

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

**GULISTON DAVLAT UNIVERSITETI**



**TABIY FANLAR FAKULTETI  
KIMYO KAFEDRASI**

**“NO ORGANIK KIM YO”**

**fanidan  
o'quv uslubiy majmua**

**GULISTON- 2022**

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

**GULISTON DAVLAT UNIVERSITETI**

**KIMYO ta'lism yo'nalishi uchun**

**NOORGANIK KIMYO**

**fanidan  
O'QUV USLUBIY MAJMUA**

**GULISTON 2022**

**U.K.Abduraxmanova. Noorganik kimyo fanidan o'quv uslubiy majmua.  
Guliston. 2022y.**

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, umumiylar qonuniyatlar, 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 foydalilaniladigan 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'nili shida taxsil olayotgan bakalavrlar ham foydalanishlari mumkin.

Guliston davlat universiteti o'quv-metodik Kengashi tomoni («28.08» 2022 yil №1 sonli bayon nomma) 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: ximianing 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 magistrlari xam foydalanishlari mumkin.

## **I MAVZU**

### **KIMYONING ASOSIY TUSHUNCHА VA QONUNLARI**

#### **Reja:**

1. Ximianing 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 kanday 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 turdag'i element atomlaridan iborat.

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

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

Atom deb, elementning barcha xossalariini uzida mujassamlashtirgan eng kichik zarrachasiga aytildi.

Molekula moddaning barcha fizikaviy, ximiyaviy xossalariini, 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 ( $1G'12$ )  $1,660430Q0,00031 \cdot 10^{-27}$  kg teng. Bu kiymat 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 mikdorining ulchov birligi sifatida "mol" kabul kilindi. Shunga kura atom va molekula ogirligining xozirgi zamon ifodasi kuyidagicha: 1 mol atom yoki "1 mol" moleuklaning grammalarda ifodalangan ogirligi atom ogirligi 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 turdag'i yoki kup turdag'i element atomlaridan iborat ekanligi yukorida aytilgan edi. Shunga asoslanib 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 turdag'i 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 reaktsiya 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 kirdigan elementlarni va ularning davriy sistemada joylashgan guruxi rakamini bilish zarur.

Shuni unutmaslik 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 ezmashdan 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:

Elementlarning valentliklari      I    II    I VI II    I    IV II

$H$  O ;  $H$  SO

2        2    4        2    3 ← indekslar

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

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

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

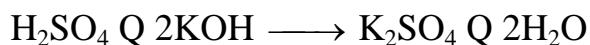
Bu konunlar uzaro reaktsiyaga kirishaetgan moddalarining ogirlik yoki xajmiy nisbatlarini talkin etadi va ularni urganadi. Bular: moddalar massasini saklanish konuni, tarkibning doimiylik konuni, karrali nisbatlar konuni, Avogadro konuni, ekvivalentlar konuni va xajmiy nisbatlar konunlaridir.

Shulardan ayrim muxim konunlari bilan tanishib chikaylik.

### **MODDALAR MASSASINING SAKLANISH KONUNI**

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

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



Unga kura:  $\sum m_{\text{dast.moddalar}} q \sum m_{\text{maxsulot}}$ . Dastlabki moddalar:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  va  $\text{KOH}$  ekanligini xamda xosil bulgan moddalar  $\text{K}_2\text{SO}_4$  va  $\text{H}_2\text{O}$  ekanligini bilgan xolda  $\sum m_{\text{dast.moddalar}}$  va  $\sum m_{\text{maxsulot}}$  kiymatini xisoblaymiz:  $\sum m_{\text{maxsulot}} q (2Q32Q(16*4)) Q (2*39Q16Q1) q 98 Q (2 * 56) q 210$  gramm.  $\sum m_{\text{dast.moddalar}} q ((2*39) Q 32 Q (16*4)) q 174 Q 36 q 210$  gramm.

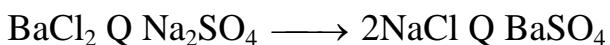
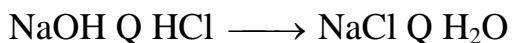
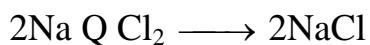
Demak:  $\sum m_{\text{dast.moddalar}} q \sum m_{\text{maxsulot}}$  ya'ni 210 gramm q 210 gramm. Bu konunning amaliy axamiyati shuki, xar kanday jarayonni amalga oshirish uchun zarur bulgan xomashe (dastlabki moddalar) ni va undan xosil buluvchi maxsulot mikdorini xisoblashni, ya'ni xar bir texnologik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

### **TARKIBNING DOIMIYLIK KONUNI**

Xar kanday modda ikki xil tarkibga ega buladi. Birinchisi -sifat tarkibi, ya'ni moddaning molekulasi kanday 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, Lavoaze 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 reaktsiyada 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 reaktsiya 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 oksidlarning 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 molekulalar soni teng buladi. Bu konunda kuyidagi xulosalar kelib chikadi:

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

b) Normal sharoitda ( $T = 273\text{ K}$  yoki  $t = 0^\circ\text{C}$ ;  $P = 101,325\text{ kPa}$ ) xar kanday gazning "1 mol"i 22,4 litr xajmni egallaydi. Bu gazlarning molyar xajmi deyiladi.  $V_{\text{molar}} = 22,4 \text{ lG/mol}$  xolida ifodalanadi.

v) Gazsimon moddaning xajmi va mikdori (mol) shu gaz tarkibidagi elementar zarracha (atom yoki molekulalar) soni  $N_A$  - Avogadro soni bilan boglikdir. 1 mol gazda  $N_A$  q  $6,02 \cdot 10^{23}$  ta zarracha bor, boshkacha aytganda shuncha molekula normal sharoitda 22,4 litr xajmni egallaydi.

Kuyidagi misollarda buni yanada osonrok tushunish mumkin: 1 mol  $O_2$  32 g/mol ogirlikka ega bulib, u 22,4 litr/mol xajmni egallaydi, chunki tarkibida  $6,02 \cdot 10^{23}$  ta molekula bor. 0,5 mol  $CO_2$  22 g ogirlikka ega, uning xajmi  $V = 0,5 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ litrga teng}$ . Bu mikdor gaz tarkibidagi molekulalar soni:  $N = 0,5 \cdot N_A = 0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,011 \cdot 10^{23}$  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 - Klayperon va gazlarning xolat tenglamalaridan foydalaniadi.

*Mendeleev - Klayperon tenglamasi:* Xar kanday sharoitda "1 mol" gaz uchun:  $PV = nRT$  xolida bulib, bu  $n = 1 \text{ mol}$  bulgan xollarda  $PV = RT$  xolida eziladi. Agar moddaning "mol"lar soni -  $n$ , massasi -  $m$  va molekulyar massasi -  $M$  ni e'tiborga olsak:  $n = m/M$  bulib, buni yukoridagi tenglamaga kuysak:

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad \text{buladi.}$$

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

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

Bu formuladan foydalanib biror real sharoitdagи (P , T) V sigimli gazning normal sharoitdagи xajmi (bosimi, temperaturasi)  $V_0$  ni (yoki aksincha) xisoblab topiladi:  $V_0 = P \cdot V \cdot T_0 / (G' \cdot T \cdot P_0)$ . Bu gaz xajmini normal sharoitga keltirish formulasi deb xam aytildi.

## EKVIVALENTLAR KONUNI

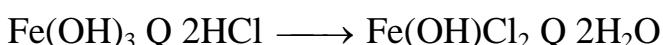
Shu paytgacha ekvivalent, ekvivalent ogirlik kabi tushunchalar bir oz junrok, talkin etib kelinar edi. Keyingi yillarda ekvivalent tushunchasi ilmiyrok asoslanib tushuntirishni talab etayapti. Shuni e'tiborga olgan xolda ekvivalent va ekvivalentlik faktori tushunchalari bilan tanishib chikaylik.

Moddaning (element) ning ekvivalenti deb, uning 1 ogirlik kism vodorod yoki 8 ogirlik kism kislorod bilan reaktsiyaga 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 aytildi. 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:  $E = f \cdot M$

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

Buni misollarda kurib chikaylik:



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

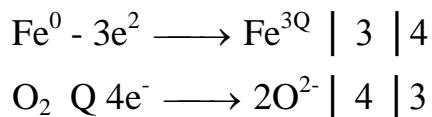
Reaktsiya tenglamasida  $\text{Fe(OH)}_3$  tarkibida 3 ta OH - guruxi bulsada ulardan fakat 2 tasini Cl atomlariga almashtirayapti, ya'ni 1 mol  $\text{Fe(OH)}_3$  2 mol HCl bilan ta'sirlashayapti. Shuning uchun  $f_{\text{Fe(OH)}_3} = 2$  ga teng.  $\text{Fe(OH)}_3$  ning ekvivalent ogirligi:

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

Demak, HCl ning ekvivalent ogirligi uning molekulyar ogirligiga teng. Fe(OH)<sub>3</sub> ning ekvivalent ogirligi esa, uning molekulyar ogirligining 1G'2 kismiga teng. Boshkacharok aytganda shu reaktsiyada 54 g/mol Fe(OH)<sub>3</sub> 1 mol vodorod ioniga ekvivalentdir.

Ma'lumki, xamma reaktsiyalarda 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 reaktsiyasida 1 ta elektron soniga ekvivalent bulgan moddaning ogirlik ulushi sonidir.  $4Fe + O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$  reaktsiyasida ishtirok etayotgan elementlarning ekvivalentlik faktorlari berilgan va kabul kilib olgan elektronlar soni bilan aniklanadi.



Demak, reaktsiyada Fe atomi 3 ta elektron chikarayapti, kislород molekulasi - O<sub>2</sub> 4 ta (xar bir kislород atomi 2 ta) elektron kabul kilayapti. Shu sababli f(Fe) q 1G'3 ga va f(O<sub>2</sub>) q 1G'4 ga teng.

Bu elementlarning ekvivalent molekulyar ogirliklari :

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

$$E(O_2) \propto f(O_2) * M(O_2) \propto 1G'4 * 32 \propto 8 \text{ g/mol}$$

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

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

Xuddi shu singari murakkab moddalar ishtirokida boradigan oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalarida 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 mikdorining ulchov birligi nima, uning ma'nosi nimadan iborat?
4. Atom massa birligi deganda nimani tushunasiz?
5. Moddaning sifat va mikdor 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 aniklash 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 kashfiyetlar atom tarkibida elektronlar mavjudligini kursatdi. Elektron manfiy zaryadli zarracha bulib  $m_{e^-} = 9,1091 \times 10^{-28}$  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,  $\alpha, \beta, \gamma$  - 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:

- atomomning 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.  $m = 1,679 \cdot 10^{-29}$  kg.

Vodorod yadrosi 1920 y. da Rezerford tomonidan elementlar zarracha deb tan olindi va unga "proton" - "birinchi" deb nom berildi, uning shartli belgisi -  ${}^1\text{H}$ ; ( $m = 1,679 \cdot 10^{-24}$  g.  $q = 1,007276$  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 ( $m = 1,675 \cdot 10^{-24}$  g.  $q = 1,008665$  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  $Z=11$ , demak,  $N(e^-) = 11$  ta,  $N(p) = 11$  ta,  $A = 23$  u.b.,  $N(n) = 12$  ta, 23 ta nuklon.

23 - atom ogirlig  
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%)  $^{16}\text{O}$ ; (0,04%)  $^{17}\text{O}$ ; (0,20%)  $^{18}\text{O}$ . Izotoplardan iborat bu atomlar yadrolardagi neytronlar soni bilan fark kiladi.

Yadro zaryadi turlicha bulib, atom ogirliklari bir xil bulgan element atomlari "izobara"lar deyiladi:  $^{40}\text{K}$  va  $^{40}\text{Sa}$  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 ( $\lambda$ , nm,  $\vartheta$ , sm $^{-1}$ )  $1 \text{ nm} \approx 10^{-9} \text{ m}$  buladi.

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

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

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  $E_0, E_2, E_3 \dots E_n$ .

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:

$$mv^2 = n \frac{h^2}{2}; \quad n=1,2,3\dots$$

(h - elektron xarakati momentining mikdori)

Bundan kurinadiki, elektron eng kam potentsial energiyaga n q 1 da buladi. h - uchun n q 1, bu vodorod atomining normal (yoki asosiy) xolati xisoblanadi. Agar elektron nq 2,3,4,5 orbitalarga utsa bu "kuzgalgan" xolat deyiladi. Umuman atomda elektronlar yadro atrofida barkaror joylashish uchun unga F<sub>1</sub> va F<sub>2</sub> kuchlar ta'sir etadi:

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

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

Xar kanday atom uchun:

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

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

(3) orbita radiusini xisoblash formulasi. nq1 bulsa, r q 0,053 nm buladi (Bor radiusi) n q1 da (I kavatda) xarakatlanaetgan elektronning tezligi V q 2200 kmG's buladi.

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

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

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

$$\frac{n}{mv}, \quad \frac{n}{mv} = \frac{2l}{n} \quad \text{dan} \quad v = \frac{nh}{2ml}$$

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

a) elektron yadroga yakin orbitadan yadrodan uzok orbitaga utsa, atom energiya (kvanti)ni yutadi. E<sub>1</sub> → E<sub>2</sub>, E<sub>2</sub> → E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub> → E<sub>5</sub>

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

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

Umuman yutiladigan yoki chikadigan energiya kvanti ( $\Delta E$ )

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

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

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

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

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

III kavatning radiusi  $r_3 \approx 0,053 \cdot 3^2 \approx 4,77 \text{ Å}$

II kavatning radiusi  $r_2 \approx 0,053 \cdot 2^2 \approx 2,12 \text{ Å}$

I kavatning radiusi  $r_1 \approx 0,053 \text{ nm} \approx 0,53 \text{ Å}$

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.  $n=1, 2, 3, \dots \infty$  bulishi mumkin.

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

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

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

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

1 q 0 ; 1; 2; 3 ...

Orbital kvant soni elektron orbital xarakati mikdorining momentini ifodalaydi:

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

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

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

Umuman, n, L va unga mos keluvchi orbitllarni kuyidagicha 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)

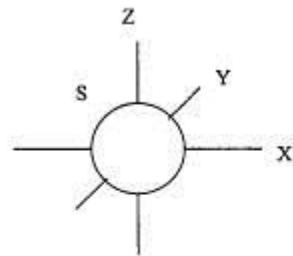
*Magnit kvant soni – m<sub>l</sub>*. Bu kvant soni elektron orbitallarning (bulutlarining) biror anik (masalan fazoning z-uki) yunalishiga nisbatan proektsiyalari sonini yoki elektron bulutining fazoda kanday joylashganligini kursatadi. Magnit kvant soni orbital kvant sonining (-l) dan to (Ql) gacha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

kavatdagи yachevkalar soni shu elektron kavatga tegishli bosh kvant sonining kvadratiga ( $n^2$ ) ga teng. Masalan: 1-kavatda nechta energetik yachevka bulishini xisoblaylik.  $n=1$  bulgani uchun  $1^2 = 1$  buladi, ya'ni birinchi kavatda fakat 1 ta yachevka bulib, unda kipi bilan 2 ta elektron joylashishi mumkin.

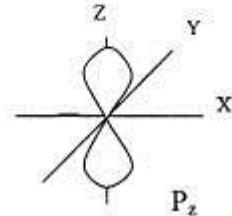
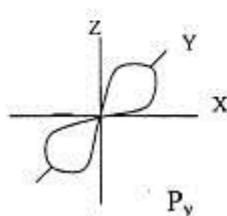
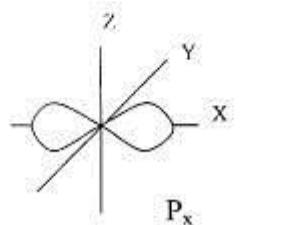
2- elektron kavatda ( $n=2$ )  $2^2 = 4$  ta energetik yachevka bulib, ulardan 1 tasi S, 3 tasi P ( $P_x, P_u, P_z$ ) yachevkalardir. Shu singari  $l=2$  da (d) 5 ta,  $l=3$  da (f) 7 ta energetik yachevka buladi.

*Spin kvant soni –  $m_s$* . Elektron yadro atrofida aylanib yuradi, shu bilan bir vaktda 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  $m_s = +\frac{1}{2}$ , agar teskari yunalishda bulsa  $m_s = -\frac{1}{2}$  ga teng buladi.

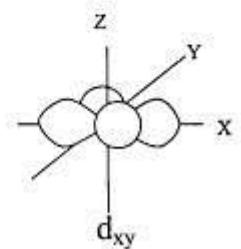
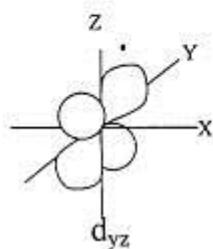
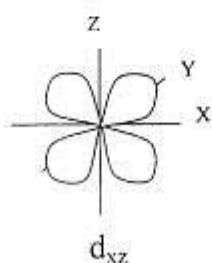
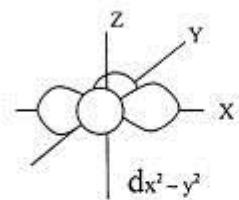
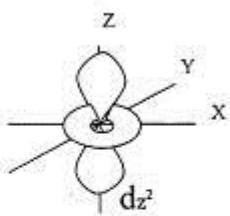
Kupchilik xollarda elektronlarni ularning spinlar orkali xam belgilanadi. Agar elektronning spin kvant soni  $+\frac{1}{2}$  ga teng bulsa, uni ( $\uparrow$ ) xolda belgilab, tugri spinli elektron deyiladi. Agar  $-\frac{1}{2}$  ga teng bulsa, ( $\downarrow$ ) xolda belgilanib, uni teskari spinli elektron deyiladi. Elektronlar bir yachevkada 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 yachevkalarda joylashadilar.



S – электрон орбиталнинг фазовий куриниши



P – электрон орбиталарининг фазовий куриниши



d – elektron orbitallarining fazoviy kurinishi

Rasm 1

## PAULI PRINTSIPI VA GUND KOIDASI

Pauli printsipiga kura: "atomda turtala kvant soni  $n$ ,  $I$ ,  $m_I$ ,  $m_s$  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 yacheykalarning elektronlar bilan tulib borishi Gund koidasiga amal kiladi: "ya'ni elektronlar energetik yacheykalarga joylashaetganda uz

spinlarini parallel xolda yunaltirib spin kvant sonlarining yigindisini ( $\sum n_s \rightarrow \text{max}$ ) maksimal kiymatga etkazish uchun xarakat kiladilar. Bu koidaga kura, yacheikalarga 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 atomdagи elektron orbitallarning elektronlar bilan tulib borishi kuyidagi energetik katorga asoslangandir:

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

Bu katorda 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 aytigarlarni tulik uzida aks ettiradigan koida xam bor. Bu atom orbitallarining elektronlar bilan tulib, borishi tugrisida Klechkovskiy koidasidir.

Klechkovskiy koidasi - atom elektron orbitallarining energetik xolati ( $nQl$ ) yigindining kiymatiga bogliklik koidasidir.

I koida. Atom yadro zaryadi oshib borishi bilan avval ( $nQl$ ) yigindining eng kichik kiymatiga mos keladigan orbital, keyin bu yigindining katta kiymatlariga mos keluvchi orbitallar elektronlar bilan tuladi. Shu koidaga asoslanib,  $(nQl)q_1 Q 0 q_1; (nQl)q_2 Q 0 q_2; nQ1q_2 Q 1 q_3$  kiymatlarga mos keluvchi orbitlalarni elektron bilan tulib borishini kurib chiksak, avval  $nQ1q_1$  orbital (1s); keyin  $nQ1q_2$  orbital (2s), keyin  $nQ1q_3$  orbital (3s) elektronlar bilan tulib boradi.

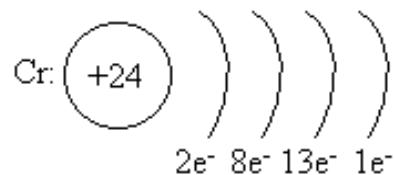
II koida. Agar bir necha orbital uchun ( $nQl$ ) yigindining kiymati bir xil bulsa,  $n$ -ning kichik kiymatidan boshlab elektron orbitallar elektron bilan tulib boradi.

Masalan:  $(nQl)q_2 Q 1 q_3$  va  $(nQl)q_3 Q 0 q_3$  bulsin. Ikkala xolat uchun xam  $nQ1q_3$ . Bu elektron orbitallardan  $nq_2$ ;  $lq_1$  bulgan (2p) orbital avval elektron bilan tuladi, keyin  $nq_3$  va  $lq_0$  bulgan (3s) orbital elektron bilan tuladi.

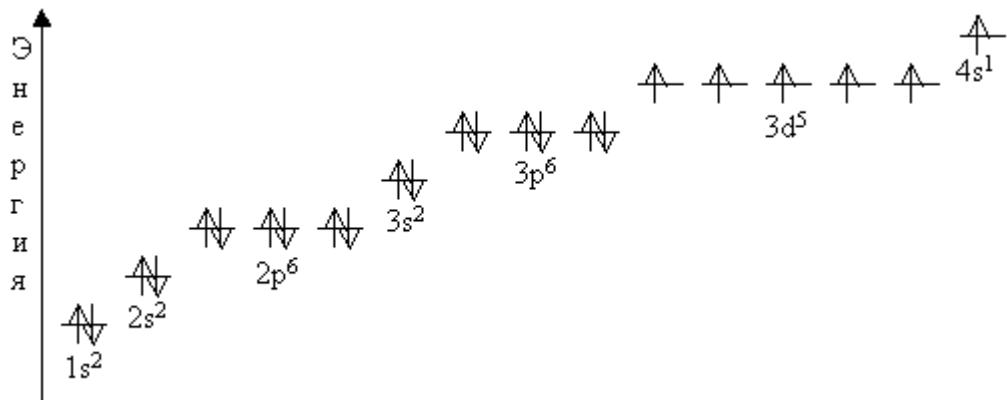
Chunki n Q I q 2 Q1 orbitalning energiyasi n Q 1 q 3 Q 0 orbitalning energiyasidan kichik.

Shu singari, (nQ1) q 3Q2 q 5; (nQ1) q 4Q1 q 5; (nQ1) 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<sup>2</sup>; 2s<sup>2</sup>; 2p<sup>6</sup>; 3s<sup>2</sup>; 3p<sup>6</sup>; 3d<sup>5</sup>; 4s<sup>1</sup> 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 elektronidan 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  $2m_s \rightarrow \text{max}$  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 kuyidagicha: "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 vaktda 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 aytildi. 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 (VII) 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 xossalari bulgani uchun aktinoidlar deyiladi.

Davriy jadvaldagи barcha elementlarning asosiy xossalari davriy uzgarib boradi. Bu xossalalar bilan keyingi mavzuda tanishib chikamiz.

## **ATOMLARNING XOSSALARI VA ULARNING UZGARISHI**

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

Atomlarning radiusi ( $r_{(A)}$ ) deb, atom yadrosi bilan eng tashki elektron kavat urtasidagi masofaga aytildi. Lekin atomlarning (orbital) radiuslari urnida kelincha 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)	
$r, \text{\AA}$	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 tashki elektron kavatdagi elektronlar soni xam ortadi. Yadro va elektronlarning tortishuvi kuchi ortib elektron kavatlar sikiluvi tufayli atomning (xajmi) radiusi kichrayadi.

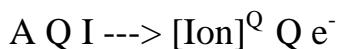
Guruxlarda atom radiusi elementlarining tartib rakami ortishi bilan ortadi. Chunki guruxlarda elementlar tartib rakamining ortishi davrning rakami ortishi ya'ni atomdagi elektron kavatlarning soni ortishiga olib keladi va uz-uzidan atomning (xajmi) radiusi kattalashuviga sabab buladi. Bu uzgarish elementlarning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

p- elementlar As(zq33; rq1,48  $\text{\AA}$ ); d-elementlar V(zq23; rq1,34  $\text{\AA}$ )

Sb(zq51; rq1,61 $\text{\AA}$ )	Nb(zq41; rq1,45 $\text{\AA}$ )
Bi(zq83; rq1,82 $\text{\AA}$ )	Ta(zq73; rq1,46 $\text{\AA}$ )

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 aytildi. (I, xarfi bilan belgilanib,  $\text{kJ}\text{G}'\text{g}$ . atom yoki  $\text{ev}\text{G}'\text{atom}$  birliklarida ulchanadi):

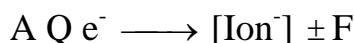


Agar atomdan 1,2,3.... ta elektron ketma-ket ajralib chiksa, mos ravishda  $I_1$ ,  $I_2$ .  $I_3$  ionlanish energiyasi kiymatlarga ega buladi va doimo  $I_1 < I_2 < I_3 <$  katorida ortib boradi.

Uning kiymati 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 mikdori xam ortib boradi.

Guruxlarda Z-ning kiymati ortishi bilan I ning kiymati 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 mikdoriga elektronga moyillik (F) deyiladi.



Ulchov birligi kjG'g.atom, evG'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 boshka atomdagи elektron bulutini uziga kanchalik torta olish xususiyatiga aytildi:



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

Na(zq11), Al(zq13), P(zq15), Cl(zq17)

E.Mq0,9        1,5        2,1        2,0

Guruxlarda E.M. kiymati 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  $XeF_2$  birikmasini oksidlaydi. Kislorod xam (E.M.q3,5) ftorga elektron boradi va  $O^{2Q}$  - ioniga aylanadi. I guruxning oxirida joylashgan tseziy (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'nosi nimadan iborat?
5. Kvant sonlari atomning elektron tuzilishini izoxlashda kanday axamiyatga ega?
6. Kvant sonlarining fizik ma'nosini tushuntiring.
7. Klechkovskiy 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 kuyidagi tayanch iboralarni oladi: atom yadrosi, izotop, izobara, elektron orbita, elektron orbital, Bor postulatlari, kvant sonlari, Gund

koidasi, Pauli printsipi, 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. Gibrildanish.
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 kanday ximiyaviy modda-atomlar va ularning birikishidan xosil bulgan kristallar, molekulalar va ionlardan tashkil topgan materiyadir. Bularda atomlar bir-birlari bilan ma'lum turdag'i boglanishlar (kuchlar) vositasida birikadilar. Bu boglanishlar yuzaga kelish mexanizmi, tabiatiga 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 kanday 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.

