegaralarida zaryadning (yoki elektronlarning) bir nuqtadan ikkinchi nuqtaga kuchishi tufayli bajarilgan ish - shu metall (ion) ning oksidlanish potentsiali deyiladi. Xar kanday element (ion) ning oksidlanish potentsiali $E_{okG'kayt}$ xolida belgilanadi va "volt - v", "millivolt mv" biriklarda ulchanadi.

Xar bir elektrodning potentsial kiymati elementning yoki eritmadagi ionning tabiati, mikdori (konsentratsiyasi) va temperaturaga boglik. Bu boglanish Nernst tenglamasi orkali ifodalash mumkin:

$$E = E_{ok.kayt}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[okc]}{[kayt]}$$

Bu erda: E - oksidlanish potentsiali, v

$E_{okG'kayt}$ - ostandart oksidlanish potentsiali, v

R - gaz doimiysi 8,314jG'(mol*K)

T - absolyut temperatura, 298K

n - berilgan yoki kabul kilingan elektronlar soni

F - Faradey soni, 96500 Kl

[oks] - oksidlangan formaning konsentratsiyasi, molG'l

[kayt] - kaytarilgan formaning konsentratsiyasi, molG'l

Agar R,T,F - larning son kiyamatlarini urniga kuysak, Nernst formulasi kuyidagi kurinishga keladi:

$$E = E_{ok.kayt}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OKC]}{[kayt]}$$

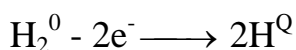
Metall elektrodlarida kaytarilgan forma metall atomiga tugri kelgani uchun tenglamadagi [kayt] q [Me⁰] q 1 molG'l ga teng deb kabul kilinadi va u xolda Nernst tenglamasi:

$$E = E_{Me^{+n}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{+n}] \text{ kurinishda eziladi}$$

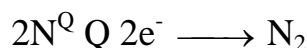
Standart oksidlanish potentsiali. Nernst tenglamasiga kura, agar eritmada potentsial xosil kiluvchi ion (Me^{Qn}) ning konsentratsiyasi [Me^{Qn}] q 1 molG'l bulsa, u xolda I g[Me^{Qn}] q lg1 q 0 buladi va shu sababli E_{okG'kayt} q E⁰ buladi. Boshkacha aytganda, standart oksidlanish potentsiali - bu t q 25⁰S da eritmada potentsial xosil kiluvchi ion konsentratsiyasi "1 molG'l" ga teng bulganda yuzaga keladigan elektrod potentsialidir. Odatda element (ion) ning oksidlanish potentsialining absolyut kiyamatini aniklash mumkin emas. Shu sababli element (ion) ning oksidlanish potentsiali kiyamati normal vodorod elektrodi (NVE) potentsialiga nisbatan aniklanadi. Ayrim elementlarning standart oksidlanish potentsialining kiyamatlari 2-jadvalda keltirilgan. Standart oksidlanish potentsialining kiyamatlaridan foydalanib oksidlovchi va kaytaruvchilarni xamda ularning kuchini, aniklanish-kaytarilish reaksiyalari yunalishini, galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchi (EYuK) ni xisoblash mumkin.

Normal vodorod elektrodi: Bu H_2SO_4 eritmasiga $[\text{H}^{\text{Q}}]$ q 1 molG'l tushirilgan sirtiga N_2 - gazi (P_{H_2} q 101,3 kPa) yuttirilgan platina plastinkasidan iborat elektroximiyaviy sistemadir. Bu elektrodda quyidagi oksidlanish:

$(\text{Pt})\text{H}_2 - 2e^- \longrightarrow 2\text{N}^{\text{Q}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ va kaytarilish: $2\text{H}^{\text{Q}}(\text{H}_2\text{SO}_4) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{Pt})$ reaksiyasi boradi. Bu elektrodning shartli ximiyaviy formulasi - $(\text{Pt})\text{H}_2\text{G}'(\text{H}_2\text{SO}_4)$ Agar NVE oksidlanish potentsiali $E^{\text{0okG'kayt}} > 0$ bulgan yarim element (elektrod) oksidlovchi bilan ulansa, vodorod gazi oksidlanadi va eritmada N^{Q} - ionlari mikdori oshib ketadi:



Agar aksincha, $E^{\text{0}} < 0$ bulgan yarim element (elektrod) - kaytaruvchi bilan ulansa, vodorod ionlari kaytariladi va N_2 - gazi xosil buladi:



Umuman, $\text{N}_2^{\text{0}} - 2e^- \longrightarrow 2\text{N}^{\text{Q}}$ reaksiyada oksidlanish potentsiali E^{0} q -0,41 v bulsada, bu kaymat boshka elementlarning oksidlanish potentsiali kiymatini ulchashda kulay bulsin uchun shartli E^{0} q 0 deb kabul kilingan. Shu sababli $E^{\text{0}}_{\text{NVE}}$ q 0 v.

Xar kandy element (ion) ning oksidlanish potentsialini aniklash uchun NVE va potentsiali aniklanishi zarur bulgan elementdan iborat yagona elektroximiyaviy sistema- galvanik element tuziladi. Bu galvanik element NVE potentsiali bilan potentsiali aniklanaetgan element oksidlanish potentsiali kiymatlari farkiga teng elektr yurituvchi kuch - (EYuK) ni xosil kiladi.

$$\Delta E \text{ q EYuK q } E_{\text{n.v.e}} - E_{\text{MeQ}} \text{ q } 0 - E_{\text{Me}}^{\text{Q}}$$

Bu EYuK ning kiymati potentsiali aniklanaetgan element yoki ionning oksidlanish potentsiali sifatida kabul kilinadi. Shuni unutmangki, agar ikkinchi yarim element sifatida uz tuzi eritmasiga tushirilgan metall plastinkasi (I - tur elektrod bulsa, aniklanadigan potentsial elektrod potentsiali deyiladi, M: NVE bilan $\text{CuG}'\text{CuSO}_4$ - mis elektrodi ulansa, aniklanadigan potentsial Cu -elektrodi potentsiali deyiladi.

Agar yarim element-inert elektrod (Pt) va oksidlanish-kaytarilish jufti (M: MnO_4^- q H^{Q} \longrightarrow Mn^{Q2} q H_2O) dan iborat bulsa, bu xolda aniklangan

potensial oksidlanish-kaytarilish yoki "redoks" potentsiali deb aytiladi. Shu usul bilan aniklangan oksidlanish potentsiallari qiymati har bir ionning oksidlovchilik yoki kaytaruvchilik xossasini aniklashda xoxlagan galvanik elementning EYuK ni xisoblashda va oksidlanish-kaytarilish reaksiyalarining yunalishini aniklashda asosiy kattalik sifatida kulaniladi.

Metallarning kuchlanishlar katori

Agar yukoridagi 2-jadvalda keltirilgan metallarning $E_{okG^{kayt}}^0$ qiymatlarini manfiy ishorali qiymatidan boshlab usib borishi tartibida joylashtirib chikilsa, metallarning oksidlanish potentsiali katori - metallarning kuchlanishlar katori xosil buladi.

Bu katorda elementlarning $E_{okG^{kayt}}^0$ qiymati ortib borishi bilan:

- metallarning kaytaruvchilik kuchi kamayib boradi, ular musbat zaryadli ionlarning oksidlovchilik xossalari kuchaayib boradi;
- vodoroddan chapda joylashgan barcha metallar ($E_{okG^{kayt}}^0 < 0$) vodorod ionini (N^Q) ga nisbatan kaytaruvchi bulib, suv yoki eritmalardan vodorodni sikib chikaradi;
- vodoroddan unga turgan ($E_{okG^{kayt}}^0 > 0$) barcha metallar "pacsiv" metallar bulib, eritmadan N^Q ionlarini N_2^0 xolida sikib chikara olmaydi.
- bu katordagi har kandy metall uzidan keyin (ungda)turgan har kandy metallni uning tuzi eritmasidan sikib chikara oladi. Oksidlanish-kaytirilish reaksiyalarining yunalishini aniklash. Ma'lumki, (termodinamika elementlari mavzusiga asosan) har kandy ximiyaviy reaksiyaning amalga oshishi uchun shu reaksiya nitijasida Gibbs energiyasining uzgarishi $\Delta G_2 < 0$ bulishi shart. Oksidlanish-kaytirilish reaksiyalari borishi uchun xam shu shart ($\Delta G_2 < 0$) bajarilishi shart.

Oksidlanish va kaytarilish uzaro karama-karshi va bir vaktning uzida elektronlarning bir atomdan boshkasiga utishi bilan sodir buladigan reaksiyalardir. Bu reaksiyalarda elektronlarning bir atomdan boshkasiga (kaytaruvchidan oksidlovchiga) utishi nitijasida sistema tashki muxitga nisbatan ish - A_{el} bajaradi. Bu ishning manfiy ishorali qiymati oksidlanish-kaytarilish reaksiyasining Gibbs energiyasi uzgarishi: $G_q - A_{el}$ ga teng buladi.

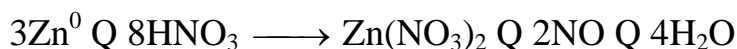
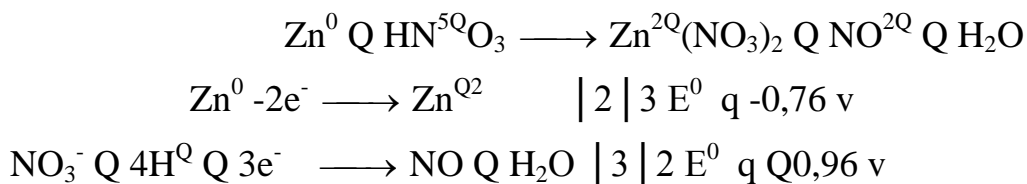
A_{el} bajarilgan ish miqdor jixatdan oksidlovchi va kaytaruvchi oksidlanish potentsiallari farki $\Delta E = E^0_{oksid} - E^0_{kayt}$ ning kaytaruvchidan oksidlovchi element atomlariga utgan elektron soni n ga kupaytmasiga tengdir: $A_{el} = n \cdot \Delta E$.

Agar "1 mol" modda $n \cdot Z_e \cdot N_A$ miqdor zaryadni utkazish uchun n ta elektron bersa yoki kabul kilsa, (bu erda n - oksidlanish yoki kaytarilishda ishtirok etgan elektronlar soni, Z_e -elektronning zaryadi, N_A - Avogadro soni va $Z_e \cdot N_A$ q F q 96500 Kulon Faradey soni) u xolda ish: $A_{el} = n \cdot F \cdot \Delta E$ yoki $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ buladi. Bu formula shuni bildiradiki, oksidlovchi va kaytaruvchilarning oksidlanish potentsiallari bir-biridan kanchalik keskin fark kilsa ($\Delta E > 0$ yoki $E^0_{oksid} > E^0_{kayt}$) shunchalik $\Delta G < 0$ buladi, reaksiyaning oddiy (standart) sharoitda borish extimolligi shunchalik yukori buladi va uning muvozanat doimiysi (K_{muv}) shunchalik katta buladi.

Yukorida baen etilgan asosiy tushuncha va koidalarni amalda foydalanishga doir kuyidagi masala bilan tanishaylik:

M: 2- jadvaldagi oksidlanish potentsiallari kiymatidan foydalanib, Zn Q $HNO_{3(s)}$ \longrightarrow $Zn(NO_3)_2$ Q NO Q H_2O reaksiyasida oksidlovchi va kaytaruvchilarni aniklang. Shu reaksiyani teskari yunalishda amalga oshirish mumkinmi?

Echish: a) Oksidlanish-kaytarilish reaksiyasining elektron va tulik tenglamalarini tuzamiz, xar bir reaksiya uchun $E^0_{okG'kayt}$ kiymatini yozib olamiz:



b) Reaksiyada rux atomlari elektron berayapti, NO_3^- ionlari bu elektronlarni rux atomlardan "tortib" (kabal kilib) olayapti. Nima uchun shunday bulayapti? Chunki, NO_3^- nitrat ionlarining 2 ta elektron kabul kilib NO - azot (II) oksidi xoliga utish potentsiali 0,96 v bulib, rux atomidagi 2 ta elektronni rux atomlariga boglanib turish energiyasi (-0,76 v) dan katta. Shu sababli NO_3^- ionlari Zn atomida

elektronlarni "tortib" olishga kuchi etadi va bu reaksiyada NO_3^- - ionlari - oksidlovchi Zn - atomlarikaytaruvchi vazifasini bajaradi. Shuni unutmangki, reaksiyada ishtirok etuvchi kaysi element yoki ionning elektrod (redoks) potentsiali qiymati katta bolsa, u- oksidlovchi, kichik bolsa - kaytaruvchi buladi.

v) Yukoridagi koidaga ($\Delta G < 0$) kura, ushbu reaksiya yunalishini aniklash uchun avval $\Delta E \text{ q } E^0_{\text{oksid}} - E^0_{\text{kayt}}$ formula asosida reaksiyaning elektr yurituvchi kuchi - ΔE ni xisoblaymiz.

NO_3^- - ioni oksidlovchi, Zn-kaytaruvchi, shu sababli $\Delta E \text{ q } E^0_{\text{oksid}} - E^0_{\text{kayt}}$ q 1,72 v > 0 ya'ni $\Delta E > 0$ shartni kanoatlantiradi. Bunga yanada tulik ishonch xochil kilish uchun G - ning qiymatini xisoblaymiz. Reaksiyaning elektron tenglamasiga kura 3 ta Zn atomi 2 ta NO_3^- ioni urtasida 6 ta elektron almashinuvi ruy berayapti. Shunga kura n q 6 ga teng. Endi: $\Delta G \text{ q } -n \cdot F \cdot \Delta E \text{ q } -(6 \cdot 96500 \cdot 1,72) \text{ q } -995,88 \text{ kj ga}$ teng. Bu $\Delta G > 0$ shartni tulik kanoatlantirgani uchun ushbu reaksiya standart sharoitda juda tez va oxirigacha tulik boradi.

g) Teskari: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \text{ q } \text{NO} \text{ q } \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn} \text{ q } \text{HNO}_3$ yunalishda reaksiya borishi yoki bormasligi tugrisida xulosa kilish uchun ΔE - ni xisoblaymiz.