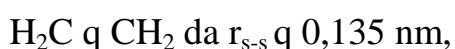
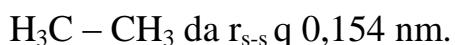
**Boglanish energiyasi.** Ximiyaviy bogni uzish uchun zarur bulgan eng kam energiya mikdoriga boglanish energiyasi deyiladi. E bilan belgilanib,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{kkal}\cdot\text{mol}^{-1}$  da ulchanadi.

$\text{H}_2$  - molekulasidagi N - N boglanish energiyasi  $E_{(\text{N}-\text{N})}$  q 436  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ikki atomli molekulalarda boglanish energiyasi shu muddani 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.  $\text{SN}_4$  molekulasining parchalanish energiyasi 1649 kj teng. Bu molekulada 4 ta S - N bogi bor. Xar bir bogning energiyasi  $E_{(\text{S}-\text{N})}$  q  $DG' = 1649 \text{ kJ}$  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:  $\text{N}_2\text{O}$  molekulasida  $E_{\text{n-o}}$  q 460,5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  molekulasida  $E_{\text{n-s}}$  q 229,4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bulsa,  $\text{H}_2\text{Se}$  - molekulasida  $E_{\text{H-Se}}$  q 174,8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{Te}$  da  $E_{\text{H-Te}}$  q 140,5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Bogning uzunligi.** Ximiyaviy bogning uzunligi  $r$  - xarfi bilan belgilanib  ${}^0\text{A}$ , nm da ulchanadi.

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



**Valent burchagi.** Ximiyaviy boglanishlar orasidagi burchak valent burchagi deyiladi. Agar  $H_2O$  molekulasini olib karacksa N – O bogi bir-biriga nisbatan  $104^0$  burchak ostida joylashadi va molekula burchaksimon tuzilishga ega buladi. Suv molekulasida valent burchagi  $104^0$ ;  $CH_4$  molekulasida boglar orasidagi burchak  $109^0$ .

**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 organib kuyidagi fikrni ilgari surdilar.

Ma’lumki, vodorod molekulasi ikkita vodorod atomning birikishidan xosil buladi:  $H Q H \longrightarrow H_2$

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

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

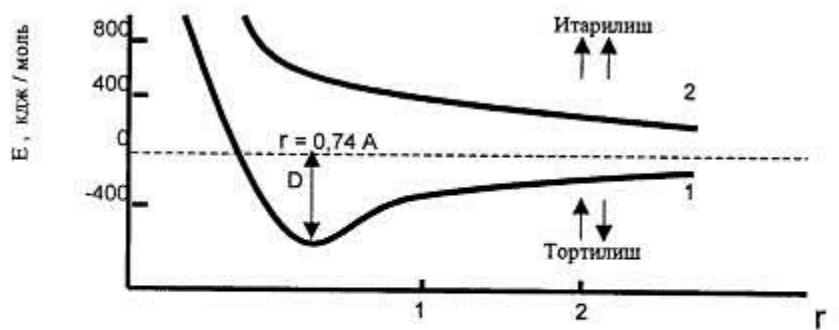
Bu ikkala atom ma’lum (r) masofaga yakinlashsa ularning elektron bulutlari bir-birini koplab, xosil bulgan molekulaning tulkin funktsiyasi ikkala atom tulkin funktsiyalarining "chizikli kombinatsiyasi" kurinishida eziladi:

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

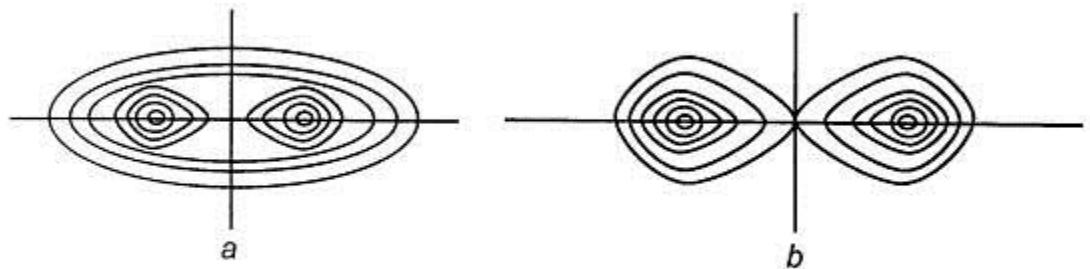
Bundan shunday xulosa kelib chikadi, vodorod atomlari r masofaga uzaro yakinlashganda 1-vodorod atomining elektroni 2-vodorod atomi yadrosiga, 2-vodorod atomi elektroni 1-vodorod atomi yadrosiga tortiladi. Shu vaktda bir xil zaryadli bulgan uchun elektronlar urtasida uzaro itarish kuchlari va yadrolar urtasida xam itarilish kuchlari yuzaga kelib r q 0,74 Å 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 spinii ( $\downarrow$ ) teskari yunalgan bulishi shart. Agar bu shart bajarilmasa ( $\uparrow\uparrow$ ) yoki ( $\downarrow\downarrow$ ) ikkala yadro urtasidagi elektronlar bulutining zichligi minimal ( $\psi_{mol} = 0$ ) 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 бөг хосил булишининг потенциал чукури

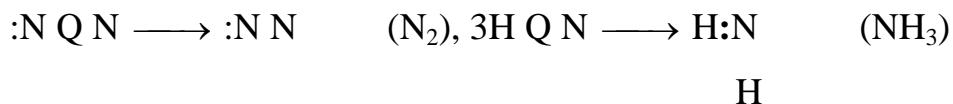


2 – Расм      а - карама - карши спинли электрон булутларининг узаро копланиши  
                  б - бир хил спинли электрон булутларининг узаро копланиши

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



H



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 kanday 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  $\delta$ -sigma va  $\pi$ -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 molekulalardagi 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, suyuk va ba'zan ( $I_2$ ) kristall xolatida buladi. Suyuk xoldagilari oson buglanadigan, kristall xolatidagilari ( $I_2$ ) suyuklanmasdan 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 molekulalar 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 ( $\delta^+$ ) va xlor atomi manfiy ( $\delta^-$ ) 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 molekulalardan iborat molekulalar gazsimon ( $NH_3$ ,  $HF$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$ ,  $H_2S$ ), suyuk ( $N_2O$ ), kattik ( $BF_3$ ) xolatda buladi. Ularning suvda eruvchanliklari, reaktsiyaga kirishish kobiliyatları 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:  $\text{SO}_2$  molekulasidagi xar bir S q O - bogi kutbli, lekin  $\text{SO}_2$  - molekulasi kutbsiz molekula, chunki undan 2 ta S q O bogi bulib, ular bir-biriga nisbatan  $180^0$  burchak ostida joylashgan O q S q O simmetrik tuzilishli molekula bulgani uchun ikki vektorning yigindisi 0 ga teng. Shu singari  $\text{SN}_4$  molekulasidagi xar bir S - N bogi xam kisman kutblangan. Lekin  $\text{SN}_4$  molekulasi kutbsiz,  $\text{CCl}_4$  molekulasi xam shunday xususiyatga ega.

Suv molekulasi uchun  $\mu = 1,85 \text{ D}$  ( $> 0$ ). Chunki  $\text{H}_2\text{O}$  molekulasida xar bir kutbli N - O boglari kuyidagicha joylashgan:

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

P. Debay nomiga "debay" larda ulchanadi va "D" xarfi bilan belgilanib,  $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ kl} \cdot \text{m}$  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 kiymatidan foydalaniladi.

### **MOLEKULALARARO TA'SIR TURLARI**

Molekulalar urtasida elektrostatik 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 kanday 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 vaktda 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.

*Induktsion 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 -  $\mu$  oshadi. Bu kuch  $t^0$  ga boglik bulmasdan, kutbli molekulaning dipol momentiga va ikkinchi molekulaning kutblanuvchanligiga boglik buladi.

Atomlarda elektron almashinuvliz 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  $\text{Cl}_2$  ni dissotsiyalanishi uchun 243 kj energiya zarur bulsa, sikilgan gazdan xosil bulgan  $\text{Cl}_2$  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 bush orbitali V atomi aktseptor, elektron jufti beruvchi atom - azot atomi donor deyiladi.

$[I_2C_6H_6]$  molekulasi benzol molekulasining  $\pi$  - elektronlarini ioddagi  $\pi$  bush - 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:  $[I_2CH_3OH]$  uchun  $E_{bog}$  q 8 kj;  $[AlCl_3.NH_3]$  molekulasi uchun  $E_{bog}$  q 233 kj.

Donor-aktseptor ta'sir moddalarning bir agregat xolatidan ikkinchi xolati utishga olib keladi.  $NH_3$  va  $HCl$  gaz moddalar, lekin ularning uzaro ta'sir maxsuloti  $NH_4Cl$  kristall. Donor-aktseptor boglanish tufayli xosil buladigan juda kup sonli kompleks birikmalar mazkur kursning aloxida bobida urganiladi.

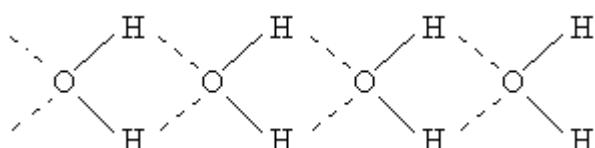
## VODOROD BOGLANISH

Molekula tarkibidagi vodorod atomining bush 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 molekulasi 4 ta N - boglanish xosil kila oladi:



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

Vodorod bolanish molekulalararo va ichki molekulyar vodorod boglanish turlariga bulinadi.

Yukorida kurilgan 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.

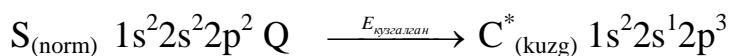
### **ATOM ORBITALLARINING GIBRIDLANISHI.**

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,  $(\text{Cu}^{Q2})$  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 xolatlarining elektron tuzilishi urtasida fark mavjudligini xamda atom elektron orbitallari gibrildanishi mumkinligini e'tiborga olsak bu savollarga etarlicha asosli javob berish mumkin.

"Gibrildanish - 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 kurinislari bir xil bulgan yangi elektron orbitalarning xosil bulish xodisasi atom orbitallarining gibrildanishi deyiladi.

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

Buni kuyidagi misollarda kurib chikamiz:

$S_{kuzg}$  - atomidagi 1 ta s va 1 p (3 ta r dan) orbital uzaro gibrildansa: 1 ta s Q 1 ta p q 2 ta sp gibrild orbitallar xosil buladi. 2 ta r - orbital gibrildanishda 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 gibrildansa: 1 ta s Q 2 ta p q 3 ta  $sp^2$  gibrild orbitallar xosil buladi. Bu orbitalar fazoda tekis uchburgan kurinishida joylashib, ular orasidagi burgan  $120^0$  ni tashkil etadi. Bu gibrildanish 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  $sp^3$  gibrild orbitallar xosil buladi. Bu gibrild 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 moddalardan katoriga d-metallarning turli koordinatsion birikmaları,  $SF_6$ ,  $[SiF]^{-2}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{-3}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{-2}$ ,  $[Cu(H_2O)_6]^{Q2}$  va xokazolar kiradi.

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

Гибридизация түрі	Молекулалық тұжарылым		
Sp <sup>1</sup>	B—A—B BeCl <sub>2</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		
Sp <sup>2</sup>			
Sp <sup>3</sup> P <sub>2</sub> O <sub>10</sub> P <sub>2</sub> S <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		PCl <sub>3</sub> ; (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> PH <sub>3</sub> PH <sub>3</sub> :[ClO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	
Sp <sup>3d</sup>			
Sp <sup>3d<sup>2</sup></sup>			
Sp <sup>3d<sup>f</sup></sup>			

## XIMIYAVIY BOG XOSIL BULISHINING MOLEKULYAR ORBITALLAR USULI (MO) NAZARIYASI

Ximiyaviy bog xosil bulishining VB usuli ba'zi bir: ximiyaviy bog bitta elektron xisobiga xam xosil buladimi, kislorod molekulasi nima uchun paramagnit xossasiga ega, nima uchun H<sub>2</sub> xosil buladi-yu, H<sub>2</sub><sup>Q</sup> xosil bulmaydi, nima uchun NO ga nisabatan NO<sup>Q</sup> 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 orbitalarda joylashdi. Ularning xolati shu orbitalarning tulkin funktsiyalari shaklida eziladi. Agar atomlar uzaro juda yakin

masofaga kelishsa ulardagi elektronning tulkin funktsiyasi 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 kanday 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  $\delta$ ,  $\pi$ ,  $\gamma$ ,  $\nu$  - 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 (LCAO - MO) deyiladi.

Agar A va V elementlarning atom orbitallari tulkin funktsiyalarini  $\psi_A$  va  $\psi_B$  xolda belgilasak ularning chizikli kombinatsiyasi ikkita (ikki xil) molekulyar orbitallari  $\psi_+$  va  $\psi_-$  xosil kilishini kuramiz: (4-rasm)

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

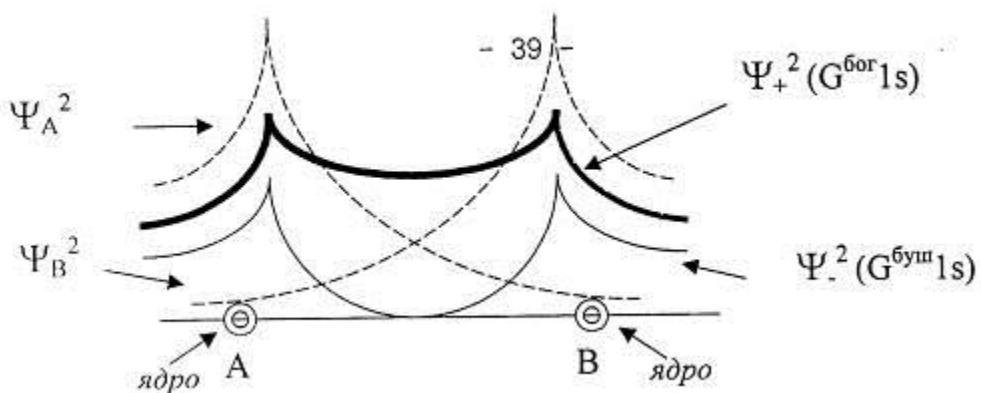
S - xar bir atom orbitalni molekulyar orbital xosil bulishida kancha ulushi borligini kursatuvchi doimiy son.

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

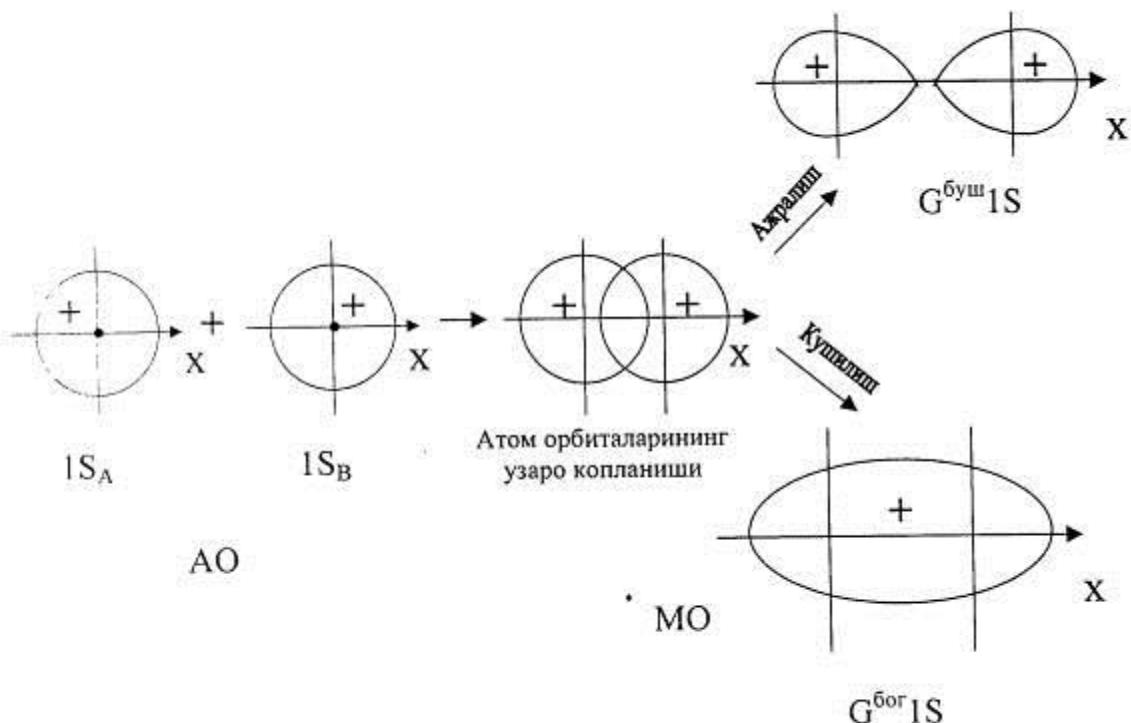
Molekulyar orbital xosil bulishi uchun atom orbitallarining energiyalari uzaro yakin va simmetriyasi (koordinatalar ukida joylashishi) bir xil bulishi kerak.

$N_2$  - molekulasi xosil bulishi 7-rasmda keltirilgan.

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



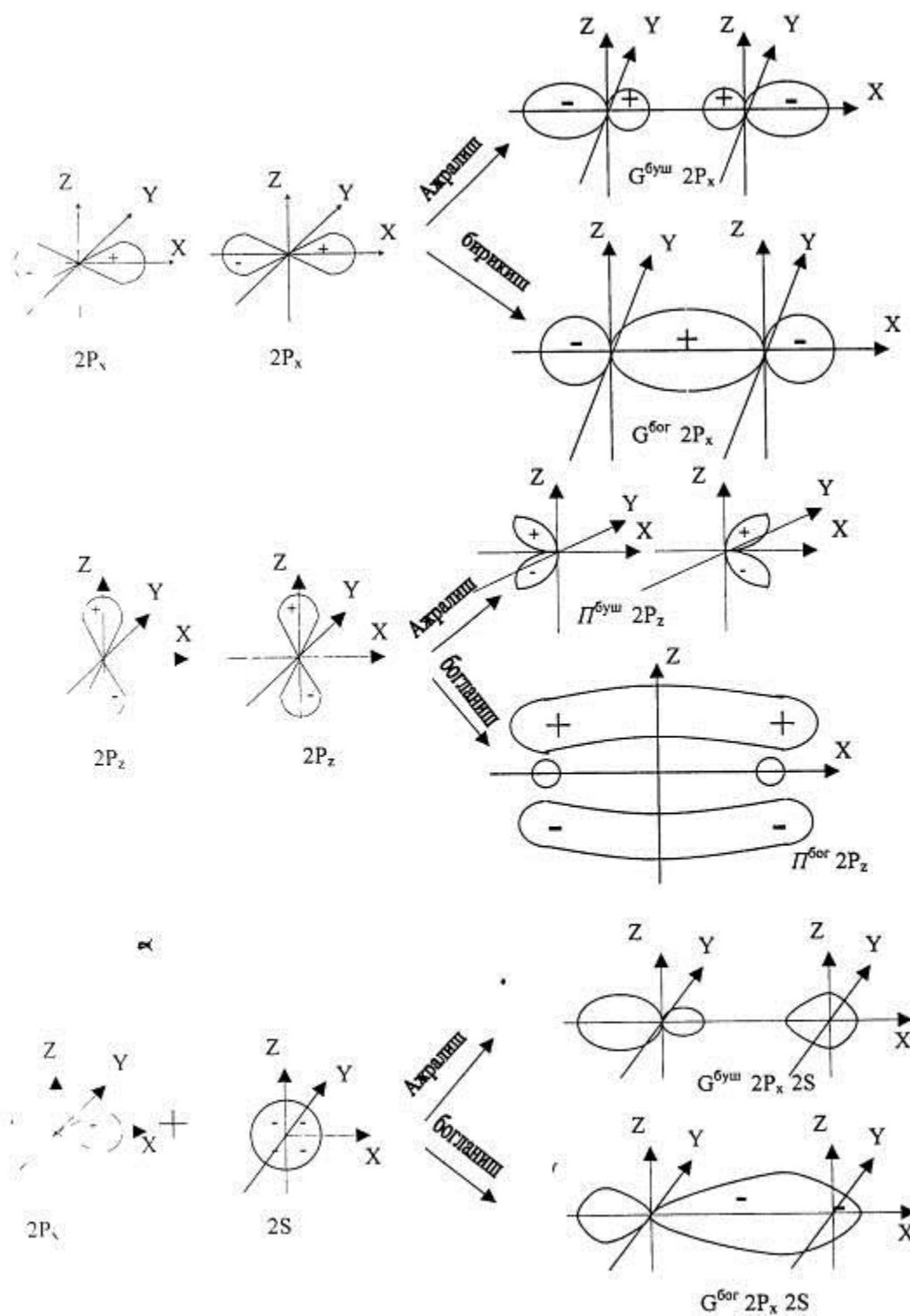
3-Расм АО лардан МО лар хосил булишининг тулкин функциялари графиги



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 kiymatga 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 Тури Моларнинг хосил булиш механизми

yoziladi. Vodorod atomlari uzaro G bog xosil kilib, vodorod molekulasini xosil kiladi. Bunda xosil bulgan MO larni kuyidagicha yozish mumkin.  $G^{bog} 1s^2$ ;  $G^{bush} 1s^0$ .

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

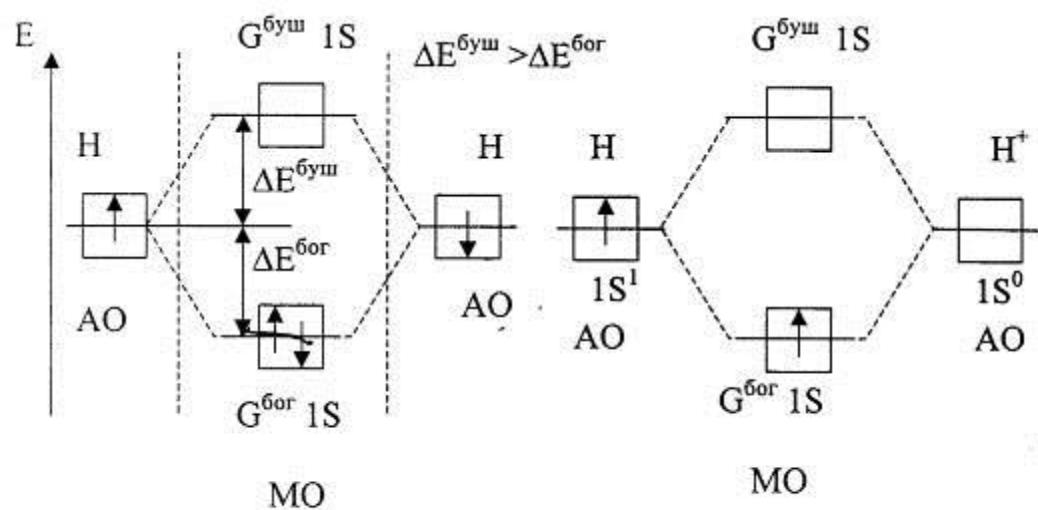
MO lar bir xil simmetriyali R - AO xisobiga xam xosil buladi. X - uki buylab yunalgan R - AO lar bulsa, ular  $G_r$  - 0MO lar xosil kiladi va  $G^{bog} 2R_x$  va  $G^{bush} 2R_x$  xoldida yoziladi.

Agar u va z - uklari buyicha yunalgan bulsalar:  $\pi^{bog} R_u$  va  $\pi^{bush} 2R_u$ ;  $\pi^{bog} R_z$   $\pi^{bush} 2R_z$  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 molekulalar xosil bulishini xam MO usulida tushuntirish mumkin. Bu molekulalarda xam boglanuvchi AO lar soni yigindisiga teng sondagi  $\delta$  va  $\pi$  MO lar xosil bulib, ular uz navbatida teng ikkiga bulinib (boglovchi va bushashtiruvchi) orbitallarni xosil kiladilar.  $E_{bog} < E_{bush}$  bulgani uchun boglovchi MO lar pastrokda, bushashtiruvchi MO lar balandda joylashadi. Chunki bu orbitallar uzaro itarilishi tufayli energiyasi jixatidan farklanib turadi (8-rasm).

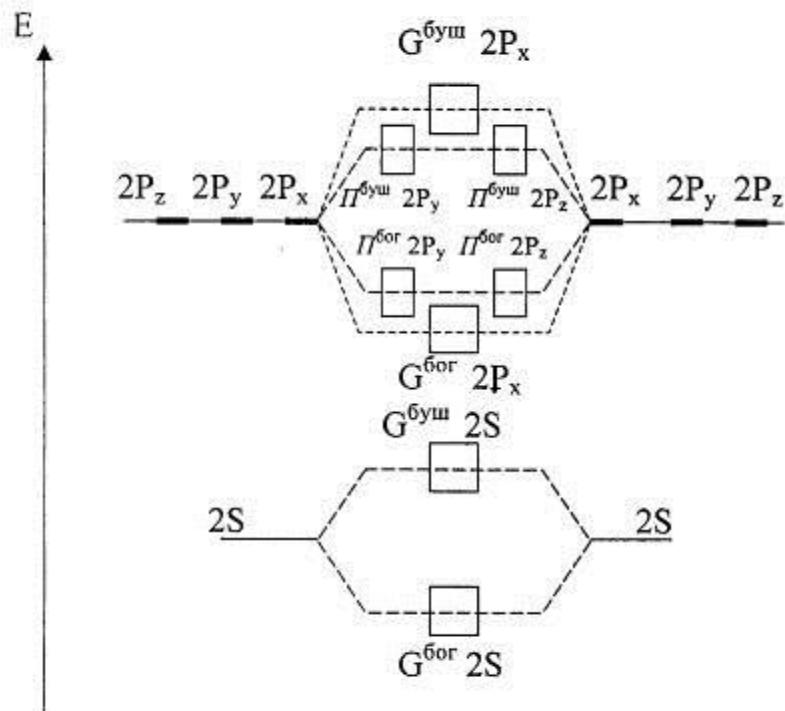
Bu xosil bulgan MO - lar elektronlar bilan kanday tulib boradi?

MO larning elektronlarning bilan tulib borishi energiyaning oshib borishi printsipiga buysunadi, ya'ni avval eng kam energiyali orbitallar tuladi. Agar orbitallarning energiyalari bir xil bulib kolsa ( $\pi_{bog} 2r_u$  va  $\pi_{bog} 2r_z$ ) 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.

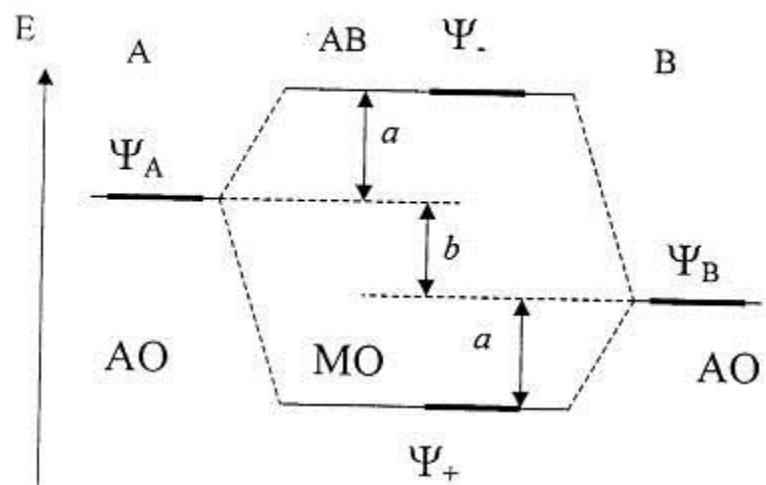
Atom orbitallardan MO xosil bulishini yozuvda kanday ifodalash mumkin?



6-Расм  $H_2$  ва  $H_2^+$  ларнинг MO лари хосил булишининг энергетик диаграммалари

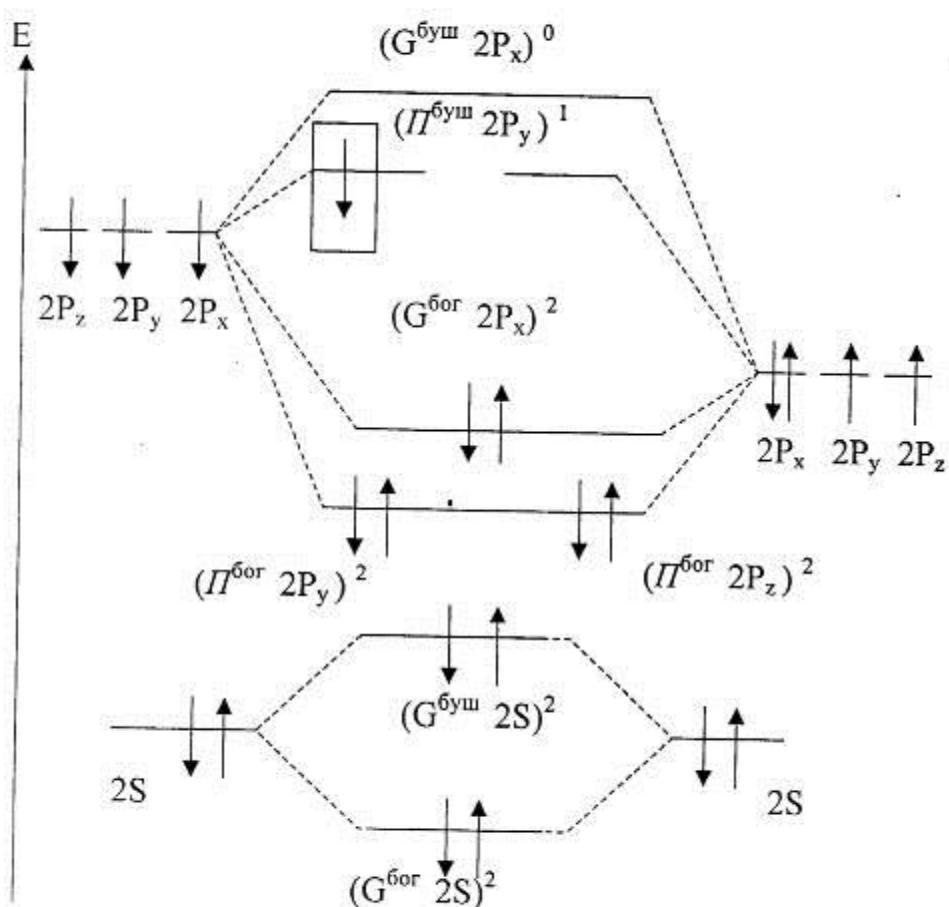


7-Расм Куп электронли атомлардан MO лар хосил булишининг энергетик диаграммаси



8-Расм

Электроманфийликлари фарк килювчи атомлардан МО лар хосил булиш энергетик диаграммаси

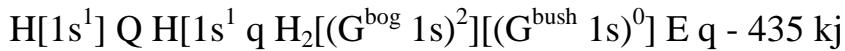


9-Расм

$\text{NO}^+$  ионининг хосил 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:



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

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



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



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



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.

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

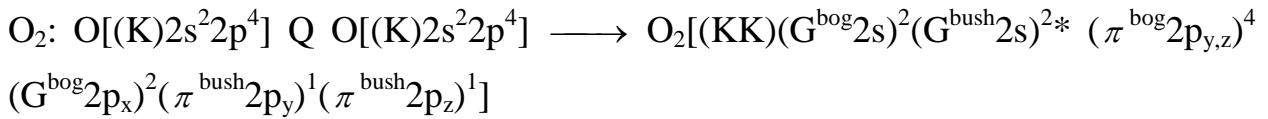
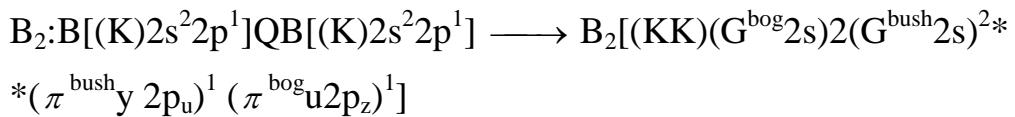
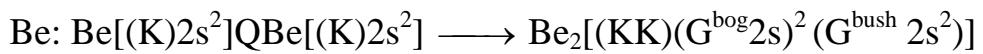
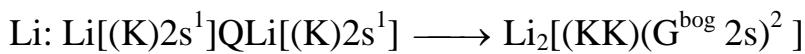
$$\frac{\text{Богловчи MO дами}}{\text{Боғланиш}} - \frac{\text{Бушаштирувчи MO даги}}{\text{Электронлар сони}} = \frac{\text{Электронлар сони}}{\text{Тартиби (n)}} =$$

Demak, vodorodning molekulyar - ionidagi boglanish tartibi

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

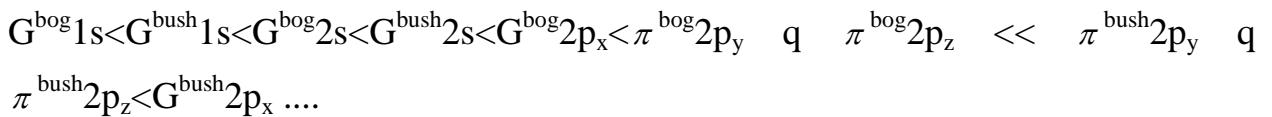
$H_2$  da n q 1;  $Ne_2^Q$  da n q 0,5 va  $Ne_2^0$  da n q 0 kelib chikadi.

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  $\pi^{bush}$  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) molekulalar vujudga keladi. Bunday MO lar xosil bulishida ikkala atom elektromanfiyliklarining kiymati asosiy rolni uynaydi. Umuman ikkala atom elektromanfiyligi keskin fark kilmasligi kerak. Agar turli

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

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

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

V - element A - elementga nisbatan elektromanfiy.

Diagrammadan kurinib turibdiki, boglovchi MO energiyasi jixatidan elektromanfiylici kattarok element AO lariga yakinroq. Elektromanfiylici 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 ionlilagini, (a) - esa, shu bogning kovalentligini bildiradi.

## **ANIK MISOLDA KANDAY BULADI?**

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



Bu yozuvga mos keluvchi energetik diagramma 10-rasmida 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 molekulalar izoelektron molekulalar deyiladi. Masalan:  $N_2$ ,  $CN^-$ ;  $CO$ ,  $NO^Q$ . Bulardagi MO da 10 tadan eletkron 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 molekulalarda boglovchi elektronlar soni bushashatiruvchilariga nisbatan ancha kup. Shuning uchun bu molekulalar ancha barkaror:

Molekula:	$N_2$	$CN^-$	$CO$	$NO^Q$
Boglanish tartibi	3	3	3	3
Boglar uzunligi: $\text{\AA}^0$	1,10	1,14	1,28	1,062
Dissotsiatsiya energiyasi	940	940	1069	1048 kj

Bu molekulalarda 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 xossalarda xam uxshashliklar bor.

## **MO XOSIL KILUVChI ATOMLAR ELEKTROMANFIYLIKLARI 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 molekulasi 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 ftoering 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  $2Ru$  va  $2Rz$  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 tulgan 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 umumiyl xulosa shundayki, MO usuli ximiyaviy bog xosil bulishini tulik tushuntirib beruvchi va moddalarning xossalarni ularning elektron tuzilishi bilan boglik ekanligini anik aytib beruvchi nazariyadir.

## ION BOGLANISH

Ximiyaviy boglanish xosil bulishida elektromanfiyliklari 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  $Na^Q$  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 aytildi.

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 yunalmaganlik xossalarniga 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.  $R_k G' R_a$  nisbatga kura koordinatsion son 2, 4, 6, 8 va 12 gacha buladi.

## METALL BOGLANISH

Metallarning kristall panjaralarida tuzilishini, ularning xossalari uргanish 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 xossalari 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.

## **SUYuKLIK 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 uklar kiritilgan (a, v, s).

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

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

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

Bir modda turli kristall tuzilishiga ega bulishi polimorfizm deyiladi. M:  $\text{SiO}_2$  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 xossalari tushuntiring.
5. Donor-aktseptor bogi kanday xosil buladi va u kanday moddalar arkibida uchraydi?
6. Vodorod boglanish nima, kanday turlari mavjud?
7.  $\pi$  va  $\delta$  boglanish deganda nimani tushunasiz?
8. Ximiyaviy boglanishning MO-lar usulining moxiyati nimadan iborat?
9.  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^Q$ ,  $\text{Ne}_2$  larning xosil bulish bulmasligini kanday asoslash mumkin?
10. Atom orbitallarining gibrildanishi deganda nimani tushunasiz?
11.  $\text{sp}^1$ ,  $\text{sp}^2$ ,  $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}^3\text{d}^2$  gibrildanish turi xisobiga xosil bulgan molekulalarga misollar keltiring.
12. Ion boglanish va uning xususiyatlari nimadan iborat?
13. Molekulaning dipol momenti deganda nimani tushunasiz?
14.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  molekulalarida kanday boglanish va gibrildanish 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 gibrildanishi, 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 reaktsion (aralashma) eritma, tsilindrini gaz va xokazolar kiradi.

Sistema bir yoki bir necha tarkibiy kism (komponent)dan iborat buladi. Sistemaning bir-biridan sirt chegarasi bilan ajratilgan va mustakil xolda mavjud bula oladigan bir jinsli kismi *komponent* deyiladi. Sistemadagi tarkibiy kismlarning 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, katik-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.

## **ENERGIYaNING SAKLANISH KONUNI. IChKI ENERGIYa VA ENTALPIYa**

Ma'lumki, barcha jarayonlar sistema energiyasining uzgarishi bilan amalga oshadi. Umuman,xar kanday 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:

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

Jarayonlar (reaktsiyalar) uzgarmas xajm ( $V = V_0 + \Delta V$  q 0)da borishi (izoxor jarayon) yoki uzgarmas bosim ( $P = P_0 + \Delta P$  q 0)da borishi (izobar jarayon) mumkin.

Bajarilgan ish A q rΔV ekanligini e'tiborga olsak, izoxor jarayonlarning issiklik effekti: Q q ΔU Q rΔV: bulib, A q rΔVq0 bulgan uchun Q q ΔU buladi. Demak, xajm uzgarmasdan boradigan jarayonlarning issiklik effekti (Q) shu sistemaning ichki energiyasi uzgarishiga ( $\Delta U$ ) teng. Ichki energiya energiyaning boshka turlari singari sistema xolatining funktsiyasi xisoblanib, sistema dastlabki xolati bilan oxirgi xolatiga boglik:  $\Delta U = U_{ox} - U_{bosh}$ . Bunda  $U_{ox}$ ; va  $U_{bosh}$  - sistemaning oxirgi va dastlabki xolatdagi ichki energiyalari,  $\text{kJG}^{\circ}\text{mol}$ .

Izobar jarayonlar uchun  $Q = \Delta U_r + P\Delta V$  buladi.  $\Delta U_r = U_2 - U_1$  va  $\Delta V = V_2 - V_1$  ekanligini e'tiborga olsak  $Q_r = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$  buladi. Bu ifodadagi ( $P = \frac{RT}{V}$ ) yigindi sistemaning biror xolatini belgilab:  $(U + PV) = N$  ga tengdir. Bu erda  $N$  - entalpiya (ya'ni sistemaning (moddaning) issiklik saklami deyiladi.

Demak, izobar jarayonlarda issiklik effektning uzgarishi  $Q = \Delta H$  bulib, sistema entalpiyasi uzgarishiga teng:  $Q_r = \Delta H = H_2 - H_1$

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

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

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

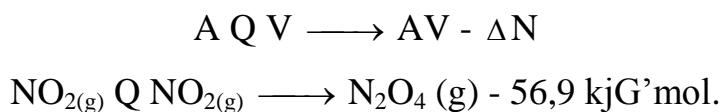
Bu erda:  $\sum \Delta H_{Maxcyлом}^{X.B}$  reaktsiya natijasida xosil bulgan moddalar xosil bulish issiklarining;

$\sum \Delta H_{Даст.модда}^{X.B}$  reaktsiyaga kirishaetgan moddalar xosil bulish issiklarining yigindisi.

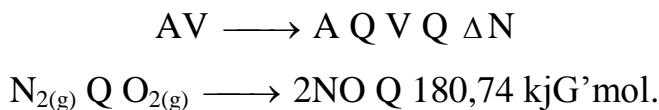
Moddalarning standart ( $25^\circ\text{S}$  yoki  $298\text{ K}$  va  $101,325\text{ kPa}$ ) da ulchangan xosil bulish issikligi shu moddaning standart xosil bulish issikligi deyiladi va  $\Delta H_{298}^{X.B}$ .

xolida belgilanadi. Shuni unutmaslik kerakki, oddiy moddalar (Fe, C, S, Cr, Al, Si, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> va xokazo) ning standart xosil bulish issikliklari kiymati nolga teng ya'ni  $\Delta N_{298}^{x,b}$  q 0 kjG'mol. Boshka ba'zi moddalar uchun  $\Delta N_{298}^{x,b}$  ning kiymatlari 1 jadvalda keltirilgan. Shu jadvalagi kiymatlardan va Gess konuni matematik ifodasidan foydalananib xar kanday ximiyaviy jarayonning issiklik effekti va biror reaktsiyada ishtirok etaetgan moddaning xosil bulish issikligi kiymatlarini xisoblash mumkin.

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



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



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

Entropiya xakida tushuncha: ximiyaviy reaktsiyalar 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 reaktsiyalar 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 reaktsiyadan oldingi xolatdagiga nisbatan reaktsiyadan keyin oshishi kerak, ya'ni  $\Delta S_{x.r} > 0$  bulishi kerak. M: NaCl kristallari suvda eriganda kristall panjaradagi NaCl molekulalari eritmaga utib tartibsiz xolatga utadi. Bu molekulalar suvda ionlanadi.  $Na^Q$ ,  $Cl^-$  ionlari molekuladagiga nisbatan yanada betartib xolatga utadi. Shu sababli  $S_{NaCl(k)} < S_{NaCl(eritm)} 0 < S_{ionlangan(Na^Q Cl^-)}$  buladi.

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

Agar  $CaCO_3$  ni kizdirsak  $CaCO_3(k) \longrightarrow CaO(k) + CO_2(g)$  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 reaktsiya enropiyasining uzgarishi esa  $\Delta S_{x.r}$  xolida eziladi. Umuman ximiyaviy reaktsiyalarda entropiya uzgarishi kuyidagi asosiy formula bilan xisoblanadi:

$$\Delta S_{x.r} = \sum S_{298(maxsulot)} - \sum S_{298(dast.maxsulot)}$$

Bunda :  $\sum S_{298(maxsulot)}$  reaktsiya natijasida xosil bulgan moddalar standart entropiyalarining yigindisi.

$$\sum S_{298(dast. modda)}$$

reaktsiyaga kirishaetgan moddalar standart entropiyalari yigindisi.

## **IZOBAR - IZOTERMIK POTENTsIAL XAKIDA TUSHUNChA**

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

potentsiali uzgarishi deyiladi va  $\Delta G_{298}^{x.b.}$  yoki  $\Delta G_{298}$  kurinishda eziladi. Ayrim moddalarning  $\Delta G_{298}^{x.b.}$  kiymati jadvalda berilgan.

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

$$\Delta G_{298(\text{x.r.})} = \sum \Delta G_{298 \text{ (maxsulot)}}^{x.b.} + \sum \Delta G_{298(\text{dast.modda})}^{x.b.}$$

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

moddalar standart izobar-izotermik potentsiallari uzgarishining yigindisi,  $\text{kJG' mol.}$

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

Umuman sistemaning temperaturasi (  $T$  ), entalpiya uzgarishi ( $\Delta N$ ) entropiya uzgarishi ( $\Delta S$ ) xamda izobar-izotermik potentsiali uzgarishi  $\Delta G$  urtasida kuyidagi boglanish mavjud:

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

Izobar- izotermik potentsialning kiymatiga karab standart sharoitda reaktsiyaalarning borish bormasligi va reaktsyaning yunalishi tugrisida xulosa kilinadi.

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

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

v) Agar  $\Delta G_{298} < 0$  bulsa, bunda sistema ximiyaviy muvozanat xolida buladi. Muvozanatni zarur reaktsiya 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 reaktsiyaning energetik effekti deganda nimani tushunasiz?
3. Reaktsiyalarning issiklik effekti nima, u kanday belgilanadi va ulchov birlikgini izoxlang.
4. Xosil bulish issikligi nima?
5. Ekzotermik va endotermik reaktsiyalar 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 REAKTSIYLARNING KINETIKASI**

**Reja:**

1. Ximiyaviy reaktsiyalarning tezligi.
2. Reaktsiyaning molekulyarligi va tartibi.
3. Massalar ta'siri konuni.
4. Reaktsiya tezligiga ta'sir etuvchi omillar.
5. Ximiyaviy reaktsiyalarning 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 "Umumiyl 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 "Umumiyl 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 (reaktsiya) lar borish extimolligini va ularning energetik effektlarini urgandik. Lekin bu tushunchalar reaktsiyalar kanday tezlikda boradi va ularning tezligi kanday faktorlar (omillar)ga boglikligini tushuntirib bera olmadi. Shu boisdan xar bir murakkab reaktsiyalarning xakikiy mexanizmi, bu reaktsiyalarni boshkarish istikbollarini, texnologik jarayonlarni matematik moddelashtirish, optimallashtirish, avtomatlashtirish kabi asosiy muammolarni xal etish ximiyaviy reaktsiya tezligini chukurrok bilishni talab etadi.

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

## **XIMIYAVIY REAKTSIYALARNING TEZLIGI**

Ma'lumki xar kanday 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 reaktsiya ma'lum tezlik bilan boradi. Ushbu muloxazadan kelib chikib ximiyaviy reaktsiyalar tezligiga ta'rif beraylik.

Reaktsiya tezligi deb, vakt birligi ichida reaktsiyaga kirishuvchi (yoki xosil buluvchi) moddalar kontsentratsiyasining uzgarishiga aytiladi.

Agar vakt -t (sek) va kontsentratsiya – S (molG<sup>-1</sup>) bilan belgilansa, reaktsiya tezligi  $V_q \pm dS G^{\prime} dt$  bulib, ulchov birligi -molG<sup>-1</sup>.sek buladi.

Reaktsiya gomogen sistemada, ya'ni bir xil agregat xolatdagi moddalar (M: fakat gazsimon yoki suyuk xolatdagи moddalar urtasida) borsa, reaktsiya tezligi yukoridagi birlikda ifodalaniлади.

Agar reaktsiya geterogen sistemada, turli ageregat xolatlardagi moddalar, ya'ni (gaz-kattik; kattik-suyuk) urtasida borsa, kattik modda reaktsiyada fakat sirti bilan gaz (suyuk) modda bilan ta'sirlashadi. Bunday reaktsiya tezligi birligini ifodalashda kattik moddaning sirt yuzasini xisobga olinadi va molG'(m<sup>2</sup>\*s) birlikda ulchanadi. Bunday reaktsiyalarga enish reaktsiyalari, metallarning gazlar (O<sub>2</sub> , Cl<sub>2</sub> , F<sub>2</sub> ...) muxitida oksidlanish, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO ishtirokida kaytarilish, metallarning korroziyalanishi misol buladi.

Umuman: aA Q vV q rS Q dD tenglamaga mos keluvchi reaktsiya bulsa, bu reaktsiya tezligini dastlabki (A va V) moddalar kontsentratsiyalari orkali yoki xosil buluvchi (S va D) moddalar kontsentratsiyalari orkali ifodalash mumkin.

Reaktsiya tezligi dastlabki moddalar kontsentratsiyalari orkali ifodalansa, (bu moddalar kontsentratsiyalari reaktsiya mobaynida kamayib borgani uchun):  $V_q -dC G^{\prime} dt$  kurinishda, agar xosil bulaetgan moddalar (ularning mikdori vakt

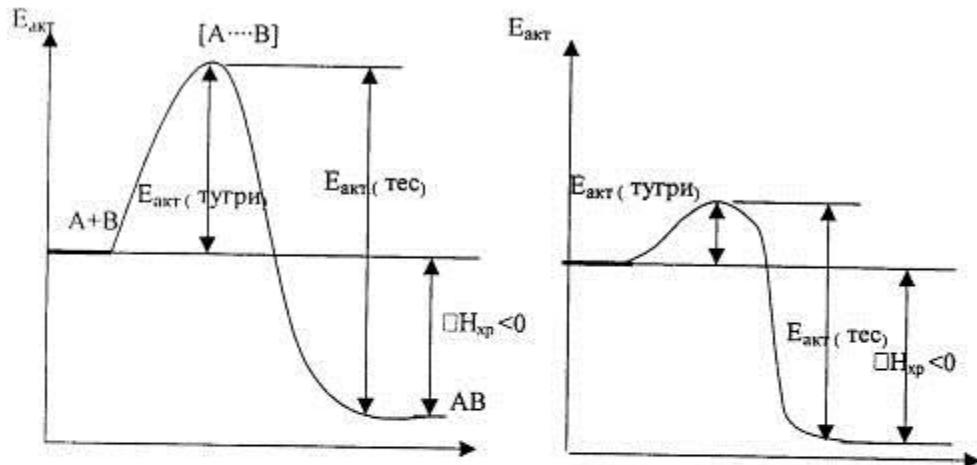
utishi bilan kupayib boradi) kontsentratsiyasi orakali ifodalansa  $V = qQdC$  G' dt kurinishida buladi.

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

Bunday tezlikni aniklash uchun grafik usulidan foydalilaniladi. Reaktsiyaning xar bir ma'lum vaktida modda kontsentratsiyasi 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) reaktsiyaning "*oniy*" tezligi kiymatiga teng buladi.

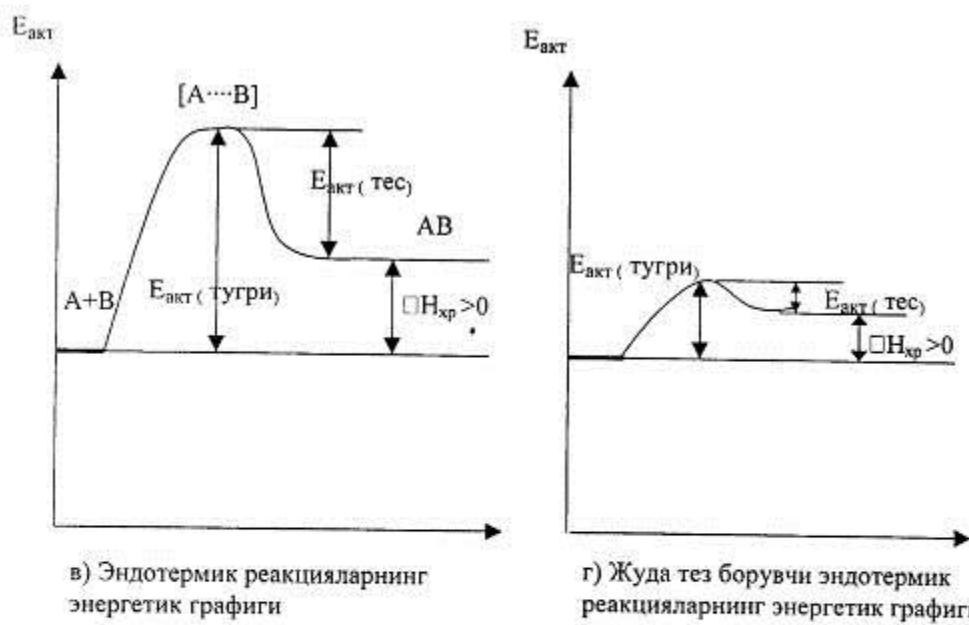
Bu usul bilan aniklangan tezlik kiymati reaktsiyalarning mexanizimini aniklashda foydalilaniladi.