Agar bu reaksiya borsa $\text{Zn}^{\text{Q2}} \longrightarrow \text{Zn}^0$ (kaytarilishi) va $\text{NO} \longrightarrow \text{NO}_3^-$ (oksidlanishi) bulib, Zn^{Q2} oksidlovchi NO kaytaruvchi vazifasini bajaradi. Lekin $E^0_{\text{Zn}^{\text{Q2}}/\text{Zn}} \text{ q } -0,76 < 0,96 \text{ q } E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}+2\text{H}_2\text{O}}$ bulgani uchun $E \text{ q } (-0,76)-(0,96) \text{ q } -0,20 \text{ v}$ buladi va bu $\Delta E > 0$ shartga ziddir. Bu qiymatga asoslanib G ning qiymatining xisoblasak $\Delta G \text{ q } 115,8 \text{ kj ga}$ teng buladi. Bu qiymat xam $\Delta G < 0$ shartiga tugri kelmaydi. Demak, bu reaksiyani standart sharoitda teskari yunalishda amalga oshirib bulmaydi.

Galvanik elementlar

Galvanik elementlar deb, oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari natijasida ximiyaviy energiyani elektr energiyasiga aylantirib beruvchi elektro-ximiyaviy sistemalarga aytiladi.

Galvanik elementlar boshkacha nom bilan ximiyaviy tok manbalari xam deb aytiladi. Bular katoriga akkumulyatorlar, batareyalar kiradi. Galvanik elementlarning ishlash printsipini tushunish uchun mis-rux elementining xosil bulishi va ishlash mexanizmini urganamiz.

Rux metalini rux sulfat tuzi eritmasiga tushirilganda yuz beradigan elektro-ximiyaviy jarayon bilan yukorida tanishdik. Bunda rux elektrodi xosil bulib, $C_{Zn^{+2}}$ q 1 molG'l bulganda E^0 q - 0,76 v ekanligini kurdik (14- rasm).

Xuddi shuningdek mis plastinkasini mis sulfat tuzi eritmasiga tushirilsa (14-rasm), eritmadagi mis ionlari plastinka sirtiga utiradi va kush elektr kavat xosil buladi, plastinka musbat zaryadlanadi. Bu ikkala elektrodni KSI eritmasi bilan tuldirilgan "elektrolitik kuprik" orkali tutashtirilib, elektrodlar voltmetrga ulansa potentsiallar farki yuzaga kelib, elektr yurituvchi kuch (EYuK) paydo bulib, uning kiymati: ΔE q $E^0_{oks} - E^0_{kayt}$ q 0,34 - (-0.76) q 1,10 v. ga teng buladi.

Bunda mis elektrodi musbat zaryadlanib *katod* deyiladi, rux elektrodi manfiy zaryadlanib *anod* deyiladi. Bu galvanik elementning ximiyaviy formulasi: (anod)(-ZnG'ZnSO₄G'G'KCIG'G'CuSO₄G'Cu (Q) katod. Shu sababli ΔE q $E_{katod} - E_{anod}$ xolida xam xisoblanadi.

Xar kaday galvanik elementning EYuK i ionlarning konsentratsiyasiga, ionning tabiatiga va temperaturaga boglik buladi (Nernst tenglamasi).

Galvanik elementlarga tegishli ayrim masalalarni kurib chikaylik.

Masalan: 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ eritmasiga rux plastinkasi 0,01 M $AgNO_3$ eritmasiga kumush plastinkasi tushirilganda xosil kilingan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini xisoblang.

Echish: Ma'lumki rux plastinkasi uz tuzi eritmasiga tushirilsa rux eriy boshlaydi, ya'ni oksidlanadi (Anod). E^0 q - 0,76 v. Ikkinchi - Ag plastinka uz tuzi eritmasiga tushirilganda eritmadagi Ag^Q ionlari plastinkaga utira boshlaydi va bu musbat zaryadlanadi (Katod), ikkala plastinka uzaro tutashitirlganda Ag – ionlari kaytariladi.

Umuman rux - kumush galvanik elementi ishlaganda quyidagi reaksiyalar boradi: $Zn^0 - 2e^- \longrightarrow Zn^{Q2}$ va $Ag^Q + e^- \longrightarrow Ag^0$

Xar kanday galvanik elementning e.yu.k. quyidagi formula bilan xisoblanadi:

E.Yu.K. q $E_{katod} - E_{anod}$ q $E_{oksidlovchi} - E_{kaytaruvchi}$ dan kelib chikib, rux va kumushning standart oksidlanish potentsiallarini bilgan xolda Nernst formulasidan foydalanib xar ikkala elektrodning oksidlanish potentsialini xisoblaymiz. (E_{katod} q 0,68 v va E_{anod} q - 0,72 v kelib chikadi. Bulardan foydalanib galvanik elementning E.Yu.K. q 0,682 - (-0,72) q 1,402 v.

Metallar korroziyasi

Metallar korroziyasi - metall va metall kotishmalarining tashki muxit ta'sirida ximiyaviy yoki elektroximiyaviy emrilish xodisasidir. Xar kanday korroziyalanish oksidlanish - kaytarilish reaksiyalarining natijasidir.

Metallarning korroziyalanishiga sababchilar: xavodagi nam (H_2O) kislorod (O_2) chang, agressiv gazlar (CO_2 , SO_2 , H_2S) va boshkalardir.

Korroziya ikki xil buladi: Ximiyaviy korroziya va elektroximiyaviy korroziya.

Ximiyaviy korroziya. Bu korroziyani boshkacha kilib gazlar ta'siridagi korroziya xam deyiladi. Bunday korroziyada metall gazlar (O_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S , Cl_2 , F_2) bilan ta'sirlashib metall sirtida oksid yoki boshka birikmalarni xosil kiladi va

yomrila boshlaydi. Kupchilik xollarda metall oksidlari xosil bulib, bu oksid juda barkaror modda bulgani uchun metall sirtida yupka "oksid parda" xosil kiladi va metallni keyingi korroziyalanishdan saklaydi. M: Al metali sirti Al_2O_3 bilan, Cr-sirti Cr_2O_3 bilan koplanadi. Ba'zi xollarda bu "oksid parda" xolida bulmaydi. Masalan, temirning sirti FeO va Fe_3O_4 - oksidlarni xosil kiladi, bu oksid bulaklanib ketishi tufayli temirning korroziyalanishi davom etaveradi. (15 - rasm).

Yukoridagilarga assoslanib shuni aytish mumkinki, gazlar ta'siridagi korroziya oksidlovchining kuchiga, xosil buladigan oksid pardaning xossasi va tuzilishiga, kislorod (yoki boshka gaz) ning metall katlamiga singuvchanligi - diffuziyalanishiga, metall atomlarining xosil bulgan oksid katlamga diffuziyalanishiga va oksidning uchuvchanligiga boglik buladi.

Bu urinda shuning aytish lozimki, metallar kotishmalari oksid pardalar yordamida korroziyadan kam yomriladi. Chunki6 bunda kush oksidlar MeO , Me_xO_y tarkibli berikmalar xosil bulib, bu oksidlar "Shpinel" tuzilishli bulgani uchun juda barkaror buladi.

Masalan: Mg - Al kotishmasi $MgO Al_2O_3$ - tarkibli "Shpinel" xosil kilgan uchun bu kotishma korroziyaga juda chidamlidir.

Lekin, xamma xollarda xam oksidlarning (yoki boshka birikmalarning) xosil bulishi galar korroziyasini tuxtatmaydi, aksincha uni tezlashtirib, metallning fizik-ximiyaviy xossilarini uzgarishiga olib keladi. Bunday xolat yukori oksidlanish darajasi (Q5, Q6, Q7) namoyon kiluvchi metallarda kuzatiladi.

M: W - volfram utga chidamli, kiyin suyuklanuvchan metall (T_{suyuk} q 3390^0C). Gazlar korroziyasi tufayli kislorodlik muxitda WO_3 , xloridli muxitda WCl_6 birikmalarini xosil kiladi. Bu birikmalarning $t_{suyukl}(WO_3)$ q 1930^0C , $t_{suyukl}(WCl_6)$ q 347^0C bulgani va yongil uchuvchan bulgani uchun volframning korroziyalanishini tezlashtiradi va "utga chidamli" lik xususiyatini kamaytiradi.

Elektroximiyaviy korroziya - turli metallar uzaro bir-biriga tegib turganda agressiv muxit ta'sirida potentsiallar farki yuzaga kelishi tufayli sodir buladigan korroziya.

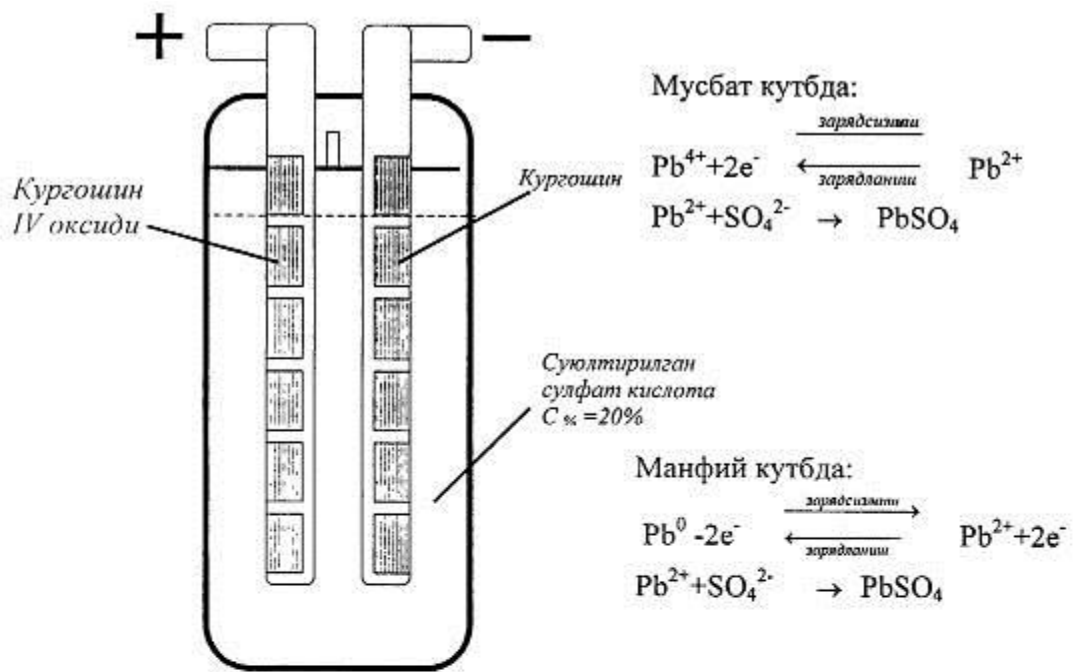
Kupchilik xollarda bu korroziyaning asosiy "aybdori" metal sirtini koplab turgan namlik yoki suv buladi. Chunki $\text{pH} > 7$ da suvning elektrod potentsiali E^0 q $-0,41$ v ga teng, shu sababli suv oksidlanish potentsiali $-0,41$ v dan kichik bulgan barcha metallarni oksidlaydi.

Neytral muxitda (pH q 7) suv molekulari ishkoriy, ishkoriy-er metallarini, Al, Zn, Fe, Mn, Cr va Tl ni korrozilaydi. Kislotali muxit ($\text{pH} < 7$) da suv molekulari Co, Ni, Pb, Mo, W kabi metallarni "emiradi". Agar suvda kislorod gazi erigan bulsa (O_2 q H_2 uta agressiv aralashma) korroziyalanish juda tez va keng miqyosda boradi, chunki bu aralashmaning oksidlanish potentsiali E q $0,815$ v ga teng.

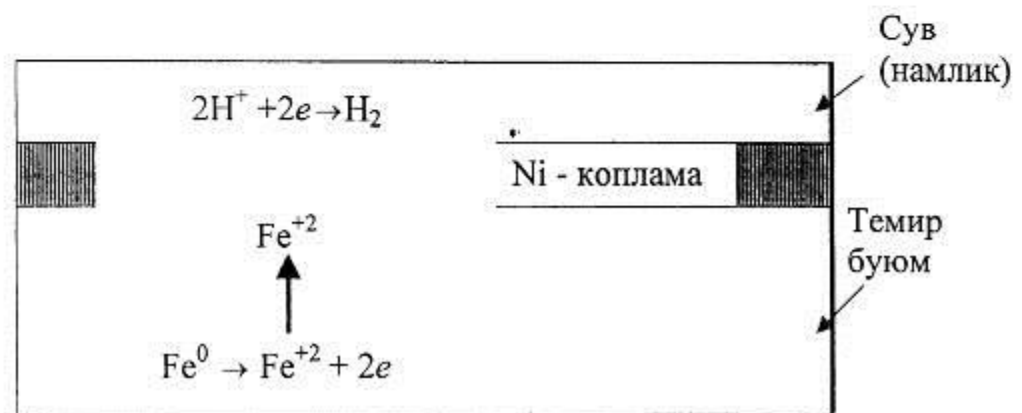
Nikellangan temir buyum darz ketganda ruy beradigan korroziyalanish jarayoning kurib chikaylik.

Nikellangan temir buyum darz ketganda xavodagi nam (suv molekulari), CO_2 va boshka gazlarning temir sirtiga utirishi tufayli temir sekin - asta emrila boshlaydi. Bu shunday ruy beradi, metall sirtidagi CO_2 nam bilan ta'sirlashib oz bulsada karbonat kislotasini xosil kiladi. (N_2O q $\text{SO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{SO}_3 \longleftrightarrow \text{H}^+ \text{ q } \text{HCO}_3^-$). Temir va nikel bunda guyoki biror elektrolit eritmasiga tushirilgandek bulib, musbat va manfiy zaryadlangan elektrodlarga aylanib koladi va ularning standart oksidlanish potentsiallari ($E^0_{\text{Fe}^0/\text{Fe}^{+2}}$ q $-0,44$ v va $E_{\text{Ni}^0/\text{Ni}^{+2}}$ q $-0,25$ v) turli xil bulgani uchun kichik galvanik element xosil kiladilar (15-rasm).

Bunda temirning oksidlanish potentsiali kichik bugani uchun uz elektronlarini nikel sirtida koldiradi, uzi esa Fe^{+2} ionlari xolida eritmaga uta boshlaydi: $\text{Fe}^0 - 2e^- \longrightarrow \text{Fe}^{+2}$ - anod, nikel esa katod vazifasini bajaradi. Ma'lumki temir sirtidagi nam va CO_2 kuchsiz kislota xosil kilgani uchun oz bulsa H^+ - ionlarini xosil kiladi. Bu vodorod ioni manfiy zaryadli nikel -



Расм Кургошинли аккумулятор



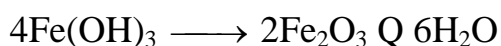
Nikel bilan koplangan temir buyumning korroziyalanishi

Rasm 15

katodga tortilib, undagi temir atomlari koldirilgan elektronlarni kabul kilib kaytariladi: $2\text{H}^{\ominus} \text{Q} 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2^{\ominus}$

Bu jarayonda ishtirok etaetgan nikel fakat elektronlarni utkazuvchilik vazifasini bajaradi, lekin uzi uzgarishsiz koladi. Emirilish natijasida xosil bulgan $\text{Fe}^{\text{Q}2}$ - ionlari, suvning dissotsiyalanishida xosil bulgan ON^{-} - ionlari, suv va xavo - kislorodi ta'sirida kuyidagi moddalarni xosil kiladi:

$\text{Fe}^{\text{Q}2} \text{Q} 2\text{OH}^{-} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ va $4\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{Q} \text{O}_2 \text{Q} 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ xavoda parchalanib kizil kungir rangli Fe_2O_3 ni xosil kiladi:



Yukoridagilardan kurinib turibdiki, xavoda suv bugi va agressiv gazlar kanchalik bulsa, korroziyalanish tez boradi. Bu jarayon temirning xammasi emirilib bulmaguncha davom etaveradi. Bu misolda temir anod vazifasini bajargani uchun bunday korroziyalanishni anod buyicha korroziyalanish deyiladi. Elektroximiyaviy korroziya yukoridagi xolatlardan tashkari yana:

- metall bilan uning biror elektr utkazuvchanlik xossasiga ega bulgan birikmasi (tuzlari) uzaro "kontakt" da bulganda xam ruy beradi. Chunki E^0 metall odatda E^0 birikmadan kichik buladi. Bunda metallning birikmasi katod vazifasini bajarib, uing sirtida oksidlovchi (korroziyalovchi modda) kaytariladi. Bunday korroziyada katod vazifasini metallning oksidlanish reaksiyasi maxsulotlari (oksidi, gidroksid tuzi) bajarishi va tezlashirishi xam mumkin. Metallning ximoyalanmagan kismi (sirti) anod vazifasini utaydi. Bunday korroziya "parda"li (plenochnaya) korroziya deyiladi (V.A.Kistyakovskiy nazariyasi).

- metall sirtining turli kislmlari oksidlovchi (kislrorod) ning kontsentratsiyasi turlicha bulgan elektrolit eritmasi bilan ta'sirlashib turganda xam elektroximiyaviy korroziya ruy beradi.

- agar metall buyumning turli kismidagi ichki kuchlanish turlicha bulsada, anikrogi metallning bir kismi "sikilgan", boshka kismi "kengaytirilgan" da xam elektroximiyaviy korroziya ruy beradi. Chunki metalning "sikilgan" kismida E - ning kiymati yukori, "kengaytirilgan" kismida E - kiymati shu metallning E kiymatidan xam kichik buladi. Bu argessiv muxit ta'sirida galvanik element xosil

bulishiga olib keladi va "sikilgan" kism - katod, "kengaytirilgan" kismi - anod rolini uynaydi va shu kismidan metall korroziyalana boshlaydi.

Yukoridagi baen etilgan ma'lumotlardan kurinib turibdiki, doimiy foydalanishda bulgan xar kanday metall dan yasalgan buyum va detallar doimo u yoki bu korroziyalanishga uchraydi. Korroziya natijasida uskuna, jixozlar, buyum va detallar emrilib yaroksiz xolgacha kelib koladi. Xalk xujaligi korroziyadan juda katta zarar kuradi. Shu sababli ximiya fanining eng asosiy muammo va vazifalaridan biri korroziyaga karshi kurashish muammolarini echishdan iborat.

Korroziyadan ximoyalash

Korroziyadan ximoyalashning bir nacha usulari mavjud. Bu usularni kullash ximoyalanadigan metallning tabiati, ishlatilish maksada va urniga, sharoitiga boglik. Shu usullarning ayrimlari bilan tanishib chikaylik.

Metallar sirtini legirlash. Bu usuli ximoyalanadigan metall sirtiga yukori vakuum ostida yoki plazmali purkagich erdamida va termokayta ishlash bilan yupka korroziyaga chidamli metall katlami etkizishdir. Agar ximoya koplami Al-metallidan bulsa, "allitir" lash; Sr - bulsa, xromlash, Si - bulsa, silitsirlash deb aytiladi. Umuman legirlash uchun "passiv" metallar - Su, Au, Ag yoki korroziyaga chidamli oksid parda xosil kiluvchi metallar Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni, V ishlatiladi.

Plakirlash usuli - bu metall prokatlari olish jarayoni bilan birgalikda ularning sirtiga ximoyalovchi metall ximoya katlamini xosil kilishdir. Bu usul bilan pulat, chuyan sirti Al - bilan, Zn - bilan yoki Sn - bilan koplanadi. Bu usulning ximoyalanuvchi metallni ximoyalovchi metall suyuklanmasiga tushirib sirtini koplash - "OKUN" lash turi xam mavjud. Agar bu maksadda ximoyalovchi metall suyuklanmasi ishlatilsa - "rux" lash (otsinkovanie); agar kalay metalli - Sn suyuklanmasidan foydalanilsa - "kalay" lash (lujenie) deyiladi.

Oksidlash usuli - ximoyalanuvchi metall sirtini ximiyaviy yoki elektroximiyaviy usul bilan yupka lekin juda zich parda bilan koplash usulidir.

Ximiyaviy usulda sirti tozalangan metall kuchli oksidlovchi (H_2SO_4 , HNO_3) eritmasiga tushirilib sirtidaoksid parda xosil kilinadi. M: Gummirlangan pulat

idishlar konsentratsiyasi 75% dan yukori bulgan H_2SO_4 eritmasini pulat sirtiga surkash bilan xosil kilinadi. Ba'zi xollarda pulat buyum $NaNO_3$ (50 gG'l) va $NaNO_3$ 200 gG'l) va $NaOH$ (800 gG'l) moddalar eritmalari aralashmasiga tushirilib 140^0S da 90 minut davomida ushlab turiladi (voronenie) va oksid parda xosil kilinadi. Elektroximiyaviy usulda ximoyalanadigan metall oksidlovchi eritmasiga tushiriladi va metallga tokning musbat kutbi ulanib kuyiladi. Bunday "oksid parda" langan metallni ba'zan anodlangan metallar deyiladi.

Fosfatlash - metallar sirtini ximiyaviy ta'sirga chidamli va buyashga kulay bulsin uchun ximoyalanadigan metallni fosfat kislotaning nordon tuzi eritmalari bilan ishlash usulidir. Bu kupincha temirdan yasalgan jixoz buyumlarni ximoyalashda kullaniladi. M: Pulat sirti $Fe(H_2PO_4)$ yoki $Mn(H_2PO_4)_2$ tuzlari eritmasi bilan kayta ishlanib govak, lekin mustaxkam parda ($FePO_4$) bilan koplanadi. Bunday pulat sirti turli buek (kraskalarni) juda yaxshi saklab koladi.

Elektroximiyaviy usullar: protektorli ximoya va tashki kuchlanish usullariga bulinadi.

Protektorli ximoya usulida ximoyalanuvchi metallning bir kismiga oksidlanish potentsiali E^0 dan kichik oksidlanish potentsialli metall bulakchasi kovsharlanib kuyiladi. Bunda kupincha aktiv metallardan foydalaniladi. Oksidlanish potentsiali kichik metall ximoyalanuvchimetallga nisbatan aktiv bulgani sababli tez oksidlana boshlaydi va xosil bulgan galvanik elementda anod rolini bajaradi, natijada asosiy metall korroziyaga uchramaydi.

Tashki kuchlanish usulida ximoyalanuvchi metalga tashki elektr manbaidan kuchlanish beriladi, ya'ni ximoyalanuvchi metall elektrning manfiy kutbiga ulanib "katod" ga aylantiriladi. Natijada oksidlovchi moddalar metallga ta'sir etib elektr manbaidan keladigan elektronlar xisobiga kaytariladi va asosiy metall emirilishdan saklanadi. Bu usuli temir yul relslarida kup kullaniladi.

Yukoridagilardan tashkari metallarni korroziyadan saklash uchun ular sirtiga turli xil moy moddalar, polimer koplamlar, mum koplamasi, turli bueklar surkash usullari xam kullaniladi.

Elektroliz

Elektroliz deb, elektrolitning suyuklanmasi yoki eritmasidan elektr toki utganda boradigan oksidlanish - kaytarilish reaksiyalariga aytiladi.

Ma'lumki elektroliz *suyuklanmada* va *eritmada* borishi mumkin. Suyuklanmada boradigan elektroliz natijasida anodda shu modda tarkibiga kirgan anion oksidlanadi, katodda esa shu modda tarkibidagi kation kaytariladi. M: NaCl tuzi suyuklanmasi elektrolizida: $\text{NaCl} \longleftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ da Na^+ ioni katodda kaytariladi: $\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}^0$; Cl^- anioni anodda oksidlanadi: $2\text{Cl}^- - e^- \longrightarrow \text{Cl}_2$. Umumiy xolda: $2\text{NaCl} \longrightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$ reaksiya boradi.

Eritmaning elektrolizi. Eritma elektrolizida tuz molekullari bilan birgalikda suv (erituvchi) molekullari ishtirok etgani uchun ancha murakkabdir. Eritmada boradigan elektroliz sxemasini tuzaetganda quyidagi koidalarni bilish zarur:

Katod jarayonlari uchun:

1. Agar eritmada oksidlanish potentsiali vodorodning oksidlanish potentsialidan kichik bulgan kationlar (aktivlik katorida Li^+ dan Al^{3+} gacha) bulsa, katodda suv molekullari kaytarilib, bu metall ionlari eritmada uzgarmasdan koladi.

2. Agar eritmada standart oksidlanish potentsiali vodorodnikidan kichik, lekin Al nikidan katta bulgan kationlar (Al^{3+} dan Pb^{2+} gacha) bulsa, u xolda katodda bir vaktning uzida xam vodorod ionlari, xam shu metall kationi kaytariladi.

3. Agar eritmada standart oksidlanish potentsiali vodorodnikidan yukori bulgan kation bulsa, katodda avval shu kation kaytariladi (aktivlik katorida bu kationlar N^+ - dan keyin turibdi).

Anod jarayonlar uchun:

1. Agar eritmada kislorodsiz kislotalarning anionlari; Cl^- , Br^- , I^- , F^- lar bilan birga H_2O - ionlari mavjud bulsa, anodda avval kislorodsiz kislota anionlari oksidlanadi.

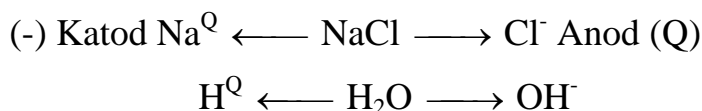
2. Agar eritmada kislorodli kislota anionlari: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- lar H_2O bilan birgalikda kelsa, u xolda anodda H_2O molekullari oksidlanadi, chunki

bu anionlarning oksidlanish potentsiallari suv molekulasi oksidlanish potentsialidan katta.

Endi yukoridagi koidalarga amal kilgan xolda ba'zi – bir elektroliz jarayonlarini kurib chikaylik.

M: Osh tuzi eritmasining elektroliz sxemasini tuzing. Anod va katodda boradigan oksidlanish - kaytarilish reaksiyalari tengmalasi tuzning.

Echish: Masalaning shartidan kurinib turibdiki elektroliz eritmada borayapti. Osh tuzi (NaCl) malekulalari eritmada dissotsiatsiyalangan xolda buladi: $\text{NaCl} \longleftrightarrow \text{Na}^{\text{Q}} \text{Q} \text{Cl}^-$. Bu ionlardan Na^{Q} manfiy zaryadli elektrod - katodga tortiladi, Cl^- esa musbat zaryadli elektrod - anodga tortiladi. Bulardan tashkari eritmada suv molekulalari xam bulgani uchun ular xam elektroliz jarayonida katnashadilar, anikrogi suvning dissotsiatsiyalanishi natijasida xosil buladigan N^{Q} va OH^- ionlari mos ravishda katod va anodga tortiladi. Buni kuyidagi sxemada kurish mumkin:

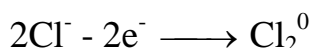


Sxemadan kurinyaptiki katodda Na^{Q} va N^{Q} ionlari kaytarilishi kerak. Bulardan Na^{Q} ionning oksidlanish potentsiali (E^0 q -2,71 v) vodorod ionning shartli oksidlanish potentsiali (E^0 q 0 v) dan kichik:

$$E_{\text{Na}/\text{Na}^+} < E_{\text{H}/\text{H}^+}$$

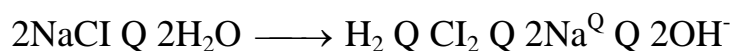
Shuning uchun katodda vodorod ionlari kaytariladi, eritmada Na^{Q} - ionlari koladi: $2\text{N}^{\text{Q}} \text{Q} 2e^- \longrightarrow \text{N}_2^0$ (tugrirogi: $2\text{N}_2\text{O} \text{Q} 2e^- \longrightarrow \text{N}_2^0 \text{Q} 2\text{ON}^-$ suv molekulalari kaytariladi).

Anodda xlor va N_2O molekulalari oksidlanishi kerak. Lekin xlor ionlari kislorodsiz kislota koldigi bulganligi uchun anodda Cl^- ionlarining oksidlanishi ruy beradi:



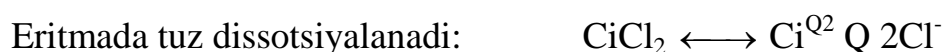
Demak NaCl tuzining eritmasi elektroliz kilinganda katodda N_2O molekulalari kaytariladi, anodda xlor ionlari oksidlanadi. Elektroliz maxsuloti

sifatida vodorod va xlor gazlari xosil buladi. Eritmada esa Na^{Q} va OH^- ionlari koladi, eritma kuchli ishkoriy muxitga ega buladi:

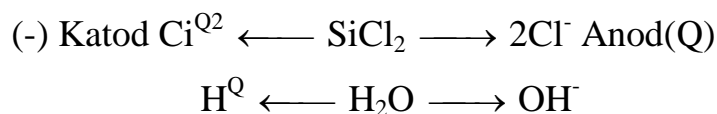


Endi kuyidagi masalani kurib chikaylik. M: CuCl_2 tuzi eritmasining elektroliz sxemasini tuzing.

Echish: Elektroliz kilinayotgan tuz tarkibiga kirgan kation yukorida kurib chikilgan masaladagi tuz tarkibidagi ionlardan ancha kiladi. Chunki kation ($\text{Cu}^{\text{Q}2}$) oksidlanish potentsiali katorida vodoroddan keyin turadi. Cl^- anioni kislorodli kislota koldigi. Shuning uchun bu tuz eritmasining elektrolizi kuyidagicha boradi.