Reaktsiyalarning kinetik xarakteristikalariga reaktsiya tezligidan tashkari, reaktsiyaning molekulyarligi, tartibi kiradi.



а) Экзотермик реакцияларнинг  
энергетик графиги

б) Жуда тез борувчи экзотермик  
реакцияларнинг энергетик графиги



в) Эндотермик реакцияларнинг  
энергетик графиги

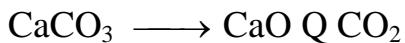
г) Жуда тез борувчи эндотермик  
реакцияларнинг энергетик графиги

## REAKTsIYaNING MOLEKULYaRLIGI

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

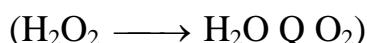
**Monomolekulyar reaktsiya.** Bunday reaktsiyalarda ximiyaviy uzgarishda bitta modda molekulasi ishtirok etadi. Umumiy kurinishda bu reaktsiya:

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



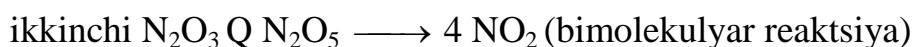
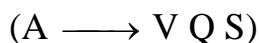
reaktsiyalari misol buladi.

**Bimolekulyar reaktsiyalar.** Bu reaktsiyalarda bir vakning uzida 2 ta molekula uzaro ta'sirlashadi, boshkacha aytganda reaktsiya sodir bulishi uchun reaktsiyaga kirishuvchi moddaning 2 ta molekulasi uzaro tuknashuvi ruy beradi. Umumiy xolda:



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

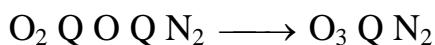
M:  $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 Q O_2$  reaktsiya bimolekulyar bullsada, bunda ikki reaktsiya:



( V Q A  $\longrightarrow$  4S ) uzaro ketma-ket boradi. Bu reaktsiyalarning kaysi biri sekinlik bilan borsa, reaktsiyaning molekulyarligi shu reaktsiya molekulyarligi bilan xarakterlanadi.

### **TRIMOLEKULYaR REAKTsIYaLAR**

Ximiyaviy reaktsiyalar borishida bir vaktda 3 ta molekulaning uzaro tuknashish extimolligi juda kam. Shuning uchun (A Q V Q S  $\longrightarrow$  D) uchmolekulyar reaktsiya (turt molekulyar reaktsiya xam) deyarli uchramaydi. Lekin kuyidagi reaktsiyani uchmolekulyar reaktsiyaga misol keltirish mumkin. Bu - azot molekulasi ishtirokida tabiatda ozon gazining xosil bulishi:



Bu reaktsiyada azot molekulasi kislorod molekulasi va atomi ta'sirida ajralib chikadigan ortikcha energiyani "yutib" oluvchi modda vazifasini utaydi. Aks xolda bu energiya kaytadan O<sub>3</sub>  $\longrightarrow$  O<sub>2</sub> + O xosil bulishiga olib keladi. Shu singari 2NO + Cl<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  2NOCl reaktsiyasi xam uch molekulyar reaktsiyadir.

### **REAKTsIYaNING TARTIBI**

Reaktsiyalarning tartibi reaktsiya tezligi moddalar kontsentratsiyasining kanday darajasiga boglikligini kursatadi. Agar nA + mB  $\longrightarrow$  qC reaktsiya uchun tezlik ifodasini

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

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

Reaktsiya tartibiga kura nolinchi, I, II, III va kup tartibli bulishi mumkin.

Agar NH<sub>4</sub>Cl + H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  NH<sub>4</sub>OH + HCl gidroliz reaktsiyasini kurib chikadigan bulsak, bu reaktsiya suyulrilgan eritmada boradi deb faraz kilamiz. U xolda V = K \* C<sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub><sup>n</sup> \* C<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>m</sup> xolida eziladi va darajalar yigindisi 1Q1q2 buladi, demak buni ikkinchi tartibli reaktsiya deb xisoblash mumkin. Aslida, eritmada H<sub>2</sub>O molekulalari soni juda kup va gidroliz davomida C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = const bulgani uchun

bu reaktsiyaning tezligi fakat tuzning kontsentratsiyasiga ( $C_{NH_4Cl}$ ) boglik buladi. Shuning uchun bu birinchi tartibli reaktsiya.

Agar reaktsiya davomida reaktsiya tezligi uzgarmasa, ya'ni  $V \propto C^m$  bulsa, bu nolinchи tartibli reaktsiya deyiladi. Bunday reaktsiyalarga radioaktiv parchalanish reaktsiyalari kiradi.

Reaktsiya tartibi asosan eksperimental usullar bilan aniklanadi.

## **REAKTsIYa TEZLIGIGA TA'SIR ETUVChI OMILLAR**

Ximiyaviy reaktsiyalarning tezligi reaktsiyaga kirishuvchi moddalar kontsentratsiyasiga, bosimga, temperaturaga, katalizatorga va moddalarning tabiatiga, agregat xolatiga (kattik moddalar uchun maydalanish darajasi - dispersligiga) boglik buladi.

### **Moddalar kontsentratsiyasining ta'siri**

Ma'lumki, moddalar bir turdan ikkinchi turga utishi, ya'ni ximiyaviy reaktsiya borishi uchun reaktsiyada ishtirok etuvchi moddalar molekulalari uzaro tuknashuvi kerak. Agar biror xajm (yoki yuza) birligida ma'lum vakt oraligida zarrachalarning uzaro tuknashuvar soni kanchalik kup bulsa, yangi modda xosil bulishi xam shunchalik kup buladi. Uz - uzidan aenki, zarrachalar soni bevosita moddalarning kontsentratsiyasi (xajm birligiga tugri keladigan "mol" lar soni) ga boglik bulgani uchun reaktsiyaning tezligi bevosita moddalarning kontsentratsiyasiga boglik buladi. Yukoridagi bogliklikni K.M.Guldberg va M.Vaage (1867 y) urganib turli reaktsiyalar uchun moddalar massalari ta'siri konunini kashf etgan.

Bu konunga kura: ximiyaviy reaktsiyaning tezligi reaktsiyaga kirishuvchi moddalar kontsentratsiyalari kupaytmasiga tugri proportsionaldir. Bu konun ximiyaviy kinetikaning asosiy konuni deyiladi va  $aA + bB \rightleftharpoons rS + dD$  reaktsiya uchun uning matematik ifodasi:

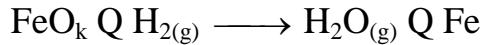
$$V_{myepu} = K * C_A^a * C_B^b \quad (\text{tugri reaktsiya uchun})$$

$$V_{mec\kappa pu} = K * C_C^p * C_D^d \text{ (teskari reaktsiya uchun) xolida eziladi.}$$

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

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

Agar reaktsiyada kattik modda ishtirok etsa:



reaktsiyasi uchun tezlik ifodasi  $V_{tugri}$  q  $K * P_{H_2}$  kurinishida buladi, ya'ni tezlik formulasida kattik modda kontsentratsiyasi ezilmaydi. Chunki, kattik modda reaktsiyada fakat sirti bilan reaktsiyaga kirishadi va bunda uning kontsentratsiyasi uzgarmas bulib doimo "1 molG'l" ga teng deb olinadi va odatda "1" rakami formulalarda yozilmaydi, ya'ni  $[S_{(kattik)} \text{ q const q } 1 \text{ molG'l}]$ .

Yukoridagi formulalarda S - moddalarning molyar kontsentratsiyasi ( $\text{molG}'l$ ); R- gazlarning partsial bosimi, K- reaktsiyaning tezlik doimiysi idir.

K - tezlik doimiysi xar bir reaktsiya uchun asosiy mikdoriy kinetik kattalik bulib, uning ma'nosi reaktsiyaga kirishuvchi moddalar kontsentratsiyalar  $C_A$  q  $C_B$  q  $1 \text{ molG}'l$  bulganda ximiyaviy reaktsiya tezligi deyiladi va u xolda  $V$  q  $K$  buladi. Ba'zi xollarda K ni solishtirma tezlik xam deyiladi.

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

### Temperaturaning ta'siri

Ximiyaviy reaktsiyalarning 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 reaktsiya tezligi 2 - 4 marta uzgaradi. Bu koidaning matematik ifodasi:

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

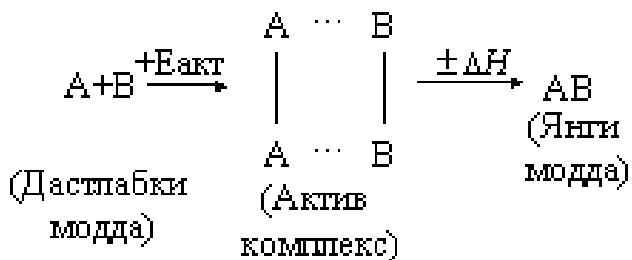
Bu erda:  $V_{t_{ox}}$  va  $V_{t_{\delta ou}}$  - temperaturaning oxirgi va boshlangich kiymatiga tugri keladigan reaktsiya tezliklari;  $\Delta t$  – temperatura farki,  $\gamma$  - reaktsiya tezligining temperatura koeffitsienti, uning kiymati 2 dan 4 gacha buladi.

Formuladagi  $\gamma^{\frac{dt}{10}} = \frac{V_{t_{ox}}}{V_{t_{\delta ou}}}$  ifoda temperatura  $dt$  birlikka uzgarganda reaktsiya tezligi necha marta uzgarishini bildiradi. Yukoridagi fikrlardan kuyidagi tabiiy savol kelib chikadi. Nima uchun kupchilik xollarda temperaturaning ortishi bilan ximiyaviy reaktsiya tezligi ortadi.

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

### **Reaktsiyalarning aktivlanish energiyasi.**

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



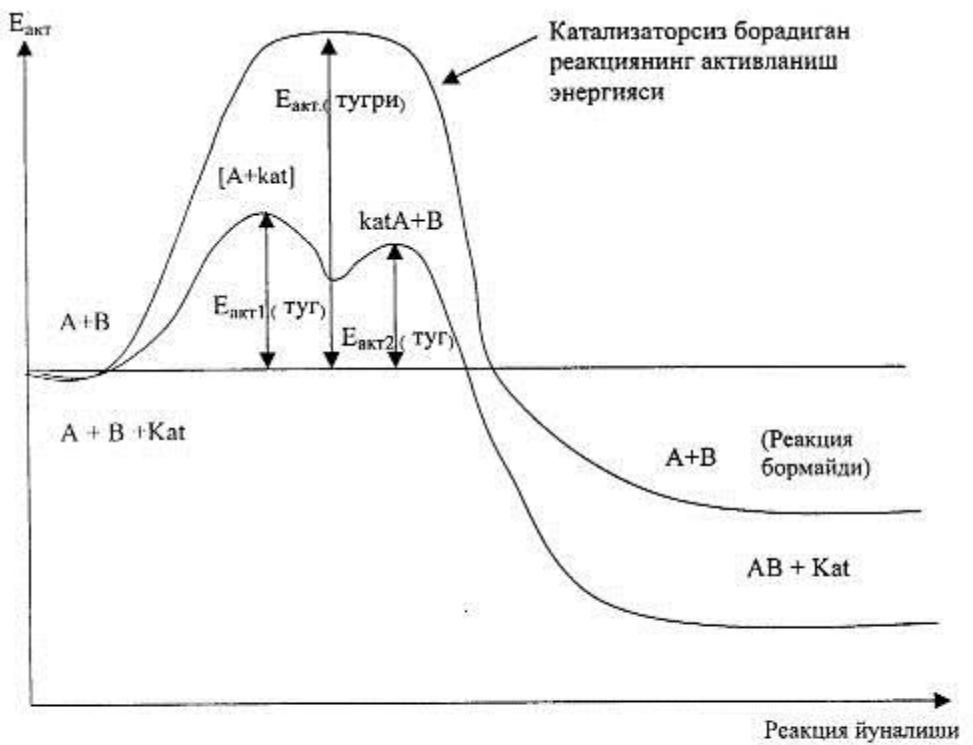
Ana shunday "aktiv tuknashuv" ruy berishi uchun zarrachalar odatdagidan yukorirok energiyaga ega bulishi kerak.

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

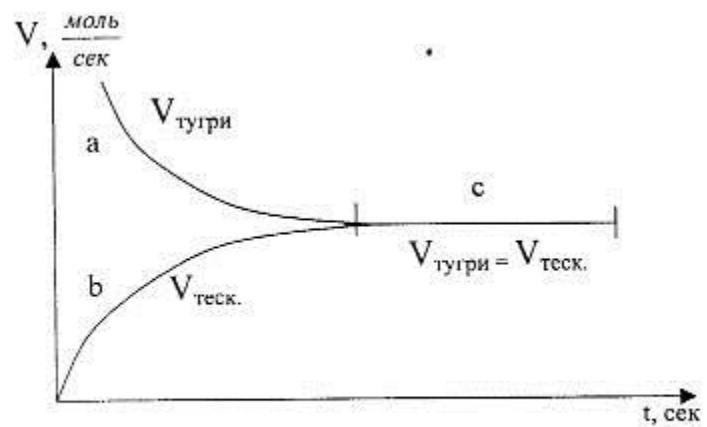
Aktivlanish energiyasi  $E_{акт}$  xolida belgilanadi, kkalG/mol yoki kjG/mol birliklarda ulchanadi.  $E_{акт}$  ximiyaviy reaktsiyalarning asosiy kinetik xarakteristikasi xisoblanadi. Aktivlanish energiyasi va reaktsiyaning yunalishi urtasidagi boglanish aktivlanish energiyasi grafigi deyiladi. Yukoridagi umumiy tenglama bilan ifodalanuvchi reaktsiya yunalishi va aktivlanish energiyasi uzgarishi urtasidagi boglanish (grafik) 11-rasmda keltirilgan.

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

Tugri reaktsiya uchun xam ( $E_{тугри}$ ), teskari reaktsiya uchun ( $E_{тескари}$ ) xam aktivlanish energiyasining uziga xos kiymati bor. Kupchilik xollarda  $E_{тугри} < E_{тескари}$  buladi. Bu energiyalar urtasidagi fark  $E_{тескари} - E_{тугри}$  q  $\Delta N$  ximiyaviy reaktsiyaning issiklik effektiga teng buladi.



11-Расм. Каталитлик реакцияларнинг энергетик графиги



12 – Расм. Химиявий мувозанат графиги.

Reaktsiyalar tezligi  $E_{akt}$  kiymatiga bevosita boglik. Agar reaktsiyaning  $E_{akt} < 40 \text{ kJ/mol}$  bulsa, bu reaktsiya juda tez boruvchi reaktsiya buladi. Bularga ionlar urtasidagi reaktsiyalar, enish, portlash reaktsiyalari misol buladi. Ba'zi xollarda bu reaktsiyalarning tezligini ulchab xam bulmaydi.

Agar reaktsiya uchun  $40 \text{ kJ/mol} < E_{akt} < 120 \text{ kJ/mol}$  bulsa, bular urtacha tezlikda boruvchi reaktsiyalar bulib, ularning tezligini laboratoriya sharoitida urganish mumkin.

Masalan:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$

reaktsiya Agar  $E_{akt} > 120 \text{ kJ/mol}$  bulsa, bu reaktsiyalar juda kiyin va uzok davom etadigan reaktsiyalardir. Bu reaktsiyalarni amalga oshirish kiyin yoki ularni tezligini oshirish uchun katta energiya sarflash kerak. Odatda, xozirgi zamon texnologiyasi uchun bunday reaktsiyalar yaroksizdir.

### **Katalizator ta'siri. Katalitik reaktsiyalar.**

Shunday reaktsiyalar borki, agar ikkala asosiy dastlabkimoddalar ( $A + V$ ) uزارо та'sир ettirilsa, ular узаро та'sirlashmaydilar. Chunki, ular urtasida boruvchi reaktsiyaning aktivlanish energiyasi  $E_{akt} > 120 \text{ kJ/mol}$ . Lekin, bu sistemaga учинчи ( $K$ ) modda kiritilsa ( $A + V + K$ ) aralashmada juda tezlik bilan reaktsiya boradi,  $AV + K \rightarrow AVK$  - modda xosil buladi va  $K$  moddasi uzgarishsiz ajralib chikadi:  $A + V + K \longrightarrow AVK$ .

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

Katalizator - reaktsiyaga kirishib, reaktsiya tezligini uzgartirib, reaktsiyadan sung uzgarishsiz ajralib chikadigan ximiyaviy moddalardir.

Katalizator ishtirok etadigan reaktsiyalar katalitik reaktsiyalar deyiladi.

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

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

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

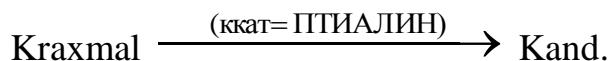
Reaktsiyada ishtirok etuvchi moddalar va kattalizatorlarning agregat xolatiga kura gomogen va geterogen kataliz bulishi mumkin. Gomogen kataliz - reaktsiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bir agregat xolatda boradigan katalitik reaktsiyalardir.

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

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

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

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



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

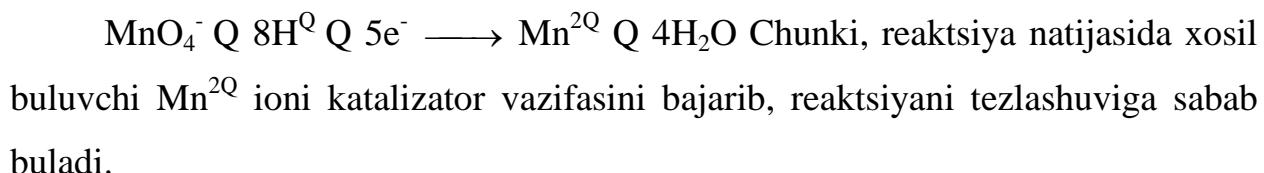
Eritmalarda boradigan katalitik reaktsiyalarda kupchilik xollarda erituvchi molekulalari katalizator vazifasini utaydi. Bu jarayonlarda ba'zan  $\text{N}^Q(\text{N}_3\text{O})^Q$  va  $\text{ON}^-$  ionlari xam ishtirok etishi mumkin.

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

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

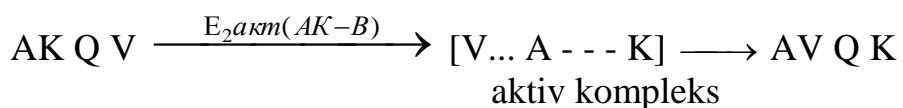


Shunday reaktsiyalar borki, ularda aloxida katalizator kullanilmaydi. Lekin, reaktsiya davomida xosil buladigan moddalardan birortasi kataliztor vazifasini bajaradi. Bu jarayonni "avtokataliz" deyiladi. M: permanganat ion  $MnO_4^-$  bilan boradigan ( $rN < 7$ ) oksidlanish - kaytarilish reaktsiyalari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



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

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



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

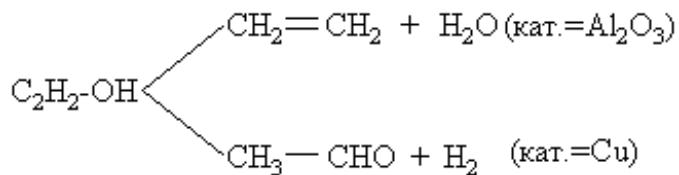
Demak, katalizatorning asosiy vazifasi reaktsiyalarning aktivlanish energiyasini kamaytirishdan iborat.

Buning isboti sifatida kuyidagi dalillarni keltirish mumkin.



Agar reaktsiyada katalizator ishlatalmasa  $E_{akt} \approx 168$   $kJ/mol$ . Agar katalizator - Au (oltin) bulsa,  $E_{akt} \approx 105$   $kJ/mol$ ; agar katalizator – Pt (platina) bulsa,  $E_{akt} \approx 59$   $kJ/mol$  buladi.

Katalizator "selektivlik" (tanlovchanlik) xossasiga ega. Chunki, aynan 2 ta bir xil modda urtasida boruvchi katatilik reaktsiyada katalizatorlarni uzgartirish bilan turli reaktsiya maxsulotlari xosil kilish mumkin:



Umuman , katalitik reaktsiyalarning kinetik tenglamasidan kelib chikkan xolda

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

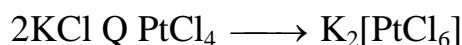
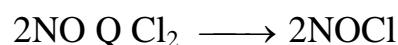
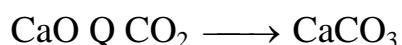
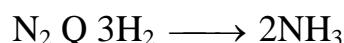
ifodasini e'tiborga olsak,  $E_{акт}$  kiymati eksponentsiyalning manfiy ishorali darajasida turibdi. Shunga kura xar kanday reaktsiyaning  $E_{акт}$  kiymatining ozgina kamayishi K-ning kiymatini keskin ortishiga, boshkacha aytganda reaktsiya tezligini ortishiga olib keladi.

Shunday moddalar xam borki, ularning uzlari katalizatorlik kila olmasalarda, biror katalizatorning akvtiligini oshiradilar. Bunday moddalarni "*promotor*" lar deb aytildi. M:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizatorning promotori Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzidir.

Aksincha, katalizator aktivligini keskin kamaytirib yuboruvchi moddalar "katalizator zaxari" deyiladi. Bular - HCN, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> va boshka moddalar.

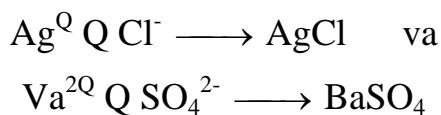
Uzaro ta'sirlashuvchi moddalarning tabiatiga, "elementar akt" da katnashuvchi zarrachalar (atom, molekula, radikallar, ionlar) xolatiga kura kuyidagi reaktsiya turlari mavjud.

*Oddiy reaktsiyalar* - bu molekulalar urtasida boruvchi ximiyaviy uzgarishlardir:

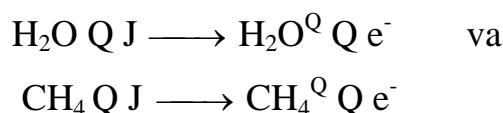


Bunday reaktsiyalar valentliklari tuyingan zarrachalar urtasida borib, ularning aktivlanish energiyasi ( $E_{akt}$  q 150-450 kjG'mol) juda yukori bulgani uchun ancha kiyinchilik bilan sodir buladi va maxsus sharoitlarda boradi.

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

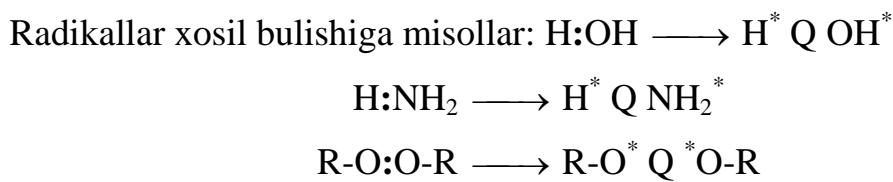


Ba'zi xollarda: elektrorazryad, kizdirish, nurlanish va mexanik ta'sir natijasida moddalar elektron chikarishi tufayli molekulyar ionlar xosil buladi. Bunday reaktsiyalar juda tez boradi. M:



J - ionlanish uchun zarur bulgan energiya.

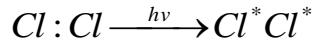
Yukoridagi ta'sirlar natijasida molekulalar tarkibidagi boglarni xosil kiluvchi elektronlar jufti ikkala atomlar urtasida teng taksimlanmaydi. Bu geterolitik parchalanish deyiladi. Shunday reaktsiyalar xam borki, ularda ximiyaviy bogni xosil kilgan elektron jufti atomlar urtasida teng taksimlanadi, ya'ni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



Radikal mexanizmida kupchilik polimerlanish reaktsiyalari va zanjir reaktsiyalari boradi.

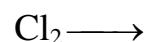
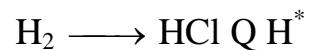
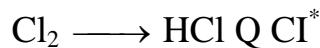
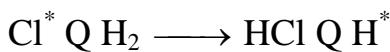
**Zanjir reaktsiyalari.** Biror aktiv markaz xosil bulib, bu aktiv markaz reaktsiyaga kirishuvchi moddalarni uzaro ta'sirini bir-biriga uzatilishi bilan boruvchi reaktsiyalardir. Misol sifatida HCl sintezini kurib chikaylik:

Reaktsiyaning umumiy tenglamasi:  $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$ . Reaktsiya 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:

$Cl^* + H - N \rightarrow HCl + N^*$  ( $E_{akt} \approx 24 \text{ kJ/mol}$ ). Shu bilan zanjir reaktsiya boshlanib,  $N^*$  - atom radikali  $Cl^-$  molekulasiga ta'sir etadi:  
 $H^* + Cl - S \rightarrow HCl + Cl^*$  ( $E_{akt} \approx 8 \text{ kJ/mol}$ ). Shu tartibda reaktsiya davom etaveradi:



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



Zanjirning uzilishiga sabab buladi. Reaktsiya sekinlashadi va tuxtaydi. Buni zanjirning rekombinatsiyasi deyiladi.