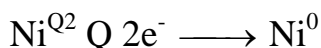
Bu eritmaga elektrodlar tushirilib ularga tok ulansa, katodga mis (II) ionlari anodga esa xlor ionlari tortiladi. Eritmada suv molekularlari xam bulgani uchun elektroliz jarayonida ular xam ishtirok etadilar. Buni sxematik kurinishda yozsak; (16 rasm)



Yukoridagi koidalarga kura elektrodlarda boradigan oksidlanish kaytarilish reaksiya tenglamalarini ezamiz. Katodda: $\text{Cu}^{\text{Q}2} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^0$ (eritmada H^{Q} - ionlari koladi. Chunki, $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}} < E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0}$ Anodda: $E^0_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} <$

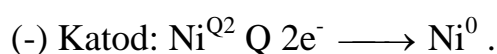
Elektrodlarga kuchlanish berilganda nikeldan yasalgan anod eriy boshlaydi, yan'ni nikel atomlari oksidlanib eritmaga nikel ionlari xolida uta boshlaydilar: $\text{Ni}^0 - 2e^- \longrightarrow \text{Ni}^{Q2}$

Eritmadagi nikel ionlari katodga tortilib kaytarila boshlaydi:

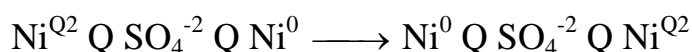


Bunda anod erib kancha ionlarini xosil kilsa, shuncha Ni^{Q2} ioni katodda kaytarilib nikel metalini xosil kiladi. Eritilgan tuz mikdori va ionlari elektroliz paytida uzgarishsiz koladi.

Aytilganlarni sxema kurinishida yozsak:



Elektrolizning umumiy tenglamasi:



Ma'lumki, elektroliz paytida elektrodlarda ajralib chikadigan moddalar mikdorini xisoblash mumkin. Elektroliz paytida ajralib chikadigan moddalar mikdorini Faradey konunlari asosida olingan formulalar erdamida xisoblanadi.

Faradeyning birinchi konuniga binoan: elektroliz natijasida elektrodlarda ajralib chikadigan moddalar mikdori eritmadan utgan elektr mikdori ($J \cdot t$) ga tugri proporsionaldir.

Faradeyning ikkinchi konuni kuyidagicha ta'riflanadi: elektrodlarda ajralib chikadigan moddalar mikdori shu modda (ion) larning ximiyaviy ekvivalentiga tugri proporsionaldir. Modda mikdoriga tegishli bulgani uchun ikkala konuni umumlashtirib elektrodlarda ajralib chikadigan modda mikdorini xisoblash mumkin:

$$m = q \cdot I \cdot t \cdot E \cdot F$$

Bu erda: m - ajralib chikaetgan modda macsasi, g; kg.

I - tok kuchi, A, t - vakt, sekund

F - Faradey soni q 96500 Kl.

E - ximiyaviy ekvivalent

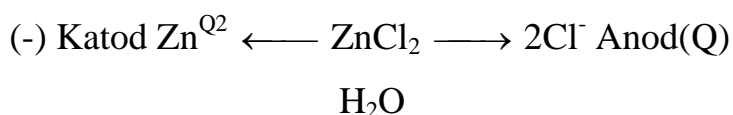
Bu formulani gazsimon moddalar uchun xam yozish mumkin;

$$VqI \cdot t \quad V_e G'F$$

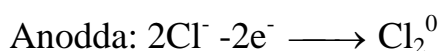
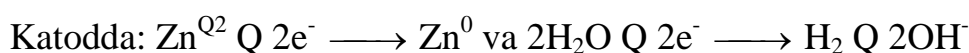
Bu erda: V - ajralib chikkan gazning xajmi, ml; I - ajralib chikkan gazning ekvivalent xajmi. Formulalarda keltirilgan $I \cdot t$ kupaytma eritmadan utaetgan elektr mikdorini ifodalaydi va Q xarfi bilan belgilanadi. Agar 1 Kl elektr mikdori elektrolizerdan utsa elektrodalarda E q $EG'F$ mikdor modda ajralib chikadi. Bunda E - moddaning elektroximiyaviy ekvivalenti deyiladi. Uning ma'nosi, eritmadan 1 Kl elektr mikdori utganda ajralib chikadigan moddalar massasidir.

Masala: Rux xlorid eritmasidan 1 soat davomida 0,6 amper tok kuchi utganda elektrodalarda ajralib chikadigan moddalar mikdorini xisoblang.

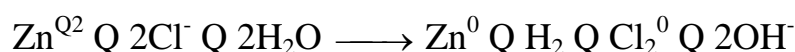
Echish: Avval elektroliz sxemasini tuzamiz;



Bu tuz tarkibidagi Zn^{Q2} kation oksidlanish potentsiali katorida vodorod bilan Al urtasida joylashgan E q $-0,76$ v. Shu sababli katodda bir vaktida rux ionlari va vodorod ionlari (anikrogi suv molekullari) kaytiriladi. Anodda esa Cl^- ionlari oksidlanadi:



Elektrolizning umumiy tenglamasi:



Demak, katodda rux metali va vodorod, anodda esa xlor gazi ajralib chikadi. Rux metalining massasini vodorod va xlor gaz xolida chikkani uchun ularning xajmini xisoblaymiz:

$$m_{\text{Zn}} = \frac{\vartheta \cdot J \cdot t}{F} = \frac{32,5 \cdot 0,6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0,727 \text{ g}$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{V \cdot J \cdot t}{F} = \frac{11,2 \cdot 0,6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0,250 \text{ l}$$

$$V_{\text{Cl}_2} = \frac{V \cdot J \cdot t}{F} = \frac{11,2 \cdot 0,6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0,250$$

Ba'zi xollarda elektroliz natijasida ajralib chikadigan modda mikdori nazariy xisoblangandan kam buladi. Buni mikdoriy tomondan xarakterlash uchun

elektrolizning tok buyicha unumi degan tushuncha kiritilgan. Tok buyicha unum η - xarfi bilan belgilanib quyidagicha xisoblanadi:

$$\eta = \frac{m_{\text{тажриба}}}{m_{\text{назарий}}} * 100\%$$

Bunda: m_{tajriba} - tajribada ajralib chikkan modda massasi.

m_{nazariy} - shu moddaning nazariy xisoblanganda ajralib chikishi kerak bulgan massasi.

Takrorlash uchun savollar.

1. Metall elektrodlar nima? Ularning oksidlanish potentsiali deganda nimani tushunasiz?
2. Oksidlanish (kaytarilish) potentsiali kandy yuzaga keladi?
3. Nernst formulasini yozib, uni izoxlang.
4. Potensial xosil kiluvchi ionning kontsentratsiyasi "1 molG'l" bulsa, bu elektrod potentsiali kandy nomlanadi?
5. Oksidlanish-kaytarilish reaksiyalarining E.Yu.K i kandy xisoblanadi va reaksiya tugri yunalishda borishi uchun u kandy shartni kanoatlantirishi kerak?
6. Oksidlanish-kaytarilish reaksiyalarida bajarilgan ish, Gibbs energiyasi kandy bulishi kerak?
7. Standart oksidlanish potentsiali nima? Uning amaliy axamiyati nimadan iborat?
8. Vodород elektrodi kandy ishlaydi, u nima maksadda kullaniladi?
9. Galvanik element nima? U kandy ishlaydi?
10. Galvanik elementning E.Yu.K kiymati kandy xisoblanadi?
11. Korroziya va uning asosiy turlarining moxiyatini tushuntiring.
12. Korroziyadan ximoyalanishning asosiy turlarini izoxlang.
13. Ximiyaviy korroziya kandy faktorlarga boglik buladi?
14. Elektroximiyaviy korroziya kandy faktorlarga boglik buladi?

15. Elektrolizning moxiyati nimadan iborat?
16. Eritmada boradigan elektroliz uchun kaday (anod va katod) koidalar bor?
17. Eruvchan anod elektrolizining moxiyatini tushuntiring.
18. CuSO_4 eritmasini kumir va mis elektrodleri ishtirokidagi elektroliz sxemalarini tuzing.
19. Elektroximiyaviy ekvivalentning ma'nosini tushuntiring.
20. Elektroliz natijasida ajralib chikuvchi moddalar massasi (xajmi) ni xisoblash formulalarini yozib, izoxlang.
21. Tok buyicha unum nima? Uning ma'nosini tushuntiring.

Tayanch iboralari:

Ushbu mavzuda urganiladigan asosiy tayanch iboralar: kush elektr kavat, oksidlanish potentsiali, elektrod, oksidlanish-kaytarilish reaksiyalari elektr yurituvchi kuchi, (E.Yu.K.), reaksiyalarning yunalishi, Nernst tenglamasi, standart oksidlanish potentsiali, normal vodorod elektrodli, metallarning kuchlanishlar katori, galvanik elementlar, korroziya, ximiyaviy va elektroximiyaviy korroziya, katod va anod buyicha korroziya, "pardali" korroziya, korroziyadan ximoyalash, legirlash (xromlash, silitsirlash), plakirlash (okunlash, ruxlash, kalaylash), oksidlash, fosfatlash, protektor ximoya, katod ximoyalash usullari, elektroliz, suyuklanma, eritmaning elektrolizi, Faradey konunlari, elektroximiyaviy ekvivalent, eruvchan anod elektrolizi, tok buyicha unum.

XI MAVZU
KOMPLEKS BIRIKMALAR VA ULAR XOSIL BULISHINI
TUSHUNTIRUVCHI ASOSIY NAZARIYALAR

Reja:

1. Kompleks birikmalar xakida umumiy tushunchalar.
2. Kompleks birikmalarning nomenklaturasi.
3. Kompleks birikmalarning turlari.
4. Valent boglanishlar, kristall maydon nazariyalari.
5. Kompleks birikmalarning barkarorligi.
6. Ligandlarning spektroximiyaviy katori xakida tushuncha.

Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1981., 148-169 betlar.
2. N. S. Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Moskva "Vo'sshaya shkola", 1969 g., 103-120 betlar.
4. T.M. Mirkomilov, X.X.Muxitdinov "Umumiy ximiya", Toshkent "Ukituvchi", 1987 y., 114-117 betlar.
5. K. Axmerov va boshkalar."Umumiy va anorganik ximiya" Toshkent "Ukituvchi", 1988 y., 174-185 betlar.
6. X.R. Raximov va boshkalar."Anorganik ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1980 y., 237-243 betlar.
7. N.X. Maksudov "Umumiy ximiyadan praktikum", Toshkent "Ukituvchi", 1979 y., 176-178 betlar.
8. Z.K. Kodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov. "Anorganik ximiyadan amaliy mashgulotlar", Toshkent "Ukituvchi", 1996 y., 100-105 betlar.

Ma'lumki ximiyaviy birikmalar xosil bulishida barcha atomlar uz valentliklariga muvofik ma'lum sondagi ximiyaviy boglarni xosil kiladilar.

Lekin shunday birikmalar borki ularda atomlar valentlik tushunchasiga "buysunmay" uz valent imkoniyatlaridan ortik ximiyaviy boglanishlar xosil kiladilar.

Masalan: $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$; $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ va xokazo. Bunday "odatdan tashkari" moddalar uziga xos ximiyaviy, fizikaviy xossalarga ega bulishi bilan ranglari bilan xam fark kiladilar. Bir element Co - kobalt Cl va NH_3 bilan kuyidagi turli rangdagi birikmalarni xosil kiladi:

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ sarik; $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ tuk kizil (purpur); $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ yashil; $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ binafsha (fioletovo'y) rangli.

Uziga xos bunday moddalarni *kompleks* birikmalar deyiladi.

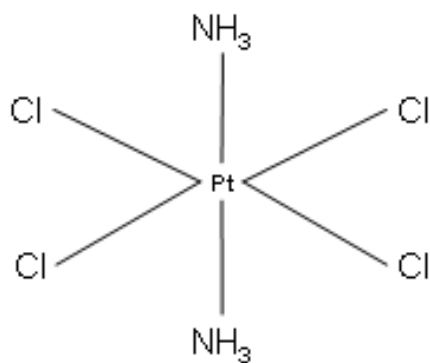
Kompleks birikma deb, kattik xolatda va eritmalarda mustakil mavjud bula oladigan va tarkibida kompleks ion saklagan murakkab birikmalarga aytiladi.

Kompleks birikmalar elementlarning asosiy valentligidan tashkari kushimcha valentliklar namoyon kilishi natijasida xosil buladi. Kompleks birikmalarning mavjudligi va ularning xosil bulishi tugrisidagi dastlabki koordinatsion nazariyani A. Verner va S. Yergensen yaratgan. Shuning uchun A. Verneriga (1913 yilda) ximiya fani soxasida Nobel mukofoti berilgan.

Yukoridagi olimlarning aniklashicha, xar kanday kompleks birikma markaziy - ion (atom) (M) dan va bir necha ligand-L (addent) dan iborat buladi.

Xar bir kompleks xosil kiluvchi ion oksidlanish darajasi (Qn) va koordinatsion soni bilan xarakterlanadi. Markaziy ioning oksidlanish darajasi - shu ioning ayni paytdagi zaryadiga tengdir. Markaziy ioning koordinatsion soni - kompleks birikmada markaziy ioning ligandlar bilan xosil kilgan umumiy boglanishlar sonidir.

M: $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ kompleks birikmada Pt - markaziy ion, oksidlanish darajasi Q2, koordinatsion soni 4(Cl) Q 2(NH_3) q 6 ga teng, ya'ni $\text{Pt}^{\text{Q}2}$ ioni 4 ta Cl ioni va 2 NH_3 molekulasi bilan 6 ta ximiyaviy bog xosil kilgan:



Markaziy ion koordinatsion sonining qiymati shu ion radiusiga oksidlanish darajasiga, atom orbitallarining gibratlanish turiga, ligandning tabiati va dentatligiga bogliq buladi.

Kupchilik xollarda oksidlanish darajasi Q1 bulgan (Ag^{Q}) ionlarning koordinatsion soni - 2, oksidlanish darajasi Q2 va Q3 bulgan (Hg^{Q2} , Zn^{Q2} , Cu^{Q2} , Fe^{Q3} , Fe^{Q2} , Cr^{Q3} , Al^{Q3} , Co^{Q3} , Ni^{Q2} , Ni^{Q3} , Mg^{Q2} , Ca^{Q2} , Pt^{Q2} , Pd^{Q2}) ionlarning koordinatsion soni 4, 5, 6, oksidlanish darajasi Q4 va Q6 bulgan ionlar (Pt^{Q4} , Pd^{Q4} , Ir^{Q4} , Os^{Q4} , Ru^{Q4} , MoO_2^{Q2} , WO_2^{Q2}) ning koordinatsion soni 6, 8 va ba'zan 12 gacha etishi mumkin.