### **Takrorlash uchun savollar.**

1. Ximiyaviy kinetika deganda nimani tushunasiz?
2. Reaktsiya tezligi nima?
3. Moddalar massalari ta'siri konunining 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 reaktsiyalar xakida izox bering.

### **Tayanch iboralar:**

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

## **VI MAVZU**

### **XIMIYAVIY MUVOZANAT**

#### **Reja:**

1. Ximiyaviy muvozanat xakida tushuncha. Kaytar reaktsiyalar.
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 printsipi.

#### **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.

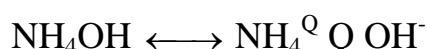
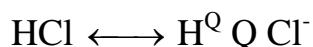
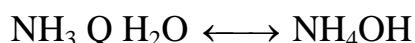
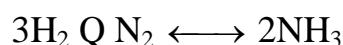
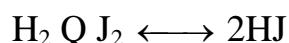
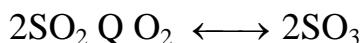
5. Z.K. Kodirov, Sh.K. Norov, A.G. Muftaxov "Anorganik ximiyadan amaliy mashgulotlar", Toshkent "Ukituvchi", 1996 y., 39-40 betlar.

Umuman, barcha ximiyaviy reaktsiyalarni ikki turga: kaytar va kaytmas reaktsiyalarga bulish mumkin. Reaktsiyaga kirishuvchi moddalar tulik reaktsiya maxsulotlariga aylanadigan jarayonlar - kaytmas reaktsiyalar deyiladi. M:



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

Aksariyat ximiyaviy jarayonlar kaytar reaktsiyalardir. Reaktsiyaga kirishuvchi moddalarining bir kismi reaktsiya maxsulotlariga aylanib, ayni vaktda reaktsiya maxsulotlari kaytadan dastlabki moddalarga aylanib turadigan ximiyaviy jarayonlar kaytar reaktsiyalar deyiladi. Masalan:



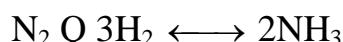
Bu misollardan kurinib turibdiki kaytar reaktsiyalar ikkita uzaro karama-karshi boruvchi reaktsiyalardan iborat bulib, ular katoriga kupchilik birikish, dissotsiyalanish, gidrolizlanish, kompleks xosil bulish reaktsiyalarini kiritish mumkin.

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

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

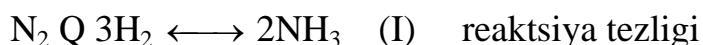
Yukorida keltirilgan kaytar reaktsiyalardan xoxlagan birortasini taxlil etsangiz, xar birida kuyidagi xolatni kurish mumkin: (ammiak xosil bulish jarayonini kurib chikamiz).

1 mol N<sub>2</sub> gazi bilan 3 mol H<sub>2</sub> gazi aralashtirilib, tegishli sharoit yaratilsa, bu moddalar uzaro ta'sirlashadi:



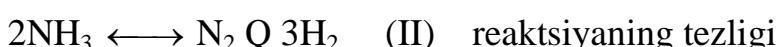
Ma'lum vakt davomida reaktsiya boradi, bir ozdan sung guyo reaktsiya tuxtab kolgandek tuyuladi. Shu paytda reaktsion aralashmani analiz kilib kurilsa, unda dastlabki moddalar N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> va maxsulot NH<sub>3</sub> -ammiak moddasi borligini kurish mumkin. Agar sharoit uzgartirilsa, moddalarning kontsentratsiyalari xam uzgarishi, lekin ularning mikdoriy nisbatlari xar bir xolatda deyarli bir xil kolishi aniklangan.

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



$$V_{\text{tugri}} \propto K_{\text{tugri}} [N_2]^* [H_2]^3;$$

vakt utishi bilan xosil bulgan maxsulot – NH<sub>3</sub> ning bir kismi parchalanib, kaytadan dastlabki moddani xosil kila boshlaydi:



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

Vakt utishi bilan I reaktsiya tezligi kamayib boradi. Chunki, massalar ta'siri konuniga kura N<sub>2</sub> va H<sub>2</sub> kontsentratsiyalari kamayib borishi bilan V<sub>tugri</sub> ning kiymati kamaya boshlaydi (12-rasm a-chizik). II reaktsiya tezligi esa, aksincha orta boshlaydi. Chunki, vakt utishi bilan ammiakning kontsentratsiyasi ortib boradi va V<sub>teskari</sub> ning kiymati ortishiga olib keladi (b-chizik).

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

$V_{\text{tugri}}$  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 reaktsiyalarning tezliklari teng bulib koladi. Bunga sistemaning ximiyaviy muvozanat xolati deyiladi. Ximiyaviy muvozanat paytida ximiyaviy reaktsiyalar tuxtab kolmaydi, reaktsiya davom etaveradi. Lekin karama - karshi reaktsiyalarning 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 reaktsiyalar uchun: tugri reaktsiya tezligi  $V_{\text{tugri}}$  q  $K[N_2]^*[H_2]^3$ ; teskari reaktsiya tezligi:  $V_{\text{teskari}}$  q  $K[NH_2]^2$  bulsa, ximiyaviy muvozanat sharti:  $V_{\text{tugri}}$  q  $V_{\text{teskari}}$  ga kura:  $K[N_2]^*[H_2]^3$  q  $K[NH_3]^2$  buladi. Bu tenglikdagi doimiylarini bir tomonga, moddalar kontsentratsiyalarini ikkinchi tomonga utkazib yozsak:

$$K_{\text{muv.}} \cdot q \cdot K_{\text{tugri}} G' \cdot K_{\text{teskari}} q \cdot [NH_3]^2 G' \cdot [N_2]^*[H_2]^3$$

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

Gazsimon moddalar ishtirok etadigan sistemalar uchun  $K_{\text{muv.}}$ - ifodasi kontsentratsiya urnida gazsimon moddaning partsial bosimlari eziladi. Masalan umumiy reaktsiya:  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  uchun

$$K_{\text{my3}} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Xar kanday reaktsiya muvozanat doimiysining kiymati reaktsiyada ishtirok etuvchi moddalar tabiatiga va temperaturaga boglik bulib, moddalarning kontsentratsiyasiga boglik emas.

Umuman, muvozanat doimisi va reaktsiyaning asosiy termodinamik xarakteristikalari ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) urtasida uzviy boglanish mavjud.

Ma'lumki  $\Delta G$  q RTlnK<sub>muv.</sub> Agar  $\Delta G$  q  $\Delta H - T\Delta S$  ekanligini eslasak, u xolda  $\Delta H - T\Delta S$  q RTlnK<sub>muv.</sub> kelib chikadi. Tenglamani  $\Delta H$  va  $T\Delta S$  ga nisbatan echib K<sub>muv.</sub> kiymatini topsak:

$K_{Mye.} = e^{-\Delta H / RT} \cdot e^{\Delta S / R}$  kelib chikadi. Bu formulada  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  va  $T$  lar eksponentsiyalning darajasida turibdi. Bundan kurinadiki K<sub>muv.</sub> ning kiymati temperatura uzgarishiga juda sezgir bulib, moddalarning tabiatini (entalpiya va entropiya) ga boglikdir. Bu xulosalar xar kanday kaytar reaktsiya (birikish, parchalanish, dissotsiyalanish, chumaning erishi, kompleks xosil bulishi, gidrolizlanish) uchun urinlidir.

### **Ximiyaviy muvozanatning siljishi. Le-Shatele printsipi.**

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

### **Ximiyaviy muvozanat siljishiga moddalar kontsentratsiyasining ta'siri.**

Agar ammiak xosil bulishi reaktsiyasida (muvozanatda turgan) dastlabki moddalardan N<sub>2</sub> (yoki N<sub>2</sub>) ning kontsentratsiyasini oshirsak massalar ta'siri konuniga kura  $V_{tugri}$  q K<sub>tugri</sub> [N<sub>2</sub>]<sup>\*</sup>[H<sub>2</sub>]<sup>3</sup> ifodaga muvofik tugri reaktsiya tezligi ortishiga olib keladi. Bunda sistemada N<sub>2</sub> va H<sub>2</sub> ning mikdori kamaya boshlaydi. NH<sub>3</sub> mikdori muvozanat xolatidagi nisbatan ortadi. Reaktsion aralashmada NH<sub>3</sub>

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

Bu muvozanatda turgan sistemada yana  $\text{N}_2$  (yoki  $\text{N}_2$ )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 ( $V_{\text{teskari}} < V_{\text{tugri}}$ ).

Agar sistemada reaktsiya maxsuloti  $\text{NH}_3$  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 kontsentratsiyasining ortishi bu moddalar mikdorini kamaytiruvchi reaktsiya tezligi ortishi ( $V_{\text{tugri}} > V_{\text{teskari}}$ ) ga olib keladi, muvozanat unga, ya'ni reaktsiya maxsulotlari mikdori ortishi tomonga siljiydi.

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

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

Xosil bulgan maxsulot  $\text{NH}_3$  - ning mikdorini kamayishi  $V_{\text{tugri}} > V_{\text{teskari}}$  ga olib keladi, muvozanat unga siljiydi.

Aksariyat xollarda, gazsimon moddalar ishtirokida boruvchi reaktsiya (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 ortshiga va muvozanat siljishiga sabab buladi. Natijada muvozanat kaysi tomonga siljiydi? Shu savolga javob beraylik.

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

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

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

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

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

Bu xolat reaktsiya tenglamasining unga chap tomonlaridagi stexiometrik koeffitsientlar (1 mol N Q 3 mol H q 2 mol NH<sub>3</sub>) 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 H<sub>2</sub> Q Cl<sub>2</sub> q 2HCl (1 mol Q 1 mol q 2 mol) bosimning uzgarishi sistema muvozanatini uzgaruviga olib kelmaydi. Lekin tenglamadagi moddalardan birortasining kontsentratsiyasi uzgarishi, muvozanatni u yoki bu tomonga siljitgan bular edi.

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

## Temperaturaning ta'siri

Ximiyaviy muvozanat siljishiga temperaturaning ta'siri reaktsianing endotermik yoki ekzotermik ekanligiga, ya'ni reaktsianing issiklik effektiga boglik buladi.

Agar ammiak xosil bulishi reaktsiyasining urganishni davom ettiradigan bulsak:

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

Temperatura pasaytirilsa, issiklik chikishi bilan boradigan reaktsiya tugri tezligi ortadi ( $V_{tugri} > V_{teskari}$ ) va muvozanat unga  $NH_3$  xosil bulishi tomonga siljiydi.

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

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

### **Takrorlash uchun savollar.**

1. Kaytar va kaytmas reaktsiyalar deb kanday reaktsiyalarga aytildi.
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. Kanday sistemalarda muvozanatning siljishi bosimga boglik emas?

7. Muvozanatning siljishiga:

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

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

v) maxsulotlar mikdorining ortishi kanday ta'sir etadi?

g) maxsulotlar mikdorining kamayishi kanday 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 kontsentratsiyasi 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.

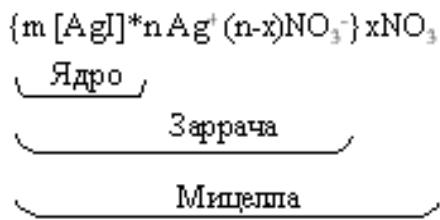
Kupchilik moddalar bir-birida (gaz - suyuklik, suyuklik-suyuklik, kattik modda - gaz, kattik modda - suyuklik) tarkaladi. Tarkalish natijasida geterogen yoki gomogen sistemalar xosil buladi.

Bir modda ichida (muxitida) ikkinchi moddaning juda kichik zarrachalar xolida tarkalishi (disperslanishi) dan xosil bulgan mikrogeterogen 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 ( $r \approx 100 - 10000 \text{ nm} \longleftrightarrow q \approx 10 \text{ mkm}$ ) 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. ( $r \approx 1-100 \text{ nm}$ , yoki  $0,1 - 10,0 \text{ mkm}$ ) kolloid eritmalarini boshkacha "Zollar" xam deyiladi. Kolloid eritmalar dagal dispers sistemalarga nisbatan barkarordir. Ularga kogoz kleysi ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$  yoki  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ning suvli aralashmasi - "suyuk shisha"),  $\text{AgI}$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  - zollari misol buladi. Kolloid eritmadagi zarrachalar murakkab tarkibli bulib bu zarrachalar "**MITsELLA**" deyiladi.

KI va  $\text{AgNO}_3$  tuzlari eritmalarini aralashuvidan xosil bulgan  $\text{AgI}$  - zolini kuyidagicha tasavvur etish mumkin.



Mitsellaning zaryadiga kura zollarni "gidrofil zol" (musbat kolloid) ga va "gidrofob zol" (manfiy kolloid) ga bulinadi. Bularga misollar sifatida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ning

gidrofil zoli -  $\{[xFe_2O_3]^yH_2O zFe^{3Q} Cl^-\}$  va  $As_2S_3$  ning gidrofob zoli  $\{[xAs_2S_3]^zHS^-zH^Q\}$  ni kursatish mumkin.

Kupchilik yukori molekulyar birikmalarining 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 molekulalar xolida dispers muxitda tarkalgan buladi. Bu sistemalardagi zarrachalarni oddiy kuz bilan kurib bulmaydi. Uta nozik dispers sistemalarini chin (xakikiy) eritmalar xam deb aytildi. Chin eritmalarini aloxida urganib chikamiz.

### **Chin eritmalar.**

Kupchilik ximiyaviy uzgarishlar, shu jumladan texnologik jarayonlar eritmalarida 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, kislород va boshka gazlardan iborat) va boshka gazlarning aralashmalari kiradi.

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

Eng kup urganiladigan va kup uchraydigan eritmalar suyuk eritmalardir. Suyuk eritmalar - asoslar, kislotalar, tuzlarning va organik moddalarning suv yoki boshka suyuk moddalarda erishidan xosil bulgan sistemalardir. Shu sababli eritmalar katoriga kupchilik suyukliklar (suv-spir, spir-efir, benzol-efir, atseton-suv, atseton-spir, benzol-benzin va xokazo) ning uzaro aralashmalarini kiritish mumkin. Suyuk eritmalarda eritma xosil 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 suyuk xolicha kolaveradi. Shuning uchun bunday eritmalarining barchasida suv erituvchi buladi.

Agar suyukliklarning uzaro aralashuvidan xosil bulgan eritmalar bulsa, mikdori kup bulgan suyuklik erituvchi xisoblanadi.

### **Eritmalarning xosil bulishi.**

Eritmalarning xosil bulishini fizikaviy va ximiyaviy (gidratlar) nazariyalari kuyidagicha tushuntiradi.

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

Suyuk moddalarning eritmalarini xosil bulishida erituvchi va eriydigan moddalarning molekulalari 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 eritmalarini ximiyaviy moddalar deb aytishga asos buladi.

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

Yukoridagi xollarda va xar kanday eritmalarining 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  $[A^*nsolv]$  kurinishida eziladi. Erituvchi suv bulsa xosil bulgan moddalar ( $A^*nH_2O$ ) gidratlar deyiladi. Eritmalar xosil bulishining solvatlar (gidratlar) nazariyasini D.I.Mendeleev yaratgan.

Suvli eritmardan ajratib olingan kupchilik kristall modddalar tarkibida bir necha molekula suv buladi:  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ;  $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ ;  $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $CiSO_4 \cdot 5H_2O$ ;  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ;  $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ ;  $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ ;  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  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 ( $\Delta H$ ), entropiyasi ( $\Delta S$ ) va izobor-izotermik potentsiali  $\Delta G$  uzgarishi bilan xarakterlanadi. Termodinamika nuktai nazaridan biror modda boshka ikkinchi moddada eriganda  $\Delta G \neq \Delta H - T\Delta S < 0$  shart bajarilishi kerak.

Bundan kurinib turibdiki, doimiy temperaturada  $\Delta G$  ning kiymati erish jarayonida zarrachalarning tartibsizligi ( $\Delta S$ ) - entropiya va entalpiya ( $\Delta H$ ) 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 suyuk moddalarning erishi temperatura ortishi bilan ortadi.

Gazsimon moddalarning suyukliklarda erishida zarrachalar (gaz xolatdagi) tartibsiz xolatdan tartibi yukori bulgan (suyuklik) xolatga utadi va  $\Delta S < 0$ , ya’ni bu jarayon entropiyaning kamayishiga olib keladi. Bunda  $\Delta G$ -ning kiymatiga entropiya faktorining kushadigan xissasi kam buladi. Shu sabali 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  $\Delta H_q \Delta U Q_p \Delta V$  ekanligini e’tiborga olsak va erish jarayonida xajm uzgarmaydi ( $\Delta V = 0$ ) deb kabul kilsak, (sistema tashki muxitga nisbatan ish bajarmaydi  $A_q p \Delta V q O$ ) u xolda erish paytida entalpiya uzgarishi fakatgina sistemaning ichki energiyasi uzgarishidan  $\Delta H_q \Delta U$  iborat buladi. Boshkacharok aytganda,  $\Delta H$  (erish) asosan moddaning tuzilishi, kristall panjarasi buzilishiga sarflangan energiya ( $\Delta H$  tuzilish) bilan yangi xosil bulgan moddalarning (solvatlanish gidratlanish) xosil bulish energiya ( $\Delta H_{solv.}$ ) lari farki  $\Delta H_{erish} = \Delta H_{tuzilish} - \Delta H_{solv.}$  dan iborat buladi.

Gazsimon moddalar uchun  $\Delta H_q O$  bulgani, uchun  $\Delta H_{erish}$  q- $\Delta H_{solv.}$  buladi, ya’ni gazlarning suyukliklarda erishida gaz molekulalari bilan erituvchi molekulalari urtasidagi uzaro ta’sir energiyasi asosiy faktor xisoblanadi va shu sababli doimo gazlarning erishi ( $\Delta H_{erish} < 0$ ) ekzotermik jarayondir.

Shuningdek shakar, glitserin, spirt, NaOH, KOH,  $Na_2SO_4$ , sulfat, xlorid, nitrat kislotalarning erishi xam ekzotermik jarayondir. Chunki, molekulyar kristallarning tuzilish energiyasi va suyuk moddalardagi molekulalararo vander-vaals kuchlarining energiyasi bu moddalarning solvatlanish (gidratlanish) energiyasidan kichik, ya’ni  $\Delta H_{tuzilish} < \Delta H_{gidratlanish}$ .

Ionli kristallardan iborat moddalar ( $NaNO_3$ ,  $NH_4Cl$ , KCNS, NaCl,  $KNO_3$ , KCl,  $NH_4NO_3$ ,  $CiSO_4$  va boshkalar) da molekulalar orasidagi boglanish energiyasi juda katta kiymatga ega. Shuning uchun bu moddalar eriganda  $\Delta H_{tuzilish} > \Delta H_{solv.}$

bulgani tufayli entalpiya uzgarishi  $\Delta H > 0$  buladi. Bu moddalarning erishi endotermik reaktsiyalardir, 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.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ni 100 gr.  $\text{H}_2\text{O}$  da eritilsa, sistemaning xarorati  $30^\circ\text{C}$  ga pasayadi, agar 88 g.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ni 100 g. suvda eritilsa  $36^\circ\text{S}$  ga temperaturani pasaytirish mumkin.

Ba'zi moddalarda  $\Delta H_{\text{tuzilish}} \neq \Delta N_{\text{solv.}}$  buladi. Bular molekulyar tuzilishli kutblanmagan moddalar bulib, ularning erishi entalpiya uzgarishisiz ( $\Delta N_{\text{erish}} = 0$ ) ruy beradi. Bu erish jarayonida  $\Delta G < 0$  bulishi uchun asosan, entropianing uzgarishi ( $\Delta S > 0$ ) xal kiluvchi rol uynaydi. Bunga misol sifatida  $\text{I}_2$  kristallarning  $\text{CCl}_4$  da erishini keltirish mumkin. Bu eritma xosil bulishida erituvchi va erigan modda molekulalari urtasida yangi modda (solvat) xosil bulmaydi va bunday eritmalar kupinchalari oddiy ikkita moddaning aralashmasiga, ya'ni ideal eritmalarga yakin buladi.

### **Moddalarning eruvchanligi.**

Xar kanday 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 aytildi. Odatda buni moddalarning "eruvchanlik koeffitsienti" deyiladi.

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

Kupchilik xollarda erituvchi sifatida suv ishlatalgani 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 boglik. Kutbli moddalar kutbli erituvchida (spirit - 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 boglikligi eruvchanlik grafigida kursatiladi. Ushbu grafikdan foydalanib xoxlagan temperaturada ( $100^{\circ}\text{S}$  gacha) turli moddalarning 100 g. erituvchida necha gramm erishini bilib olish mumkin.

Kattik moddalarning eruvchanligi bosimga boglik bulmaydi.

Suyuk moddalar syuliklarda eriganda turlicha (cheksiz yoki cheklanmagan mikdorda) eriydi yoki aralashadi. Masalan, spirit suvda cheklanmagan mikdorda eriydi, boshkacha aytganda spirit 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 proportsional xolda eriydigan modda kushilsa, bu modda ikkala suyuklikda turlicha eriydi.

Uzaro aralashmaydigan moddalar aralashmasida erigan (tarkalgan) moddaning kontsentratsiyalari nisbati ayni temperaturada doimiy son bulib, erigan moddaning umumiy mikdoriga boglik emas. Buni "tarkalish konuni" deyiladi. Agar S - erigan moddaning birinchi erituvchidagi kontsentratsiyasi, S - erigan moddaning ikkinchi erituvchidagi kontsentratsiyasi bulsa, uning tarkalish koeffitsienti K kuyidagicha ifodalanadi:

$$K = \frac{C_{\text{Organik}}}{C_{\text{Cyb}}}$$

Iodning suvgaga 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 - kontsentrlash va ajratib olish (ekstraktsiyalash) mumkin.

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

Doimiy temperaturada uzgarmas xajmdagi suyuklikda erigan gaz mikdori shu gazning partsial bosimiga tugri proportsional.

$$C \propto K * P$$

bunda S - gazning tuyingan eritmadiagi mikdori, P-gazning partsial bosimi va K - proportsionallik koeffitsienti yoki Genri doimiysi.

Agar suyulikda bir necha gazlar aralashmasi erisa, xar bir gazning eruvchanligi gazlarning umumiy bosimiga emas, balki shu gazning partsial bosimigagina boglik buladi.

Gazlarning eruvchanligi "mlG'100 ml" birlikda ifodalanadi.

Ba'zi gazlarning suvda eruvchanligi "mlG'100 ml H<sub>2</sub>O"

<i>GAZ</i>	<i>Eruvchanligi</i>	<i>Gaz</i>	<i>Eruvchanligi</i>
	<i>0°</i>	<i>20°S</i>	<i>20°S</i>
<b>Vodorod</b>	2,15	1,8	SO <sub>2</sub>
<b>Kislород</b>	4,9	3,1	Cl <sub>2</sub>

<b>Azot</b>	2,35	1,5	N <sub>2</sub>	5,5	3,3
<b>Ammiak</b>	--	700	NH <sub>3</sub>	--	--

Moddalarning eruvchanlik koeffitsientiga kura tuyinmagan, tuingan va uta tuingan eritmalaqaga 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, 20<sup>0</sup>S 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 tuingan eritma xosil kilinadi.

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

*Uta tuingan eritma.* Agar tuingan 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 tuingan eritma xosil buladi. Uta tuingan 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 kristallah) bilan kupchilik moddalar tozalanadi. Bunda kupincha kristallogidratlar olinadi. Masalan: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*5H<sub>2</sub>O (natriy tiosulfat kristallogidrati), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\*10H<sub>2</sub>O (Glauber tuzi), Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>\*10H<sub>2</sub>O (bura), SiSO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O (mis kupoysi).

### **Eritmalarning kontsentratsiyalarini ifodalash usullari.**

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

Eritma kontsetrasiyasini ifodalashning kuyidagi turlari mavjud:

- a) erigan moddaning massa ulushi ( $\omega$ ) yoki foiz kontsentrsiya (S %)
- b) molyar kontsentrsiya (Sm, molG<sup>-1</sup>)
- v) normal yoki ekvivalent kontsentratsiyasi (Sn; N, g-ekvG<sup>-1</sup>)
- g) Titr (T, gG<sup>-1</sup>ml)
- d) molyal kontsentratsiyasi (m, molG<sup>-1</sup>1000 g)
- e) molyar kism (N, mol)

Xar bir kontsentratsiyasi turini aloxida karab chikamiz.

### Foiz kontsentrsiya.

Xar kanday eritmaning 100 grammida erigan moddaning gramm mikdorini kursatuvchi kiymat foiz kontsentrsiya deyiladi.

Foiz kontsentrsiya kuyidagi formula erdamida xisoblanadi:

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

Kupchilik xollarda bu kontsenratsiyani "massa ulushi" xolida:

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

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

Ma'lumki, eritmalar suyuk xolda bulgani uchun uning mikdori xajm birligida (V, ml, sm<sup>3</sup>, litr) ifodalanadi. Bunday xollarda eritma massasi bilan xajmi urtasidagi boglanish mqV\*d xolida eziladi. Bu erda d – 1 eritmaning zichligi, ya'ni 1 ml (sm<sup>3</sup>) xajmdagi eritmaning ogirligi deyiladi va gG<sup>-1</sup>ml, gG<sup>-1</sup>sm<sup>3</sup>, kgG<sup>-1</sup>m<sup>3</sup> birlikda ulchanadi. Masalan, 98% li H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eritmasining zichligi 1,84 gG<sup>-1</sup>sm<sup>3</sup> ga teng deganda shu eritmaning 1 sm<sup>3</sup> yoki 1 millilitri 1,84 g. massaga ega, deb tushunish kerak.

Yukoridagilarni e'tiborga olsak, eritmaning foiz kontsentratsiyasi:

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

Faraz kilaylik, osh tuzi eritmasining kontsentratsiyasi 15% (0,15) li bulsin. Buning ma'nosи, osh tuzi eritmasining 100 gramida 15 g. NaCl moddasi 85 g. H<sub>2</sub>O da erigan. Boshkacha aytganda, shu eritmaning 1 ogirlilik kismi (g.) da 0,15 ogirlilik kism (g.) NaCl va 0,85 ogirlilik kism (g.) H<sub>2</sub>O dan iborat.

### Molyar kontsentratsiya.

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

1 litr (1000 ml) eritmada erigan moddaning "mol" lar mikdorini kursatuvchi kiymat molyar kontsentratsiya deyiladi. Uni xisoblash formulasи:

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

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

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

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

Agar, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ning 0,5 molG'l (molyar) kontsentratsiyali eritmasi deyilsa, xar bir litr eritmada 0,5 mol ( yoki 0,5 98 q 49 gramm) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erigan, degan ma'noni tushunish kerak.

### Normal (ekvivalent) kontsentratsiya

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

$$C_H = \frac{n_{(ep.\mathcal{E}K\mathcal{B})}}{V} \text{ yoki } n_{(ep.\mathcal{E}K\mathcal{B})} = \frac{M_{mo\partial\partial a}}{\mathfrak{Z}_{mo\partial\partial a}}$$

V q 1000 ml ekanligini e'tiborga olsak:

$$C_H = \frac{m_{mo\partial\partial a} \cdot 1000}{\mathfrak{Z}_{mo\partial\partial a} \cdot V(\mathcal{M}\mathcal{L})} \text{ (n) (g.ekvG'l) buladi.}$$

Ushbu kontsentratsiyani xisoblash uchun "ximianing 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 kontsenratsiyalarning formulalaridan kurinib turibdiki, eritmaning kontsentratsiyalari eritma xajmiga teskari proportionaldir, ya'ni anik kontsentratsiyali eritmaning xajmi avvalgisiga nisbatan necha marta ortsa, eritma kontsentratsiyasi shuncha kamayadi.

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

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

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

### **Eritmaning titri.**

Eritmaning 1 millilitr ( $\text{sm}^3$ ) da erigan moddaning gramm mikdorini kursatuvchi kiymatga eritmaning titri deyiladi.

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

Umuman, eritmaning titri bilan molyar va normal kontsentratsiyalari urtasida kuyidagicha boglanish bor:

$$T = \frac{m_{\text{модда}}}{V_{\text{объема}}} = \frac{C_H \cdot \mathcal{E}}{1000} \text{ ба } T = \frac{C_M \cdot M}{1000}$$

### **Molyal kontsentratsiya.**

Molyal kontsentratsiya odatda kam ishlatiladigan kontsentratsiya turidir.

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

### **Molyar kism.**

Kupchilik xollarda eritmalar kontsentratsiyasi molyar kism orkali ifodalandi. Umuman, eritmadagi erigan modda va erituvchining mikdori 1 mol deb olinsa, shu 1 molning kanday xissasi erigan moddaga va kanday 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 kuyidagicha ifodalanadi:

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

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 kontsentratsiyalari bir-biridan fark kiluvchi eritmalar uzaro aralashtirilganda eritmadagi modda zarrachalari va erituvchi molekulalari eritma ichida tartibsiz (Broun) xarakat kila boshlaydi. Bunga misol turli kontsentratsiyali shakar eritmalar aralashmasi bula oladi. Agar kontsentratsiya kam shakar eritmasiga kontsentratsiyasi 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  $8,314 \text{ J G}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ .

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

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

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

Osmotik bosim odam organizmi, usimliklar xasetida 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 erdag'i namlik 6% ga teng bulib, xarorat  $20^{\circ}\text{S}$  bulsa, bunday erga ekilgan don ekinlari urugi ichida osmotik (gidrostatik) bosim  $4,05 \times 10^6 \text{ Pa}$  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 kanday 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 suyklik, masalan, suv erituvchi bulsa, uning ayni temperaturadagi tuyingan bug bosimi  $P_1$  ga teng. Suvda biror modda (shakar, glyukoza, mochevina) eritsa, 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  $\Delta P$  q  $P_1 - P_2$  eritma tuyingan bug bosimining pasayishi deyiladi. Bu  $\Delta P$  farkning toza erituvchi (suv) tuyingan bug bosimiga nisbati  $\Delta PG'p_1$  q  $P_1 - P_2G'p_1$  eritma tuyingan bug bosimining nisbiy pasayishi deyiladi.

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

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

bunda:  $N_2$  - erigan modda ning molyar kismi;

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

Buning sababi yukoridagi "suyuklik - bug" muvozanat xolatidan kelib chikadi. Chunki, suvda modda eriganda suv molekulalari erigan modda molekulalari bilan birikma - gidratlarni xosil kilgani uchun suvdagi suv molekulalari mikdori kamayadi. Bu kamaygan molekulalarni suvli eritma uz ustidagi (bug xolatidagi) suv molekulalarini suyklikka aylanishi, ya'ni  $(H_2O)_{suv} \longleftrightarrow (H_2O)_{bug}$  muvozanatni chapga siljishi tufayli tuldiradi. Bug xolatidagi suv molekulalarining 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 kontsentratsiyasi 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 kanday suyuk modda ma'lum temperaturada kaynaydi. Ya'ni uning ichki bosimi tashki muxit bosimiga teng bulganda u gazsimon xolatga utadi. Xuddi shu singari suv  $100^{\circ}\text{S}$  da ( $R \approx 101,3 \text{ KPa}$ ) kaynaydi.  $0^{\circ}\text{S}$  da suyuk 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  $t_{\text{kayn. eritma}}$  yoki  $t_{\text{muz}}$  0eritma xolida belgilanadi. Eritmalarning kaynash temperaturasi erituvchining kaynash temperaturasidan doimo yukori bulib, muzlash temperaturasi erituvchi muzlash temperurasidan past buladi.

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

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

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

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

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

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

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

bu formulalarda m - eritmaning molyal kontsentratsiyasi;

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

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

E - erituvchining ebullioskopik 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 grudusga 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>
<b>Suv</b>	0,52	1,86
<b>Benzol</b>	2,64	5,12
<b>Sirka kislota</b>	3,10	3,90

Kupchilik xollarda yukoridagi konuniyatlardan foydalanib ebullioskopik 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 -  $21^0S$  gacha muzlamaydigan aralashma xosil kilsa buladi va xokazo.

### **Takrorlash uchun savollar.**

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

6. Erigan moddaning massa ulushi (foiz kontsentratsiya) va eritma titri deganda nimani tushunasiz?
7. Eritmalarda diffuziya va osmos xodisalarining moxiyatini tushuntiring.
8. Eritmalarning muzlash va kaynash temperaturayadi deganda nimani tushunasiz.
9. Ebullioskopik 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, emultsiya, kolloid eritma, zollar, chin eritma, kattik, suyuk, gaz eritmalar, gidratlar, solvatlar, erish issikligi (entalpiya), moddalarning eruvchanligi, tarkalish koeffitsienti, Genri konuni, tuyingan, tuyinmagan, uta tuyingan eritmalar, eritma kontsentratsiyasi (foiz, normal, molyar, titr, molyal, molyar kism), osmos xodisasi, Raul konuni, ebullioskopik va krioskopik konunlar.

## **VIII MAVZU**

### **ELEKTROLITLARNING ERITMALARI.**

#### **Reja:**

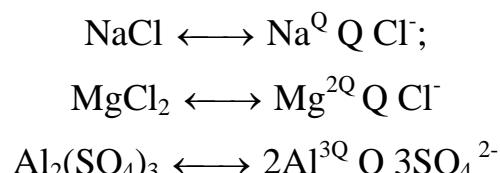
1. Elektrolitlar xakida tushuncha.
2. Izotonik koeffitsient.
3. Elektrolitik dissotsiyalanish nazariyasi.
4. Dissotsiyalanish darajasi va doimiysi.
5. Suvning ion kupaytmasi.  $rN$  xakida tushuncha.

#### **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 eritmalarini osmotik bosimi, kaynash temperaturasining ortishi, muzlash tumperaturasining pasayishi va eritma bug bosimining nisbiy pasayishi ularning molyar kontsentratsiyalari kiymatiga nisbatan ikki, uch va bir necha marta yukori buladi. Masalan: osh tuzi 1% li eritmasining tajribada topilgan  $\Delta t(muz)$  kiymati Raulning krioskopik konuni formulasi buyicha xisoblangan kiymatdan kariybik ikki marta,  $MgCl_2$  uchun - 3 marta va  $Al_2(SO_4)_3$  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, MgCl<sub>2</sub> -3 ta (1 ta Mg va ikkita - Cl<sup>-</sup>) ionlariga, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> esa - 5 ta ( 2 ta - Al, 3 ta - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ) ionga parchalanadi. Shu sababli bu moddalarning eritmalarini  $\Delta t$ (muz) kiymati 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 kiymati elektrolit eritmasining osmotik bosimi, tuyingan bug bosimi, kaynash va muzlash temperaturalarining tajribada topilgan kiymati ayni kontsentratsiyali eritma uchun nazariy xisoblangan kiymatdan necha marta fark kilishini kursatadi va kuyidagicha xisoblanadi:

$$i = \frac{P_{osm(мажр)}}{P_{osm(наэ)}} = \frac{\Delta t_{муз(мажр)}}{\Delta t_{муз(наэ)}} = \frac{\Delta t_{каи(мажр)}}{\Delta t_{каи(наэ)}}$$

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 kiymati elektrolitmas moddalarning osmotik bosimidan fark kiladi va kuyidagicha matematik kurinishida ifodalanadi:

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

Xuddi shuningdek elektrlit eritmalarining kaynash va muzlash temperaturalarining uzgarishi

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

formulalar bilan xisoblanadi.

Yukoridagi fikrlarning isboti sifatida kuyidagi jadvalni keltiramiz:

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

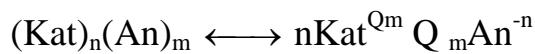
Tuzning nomi	Formulasi	Muz. temp. ning pasay.		$i = \frac{\Delta t_{myz(maz)}}{\Delta t_{myz(naz)}}$
		Tajribada	Nazariy	
Kaliy xlorid	KCl	0,673	0,372	1,812
Kaliy nitrat	KNO <sub>3</sub>	0,664	0,372	1,782
Magniy xlorid	MgCl <sub>2</sub>	0,519	0,186	2,793
Kaltsiy nitrat	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	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, PCl<sub>5</sub> fosfor pentaxlorid kizdirilganda PCl<sub>5</sub>  $\longrightarrow$  Cl<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub> 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 nazariyasи.**

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

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



elektrolit  $\longleftrightarrow$  kation anion

- musbat zaryadli ionlar - kation (elektrning manfiy zaryadli kutbi - katodga tortiluvchi ion;). Bular H<sup>Q</sup>, NH<sup>Q</sup><sub>4</sub> va barcha metallarning ionlari.

- manfiy zaryadli ionlar - anion (elektrning musbat kutbi -anodga tortiluvchi ion) deb aytildi. Bu ionlarga OH<sup>-</sup> 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 aytildi.

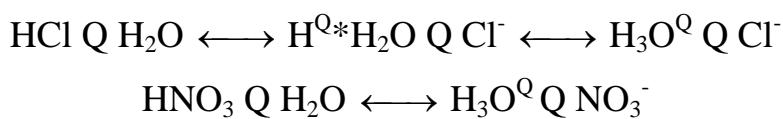
Elektrolitlarning suvda dissotsiyalanish mexanizmi molekulalararo ta'sirning induksion, orientatsion turlari va eritma xosil bulishining gidratlar nazariyasidan kelib chikadi.

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 kutbligi 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  $\text{Kat}^*\text{H}_2\text{O}$  va  $\text{An}^*\text{H}_2\text{O}$  xolida yozish kerak.

Masalan: kislotalar dissotsiyalanganda kation sifatida  $\text{H}^Q$  ionlari va anion - kislota koldigini xosil kiladi:



Xosil bulgan vodorod ionining gidrati ( $\text{H}^Q*\text{H}_2\text{O}$ ) ni  $\text{H}_3\text{O}^Q$  - gidroksoniy ioni deyiladi.

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

Shuni unutmaslik kerakki, fakatgina suv molekulalari dissotsiyalovchi bulibgina kolmay, balki kupchilik suyuk xoldagi moddalar ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCOOH}$  -

chumoli kislotasi,  $C_2H_5OH$  - etil spirti, ammiak  $-NH_3$ ) xam ionlovchi moddalar (erituvchilar) katoriga kiradi.

### **Dissotsiyalanish darajasi. Dissotsiyalanish doimiysi.**

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

Elektrolitlarning dissotsiyalanishini mikdoriy ifodalash uchun dissotsiyalanish darajasi tushunchasi ( $\alpha$ ) kiritilgan. Dissotsiyalanish darajasi - umuman eritilgan elektrolit molekulalaridan kanday kismi ionlarga ajralganini kursatadi va ionlangan molekulalar sonining ( $n$ ) umumiyligini eritilgan elektrolit molekulalari soniga ( $N$ ) nisbatiga tengdir:

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

$\alpha$  - ning kiymati ulchovi birligisiz (0-1) va foizlarda (0-100%) ifodalanadi.

Dissotsiyalanish darajasining kiymatiga 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 kuyidagi 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  $n=2$  ga teng bulgani sababli

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

Uch ionli elektrolit uchun  $Kat(An)_2$  yoki  $(Kat)_2 An^-$  lar uchun  $n=3$  bulib,

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

$$i = \frac{\Delta t_{\text{мұз (тажс)}}}{\Delta t_{\text{мұз (наэз)}}} = \frac{\Delta t_{\text{қай (тажс)}}}{\Delta t_{\text{қай (наэз)}}} = \frac{\Delta P_{\text{осм (тажс)}}}{\Delta P_{\text{осм (наэз)}}} \text{ еканligini e'tiborga}$$

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

Dissotsiyalanish darajasining kiymati elektrolitning, erituvchining tabiatiga, temperaturaga va eritmaning kontsentratsiyasiga boglik buladi.

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

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

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

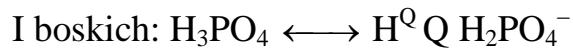
Bu ifodani kuyidagi kuchsiz elektrolit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  -sirka kislota) uchun yozsak:  $\text{CH}_3\text{COOH} \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \text{ Q H}^Q$

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

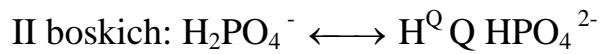
Dissotsiyalanish doimiysi ulchov birligisiz kattalik bulib, uning ma'nosı - ayni temperaturada muvozanatda turgan ionlar kontsentratsiyalari kupaytmasining muvozanatdagi elektrolit kontsentratsiyasiga nisbati uzgarmas sondir.  $K_{\text{dis.}}$  kiymati erituvchining, elektrolitning tabiatiga va temperaturaga boglik bulib, eritma kontsentratsiyasiga boglik emas.

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

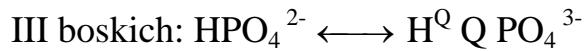
Ma'lumki, kupchilik kislota va asoslar boskichli dissotsiyalanadi. Focfat kislotasi ( $H_3PO_4$ ) ning uch boskichli dissotsiyasi uchun 3 xil  $K_{dis}$  kiymati mavjud, ya'ni xar bir boskich uziga xos dissotsiyalanish doimiysi bilan xarakterlanadi:



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



$$K_{dis} = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 5 \cdot 10^{-8}$$



$$K_{dis} = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-12}$$

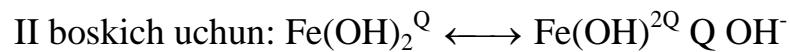
Bunday elektrolitlarning umumiy dissotsiyalanish doimiysi

$$K_{H_3PO_4} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{[H^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

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



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



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



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

Umumiyl dissotsiyalanish doimiysi:

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

Ba'zi kuchsiz elektrolitlarning dissotsiyalanish doimiysi kiymatlari (t q 25° C).

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

Kurinib turibdiki, kup negizli elektrolitlar uchun dissotsiyalanish boskichi tartibi ortib borishi bilan K dis. kiymati kamayib boradi, ya'ni elektrolitning dissotsiyalanuvchanligi kamayib boradi: K<sub>1</sub> > K<sub>2</sub> > K<sub>3</sub> ...> K<sub>n</sub>

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

Eritmadagi muvozanatda turgan ionlarning va dissotsiyalanmay kolgan kislotaning kontsentratsiyasi kuyidagicha bulsin:



Bu kiymatlarni  $K_{\text{dis.}}$  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  $1 - \alpha \approx 1$  buladi. Shunga kura  $K_{\text{dis.}} \approx \alpha^2 \cdot S$  kelib chikadi.

Bundan  $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{dis.}}}{C}}$  bulib, Ostvaldning suyultirish konunining matematik ifodasi deyiladi. Boshkacharok aytganda kuchsiz elektrolitning dissotsiyalanish darjasini shu elektrolit dissotsiyalanish doimiysining kvadrat ildiziga tugri proportsional bulib, elektrolitning molyar kontsentratsiyasi kvadrat ildiziga teskari proportsionaldir. Bu formulaning amaliy axamiyati shundan iboratki, kuchsiz elektrolitning dissotsiyalanish darajasini oshirish uchun eritmani suyultirish ya'ni erituvchi mikdorini oshirish bilan eritma kontsentratsiyasining kamaytirish kerak.

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

Elektrolit	Kontsentratsiya S molG <sup>-1</sup>	14,0	10,0	1,0	0,1
$\text{HNO}_3$	Dis.darjası	16	42	97,8	99,7
	a. %				
$\text{KCl}$	S mol	2	1	0,1	0,01
	a. %	71,2	75,6	86,2	94,2

Kuchli elektrolitlarning dissotsiyalanish darajasining kontsentratsiya 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) -  $\alpha_{\text{з ph}}$ . kabul kilingan.

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

Buning sababi shuki, kontsentrlangan 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  $-I$  eritmadiagi ionlarning kontsentratsiyalari ( $S$ ) bilan zaryadlari kvadratlari upaytmalari yigindisining yarmiga tengdir:

$$I \propto 1/G^2 (C_1 Z_1^2 Q C_2 Z_2^2 Q \dots Q C_i^2 Z_i^2) \propto 1/G^2 \sum C_i^2 * Z_i^2$$

Yukorida aytilganlarga kura:

<b>I</b>	<b>0,001</b>	<b>0,01</b>	<b>0,1</b>
$f_{m^+}$	0,98	0,92	0,80
$f_{m^{+2}}$	0,77	0,58	0,30

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

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

### Suvning ion kupaytmasi. pH – xakida tushunchasi.

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



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

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

Kurinib turibdiki suvda 1 molekula  $H_2O$  dissotsiyalansa teng mikdorda  $H^Q Q$  ( $H_3O^Q$ ) 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  $K_{\text{dis.}}$  formulasi asosida xisoblash mumkin:

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

Agar suvda erigan suvning molyar kontsentratsiyasini xisoblasak: 1 litr  $H_2O$  q 1000 g.  $H_2O$  buladi, chunki  $\rho$  q 1 gG'sm<sup>3</sup>.

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

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

almashinuv reaktsiyalariga 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 reaktsiyalar 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 kontsentratsiyasining manfiy ishorali unli logarifmiga aytildi:

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

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,  $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_{OH^-} = 14 - pH$  buladi.

Doimo  $pH = 14 - pOH$  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  $[H^Q] < [OH^-]$

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

Ushbu shkaladan foydalanib eritmalarining muxiti tugrisida xulosa kilinadi.

### **Takrorlash uchun savollar.**

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

4. Dissotsilanish doimiysi deganda nimani tushunasiz?
5.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  tipdagi kuchsiz elektrolitlar uchun dissotsilanish doimiysining matematik ifodalarini yozing va izoxlang.
6. Nima uchun kontsentrlangan elektrolit eritmalarining elektr utkazuvchanligi kam buladi?
7. Osvaldning suyultirish konunining moxiyati nimada?
8. Ionlarning aktiv kontsentratsiyasi deganda nimani tushunasiz?
9. Aktivlik koeffitsienti nima?
10. Suvning ion kupaytmasi matematik ifodasini yozing va ma'nosini tushuntiring.
11.  $\text{rN}$ - va  $\text{rON}$  - nima?  $\text{rN}$ -shkaladan kanday foydalilaniladi?
12. 0,01 molG'l  $\text{NaOH}$  va  $\text{HCl}$  eritmalaridagi  $\text{H}^{\text{Q}}$ ,  $\text{OH}^-$  – ionlari kontsentratsiyasi,  $\text{rN}$ ,  $\text{rON}$  kiymatlarini xisoblang.

### **Tayanch iboralar:**

Bu mavzuda urganiladigan asosiy tayanch iboralar: elektrolit, elektrolitik dissotsiyalanish, izotonik koeffitsient, kation, anion, dissotsilanish darajasi, dissotsilanish doimiysi, kuchli va kuchsiz elektrolitlar, suyultirish konuni, aktivlik, aktivlik koeffitsienti, ion kuchi, suvning ion kupaytmasi,  $\text{rN}$ ,  $\text{rON}$  xakida tushuncha,  $\text{rN}$  shkalasi.

## **TUZLARNING GIDROLIZI.**

### **Reja:**

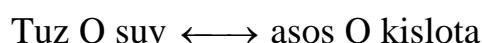
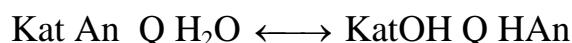
1. Gidroliz xakida tushuncha.
2. Gidroliz mexanizmi.
3. Gidrolizlanmaydigan tuzlar.
4. Kation, anion va kation-anion buyicha gidrolizlanish.
5. Gidroliz jarayonini kuchaytirish va susaytirish yullari.
6. Gidroliz darajasi va doimiysi.

## **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 reaktsiyalari tuzlari suvda (yoki boshka erituvilarda) eriganda xam ruy beradi. Bu reaktsiyalarda suv molekulalari ta'sirida tuz (yoki elektrolit)ning tarkibiy kismlari uzaro almashinadi va avvalgiga nisbatan kuchsiz elektrolit (kislota yoki asos) xosil buladi. Bu xodisaga gidroliz deb aytildi. Agar erituvchi suvdan boshka modda (spirt, benzol, atseton, ammiak ...) bulsa, bunday reaktsiyalar solvoliz deyiladi.

Gidroliz reaktsiyalarini kuyidagicha umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin:



Tenglamadan urinib turibdiki suvda tuz eriganda gidroliz reaktsiyasi natijasida eritmadi  $\text{OH}^-$  va  $\text{H}^Q$  ionlarining mikdori keskin uzgaradi. Anikrogi gidroliz natijasida eritmaning pH – i uzgaradi va bu uzgarish xar kanday tuz gidrolizining mexanizmini tushunishda, gidroliz tenglamasini tuzishda, gidroliz reaktsiyalaridan amalieta foydalanishda asosiy kursatgich xisoblanadi.

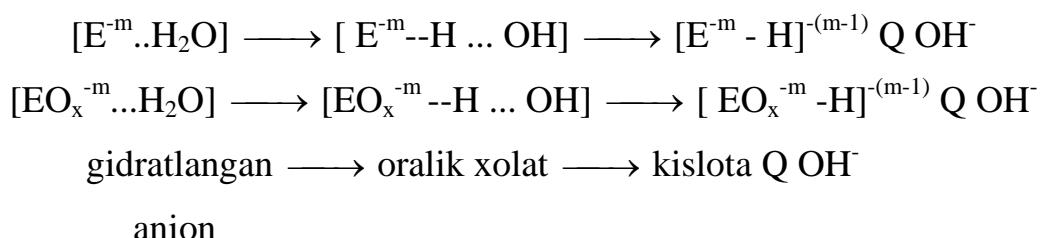
Tuzlar gidrolizining mexanizmi tuz tarkibiga kirgan metall kationi va kislota koldigi - anionning tabiatiga, anikrogi, kutblanuvchanligi (polyarizatsiyasi) ga boglik. Agar ion kanchalik kuchli kutblansa (kutblangan bulsa) gidroliz shunchalik tez va tulik boradi. Umuman  $\text{Kat}^{Qn}$  va  $\text{An}^{Qm}$  lar ishtirokida gidroliz borish jarayoni mexanizmlarini kuyidagicha tasavvur etish mumkin.

I. Ma'lumki, xar kanday kation suvli eritmada donor-aktseptor ta'siri tufayli gidratlangan xolda. ya'ni akvokompleks  $[Kat(H_2O)_n]^m$  xolida buladi. Bu kompleksdagi kationning zaryadi kanchalik katta va radiusi kanchalik kichik bulsa uning aktseptorlik kuchi shunchalik katta, ya'ni Kat ... OH<sub>2</sub> bogi barkaror buladi. Bunday kompleks tarkibidagi O - H bogi kuchli kutblanuvchanlik xossasiga egadir. Shu sababli "gidrat kobigida" gi (Kat\*H<sub>2</sub>O ... H<sub>2</sub>O) suv molekulalari urtasidagi vodorod boglanish kuchli buladi. Bunday uzaro ta'sirlashuv natijasida kation bilan bevosita boglangan suv molekulasidagi O - H bogi kuchsizlanib [Kat\*HO<sup>-</sup> ---H<sup>Q</sup> ... H<sub>2</sub>O], vodorod atomi sekinlik bilan ajraladi va "gidrat kobig" dagi suv molekulasi bilan birikib H<sub>3</sub>O<sup>Q</sup> gidroksoniy ionini xosil kiladi, Kation esa OH<sup>-</sup> gurux bilan kuchlirok ximiyaviy bog xosil kilib Kat(OH)<sub>n</sub> asosga aylanadi.