Kompleks birikmalarning asosiy tarkibiy qismlaridan biri ligandlardir. Ligandlar - bular atomlarida bir yoki bir necha (ximiyaviy boglanishda ishtirok etmagan) elektron jufti bulgan manfiy zaryadli ionlar (Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CNS^- , CN^- , OH^- , SO_3^{-2} , NO_2^- , CO_3^{-2} , S^{-2} , CH_3COO^- , HCOO^-) va neytral molekularlar (H_2O , NH_3 , CO , NO , C_6H_6 , C_2H_2 , $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ - dimetilamin, $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ - etilendiamin, $\text{R}(\text{Ph})_3$ - trifenil fosfin va yana boshka tarkibida azot, kislorod, oltingugurt atomlari saklagan kupchilik moddalardir. Kompleks birikma xosil bulishida bu ion va molekular markaziy ion bilan xam kovalent (yoki ion) boglanish, xam koordinatsion boglanish xosil kiladilar va markaziy ion koordinatsion sonining ma'lum kismini band kiladilar.

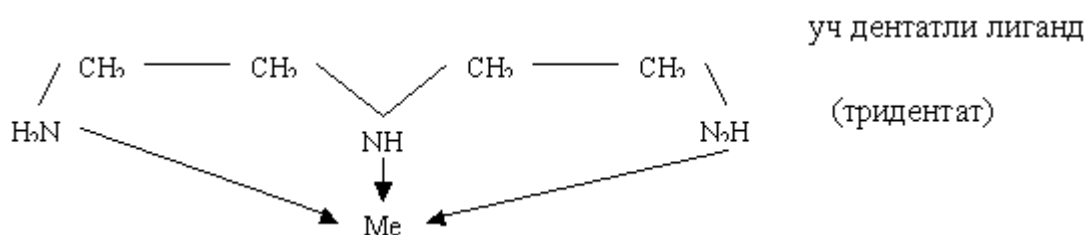
Xar bir ligandning markaziy atom koordinatsion sonining kancha (nechta) sini band kila olish xususiyati *dentatlik* deyiladi.

Yukorida keltirilgan ligandlardan: Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , ionlari, NH_3 , CO , NO , H_2O , $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ kabi molekula kompleks birikmada markaziy

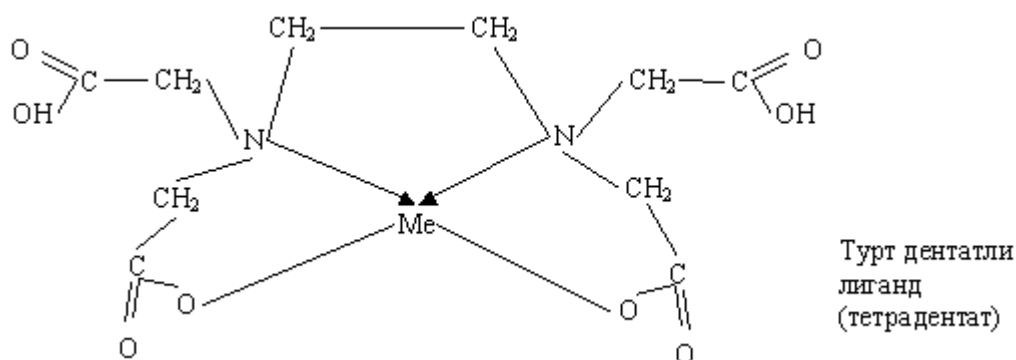
ionning 1 ta koordinatsion sonini band kiladi va bular monodentat ligandlar deyiladi.

SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ kabi ion va molekullarda ikkita valentlik bush yoki 2 ta va undan ortik taksimlanmagan elektronlar jufti bulgani uchun bir vakta 2 ta koordinatsion joyni band kiladilar, ular bidentat ligandlar deyiladi.

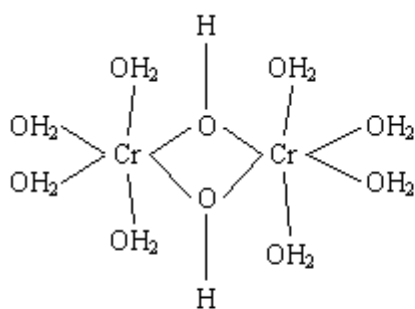
Shunday molekullar xam borki ular tarkibida 2 va undan ortik donor atomlar bulgani uchun kup dentatlik namoyon kiladilar. Bunday ligandlarni polidentat ligandlar deyiladi. Bunday ligandlarga misollar:



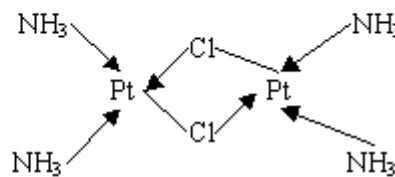
Polidentat ligandlarni "komplekson" lar xam deyiladi. Shunday kompleksongarga etilendiamintetrasirka kislotaning ikki natriyli tuzi xam tegishli bulib, uning kompleksi kuyidagicha:



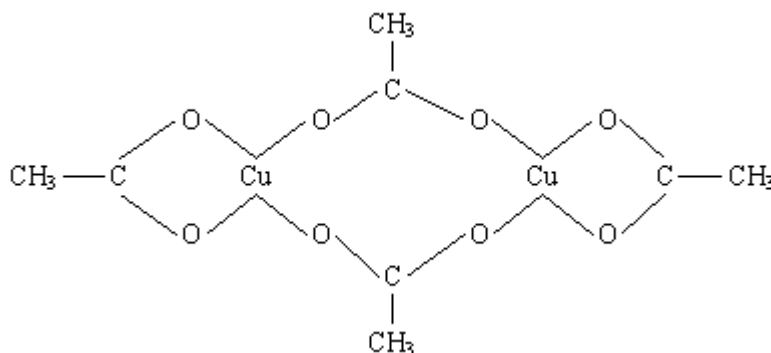
Ba'zi xollarda bir markaziy ionga koordinatsiyalangan (boglangan) ligand ayni vakta boshka markaziy ion bilan xam koordinatsiyalanadi. Bunda ligand ikkala ionni boglovchi "kuprik" vazifasini utaydi. Shu sababli bunday ligandlarni "kupriksimon" (mostikovo'y) ligandlar deyiladi. Ularning dentatligi 2 va undan yukori buladi:



октаакво- μ -дигидроаксо
хромат (III)



тетрааммин- μ -дихлоро платина (II)



Диатсетато- μ -диатсетат мис (II)

Yukoridagi birikmalarda OH^- , Cl^- va CH_3COO^- 0ionlari "kupriksimon" liganddir. Nomlashda kupriksimon ligandlar oldiga - belgisi kuyilib, keyin ligand nomiga "O" kushimchasi kushilib aytiladi.

Kompleks birikmalarning nomenklaturasi

Kompleks birikmalarning nomlanishi ma'lum koida va talablarga asoslanadi. Ular quyidagicha:

Agar ligand sifatida manfiy zaryadli ionlar bulsa, Cl^- - xloro, Br^- - bromo, I^- - iodo, F^- - ftoro, CN^- - tsiano, CH_3COO^- atsetato, NSOO^- - formiato, SO_4^{2-} - sulfato, NO_2^- - nitro, NO_3^- nitrato, SO_3^{2-} - karbonato xolida aytiladi.

Agar ligand N_2O bulsa "akva", NH_3 ammin, SO - karbonil, NO - nitrozo deb nomlanadi.

Agar bir xil metall ioni turli oksidlanish darajasida kompleks birikma tarkibiga kirs, past oksidlanish darajasidagi birikmada shu metall-ioni nomiga "IT", yukori oksidlanish darajasida - "AT" kushimchasi kushib aytiladi.

Umuman, kompleks birikmalarni nomlashda avval ligand soni (1 ta bulsa - mono (yoki ba'zan soni aytilmaydi), 2 ta - "di"-, 3 ta - "tri"-, 4 ta - "tetra"-, 5 ta - "penta", 6 - "geksa" deb aytiladi va eziladi) va nomi, keyin markaziy ionning nomi va oksidlanish darajasi, oxirida tashki sferadagi kation yoki anionning nomi aytiladi.

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - tetraammintsink (II) xlorid

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - geksaakvoalyuminiy (III) xlorid

$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}^{\text{Q3}}\text{F}_6]$ - ammoniy geksaftoroferrat (III)

$\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{Q2}}(\text{CN})_6]$ - kaliy geksatsianoferrit (II)

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ - natriy geksanitrokobaltat (III)

Agar kompleks ion tarkibiga ligand sifatida bir vaktida neytral molekula va boshka anionlar kirgan bulsa, avval manfiy-zaryadli ion soni va nomi, keyin neytral molekula soni va nomi ezilib, oxirida metall ioni nomi va tashki sferadagi ion nomi eziladi.

$[\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]$ - dixlorotetraammintsink (II)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ - dibromotetraamminplatina (IV) xlorid

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]\text{NO}_3$ - dixlorotriakvoammin xrom (III) nitrat

$\text{Na}_2\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ - tetranitrodiakvokobaltat (III) dinatriy kaliy

Agar ligand sifatida murakkab tarkibli organik moddalar ishlatilsa, bunday kompleks birikmalarning nomlanishi ancha murakkab va uziga xos buladi.

Kompleks birikmalar xosil bulishini tushuntiruvchi nazariyalar

Kompleks birikmalarning xosil bulishini (anikrogi kompleks birikmalarda M - L bogi xosil bulishini) tushuntiruvchi kuyidagi uch nazariya mavjud: valent boglanishlar usuli, kristall maydon nazariyasi va molekulyar orbitallar usuli. Bu nazariyalar kompleks birikmalarda M - L boglarining xosil bulishi, ularning tuzilishi, spektral va boshka fizik-ximiyaviy xossalarni tushunib olishda asosiy urinni egallaydi.

Ma'lumki, kompleks birikmalar xosil bulishi tugrisidagi dastlabki nazariya A.Vernerga tegishli bulib, uning asosiy koidalari:

- Metall ionlari asosiy valentligidan tashkari kushimcha valentliklar namoyon etadi va ularning yigindisi markaziy ionning koordinatsion soni (K.S.) deyiladi.

- Markaziy ion atrofida barcha ligandlar ma'lum masofada simmetrik xolatda joylashadilar. Bu joylashuv ma'lum geometrik shakl (tetraedrik, tekis olti burchak, asosi kvadrat piramida va x.k.) ga mos keladi.

- Markaziy ion atrofida ligandlar joylashuvining tartibi xar bir kompleks birikmada turlicha bulishi mumkin. Bu kompleks birikmalarning izomeriyasi deyiladi.

Lekin, A.Verner nima sababdan ayni bir markaziy ion ba'zan 4 ga, ba'zan 6 ga teng koordinatsion son namoyon etishini va komplekslarning ayrim xossalarini tushuntira olmadi. Bu savollarga valent boglanishlar usuli javob beradi.

Valent boglanishlar usuli

Ximiyaviy bog xosil bulishining kvant-ximiyaviy tasavvurlariga asoslanib, Lyuis ximiyaviy bog elektronlar jufti vositasida xosil buladi, bunda xar bir atom bir (yoki bir nechta) tok elektronini beradi, degan fikrni bildirdi (1916). Bunday boglanish kovalent boglanish deyiladi. Bu nazariyani (1927) Geytler va London kvant mexanik xisoblar bilan tasdiklab, boglanish antiparallel (\uparrow), (\downarrow) spinli elektronlarni juftlashuvi ($\uparrow\downarrow$) tufayli xosil buladi, degan nazariyani aytdilar. Bu nazariyalarni Poling va Sleter kup elektronli atomlar uchun kullab, bu nazariyaga ximiyaviy boglanishning "valent boglanishlar (VB) nazariya"si nomini berdilar.

Bu nazariyani L.Poling kompleks birikmalar xosil bulishini tushuntirishga kulladi. Uning fikricha xar kandy kompleks Lyuis asosi (elektronlar juftini beruvchi zarrachalar - ligandlar L) va Lyuis kislotasi (bush elektronlar orbitallari bulgan metall ionlari -M) ta'siridan xosil buluvchi moddalardir. M va L urtasida kovalent bog (M - L) xosil buladi. Ligandlar ximiyaviy boglanishda ishtirok etmagan (taksimlanmagan) elektron juftini metallning bush elektron orbitaliga "kuchiradi" (donor-aktseptor ta'siri).Metall - ionida nechta bush orbital bulsa shuncha elektron juftni kabul kila oladi. Bu orbitallar asosan M ning tashki

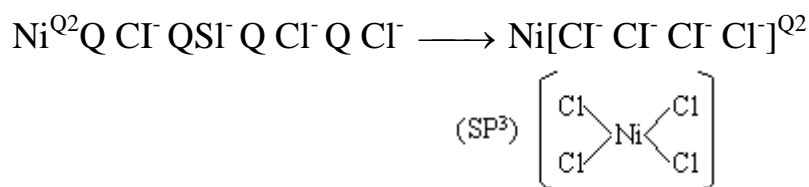
elektron orbitallarning uzaro kushilib ketishi - gibridlanishi natijasida xosil bulgan fazoda ma'lum yunalish va energiyaga ega bulgan "gibrid" orbitallar deyiladi. Markaziy ion koordinatsion soni va kompleksning tuzilishi ana shu gibridlanishda ishtirok etuvchi (s, p, d) orbitallarning turi va soniga bevosita boglik buladi.

Markaziy ion valent orbitallarining gibridlanish turi va molekularning tuzilishi (konfiguratsiyasi)

Ion yoki molekula	Gibridlanish turi	Molekularning tuzilishi
MX_2	Sp	Chizikli
MX_3	sp^2	Uchburchak
MX_4	sp^3 yoki sd^3	Tetraedr
	dsp^3	Tekis kvadrat
MX_5	dsp^3 yoki sp^3d	Trigonal bipiramida
	d^2sp^2	Tetragonal piramida
MX_6	d^2sp^3 yoki sp^3d^2	Oktaedr

Bu nazariyani isboti sifatida quyidagi komplekslarni xosil bulishini kurib chikaylik:

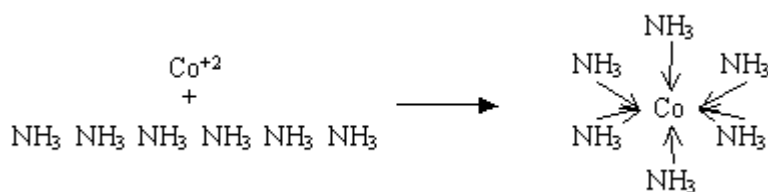
$\text{Ni}^{Q2} + 4\text{Cl}^- \longrightarrow [\text{NiCl}_4]^{-2}$ kompleks ion xosil bulishida elektron tuzilishi $3d^84s^04p^0$ bulgan Ni^{Q2} ionni 1 ta 4s va 3 ta 4p bush orbitallarini gibridlanishi (sp^3) tufayli xosil bulgan 4 ta orbitalga 4 ta Cl^- ionning 4 juft elektronini kabul kilib oladi:



Xosil bulgan kompleks ionda Ni ning gibridlanish turi sp^3 bulgani uchun, molekularning tuzilishi tetraedrik kurinishda buladi. Boglanishda ishtirok etmagan 3d - orbitalda 2 ta tok spinli elektronlar bulgani uchun $[\text{NiCl}_4]^{-2}$ kompleks ionni paramagnit xususiyatga ega buladi.

Kuyidagi So^{Q3} ionini NH_3 - molekulari bilan xosil kiladigan kompleksni kurib chikadigan bulsak, So^{Q3} ionning elektron tuzilishi $3d^6 4s^0 4p^0$ kurinishda bulib, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{\text{Q3}}$ kompleksi xosil bulishida avval 3d xolatdagi 4 ta tok spinli d-elektronlar uzaro juftlashadi va 2 ta 3d - orbital bush bulib koladi. Bu 2 ta bush 3d-orbital, 1 ta 4s va 3 ta 4p orbital (xammasi 6 ta) uzaro gibridlanib 6 ta d^2sp^3 - gibrid orbitallarni xosil kiladi.

Bu gibrid orbitallarga 6 ta NH_3 - molekulastdagi 1 juftdan elektronlar kuchishi natijasida 6 ta Co-N donor-aktseptor bogi xosil buladi:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{\text{Q3}}$ da barcha Co - N boglari bir xil energiya va uzunlikka ega, molekulaning tuzilishi - oktaedrik. 3d - orbitalda tok spinli elektronlar bulmagani uchun kompleks diamagnit xossaga ega.

Lekin bu nazariya komplekslarning uziga xos tuzulishini spektral va magnit xossalarini tulik tushuntira olmaydi. Bu savollarga ligandlarning "kristall maydon nazariyasi" tulik javob beradi.

Kristall maydon nazariyasi

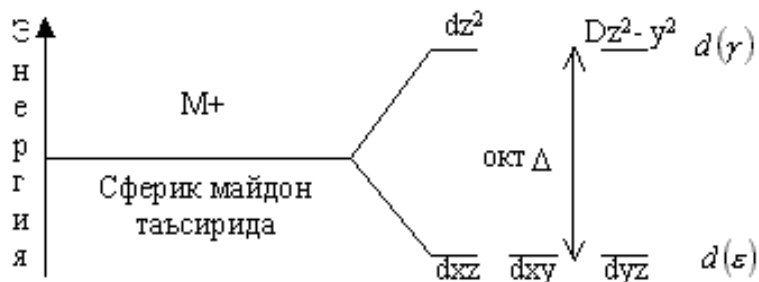
Bu nazariya dastlab kristall moddalarning xossalarini tushuntirish uchun kullanilgan.

Lekin, bu nazariyani barcha geometrik tugri joylashgan uzaro elektrostatik ta'sirlashuvchi zarrachalarni uz ichiga olgan sistemalar uchun xam kullash mumkin, shu jumladan kompleks birikmalar uchun xam. Kompleks birikmalarning xosil bulishi uchun bu nazariya kullanilgani uchun nazariyaning nomi shundan kelib chikkan.

Bu nazariyaga kura kompleks xosil bulishida markaziy ion (M) bilan ligandlar (L) urtasida elektrostatik ta'sir yuzaga kelib ion boglanishli modda xosil buladi. Lekin bunda, klassik elektrostatik ta'sirdan farkli ravishda, "ligandning

elektrostatik maydoni faqatgina markaziy ion elektronlarining energetik xolatigagina ta'sir etadi" - degan tushunchaga kelish kerak. Bu nima degani?

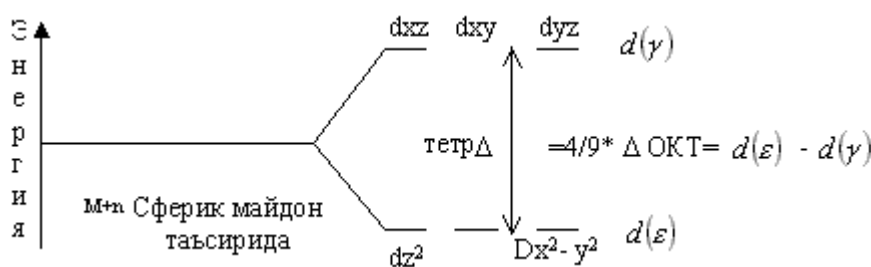
Ma'lumki, d elementlarda 5 ta d - elektron orbitali bulib, bu orbitallar erkin ion (M^{Qn}) da energiyalari jixatidan bir xil, ya'ni "ayniy" orbitallardir. Agar shu ion simmetrik tekis joylashgan manfiy zaryaldi zarrachalarning ta'sir maydoniga "tushsa" bu orbitallarning ayniyligi buzilmaydi. Mabodo nosimmetrik maydon (oktaedrik, tetraedrik) ta'sirida balsa bu ayniylilik kuyidagicha buziladi:



Ma'lumki $d_{z^2}; d_{x^2-y^2}; d_{xz}; d_{xy}; d_{yz}$ orbitallardan ayrimlari fazoda ma'lum uklar (yoki tekislik) buylab $d_{z^2}; d_{x^2-y^2}$ joylashgan. Ba'zilari $d_{xz}; d_{xy}; d_{yz}$ faqatgina uklar orasidagi fazoda (burchak bissektrisalari buylab) joylashgan. Kutbli molekula (zarracha) ta'sirida $d_{z^2}; d_{x^2-y^2}$ orbitallar kuchli ta'sirlashadi. $d_{xz}; d_{xy}; d_{yz}$ orbitallar kuchsizrok ta'sirlashadi. Shunda ularning energiyalari uzgaradi: (yukoridagi sxema)

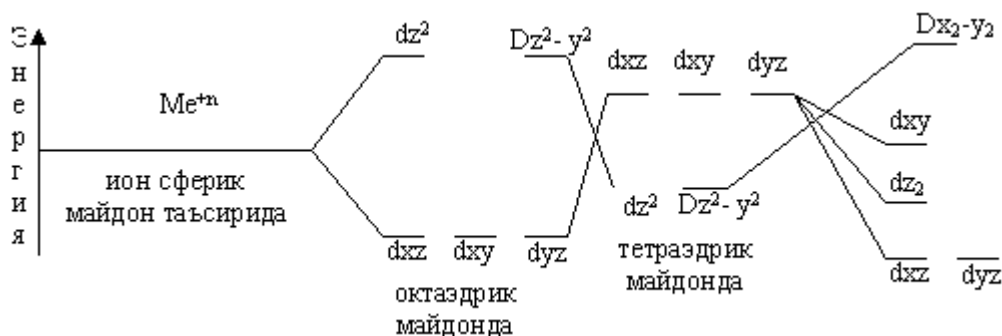
$\Delta_{\text{okt}} \text{ q } d_r - d_\epsilon$ bulib, Δ_{okt} - "tarkalish" yoki "eyilish" energiyasi deyiladi. (Δ ning kiymati $1 \text{ ev} < \Delta < 4 \text{ ev}$) oralikda buladi.

Agar M^{Qn} ionga 3tetraedrik xolatda joylashgan L- lar ta'sir etsa, u xolda kuprok dxu ; dxz ; dyz orbitallar kuchli energetik uzgarishga uchraydi va bunda kuyidagi sxema urinli buladi:



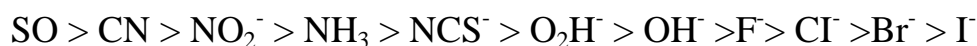
Umuman, d - orbitallarning kandy darajada "tarkalishi" kompleksning tuzilishiga, markaziy ion va ligandning tabiatiga boglik.

Kvadrat maydon ta'siri: Bu ta'sirning energiyasi Δ_{okt} dan xam ancha yukori va d- orbitalarning eyilishi mexanizmi ancha murakkabdir:



Bu energetik diagrammalardan kelib chikadigan asosiy xulosalar:

a) agar bir markaziy ion turli ligandlar bilan bir xil tuzilishli kompleks xosil kilsa, Δ ning qiymati ligandning ta'sir kuchiga bog'lik buladi. Buni quyidagi katorida kurish mumkin (Ligandlarning spektroximiyaviy katori).



b) Markaziy ionning zaryadi (Q_n) ortishi bilan bir xil tuzilishli va bir xil tarkibli komplekslarda Δ - ortadi.

v) Bir xil komplekslar uchun markaziy ionning (tartib rakami (Z) yadro zaryadi gruppachada ortishi bilan ($3d$ $4d$ $5d$ $6d$) Δ ning qiymati xam shu tartibda ortadi. Chunki, $3d$ - orbital ga nisbatan $4d$, $5d$, $6d$ orbitallar yadroday uzokda joylashgan va shu sababli L bilan kuchli itarilishiga va ta'sir energiyasining ortishiga olib keladi.

Yukori va past spinli kompleks birikmalar

Kristall maydon nazariyasi kompleks birikma magnit va spektral xususiyatlarini juda oddiy va yakkol kursatib beradi.

Kompleks birikmalarning xossalari asosan L bilan M^{Q_n} ning uzaro ta'siri natijasida d-orbitallarning "eyilish" energiyasi - Δ va d - orbitaldagi elektronlarning uzaro ta'sir energiyasi E_{d-d} qiymatiga bog'lik;

- agar elektronlarning uzaro itarilishi energiyasi "eyilish" energiyasidan katta bulsa, kompleks xosil bulishda -d orbitallar avval bittadan elektronlar bilan, keyin

ikkinchi elektronlar bilan tulib boradi. Buni *kuchsiz maydon ta'siri* deyiladi. Bunda yukori spinli kompleks birikmalar xosil buladi.

- agar "eyilish energiyasi" elektronlarning uzaro ta'sir energiyasidan katta bulsa, kompleks xosil bulishida avval kam energiyali d-orbitallar elektronlar bilan tulib, keyin yukori energiyali d-orbitallar tuladi. Buni *yukori maydon ta'siri* deyiladi. Bunda past spinli kompleks birikmalar xosil buladi.

d-xolatdagi el-nlar soni	Kuchsiz maydon		Kuchli maydon	
	d_ε	d_r	d_ε	d_r
4	↑↑↑	↑	↑↓↑↑	
5	↑↑↑	↑↑	↑↓↑↓↑	
6	↑↓↑↑	↑↑	↑↓↑↓↑	
7	↑↓↑↑	↑↑	↑↓↑↓↑	↑
8	↑↓↑↓↑	↑↑	↑↓↑↓↑	↑↑
9	↑↓↑↓↑	↑↓↑	↑↓↑↓↑	↑↓↑
10	↑↓↑↓↑	↑↓↑↓	↑↓↑↓↑	↑↓↑↓

Yukoridagilarga asoslanib:

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ (I) va $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (II) kompleks ionlari xosil bulishini kurib chiksak: $E_{(d-d)}$ - Co^{3+} ionidagi d- elektronlarning itarilishi energiyasi, $E_{(F-\text{Co})}$ - ligand (F) ta'sirida d-orbitallarning eyilishi, $E_{(\text{NH}_3-\text{Co})}$ - ligand (NH_3) ta'sirida d-orbitalning eyilishi energiyasi bulib ularning qiymati quyidagicha: $E_{(d-d)}$ q 251 kJ/mol; $E_{(F-\text{Co})}$ q 156 kJ; $E_{(\text{H}_3\text{N}-\text{Co})}$ q 265 kJ/mol

Bu qiymatlarni solishtirib karasak: ya'ni, I uchun $E_{(d-d)} > E_{(F-\text{Co})}$; II uchun $E_{(d-d)} < E_{(\text{NH}_3-\text{Co})}$ buladi.

Shunga asosan quyidagi sxema urinli:

Bu shartlar asosida kup tarkalgan oktaedrik kompleks (ml_6) ning xosil bulishini kurib chikamiz.

Ma'lumki, d - elementlarda valent orbitallar vazifasini tashki elektron kavatlardagi ns va np xamda tashkida oldingi kavatda (p - 1) d - orbitallar bajaradi. Bu elementlar L - ligandlar bilan kompleks xosil kilishda shu orbitallarning energiyalari va simmetriyalari ligandlarning orbitallari energiyalari va simmetriyasiga uzaro yakin bulishi shart.

Bunda ximiyaviy bog xosil kiluvchi L - orbitallari markaziy ionga tomon yunalgan chizik buylab joylashadi va shuning uchun ular (M - L) urtasida fakat sigma (G) bog xosil buladi.

Kuyidagi sxemaga asosan, markaziy ionning sferik kurinishiga ega bulgan s - orbitali:

a) 6 ta L - larning 2 ta orbitalini koplaydi. Natijada ikki markazli 2 ta molekulyar G - orbital ($G_s^{(bog)}$ va $G_s^{(bush)}$) larni xosil kiladi.

b) Markaziy ionning 3 ta 3r - orbitali ligandlarning x,u,z-uki yunalishi buylab joylashgan orbitallarini koplaydi. Bu uch markazli 3 tadan boglovchi va bushashatiruvchi orbitallar ($G_p, G_x^{bog}, G_u^{bog}, G_z^{bog}$ va $G_x^{bush}, G_u^{bush}, G_z^{bush}$) paydo bulish olib keladi.

v) $d_{x_2u_2}$ va d_{z_2} orbitallar ligandlarning ularga tomon yunalgan orbitallari bilan koplanib ikkitadan - molekulyar orbital

($G_{x_2-u_2}^{bog}, G_{z_2}^{bog}$ va $G_{x_2-u_2}^{bush}, G_{z_2}^{bush}$) larni xosil kiladi.

g) Elektron bulutlar burchaklarning bissektisalari buylab yunalgan 3 ta d ($d_{xu}; d_{xz}$ va d_{uz}) orbitallar atomlarning chizikli kombinatsiyasida ishtirok etolmaydi. Chunki, P - boglanishsiz oktaedrik komplekslarda bu orbitallar bir markazli boglamovchi orbitallar vazifasini bajarib, asosan, markaziy atomda "lokal" lashgan buladi.

Bunday orbitallarni π_d ($\pi_{xy}, \pi_{xz}, \pi_{yz}$) xolida belgilaymiz.

Yukorida aytilgan fikrlarni bu orbitallarning energetik xolatini xarakterlovchi molekulyar orbitallarning energetik diagrammasi kurinishida

ifodalash va izoxlash mumkin. Buni $[\text{CoF}_6]^{-3}$ va $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ misolida kurib chikamiz.