Ajralib chikadigan H<sub>3</sub>O<sup>Q</sup> - ionlari eritmadiagi [H<sup>Q</sup>] q [OH<sup>-</sup>] muvozanatni buzib, [H<sup>Q</sup>] > [OH<sup>-</sup>] bulishiga, ya'ni eritmada kislotali muxit pH < 7 yuzaga kelishiga olib keladi.

Bu uzgarishlar asosan: NH<sub>4</sub><sup>Q</sup>, Si<sup>2Q</sup>, Al<sup>3Q</sup>, Cr<sup>3Q</sup>, Fe<sup>2Q</sup>, Fe<sup>3Q</sup>, Co<sup>2Q</sup>, Ni<sup>2Q</sup>, Zn<sup>2Q</sup>, Cd<sup>2Q</sup>, Hg<sup>2Q</sup>, Pb<sup>2Q</sup>, Sn<sup>2Q</sup>, Sb<sup>3Q</sup>, Bi<sup>3Q</sup>, Mn<sup>2Q</sup>, Mg<sup>2Q</sup> ionlari ishtirokida ruy beradi. Boshkacharok aytganda, xosil buladigan asos Kat(OH)<sub>n</sub> kanchalik kuchsiz bulsa gidroliz shunchalik oson va tez boradi.

II. Anionlar xam gidroliz reaktsiyalari borishida ishtirok etadi. Aksariyat anionlar (kislородли EO<sub>x</sub><sup>-m</sup> va kislородсиз E<sup>-m</sup>) eritmada suv molekulalari bilan vodorod boglanish tufayli gidratlangan xolda buladilar: E<sup>-m</sup>... H-O-H yoki EO<sub>x</sub><sup>-m</sup>... H<sub>2</sub>O). Bu ionlardagi anion bilan suv molekulalari uzaro kutbli (polyarizatsion) ta'sir tufayli "An<sup>-m</sup>...H<sub>2</sub>O" vodorod bogi kuchayib, kovalent boglanishga utadi va anion uziga H<sup>Q</sup> - ionini biriktirib oladi (kuchsiz kislota HAn  $\longleftrightarrow$  HE yoki NEO<sub>x</sub> xosil buladi), eritmaga OH<sup>-</sup> ionlari ajralib chikadi:



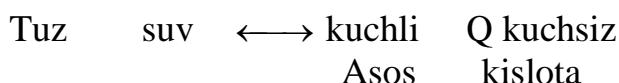
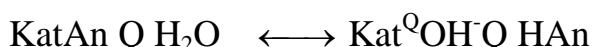
Reaktsiya natijasida suvli eritmadi  $[H^Q] \neq [OH^-]$  muvozanat buzilib  $[H^Q] < [OH^-]$  buladi, eritmaning muxiti ( $pH > 7$ ) ishkoriy buladi. Suv bilan gidroliz reaktsiyasiga kuchsiz kislotalar tarkibiga kiruvchi kislota koldiklari - anionlar :  $F^-$ ,  $S^{2-}$   $CN^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $ClO^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ , 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 molekulalari bilan ta'sirlashganda  $H_2O$  -molekulalarini  $H^Q$  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  $[H^Q] \neq [OH^-]$  muvozanatni ung yoki chap tomonga siljita olmagani uchun pH uzgarmaydi.

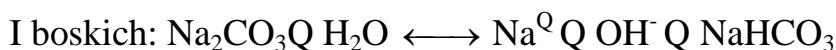
Yukorida baen etilganlar asosida kuyidagi tuzlarning gidroliz reaktsiyalari va ularning tenglamalarini tuzish bilan tanishib chikaylik.

Ma'lumki, tuz - kislota bilan asosning uzaro ta'sir maxsulotidir. Shuning uchun tuzlarning gidroliz tenglamalarini tuzishda ularning kanday kislota va kanday 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 molekulalari 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 -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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:

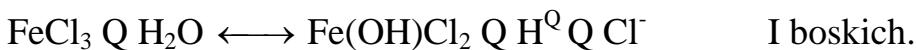


Oxirgi tenglamadan kurinib turibdiki, kuchli asos va kuchsiz kislotadan xosil bulgan tuzning gidrolizi anion buyicha gidroliz bulib, kation gidrolizlanmaydi. Bunday gidrolizni eritmaga kislota kushib kuchaytirish, ishkor kushib sekinlashtirish mumkin. Temperaturaning ortishi va eritmaning suyultirilishi muvozanatni unga siljitadi, ya'ni gidrolizni tulik oxirigacha borishiga olib keladi. Bu tuzlarning eritmalari doimo ishkoriy muxitli buladi.

2. Kuchsiz asos ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{Ci(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$ ,  $\text{Mn(OH)}_2$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$ ,  $\text{Sn(OH)}_2$ ,  $\text{Sb(OH)}_3$ ,  $\text{Bi(OH)}_3$ ) va kuchli kislotalar ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) dan xosil bulgan tuzlarning gidrolizi. Bu tuzlarning umumiy gidroliz tenglamasi:

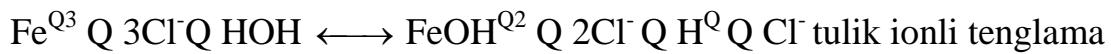


Bunday tuz tarkibiga kirgan  $\text{An}^-$  - ning kutblanuvchanligi past bulgani uchun suv molekulalari tarkibidagi vodorodni tortib ola olmaydi.  $\text{Kat}^{\text{Q}}$  - ning kutblanuvchanligi yukori bulgani uchun suv molekulalari bilan ta'sirlashadi va  $\text{OH}^-$  ionlarini biriktirib oladi va eritmaga  $\text{H}^{\text{Q}}$  ionlari ajralib chikadi. Shuning uchun eritma ( $\text{pH} < 7$ ) kislotali muxitga ega buladi. Anik misolda kurib chikamiz:

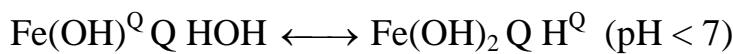
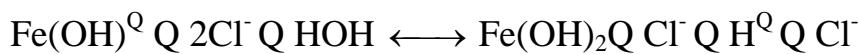


Kup negizli tuzlar gidrolizlanganda II, III... boskichlarning borish extimolligi kamayib boradi. Shunga asosan  $\text{FeCl}_3$  tuzi suvda eriganda III boskich deyarli amalga oshmaydi. Agar III boskich buyicha gidroliz borganda edi,  $\text{FeCl}_3$

eritmasi tinik sarik rangli bulmasdan, balki kungir rangli loyka (zangli suv) ga aylanib kolar edi. Lekin  $\text{FeCl}_3$  eritmasi tinik eritma. Demak, gidroliz I yoki II boskich buyicha boradi . Aytilganlarni e'tiborga olib I va II boskich uchun ionli tenglamalarni tuzamiz: I boskich uchun:

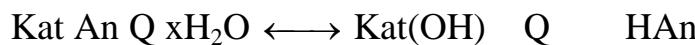


II boskich uchun:



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,  $rN < 7$ . 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  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$  kabi tuzlarning eritmalarini tayyorlashda eritmaga mos ravishda  $\text{H}_2\text{SO}_4$  va  $\text{HCl}$  eritmalari 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 reaktsiyasining umumiyligi tenglamasi:



Anik misolda kurib chikaylik:



$2\text{NH}_4^Q \text{Q} \text{CO}_2^{-2} \text{Q} 2\text{HOH} \longleftrightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} \text{Q} \text{H}_2\text{CO}_3$  Reaktsiya tenglamalaridan kurinayaptiki, kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan xosil bulgan tuz xam kation, xam anion mexanizmi buyicha boradi. Odatda bunday tuzlarning

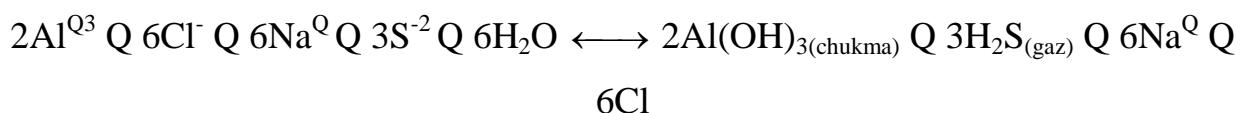
gidrolizi tulik oxirgacha boradi. Eritmaning muxiti xosil bulgan kislota va asosning  $K_{dis.}$  - kiymatiga, ya'ni ularning kanchalik darajada dissotsiyalanishga boglik buladi. Agar  $K_{dis.kisl.} > K_{dis.asos.}$  bulsa eritma kislotali muxitga ( $pH < 7$ ),  $K_{dis.kisl.} < K_{dis.asos.}$  bulsa eritma ishkoriy muxitga ( $rN > 7$ ) ega buladi.

3 - turdag'i gidroliz reaktsiyalari 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.

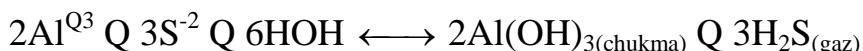
Uning sababi  $AlCl_3$  va  $Na_2S$  birgalikda gidrolizlanib suvda yomon eriydigan  $Al(OH)_3$  va kulansa xidli  $H_2S$  - gazi xosil buladi:



Reaktsiyaning ionli tenglamasi:



Kiska ionli tenglamasi:



Eritmaning muxiti yukoridagi (3-tur) gidroliz reaktsiyalardagi singari xosil buladigan kislota yoki asosning kuchi bilan xarakterlanadi.

Gidroliz reaktsiyalarning aksariyati kaytar jarayon bulgani uchun gidrolizni mikdoriy xarakteristikasi sifatida gidroliz darajasi –  $h$  va gidroliz doimiysi -  $K_{gidr.}$  tushunchalari kiritilgan.

Gidroliz darajasi - gidrolizlangan tuz mikdorining umumiyl eritilgan tuz mikdoriga nisbati bulib ulchov birligisiz (0-1) va foizlarda (0-100%) ulchanishi mumkin.  $h_1 > h_2 > h_3 > \dots > h_n$  ning kiymati tuzning tabiatiga, eritma kontsentratsiyasi, 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 kuyidagicha xisoblanishi mumkin:

$$a) \text{ kuchli asos va kuchsiz kislotadan xosil bulgan tuz uchun } h = \frac{C_{OH}^-}{C_{myz}}$$

Bunda  $S_{tuз}$  eritmadi tuzning kontsentratsiyasi molG'1

$S_{on^-}$  - tuz gidrolizlangandan keyin eritmada xosil bulgan  $ON^-$  - ionlarning kontsentratsiyasi.  $S_{on^-}$  kiymati mikdoran gidrolizlangan tuzning kontsentratsiyasiga teng.

b) kuchsiz asos va kuchli kilotadan xosil bulgan tuz uchun

$$h = \frac{C_H^+}{C_{myz}}$$

Bunda  $S_n^Q$  - tuz gidrolizlanganda eritmada  $S_{tuз}$  xosil buladigan  $N^Q$  - ionlarning kontsentratsiyasi bulib, u mikdoran gidrolizlangan tuz mikdoriga teng.

Gidroliz doimiysi -  $K_{gidr.}$  xam tuzning tabiatiga boglik bulib, 1 - tur tuzlar (kuchli asos va kuchsiz kislota) uchun  $K_{gidr.}$  ni keltirib chikaraylik:

$CH_3COONa$  Q  $H_2O \longleftrightarrow CH_3COOH$  Q  $NaOH$  tenglamaga mos keluvchi gidrolizga massalar ta'siri konunini kellasak:

$$K_{eu\partial p} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NaOH]}{[CH_3COONa] \cdot [H_2O]} \text{ buladi. Bundan } NaOH \text{ eritmada}$$

$Na^Q$  va  $OH^-$  ionlarini xosil kilgani 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 mikdori kup bulgan uchun  $[H_2O]$  q 1 molG'1 q const deb kabul kilamiz.

Gidroliz natijasida xosil bulgan  $CH_3COOH$  ning mikdorini

$$K_{kuc.l.} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} \text{ dan } [CH_3COOH] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{K_{kuc.l.}}$$

ekanligini bilamiz. Bu kiymatlarni  $K_{gidr.}$  - ifodasiga kuysak:

$$K_{eu\partial p} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{K_{kuc\cdot} [CH_3COOH^-] \cdot 1} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{K_{kuc\cdot}} ; \text{ kelib chikadi.}$$

Agar  $[H^+]^* [OH^-] q K_w$  suvning ion kupaytmasi ekanligini esga olsak:

$$K_{eu\partial p} = \frac{K_w}{K_{acoc.}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{acoc.}} \text{ kelib chikadi.}$$

Xuddi shu singari 2 - tur va 3- turdag'i tuzlar uchun  $K_{gidr}$  - ifodasini keltirib chikarish mumkin. Shunga asosan:

- kuchsiz asos va kuchli kislotadan xosil bulgan tuzning gidroliz doimiysi:

$$K_{eu\partial p} = \frac{K_w}{K_{acoc.}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{acoc.}}$$

kuchsiz asos va kuchsiz kislotadagi xosil bulgan tuzning gidroliz doimiysi:

$$K_{eu\partial p} = \frac{K_w}{K_{acoc.} \cdot K_{kuc\cdot}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_{acoc.} \cdot K_{kuc\cdot}} ; \text{ buladi.}$$

Tuzlarning gidroliz darajasi -  $h$  va  $K_{gidr}$  urtasida kuyidagi boglanish bor:

$$K_{eu\partial p} = C_{my^3} \cdot \frac{h^2}{1-h^2} \text{ bulib, } h \ll 1 \text{ bulgani uchun}$$

$$K_{gidr} q h^2 * S \text{ tuz buladi va } h = \sqrt{K_{eu\partial p} / C_{my^3}}$$

Xar kanday ximiyaviy jarayon kabi gidroliz jarayoni xam  $\Delta G_{gidr}$ ,  $\Delta H_{gidr}$  va  $\Delta S_{gidr}$  bilan xarakterlanadi. Gidroliz jarayoni uz-uzidan borishi uchun  $\Delta G_{gidr} < 0$  shart bajarilishi shart va bu parametrlar uzaro kuyidagicha boglangan:

$$\Delta G_{gidr} q \Delta H_{gidr} - T \Delta S_{gidr}.$$

Gidroliz kaytar reaksiya bulgani uchun muvozanat xolati yuzaga keladi. Shu sababli  $K_{muv}$  q  $K_{gidr}$  bulgani uchun  $\Delta G_{gidr} q - RT \ln K_{gidr}$  buladi.

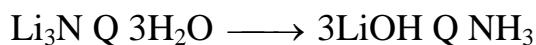
$\Delta G_{gidr}$ ,  $\Delta H_{gidr}$ ,  $\Delta S$ ,  $T$  va  $K_{gidr}$  urtasidagi uzviy boglanish shunday kurinishga ega:

$$K_{eu\partial p} = e^{\frac{\Delta G_{eu\partial p}}{RT}} = e^{\frac{\Delta T_{eu\partial p}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

Bu ifoda tuzning gidrolizlanishi uning tabiatiga va eritmaning temperaturasiga boglik ekanligining isbotidir.

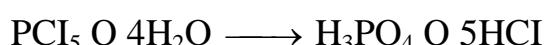
Gidrolizlanish jarayonlari fakatgina tuzlar ishtirokida boribgina kolmasdan, ba'zi (metallarning nitridlari, metallmaslarning birikmalari  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{PCI}_3$ ,  $\text{PCI}_5$  oddiy va murakkab efirlar, eglar, kraxmal va tsellyuloza kabi) moddalar xam gidrolizlanadi. Bularning ayrimlari tuzlarning gidrolizi singari borsa, ayrimlari xech kanday elektrolit xossasiga ega bulmagan moddalarni xosil kiladi.

Metallarning nitridlari  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{K}_3\text{N}$ ,  $\text{AlN}$  suvli eritmada:



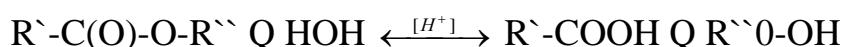
mexanizmda gidrolizlanib, gidroksid va ammiakni xosil kiladi.

Agar  $\text{PCl}_5$  ni suv bilan ta'sirlasak:



reaktsiya tenglamasi buyicha gidrolizlanib, tegishli kislotalarni xosil kiladi.

Agar murakkab efirlarni kislotali sharoitda ( $rN < 7$ ) suv bilan ta'sirlasak:

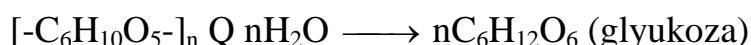


tegishli karbon kislota va spirt xosil buladi. Bu reaktsiya tegishli muxitda olib borilsa, tegishli kislotaning tuzi (sovun) va spirt xosil buladi:



Bu gidroliz amaliy jixatdan oxirigacha boradigan jarayon bulib, eglardan sovun olish shu gidroliz reaktsiyasiga 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 kishloq 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 kiymati uzgaradi?
5. Gidroliz darajasi deganda nimani tushunasiz, u nimaga boglik buladi?
6. Gidroliz doimiysining ma'nosini tushuntiring.
7. Birgalashib gidrolishlanish nima?
8. Gidroliz jarayoni amalga oshishi uchun va tulik oxirigacha borishi uchun kanday termodinamik shart bajarilishi lozim?
9. Gidroliz jarayonini kengrok 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 parametrлари, gidrolizlanish jarayoni keng ma'noda (tuzlardan boshka moddalarning gidrolizi).

## XV MAVZU

### OKSIDLANISH -QAYTARILISH REAKTSIYALARI.

#### Reja:

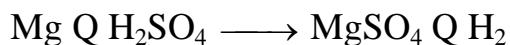
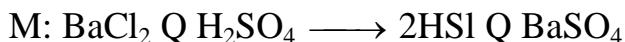
1. Oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari xakida umumiyl tushuncha.
2. Asosiy oksidlovchi va qaytaruvchilar.
3. Oksidlanish-qaytarilish reaktsiyalari turlari.
4. Oksidlanish-kaytarilish reaktsiya tenglamalarini tuzish.

#### Adabiyotlar:

1. X. R. Raximov "Anorganik kimyo", 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 kilish) jarayonlari oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari kilish bilan amalga oshiriladi. Shu sababli oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalarini chukurroq urganish zarur.

Oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari deb, elementlarning oksidlanish darajalari uzgarishi bilan boradigan reaktsiyalarga aytildi.



Reaktsiyalardan ikkinchisi oksidlanish-kaytipilish peaktsiyasidip:

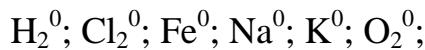
Chunki yukoridagi ta’rifga kura I-reaktsiyada birorta elementning oksidlanish darjasini uzgarmay II-da Mg va N-elementlarning oksidlanish darajasida uzgargan.

Oksidlanish darjasini nima? Element (yoki ion)ning oksidlanish darjasini 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 aytildi.

Shuni unutmaslik kerakki, elementning oksidlanish darjasini 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 darjasini nolga, ba’zi xollarda kasr songa teng bulishi mumkin;
- oddiy moddalarning oksidlanish darjasini doimo nolga teng;



Davriy sistema 1 gruppasi asosiy gruppachasigida elementlarning birikmalarida oksidlanish darjasini doimo Q1 ga teng, II gruppasi asosiy gruppachasi elementlariniki Q2 ga teng; vodorodning oksidlanish darjasini metall gidrbdlari (NaH, CaH<sub>2</sub>, AlH) da - 1 ga, boshka xamma xollarda Q 1 ga teng; kislороднинг oksidlanish darjasini fitorli 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:  $E^0 Q ne^- \longrightarrow E^{-n}$

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 -J, oltingugurtning S<sup>-2</sup> - ioni (sulfid ioni), ammiak molekulasi – NH<sub>3</sub>, "is gazi"- SO, uglerod S kabilar bajaradi.

Ikkinci xolda element elektron berganda uning oksidlanish darajasi oshadi. Atom yoki ionning elektron berish jarayoni oksidlanish deyiladi va buni shunday yozish mumkin:  $E^0 Q ne^- \longrightarrow E^{Qn}$

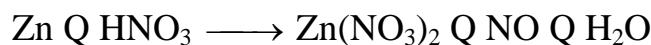
Oksidlovchilar elektron etishmaydigan molekula yoki ionlar, metallmaslarning atomlari bulish mumkin. Bularga: O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Fe<sup>3Q</sup>, KMnO<sub>4</sub>, H<sup>Q</sup>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub> kabilar misol buladi.

### **Oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari tenglamalarini tuzish**

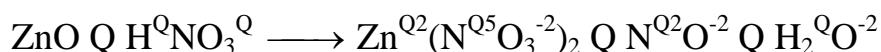
Oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari tenglamalarini ikki usulda tuzish mumkin.

I. Elektron balans usuli: Bu usul oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalarida kaytaruvchi bergen elektronlar soni oksidlovchi kabul kilgan elektronlar soniga tengdir, degan koidaga asoslanadi.

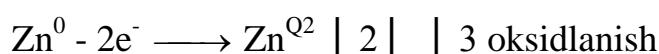
Kuyidagi reaktsiyani kurib chikaylik;

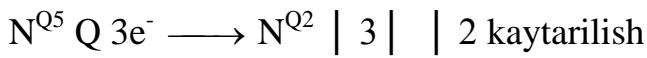


a) Eng avval reaktsiyada ishtirok etaetgan xar bir atomning oksidlanish darajalarini ularning ustigi yozib chikamiz va oksidlanish darajalari uzgargan elementlarni aniklab olamiz (osti chizilgan);



b) Bu elementlarning oksidlanish darajalari uzgarishini kursatuvchi elektron tenglamalarni tuzamiz;

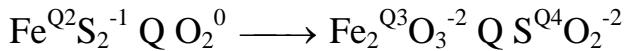




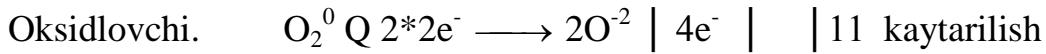
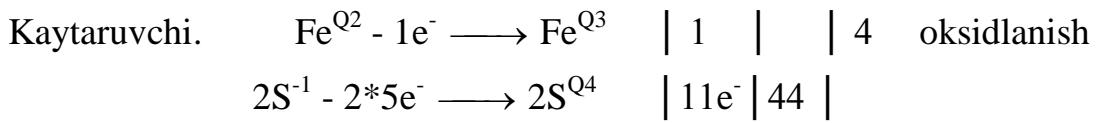
v) Berilgan (2 ta) va kabul kilingan (3 ta) elektronlar sonini ung tomondagi chizikdan keyin ezamiz va bu ikkala sonning eng kichik koldiksiz bulinuvchisini topamiz. Bu son 6 ga teng. Endi shu 6 ni 2 ga va 3 ga bulib, chikkan sonlarni ikkinchi chizikdan keyin ezamiz. Bu oxirgi sonlarni reaktsiyaning tulik tenglamasini tuzishda koeffitsientlar xolida ezamiz:



Kuyidagi murakkabrok reaktsiya bilan tanishaylik.



Kurinib turibdiki bu reaktsiyada  $Fe^{Q2}$  va  $S^{-1}$  ionlari  $Fe^{Q3}$  va  $S^{Q4}$  xolatiga utayapti.  $O_2$  molekulasi  $O^{-2}$  ionlariga aylanayapti. Bu uzgarishlarga asosan reaktsiyaning elektron tenglamasini tuzamiz:



Koeffitsientlar (4 va 11) erdamida reaktsiyaning tulik tenglamasi:



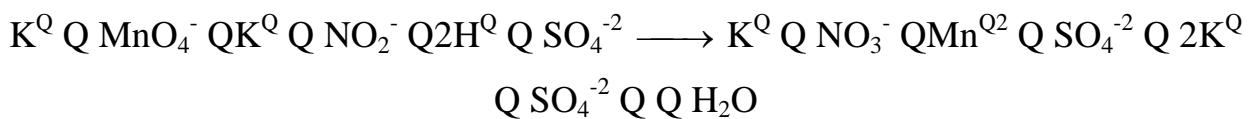
Shunday kilib, berilgan va kabul kilingan elektronlar sonini uzaro tenglashtirib, ya'ni elektronlar sonini "balans"kilib oksidlanish-kaytarilish reaktsiyasi tenglamasini tuzdik.

II. Ion - elektron usuli. Bu usulda oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari eritmada ionlar urtasida boradi, deb karaladi. Bu usulda oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari tenglamalari tuzishni biror reaktsiya misolida kurib chikaylik.

Kuyidagi oksidlanish-kaytarilish reaktsiya tenglamasini ion -elektron usuli bilan tenglashtirib kuraylik;



a) Reaktsiya tenglamasini ionli xolda yozib olamiz va oksidlanish darajalari uzgargan ionlarni (osti chizilgan) aniklab elamiz;



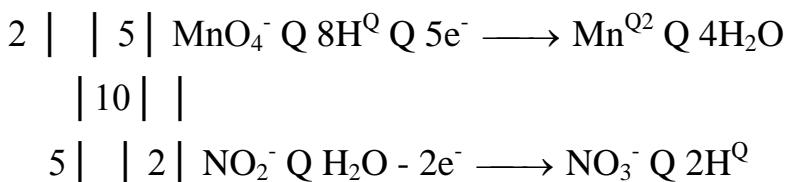
b) Endi oksidlanish darjası uzgargan ionlar uchun oksidlanish - kaytarilish reaktsiyalarining elektron tenglamasini tuzamiz.