Molekulyar orbitallarni "ayniylik" darajasiga kura quyidagicha belgilanadi:

A- bir marta ayniy; E - ikki marta ayniy, T - uch marta ayniy. Shunga kura G_s - molekulyar orbitallarni G_s^{bog} - A_{1g} ; G_s^{bush} - A_{1g} xolida; ikki marta ayniy bulgan G_d - molekulyar orbitallarni G_d^{bog} - I_g ; G_d^{bush} - I_g^x xolida; uch marta ayniy bulgan G_p - molekulyar orbitallarni G_p^{bog} - t_{1i} ; G_p^{bush} - t_{1i} boglamovchi d - orbitallarni t_{2g} xolida belgilanadi. 1_g ; 2_g ; 1_i belgilar orbitallarning simmetriyasini bildiradi. "garade" - "chetno'y" - juft; "ungerade" - "nechetno'y" – tok degan ma'noni anglatadi.

Bu $[\text{CoF}_6]^{-3}$ va $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ ning molekulyar orbitallarida elektronlar taksimlanishi quyidagicha: $[\text{CoF}_6]^{-3}$ dagi 18 ta valent elektron (6 tasi Co^{+3} niki, 12 ta 6 ta F^- niki) lardan 12 tasi kompleksning 6ta G (bog) orbitallariga joylashadi va 6 ta M - L boglarini xosil kiladi. Bu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ da xam xuddi shunday. Lekin kolgan 6 ta elektronlar kompleksning boglamovchi Pd- va bushashatiruvi G(bush) orbitallariga joylashadi: $(G_s^{\text{bog}})^2 (G_p^{\text{bog}})^6 (G_d^{\text{bog}})^4 (\pi_d)^4 (G_d^{\text{bush}})^2$. Ammiakatli kompleksda esa G – molekulyar orbitalda elektron bulmaydi. Shuning uchun kam spinlik kompleks birikma xosil buladi:

$$(G_s^{\text{bog}})^2 (G_p^{\text{bog}})^6 (G_d^{\text{bog}})^4 (\pi_d)^6 (G_d^{\text{bush}})^0$$

Umuman, oktaedrik komplekslarda elektronlarning taksimlanishi $(G^{\text{bog}})^{12}$ bulib, asosiy fark va π_d va G bush orbitallarda kuzatiladi. Δ - ning kiymati bu orbitallardagi elektronlar soniga boglik.

Ba'zi xollarda $(G^{\text{bog}})^{12} (\pi_d)^3$ yoki $(G^{\text{bog}})^{12} (\pi_d)^6$ elektron taksimoti xam kuzatiladi. Agar Δ - ning kichikrok kiymatida $(G^{\text{bog}})^{12} (\pi_d)^3 (G^{\text{bush}})^2$ elektron konfiguratsiyalari oktaedrik kompleksleri xam xosil buladi.

Molekulyar orbitallar usuli kompleks birikma xosil bulishining barcha tomonlarini xisobga olgan usuldir. Bu usul valent boglanishlar usuli va kristall maydon nazariyasini umumlashtirgan nazariya xolida xam karaladi.

Molekulyar orbitallar usuli nukta-nazaridan ligandlarning spektroximiyaviy katori

Ma'lumki markaziy ion bilan ligandlar kanchalik kuchli boglansa kompleks birikma shunchalik barkaror buladi. Buning uchun metalning atom orbitallari bilan L - ning atom orbitallari uzaro kuchli koplanishi, ya'ni xosil buladigan kompleksning boglovchi orbitallari bilan bushashtiruvi (yoki boglamovchi) orbitallari energiyalari uzaro kup fark kilish nart. Bu uz navbatida Δ - ning kiymatini ortishiga, boshkacharok aytganda M-L urtasida - G bogining kuchi ortishiga olib keladi.

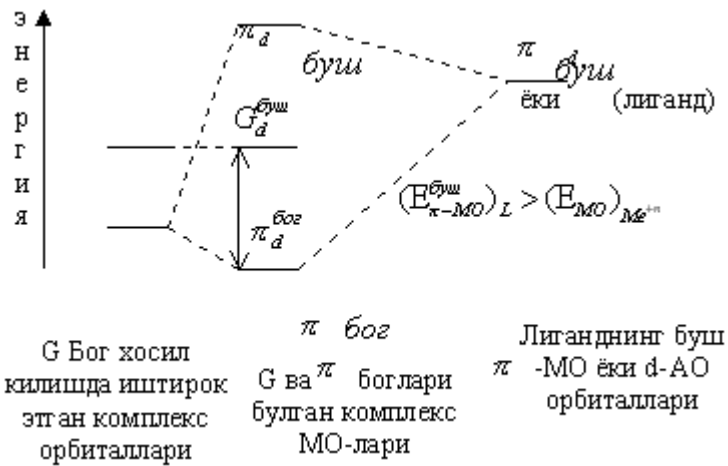
Bulardan tashkari Δ ning kiymatiga M-L urtasida - bogi xosil bulishi xam ta'sir etadi.

π boglanish kandy xosil buladi?

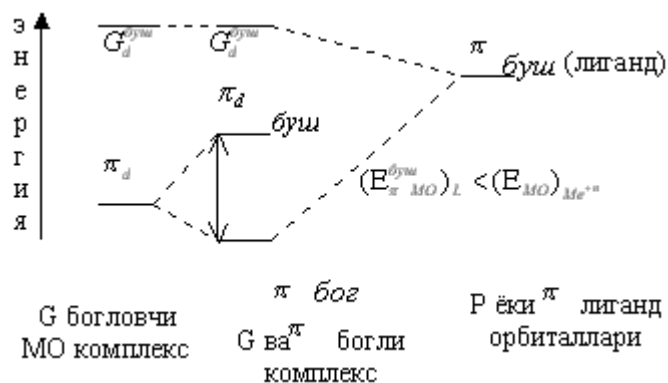
Agar L -da bush yoki tulgan elektron orbitalari bulsa va simmetriyasi shartiga muvofik M-ning d_{xu} , d_{xz} , d_{uz} orbitallari bilan koplanishi mumkin bulsa, u xolda kompleksning MO - larning energetik diagrammasida G - MO lar bilan birgalikda π - MO lar xam xosil buladi.

π boglanish r va d orbitali bulgan yoki π_{bog} ; π_{bush} - MO lari bulgan ikki yadroli molekulalar ishtirokida xosil buladi.

Kuyidagi sxemadan aenki, d orbitallarning π - MO lar xosil bulishida ishtirok etishi Δ - kiymatining uzgarishiga olib keladi. Bu uzgarish M ning va kombinatsiyada ishtirok etuvchi L lar orbitallarining energetik xolatlariga boglik.



Kurib turibdiki, π - bogi hosil bulishida energiyasi jihatidan kompleksning MO -dan yukori xolda joylashgan ligand ($d; \pi^{\text{bush}}$) orbitalлари

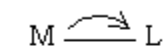


ishtirok etsa, Δ - ning qiymati ortadi. Bunda (π^{bog}) orbitall hosil bulishda metallning elektron buluti kisman ligandlarning orbitallariga siljiydi va ML xolidagi π – dativ boglanish hosil buladi. Agar quyidagi sxemaga mos keluvchi xolat kuzatilsa:

π boglanishda energiyasi d \mathcal{E} - orbitalning energiyasidan kam enegiyaga ega bulgan ligand orbitalлари (r yoki π^{bog}) ishtirok etsa, ning qiymati kamayadi. Bunda kompleks MO lari hosil bulishida ligandning elektron zichligi bir qism M - ning orbitallariga siljiydi, bu ML urtasida donor - aktseptor ta'sir (boglanish) ga olib keladi.

Shulardan xulosa kilib, ML urtasida 2 xil - boglanish:

- π - dativ
- π - donor-aktseptor



донор акцептор

хосил булиши мумкин.



акцептор - донор

Yukoridagilarga asoslanib, π - aktseptorlik xossasiga ega bulgan ligandlar ta'sirida Δ - eyilishi kiymati ortadi, agar π - donor ligandlar ta'sirida esa Δ - kamayadi, degan xulosaga kelishi mumkin.

Umuman, ligandlarni kuyidagi G - va π - donor-aktseptor turlariga bulish mumkin:

G - donor : NH_3 ; N_3R ; NCS^- ;

G, π -donor : F^- ; OH^- ; H_2O ; ROH ; R_2O ;

kuchsiz π aktseptorlik xossali:

G, π - donor: Cl^- ; Br^- ; I^- ; SH^- ; SCN^- ;

G-donor, π -aktseptor: CN^- ; CO ; NO ; PR_3 ; NO_2^-

π -donor π -aktseptor: C_6H_6 ; C_2H_4 .

Kompleks birikmalarning barkarorligi

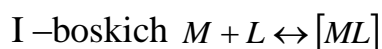
Kompleks birikmalar turli erituvchilarda eriganda ularning eritmalari xosil buladi. Ba'zi xollarda kompleks birikmalarni sintez kilish eritmada olib boriladi. Kompleks birikmalarning eritmalardagi xolati uziga xos bulib, bu eritmada ular uzlarini kup negizli elektrolitlar singari tutadilar. Ularning eritmada erishi, dissotsiyalanishi yoki, aksincha, xosil bulishi kup boskichli kaytar reaksiyalardan iborat buladi.

Umumiy xolda eritmada kompleks xosil bulishi $M + nL \rightleftharpoons [ML_n]$ tenglama bilan ifodalanib, bu reaksiyaga massalar ta'siri konunini kullasak:

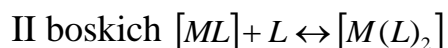
$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad K = [ML_n]/[M][L]^n \text{ buladi}$$

K - kompleks xosil bulish reaksiyasining muvozanat doimiysi yoki kompleksning barkarorlik doimiysi K deyiladi va kupchilik xollarda β - xarfi bilan ifodalanadi.

Kompleks birikmalarnig xosil bulishi boskichli xarakterga ega bulgani uchun yukoridagi reaksiya uchun $[M(L)_6]$ - tarkibli kompleks boskichma-boskich xosil bulishining muvozanat doimiylari:



$$\beta = K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]} \quad \text{va xokazo}$$



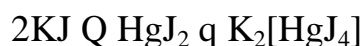
$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 = \frac{[ML_6]}{[ML_5] \cdot [L]}$$

Umuman, ML_6 -kompleks birikmaning barkarorligi xar bir boskich barkarorlik doimiylalarining kupaytmasiga tengdir:

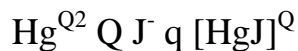
$$\beta_2 = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 \cdot \beta_5 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 = \frac{[ML_6]}{[M] \cdot [L]^6} \quad \text{kurinishda eziladi.}$$

Yukoridagi umumiy tenglamaga mos keluvchi $[HgJ_4]^{-2}$ kompleks ioni xosil bulishi va uning K_{bek} ifodalarini yozib kuraylik:

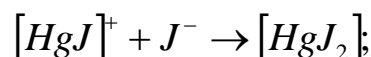
Umumiy tenglama:



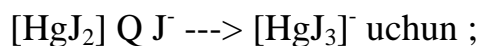
Boskichma - boskich xosil bulishi:



$$\beta_1 = K_1 = \frac{1}{K_{\text{bek}}} = \frac{[HgJ^{+}]}{[Hg] \cdot [J^{-}]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{1}{K_{1\text{bek}}} \cdot \frac{1}{K_{2\text{bek}}} = \frac{[HgJ_2]}{[HgJ^{+}] \cdot [J]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{1}{K_{1\delta_{ek}}} \cdot \frac{1}{K_{2\delta_{ek}}} \cdot \frac{1}{K_{3\delta_{ek}}} = \frac{[HgJ_3]^-}{[HgJ_2]^- \cdot [J]}$$

$[HgJ_2]^- \cdot Q \cdot J \rightleftharpoons [HgJ_3]^{-2}$ uchun ;

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{1}{K_{1\delta_{ek}}} \cdot \frac{1}{K_{2\delta_{ek}}} \cdot \frac{1}{K_{3\delta_{ek}}} \cdot \frac{1}{K_{4\delta_{ek}}} = \frac{[HgJ_4]^{-2}}{[HgJ_3]^- \cdot [J]}$$

Kompleks birikmaning barkarorlik doimiysi (β yoki K_{bar})ga teskari qiymat kompleksining bekarorlik doimiysi deyiladi:

$$K_{\delta_{ap}} = \frac{1}{K_{\delta_{ek}}} = \frac{1}{K}; \quad \text{Kupchilik xollarda } K_{bar} \text{ urniga } K_{bek} \text{ qiymati eziladi va}$$

uning qiymatiga asoslanib kompleksning barkarorligi tugrisida xulosa kilinadi.

Xar kandy K_{bar} qiymati kanchalik katta bulsa (K_{bek} -kancha kichik bulsa) bu kompleks shunchalik barkaror buladi.

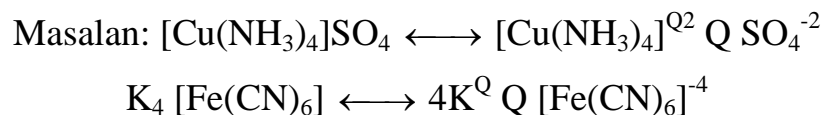
$$M: K_{bek} \text{ q } 1 \cdot 10^{-37} \quad \text{va} \quad K_{bek} \text{ q } 1 \cdot 10^{-12}$$

$$[Fe(CN)_6]^{-4} \quad [Cu(NH_3)_4]^{Q2}$$

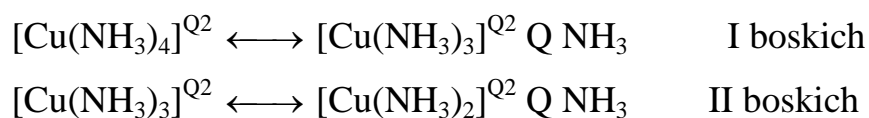
bulgan birikmalardan birinchisi barkaror xisoblanadi.

Kompleks birikmalarning K_{bek} - qiymati kompleks birikmaning tarkibiga, temperaturaga, erituvchining tabiatiga boglik bulib, kompleksning, metall ionining va ligandning eritmadagi kontsentratsiyasiga boglik emas.

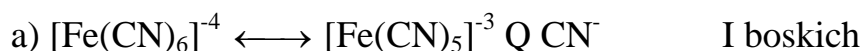
Kompleks birikmalar elektrolit moddalar singari eritmada boskichma-boskich ionlarga parchalanadilar. Kation va anion kompleks birikmalar dissotsiyalanganda avval tashki sferadagi ionlarga va undan keyin ichki sferaga parchalanadi:



Keyingi boskichda ichki sfera xam boskichli parchalanadi, ya'ni metalla ioni va ligandlarga bulinib ketadi:

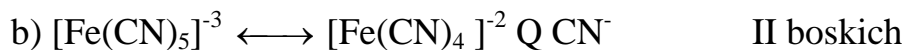


va umumiy xolda $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{Q2} \longleftrightarrow \text{Cu}^{Q2} + 4\text{NH}_3$ Ikkinchi kompleks misolida:



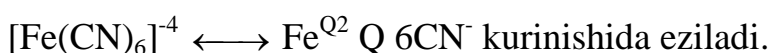
Shu boskich uchun K_{bek} - ifodasi:

$$K_{\text{bek}1} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{-3} \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}}$$



$$K_{\text{bek}2} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{-2} \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{-3}}; \text{ va xokazo}$$

Shu taklidda dissotsiyalanish davom etadi va yakuniy tenglama:



Yukoridagi tenglamalardan kurinib turibdiki, ichki sferaning, ya'ni kompleks ionning dissotsiyalanishi xuddi kuchsiz elektrolitlarning dissotsiyalanishi singari kaytar jarayondir. Bu kaytar jarayon uziga xos muvozanat doimiysiga ega. Shu muvozanat doimiysi kompleksning barkarorlik doimiysi deyiladi.

Xar bir boskichdagi dissotsiyalanish doimiylari $K_{\text{bek}1}$, $K_{\text{bek}2}$ va xokazolar kupaytmasidan iborat buladi. Ikkala kompleks ionlar uchun:

$$K_{\text{bek}1} \cdot K_{\text{bek}2} = \frac{[\text{Cu}^{Q2}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{Q2}} = 1 \cdot 10^{-13}$$

$$K_{\text{bek}1} \cdot K_{\text{bek}2} \cdot K_{\text{bek}3} \cdot K_{\text{bek}4} \cdot K_{\text{bek}5} \cdot K_{\text{bek}6} = \frac{[\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}} = 1 \cdot 10^{-37}$$

Xar bir kompleks birikma uziga xos barkarorlik doimiyning kiymati bilan xarakterlanadi. K_{bek} kiymati kancha kichik bulsa, bu kompleks shunchalik barkaror birikma xisoblanadi.

Takrorlash uchun savollar.

1. "Kompleks birikma" deganda nimani tushunasiz?
2. Kompleks birikmalarning asosiy tarkibiy kismiga nimalar kiradi?
3. Anion, kation va neytral komplekslarga misollar keltirib, bu iboralarni izoxlang.

4. Kompleks birikmalar xosil bulishini:
- a) Verner nazariyasi kandy tushuntiradi?
 - b) Kristall maydon nazariyasi-chi?
 - v) MO-lar usulining asosiy koidalari nimadan iborat?
 - g) Bu nazariyalarning kamchilik va yutuklari nimadan iborat?
5. Ligandlar deb nimaga aytiladi, ularning turlarini anik misollar erdamida izoxlang.
6. Kompleks birikmalarda izomeriya xodisasi ruy berishining sababi nimada?
7. Ligandlarning dentatligi deganda nimani tushunasiz?
8. "Kompleksonlar" katoriga kandy moddalar kiradi?
9. Kompleks birikmalarning paramagnit yoki diamagnit bulishi nimalarga boglik?
10. Kompleks birikmalarning barkarorligi deganda nimani tushunasiz?
11. Kompleks birikmalarning barkarorligi nimalarga boglik?

Tayanch iboralar:

Ushbu mavzuda urganiladigan asosiy tayanch iboralar: kompleks birikma, markaziy ion (atom), ligand (addend), dentatlik, ichki sfera, tashki sfera, koordinatsion son, kompleks birikmalarning nomenklaturasi, valent boglanishlar nazariyasi, kristall maydon nazariyasi, molekulyar orbitallar usuli, yukori va past spinli komplekslar, ligandlarning spektroximiyaviy katori, komplekslarning barkarorlik doimiysi.

GLOSSARIY

Additivlik -	biror sistemaning xossasini shu sistemani tashkil etuvchi elementlar xossalarini to'g'ridan-to'g'ri bir-biriga qo'shish tufayli aniqlanishi
Adiabatik siqiluvchanlik -	adiabatik jarayonda sistema hajmi o'zgarishining bosimning kichik o'zgarishiga va tizim egallagan hajmga nisbati. Adiabatik siqiluvchanlikda sistemaning entropiyasi o'zgarmaydi. Siqilish faqat zarrachalar orasidagi masofalar kamayishi hisobiga sodir bo'ladi
Adiabatik jarayon	issiqlik almashinuvisiz o'tadigan jarayon.
Adronlar -	kuchli o'zaro ta'sirda ishtirok etuvchi elementar zarralar (<i>barion va mezonlar</i>)
Aylanma tebranma spektr -	- molekulalarning aylanma va tebranma harakatlari energiyasi o'zgarishi bilan bog'liq kvant o'tishlar natijasida paydo bo'ladigan spektr
Aylanma spektrlar -	molekulalarning bir butun tarzda aylanishi bilan bog'liq bo'lgan molekulaviy spektrlar
Aylanma solenoidi	tok -ko'p o'ramli spiral shaklida o'ralgan hamda elektrik tok o'tayotgan o'tkazgich
Atom -	Musbat zaryadlangan yadro va uning atrofida harakat qiluvchi manfiy zaryadli elektronlardan iborat elektro neytral zarracha.
Barion -	yunoncha, " <i>bars</i> " – <i>og'ir</i> so'zidan olingan, yarim butun spinga va proton massasidan kichik bo'lmagan massaga ega bo'lgan elementar zarracha.
Dipol -	miqdorlari bir-biriga teng, ikkita qarama-qarshi zaryaddan hosil bo'lgan sistema.
Dipol momenti -	zaryadlar miqdori (q) ning zaryadlar orasidagi masofa l ga ko'paytmasi; o'lchov birligi debay (suvning dipol momenti 1.84 Debayga teng).
Izotermik jarayon-	tizimda doimiy haroratda o'tuvchi jarayon
Izotermik siqiluvchanlik -	izotermik jarayonda tizim hajmi o'zgarishining bosimning kichik o'zgarishiga va tizim egallagan hajmga nisbati
Kinetik energiya -	mexanik sistemaning uning nuqtalari tezligiga bog'liq bo'lgan energiyasi; moddiy nuqta uchun shu nuqta massasining uning tezligi kvadratiga ko'paytmasining

	yarmiga teng bo'lgan mexanik xarakat o'lchovi uning matematik ifodasi $E_k = \frac{mv^2}{2}$ bu erda m – moddiy nuqtaning massasi, v – uning xarakat tezligi.
Kritik bosim -	moddaning kritik xolatiga mos keluvchi bosim
Kritik hajm -	Kritik bosim va kritik haroratda 1 g/mol modda ishq'ol qilgan hajm
Kritik harorat -	moddaning kritik xolatdagi harorati.
Kritik xolat -	bir-biri bilan muvozanatda (masalan, suyuqlik va uning bug'i, ikki suyuqlik orasida va b.) fazalar orasidagi farqning yo'qolishidan hosil bo'ladigan modda (yoki moddalar aralashmasi) ning holati
Molekula -	Moddaning kimyoviy xossalarini o'zida saqlovchi eng kichik zarrachasi. Ikki yoki undan ortiq atomlardan tashkil topadi.
Molekula konfiguratsiyasi -	Molekuladagi atom va atom guruhlarining fazoda ma'lum tartibda joylashishi; Bir xil tarkib va bir xil kimyoviy tuzilishga ega bo'lgan organik birkmalar o'zaro konfiguratsiyasi bilan farqlanadi, bunday moddalar konfiguratsion izomerlardir. Tarkibida assimetrik uglerod atomi bo'lgan molekular konfiguratsion izomerlar hosil qiladi (masalan, enantiomerlar, π –diastereomerlar).
Molekula konformatsiyasi -	Atomlarning molekula tarkibida fazoda bir yoki bir necha σ –bog'lar atrofida aylanishidan hosil bo'lgan molekularning turli holatlari; Konformatsion izomerlar ochiq zanjirli va halqali birikmalarda uchraydi.
Molekula simmetriyasi -	molekulaning muvozanatliy shakl olishi uchun mumkin bo'lgan nuqtaviy simmetriya amallari soni majmui bilan aniqlanadigan xossasi
Molekulyar spektr -	molekulaning energiya sathlari orasidagi kvant o'tishlarda vujudga keluvchi yutish spektri yoki chiqarish spektri
Molyar qutblanganlik -	qutblanganlikning moddaning molyar hajmiga ko'paytmasi
Nuklonlar -	barcha atom yadrolarining tarkibiy qismi bo'lgan protonlar va neytronlarning umumiy nomi
Plazma -	amalda musbat va manfiy elektrik zaryadlarning zichligi birday bo'lgan qisman yoki to'liq ionlangan gaz
Potensial chuqurlik (o'ra) -	ichida zarrachaning potensial energiyasi tashqaridagidan kichik bo'ladigan fazoning chegaralangan sohasi
Potensial energiya -	tizim umumiy energiyasining tizimni tashkil qilgan nuqtalarining o'zaro holatiga xamda ularning tashqi kuch maydonidagi holatiga bog'liq bo'lgan qismi
Refraktsiya -	lotincha, "refractio" - sinish- so'zidan olingan, to'lqin fazaviy tezligining koordinataga bog'liq bo'ladigan birjinsli bo'lmagan muhitda to'lqin tarqalish yo'nalishining o'zgarishi

Refraktsiya ekzaltatsiyasi -	moddaning tajriba natijasidan topilgan refraktsiya qiymatidan nazariy refraktsiya additivligining farqi.
Simmetriya markazi -	material nuqtalar sistemaning simmetriya markazi deb barcha nuqtalarni aks ettirgan vaqtda sistemaning holati dastlabki xolatiga o'xshash bo'lishini ta'minlaydigan nuqta;
Simmetriya operatsiyasi -	shunday matematik operatsiyaki, uni amalga oshirish natijasida molekulaning konfiguratsiyasi ham, boshqa xossalari ham o'zgarmaydi. Asosiy simmetriya operatsiyasiga aylantirish va aks ettirish kiradi.
Simmetriya tekisligi -	molekula bu tekislikda aks ettirilganda uning holati o'zgarmay qoladigan tekislik; (masalan, suv molekulasi bitta simmetriya tekisligiga ega. Etilen molekulasi esa bir-biriga perpendikulyar bo'lgan ikkita simmetriya tekisligiga ega).
Simmetriya o'qi -	Molekulani ma'lum bir φ burchakka burganda o'zining dastlabki xolatiga qaytishini ta'minlovchi chiziq. Simmetriya o'qi har xil tartibli bo'ladi. o'qning tartibi molekulani 360° ga aylantirganda, u necha marta o'zining dastlabki holatiga o'tishini ko'rsatadi;(masalan, suv molekulasi ikkinchi tartibli simmetriya o'qiga ega).
Stoks chiziqlari -	takroriyliigi monoxromatik yorug'lik manbai takroriyligidan kichik bo'lgan takroriylikli spektral chiziqlar.
UB nurlanish -	to'lqin uzunliklari 400 nm dan 10 nm gacha oraliqda joylashgan elektromagnitik nurlanish.
Elektron -	kattaligi elementar elektrik zaryadga teng bo'lgan manfiy elektrik zaryadli, leptonlar sinfiga oid turg'un elementar zarra.
Elektron spektr -	molekulalarning elektron qobig'i energiyasi o'zgarishi bilan bog'liq kvant o'tishlar natijasida paydo bo'ladigan spektr.

**Ushbu ma'ruzalar matnini tayyorlashda quyidagi adabiyotlardan
foydalanildi:**

1. L.Poling "Obhaya ximiya" Izd."Mir" Moskva 1974 g, 845 str.
2. Ch.Xyui "Neorganicheskaya ximiya", Moskva, "Ximiya" 1987 g. 695 str.
3. V.I.Spitsin "Neorganicheskaya ximiya", Izd. "Moskovskiy universitet" - 1991 g. 475 str.
4. N.S.Axmetov "Neorganicheskaya ximiya", Izd. "Vo'sshaya shkola", Moskva 1975 g. 668 str.
5. X.R.Raximov "Anorganik ximiya", T."Ukituvchi" 1984 y.360 b.
6. Yu.N.Kukushkin "Ximiya koordinatsionno'x soedineniy", Leningrad, Izd "Ximiya", 1986 g. 420 str.
7. N.L.Glinka "Obhaya ximiya", izd "Ximiya" L.1983 g. 720 str.
8. N.A.Parpiev, V.G.Yusupov, M.T.Toshev "Koordinatsion birikmalar ximiyasi" Buxoro 1996 y. 400 b.
9. R.Karlin "Magnetoximiya", izd "Mir" M.1989 g. 396 str.
10. F.A.Kotton, R.Uolton "Kratno'e svyazi metall-metall", izd "Mir" M.1985g. 535 str.
11. Ya.A.Ugay "Neorganicheskaya ximiya" M."Vo'sshaya shkola" 1989 g.465 str.
12. A.Uells "Strukturnaya neorganicheskaya ximiya", izd."Mir" 1987 g, T-2 (695 str), T-3 (562 str).

13.E.N.Remsden "Nachalo sovremennoy ximii" Leningrad, izd "Ximiya"
1989 g. 781 str.

14.K.Zommer "Akkumulyator znaniy po ximii", izd "Mir" Moskva 1977 g.
290 str.

MUNDARIJA

I	MAVZU. XIMIYaNING ASOSIY TUSHUNChA VA KONUNLARI.....	5
II	MAVZU. ATOM TUZILISHI. D.I. MENDELEEVNING DAVRIY KONUNI VA ELEMENTLAR DAVRIY SISTEMASI	14
III	MAVZU. XIMIYaVIY BOGLANISH VA UNING TURLARI	29
IV	MAVZU. XIMIYaVIY JARAYoNLAR BORISHINING ASOSIY KO-NUNIYaTLARI. TERMODINAMIKA TUSHUNChALARI.....	60
V	MAVZU. XIMIYaVIY REAKTsIYaLARNING KINETIKASI.....	66
VI	MAVZU. XIMIYaVIY MUVOZANAT.....	83
VII	MAVZU. DISPERS SISTEMALAR. ERITMALAR.....	91
VIII	MAVZU. ELEKTROLIT ERITMALARI.....	111
IX	MAVZU. OKSIDLANISH - KAYTARILISH REAKTsIYaLARI.....	134
X	MAVZU. ELEKTROXIMIYaVIY JARAYoNLAR.....	142
XI	MAVZU. KOMPLEKS BIRIKMALAR.....	166
	FOYDALANILGAN ADABIYoTLAR.....	188
	ILOVALAR.....	