Reaktsiya tenglamasidan kurinib turibdiki  $\text{MnO}_4^-$  ioni  $\text{Mn}^{Q2}$  xoliga utayapti. Agar reaktsiya natijasida ion tarkibidagi kislorod atomlari soni kamaysa yoki mutlako chikib ketsa, bu ion eritmadagi  $\text{N}^Q$  ionlar bilan ta'sirlashadi va bir vaktning uzida elektron biriktirib kaytariladi (ba'zi xollarda elektron chikarib oksidlanishi xam mumkin);

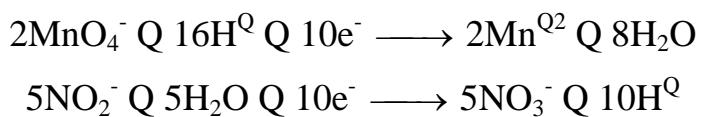


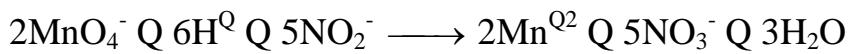
Agar reaktsiya davomida ion uz tarkibidagi koslorod atomlari sonini oshirsa, ya'ni  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{NO}_3^-$  ga utsa, ion eritmadagi suv molekulalari bilan ta'sirlashadi va uzidan elektron chikarib oksidlanadi;  $\text{NO}_2^- \text{ Q } \text{H}_2\text{O} -2\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_3^- \text{ Q } 2\text{H}^Q$  (oksidlanish)

v) Oksidlanish va kaytarilish reaktsiyalari doimo bir vaktda sodir buladi. Shu sababli bu ikkala reaktsiya tenglamalarini birgalikda yozib tenglamaning chap tomonidagi chizikdan keyin berilgan (2 ta) va kabul kilingan (5 ta) elektronlar sonini yozib olamiz:

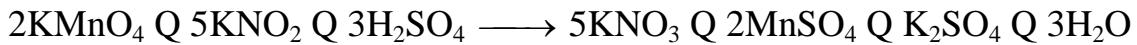


Tenglamaning yukori kismini 2 ga va pastini 5 ga kupaytirib ikkalasini kushamiz. Kushaetgan paytda tenglamalarning ikkala toionida bir xil molekula va ionlar bulsa, ular uzaro kiskatiriladi. Bu kiskartirish shu molekula yoki ion oldida turgan koeffsientlarni ayirmasi xolida eziladi. Urganaetgan reaktsiyamizda reaktsiyagacha 16 ta  $\text{N}^Q$  reaktsiyadan keyin 10 ta  $\text{N}^Q$  bor. Ularni uzaro kiskartirsak reaktsiyagacha 6 ta  $\text{N}^Q$  koladi, reaktsiyadan keyin esa  $\text{N}^Q$  ionlari kolmaydi. Xuddi shu singari suv molekulalari xam kiskaradi. Bulardan tashkari berilgan va kabul kilingan elektronlar soni xam kiskartiriladi va keyin umumiylion tenglama tuziladi:





g) Bu ion tenglama asosida reaktsiyaning oxirgi - asosiy tenglamasi tuziladi:



Tenglamaning tugri yoki notugriliqi reaktsiyagacha va reaktsiyadan keyingi kislorod atomlari umumiy sonini solishtirish bilan tekshiriladi. Agar ikkala tomondagi kislorod atomlarii soni uzaro teng bulsa, tenglama tugri tuzilgan xisoblanadi.

Bu usulning afzallik tomoni shundaki, kupchilik xollarda studentlar reaktsiya natijasida kanday moddalar xosil bulishi mumkinligini bilmaydilar. Ana shunday xollarda bu usuldan foydalanib reaktsiyaning ion - elektron tenglamasi tuzilsa, reaktsiya natijasida xosil buladigan barcha moddalar osonlik bilan topiladi. Amaliy mashgulotlar va uy orshiriklarida sizlarga tavsiya etilgan reaktsiya tenglamalarning kupchiligi "chala" ezilgan. Bu reaktsiyalarning oksidlanish-kaytarilish tenglamalarinii bexato tuzish uchun ion - elektron usulidan foydalanish maksadga muvofikdir.

### Oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalarining turlari

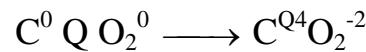
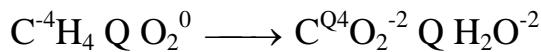
Oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari asosan kuyidagi turlarga bulinadi:

#### 1. Molekulalararo oksidlanish kaytarilish reaktsiyalari

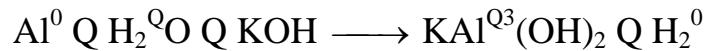
Oksidlovchiva kaytaruvchilar ikki yoki undan ortik modda molekulalari urtasida boruvchi reaktsiyalar molekulalaro oksidlanish kaytarilish reaktsiyalari deyiladi.

Yukorida kurib chikilgan uchchala reaktsiya xam molekulalararo oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari turiga miisol buladi. Chunki 1-misolda oksidlovchi N(Q5) atomi  $\text{HNO}_3$  tarkibida bulsa, kaytaruvchi rux atomlari (Zn) dir. 2-misolda oksidlovchi  $\text{Mn}^{Q7}$   $\text{KMnO}_4$  tarkibida, kaytaruvchi  $\text{N}^{Q3}$   $\text{KNO}_2$  tarkibida elektron berish va olishda ishtirok etayapti. 3-misolda oksidlovchi kislorod molekulasidagi kislorod atomlari bulsa, kaytaruvchi  $\text{FeS}_2$  tarkibida xam temir xam oltingugurt atomlaridir. Bu turdag'i reaktsiyalar eng kup tarkalgan oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalaridir. Bu reaktsiyalarga misollar:

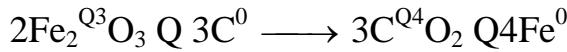
a) *Enish jarayonlari*: Reaktsiya natijasida yoruglik nuri va issiklik energiyasi chikishi bilan boradigan barcha oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari enish jarayonlari deyiladi.



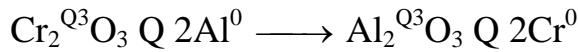
b) Metallarning suvda, kislotalarda va ishkorlarda erishi:



v) Oddiy moddalarning oksidlarga ta'siri:



g) Metallotermiya reaktsiyalari:



d) Metallarni metallar tuzi eritmasidan sikib chikarish:



2. Ichki molekulyar oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari. Oksidlovchi element atomlari xam, kaytaruvchi element atomlari xam bir modda molekulasi tarkibida kechadigan oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalaridir.



oksidlovchi                    kaytaruvchi



oksidlovchi                    kaytaruvchi

3. Disproportsiyalanish (dismutatsiyalanish) reaktsiyalari.

Oksidlovchi xam, kaytaruvchi xam bir xil element atomlari ishtirokida boruvchi reaktsiyalar disproportsiyalanish reaktsiyalari deyiladi. Bu reaktsiyalarda ishtirok etuvchi oksidlavchi va kaytaruvchi element atomlari ba'zan turli modda molekulalari tarkibida, ba'zan xollarda ikki xil modda molekulalari tarkibida xam bulishi mumkin:  $\text{Cl}_2 \text{ Q } 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} \text{ Q NaClO} \text{ Q H}_2\text{O}$  (oksidlovchi va kaytaruvchi Cl - atomlari bitta  $\text{Cl}_2$  - molekulasi tarkibida).

$\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (oksidlovchi -  $\text{N}^{\text{Q}3}$ , kaytaruvchi -  $\text{N}^{-3}$  azot atomlari bitta modda tarkibida).

$\text{H}_2\text{S}^{\text{Q}6}\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{S}^{\text{Q}2}\text{O}_3 (\text{Na}_2\text{S}^{-2}\text{O}_3) \longrightarrow \text{SO}_2^{\text{Q}4} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (oksidlovchi -  $\text{S}^{\text{Q}6}$  va kaytaruvchi -  $\text{S}^{-2}$  atomlari ikkita modda tarkibida).

$\text{H}_2\text{S}^{-2} + \text{H}_2\text{S}^{\text{Q}4}\text{O}_3 \longrightarrow \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O}$  (oksidlovchi -  $\text{S}^{\text{Q}4}$  va kaytaruvchi  $\text{S}^{-2}$  boshka-boshka moddalar tarkibida),  $\text{H}_2\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}^{-2} + \text{O}_2^0$  va xokazo.

### **Takrorlash uchun savollar.**

1. Oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalarining moxiyatini tushuntiring.
2. Oksidlovchi va kaytaruvchi nima? Kanday moddalar oksidlovchi yoki kaytaruvchi bula oladi?
3. Elektron balans usulining moxiyati nimadan iborat?
4. Ion-elektron usuli deganda nimani tushunasiz va uning afzallik tomonlari nimada?
5. Oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalarining asosiy turlarini izoxlang.
6. Disproportsilanish reaktsiyalarining moxiyatini 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 reaktsiyalari, oksidlovchi, kaytaruvchi, elektron tenglama, elektron balans usuli, ion-elektron usuli, molekulalararo, ichkimolekulyar va disproportsilanish oksidlanish kaytarilish reaktsiyalari.

**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 ximoyalanish 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.

Ximianing bu bulimi oksidlanish-kaytirilish reaktsiyalarining amalda kullanilishiga tegishli bulib, uz ichiga galvanik elementlar, ularning ishlash printsipi, 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 ionning 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 reaktsiya boradi. Bu reaktsiya 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 nuktadan ikkinchi nuktaga kuchishi ruy beradi.

Eritma bilan metall plastinkasi sirt chegaralarida zaryadning (yoki elektronlarning) bir nuktadan ikkinchi nuktaga 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 tabiatini, mikdori (kontsentratsiyasi) va temperaturaga boglik. Bu boglanish Nernst tenglamasi orkali ifodalash mumkin:

$$E = E_{ok.ka\ddot{u}m}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[OKC]}{[ka\ddot{u}m]}$$

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 kontsentratsiyasi, molG'1

[kayt] - kaytarilgan formaning kontsentratsiyasi, molG'1

Agar R,T,F - larning son kiymatlarini urniga kuysak, Nernst formulasi kuyidagi kurinishga keladi:

$$E = E_{\text{ок.кайт}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окс}]}{[\text{кайт}]}$$

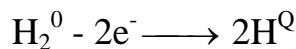
Metall elektrodlarida kaytarilgan forma metall atomiga tugri kelgani uchun tenglamadagi [kayt] q [Me<sup>0</sup>] q 1 molG'1 ga teng deb kabul kilinadi va u xolda Nernst tenglamasi:

$$E = E_{\text{Me}^{+\frac{n}{n}}/\text{Me}^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{+n}] \text{ kurinishda eziladi}$$

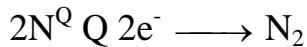
*Standart oksidlanish potentsiali.* Nernst tenglamasiga kura, agar eritmada potentsial xosil kiluvchi ion (Me<sup>Qn</sup>) ning kontsentratsiyasi [Me<sup>Qn</sup>] q 1 molG'1 bulsa, u xolda Ig[Me<sup>Qn</sup>] q lg1 q 0 buladi va shu sababli E<sub>окG'кайт</sub> q E<sup>0</sup> buladi. Boshkacha aytganda, standart oksidlanish potentsiali - bu t q 25<sup>0</sup>S da eritmada potentsial xosil kiluvchi ion kontsentratsiyasi "1 molG'1" ga teng bulganda yuzaga keladigan elektrod potentsialidir. Odatda element (ion) ning oksidlanish potentsialining absolyut kiymatini aniklash mumkin emas. Shu sababli element (ion) ning oksidlanish potentsiali kiymati normal vodorod elektrodi (NVE) potentsialiga nisbatan aniklanadi. Ayrim elementlarning standart oksidlanish potentsialining kiymatlari 2-jadvalda keltirilgan. Standart oksidlanish potentsialining kiymatlaridan foydalanib oksidlovchi va kaytaruvchilarni xamda ularning kuchini, aniklanish-kaytarilish reaksiyalari yunalishini, galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchi (EYuK) ni xisoblash mumkin.

*Normal vodorod elektrodi:* Bu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eritmasiga  $[\text{H}^{\text{Q}}]$  q 1 molG'1 tushirilgan sirtiga  $\text{N}_2$  - gazi ( $P_{\text{H}_2}$  q 101,3 kPa) yuttirilgan platina plastinkasidan iborat elektroximiyaviy sistemadir. Bu elektroddagi kuyidagi oksidlanish:

$(\text{Pt})\text{H}_2 - 2e^- \longrightarrow 2\text{N}^{\text{Q}} (\text{H}_2\text{SO}_4)$  va kaytarilish:  $2\text{H}^{\text{Q}}(\text{H}_2\text{SO}_4) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$  (Pt) reaktsiyasi boradi. Bu elektrodning shartli ximiyaviy formulasi -  $(\text{Pt})\text{H}_2\text{G}'(\text{H}_2\text{SO}_4)$ . Agar NVE oksidlanish potentsiali  $E^{0\text{okG'kayt}} > 0$  bulgan yarim element (elektrod) oksidlovchi bilan ulansa, vodorod gazi oksidlanadi va eritmada  $\text{N}^{\text{Q}}$  - ionlari mikdori oshib ketadi:



Agar aksincha,  $E^0 < 0$  bulgan yarim element (elektrod) - kaytaruvchi bilan ulansa, vodorod ionlari kaytariladi va  $\text{N}_2$  - gazi xosil buladi:



Umuman,  $\text{N}_2^0 - 2e^- \longrightarrow 2\text{N}^{\text{Q}}$  reaktsiyada 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  $E^0_{\text{NVE}}$  q 0 v.

Xar kanday 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.

$$\Delta E = E_{\text{YuK}} - E_{\text{n.v.e}} - E_{\text{MeQ}} + 0 - E_{\text{Me}}^{\text{Q}}$$

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  $\text{CuG'CuSO}_4$  - mis elektrodi ulansa, aniklanadigan potentsial Cu -elektrodi potentsiali deyiladi).

Agar yarim element-inert elektrod (Pt) va oksidlanish-kaytarilish jufti ( $\text{M}: \text{MnO}_4^- + \text{H}^{\text{Q}} \longrightarrow \text{Mn}^{\text{Q}2} + \text{H}_2\text{O}$ ) dan iborat bulsa, bu xolda aniklangan

potentsial oksidlanish-kaytarilish yoki "redoks" potentsiali deb aytildi. Shu usul bilan aniklangan oksidlanish potentsiallari kiymati xar bir ionning oksidlovchilik yoki kaytaruvchilik xossasini aniklashda xoxlagan galvanik elementning EYuK ni xisoblashda va oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalarining yunalishini aniklashda asosiy kattalik sifatida kullaniladi.

### **Metallarning kuchlanishlar katori**

Agar yukoridagi 2-jadvalda keltirilgan metallarning  $E_{\text{okG'kayt}}^0$  kiymatlarini manfiy ishorali kiymatidan boshlab usib borishi tartibida joylashtirib chikilsa, metallarning oksidlanish potentsiali katori - metallarning kuchlanishlar katori xosil buladi.

Bu katorda elementlarning  $E_{\text{okG'kayt}}^0$  kiymati ortib borishi bilan:

- metallarning kaytaruvchilik kuchi kamayib boradi, ular musbat zaryadli ionlarning oksidlovchilik xossalari kuchaayib boradi;
- vodoroddan chapda joylashgan barcha metallar ( $E_{\text{okG'kayt}}^0 < 0$ ) vodorod ioni ( $N^Q$ ) ga nisbatan kaytaruvchi bulib, suv yoki eritmalardan vodorodni sikib chikaradi;
- vodoroddan unga turgan ( $E_{\text{okG'kayt}}^0 > 0$ ) barcha metallar "pacsiv" metallar bulib, eritmadan  $N^Q$  ionlarini  $N_2^0$  xolida sikib chikara olmaydi.
- bu katordagi xar kanday metall uzidan keyin (ungda)turgan xar kanday metallni uning tuzi eritmasidan sikib chikara oladi. Oksidlanish-kaytirilish reaktsiyalarining yunalishini aniklash. Ma'lumki, (termodinamika elementlari mavzusiga asosan) xar kanday ximiyaviy reaktsiyaning amalga oshishi uchun shu reaktsiya nitijasida Gibbs energiyasining uzgarishi  $\Delta G_2 < 0$  bulishi shart. Oksidlanish-kaytirilish reaktsiyalari 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 raektsiyalardir. Bu reaktsiyalarda elektronlarning bir atomdan boshkasiga (kaytaruvchidan oksidlovchiga) utishi natijasida sistema tashki muxitga nisbatan ish -  $A_{\text{el}}$  bajaradi. Bu ishning manfiy ishorali kiymati oksidlanish-kaytarilish reaktsiyasining Gibbs energiyasi uzgarishi:  $G q - A_{\text{el}}$  ga teng buladi.

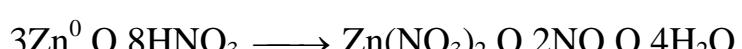
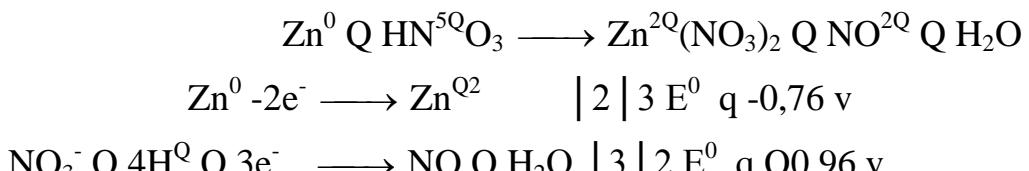
$A_{el}$  bajarilgan ish mikdor jixatdan oksidlovchi va kaytaruvchi oksidlanish potentsiallari farki  $\Delta E = E_{oksid}^0 - E_{kayt}^0$  ning kaytaruvchidan oksidlovchi element atomlariga utgan elektron soni  $n$  ga kupaytmasiga tengdir:  $A_{el} \propto n^* \Delta E$ .

Agar "1 mol" modda  $n^* Z_e * N_A$  mikdor 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  $Z_e * N_A$  q F q 96500 Kulon Faradey soni) u xolda ish:  $A_{el} \propto n^* F \Delta E$  yoki  $\Delta G \propto -n^* F \Delta E$  buladi. Bu formula shuni bildiradiki, oksidlovchi va kaytaruvchilarning oksidlanish potentsiallari bir-biridan kanchalik keskin fark kilsa ( $\Delta E > 0$  yoki  $E_{oksid}^0 > E_{kayt}^0$ ) shunchalik  $\Delta G < 0$  buladi, reaktsiyaning 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- jadvaldagagi oksidlanish potentsiallari kiymatidan foydalanib,  $Zn + HNO_3(s) \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NO + H_2O$  reaktsiyasida oksidlovchi va kaytaruvchilarni aniklang. Shu reaktsiyani teskari yunalishda amalga oshirish mumkinmi?

Echish: a) Oksidlanish-kaytarilish reaktsiyasining elektron va tulik tenglamalarini tuzamiz, xar bir reaktsiya uchun  $E_{okG'kayt}^0$  kiymatini yozib olamiz:



b) Reaktsiyada rux atomlari elektron berayapti,  $NO_3^-$  ionlari bu elektronlarni rux atomlardan "tortib" (kabul kilib) olayapti. Nima uchun shunday bulayapti? Chunki,  $NO_3^-$  nitrat ionlarining 2 ta elektron kabul kilib  $NO$  - azot (II) oksidi xoliga utish potentsiali  $Q0,96$  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 reaktsiyada  $\text{NO}_3^-$  - ionlari - oksidlovchi Zn - atomlarikaytaruvchi vazifasini bajaradi. Shuni unutmangki, reaktsiyada ishtirok etuvchi kaysi element yoki ionning elektr (redoks) potentsiali kiymati katta bulsa, u- oksidlovchi, kichik bulsa - kaytaruvchi buladi.

v) Yukoridagi koidaga ( $\Delta G < 0$ ) kura, ushbu reaktsiya yunalishini aniklash uchun avval  $\Delta E = E_{\text{oksid}}^0 - E_{\text{kayt}}^0$  formula asosida reaktsiyaning elektr yurituvchi kuchi -  $\Delta E$  ni xisoblaymiz.

$\text{NO}_3^-$  - ioni oksidlovchi, Zn-kaytaruvchi, shu sababli  $\Delta E = E_{\text{oksid}}^0 - E_{\text{kayt}}^0$  q 1,72 v > 0 ya'ni  $\Delta E > 0$  shartni kanoatlantiradi. Bunga yanada tulik ishonch xochil kilish uchun G - ning kiymatini xisoblaymiz. Reaktsiyaning elektron tenglamasiga kura 3 ta Zn atomi 2 ta  $\text{NO}_3^-$  ioni urtasida 6 ta elektron almashinuvi ruy berayapti. Shunga kura n q 6 ga teng. Endi:  $\Delta G = n \cdot F \cdot \Delta E = (6 \cdot 96500 \cdot 1,72) \text{ q} = 995,88 \text{ kj}$  ga teng. Bu  $\Delta G > 0$  shartni tulik kanoatlantirgani uchun ushbu reaktsiya standart sharoitda juda tez va oxirigacha tulik boradi.

g) Teskari:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn} + \text{HNO}_3$  yunalishda reaktsiya borishi yoki bormasligi tugrisida xulosa kilish uchun  $\Delta E$  – ni xisoblaymiz.

Agar bu reaktsiya borsa  $\text{Zn}^{Q2} \rightarrow \text{Zn}^0$  (kaytarilishi) va  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^-$  (oksidlanishi) bulib,  $\text{Zn}^{Q2}$  oksidlovchi NO kaytaruvchi vazifasini bajaradi. Lekin  $E_{\text{Zn}}^0 - E_{\text{Zn}}^{Q2} = 0,76 \text{ q}$  <  $0,96 \text{ q}$   $E_{\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ / \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}}$  bulgani uchun  $E = (-0,76) - (0,96) \text{ q} = -0,20 \text{ v}$  buladi va bu  $\Delta E > 0$  shartga ziddir. Bu kiymatga asoslanib G ning kiymatining xisoblasak  $\Delta G = 115,8 \text{ kj}$  ga teng buladi. Bu kiymat xam  $\Delta G < 0$  shartiga tugri kelmaydi. Demak, bu reaktsiyani standart sharoitda teskari yunalishda amalga oshirib bulmaydi.

## Galvanik elementlar

*Galvanik elementlar* deb, oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalari natijasida ximiyaviy energiyani elektr energiyasiga aylantirib beruvchi elektro-ximiyaviy sistemalarga aytildi.

Galvanik elementlar boshkacha nom bilan ximiyaviy tok manbalari xam deb aytildi. Bular katoriga akkumulyatorlar, batareyalar kiradi. Galvanik elementlarning ishlash printsipini tushunish uchun mis-rux elementining xosil bulishi va ishslash mexanizmini urganamiz.

Rux metalini rux sulfat tuzi eritmasiga tushirilganda yuz beradigan elektro-ximiyaviy jarayon bilan yuqorida tanishdik. Bunda rux elektrodi xosil bulib,  $C_{Zn^{+2}}$  q 1 molG'l bulganda  $E^0$  q - 0,76 v ekanligini kurdik (14- rasm).

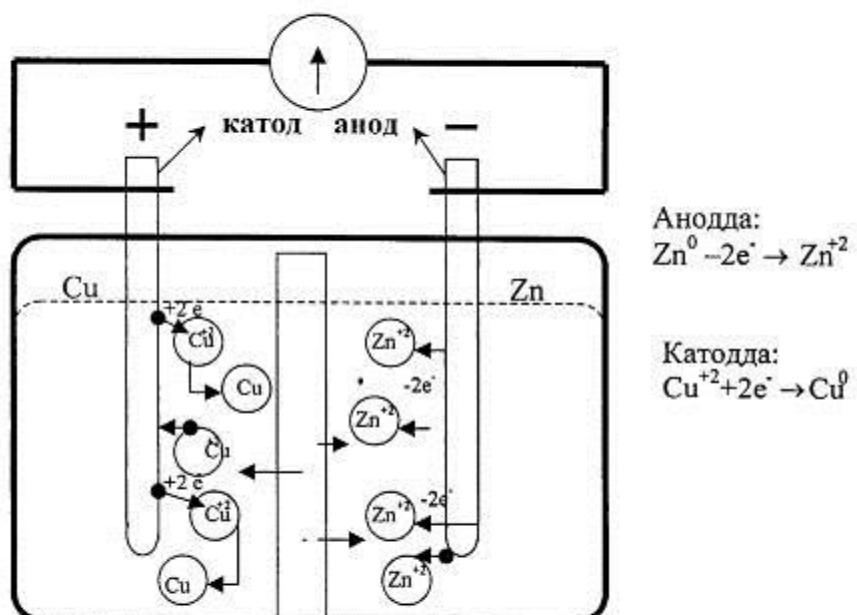
Xuddi shuningdek mis plastinkasini mis sulfat tuzi eritmasiga tushirilsa (14-rasm), eritmadi mis ionlari plastinka sirtiga utiradi va kush elektr kavat xosil buladi, plastinka musbat zaryadlanadi. Bu ikkala elektrodlarni KSl eritmasi bilan tuldirilgan "elektrolitik kuprik" orkali tutashtirilib, elektrodlar voltmetrga ulansa potentsiallar farki yuzaga kelib, elektr yurituvchi kuch (EYuK) paydo bulib, uning kiymati:  $\Delta E$  q  $E^0_{oks}$  -  $E^0_{kayt}$  q Q0,34 - (-0.76) q 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'ZnSO<sub>4</sub>G'G'KCIG'G'CuSO<sub>4</sub>G'Cu (Q) katod. Shu sababli  $\Delta E$  q  $K_{katod}$  -  $E_{anod}$  xolda xam xisoblanadi.

Xar kanday galvanik elementning EYuK i ionlarning kontsentratsiyasiga, ionning tabiatiga va temperaturaga boglik buladi (Nernst tenglamasi).

Zn	-	+	ZnSO <sub>4</sub> эритмаси	[CuSO <sub>4</sub> ] [еритмаси]	+	Cl <sup>-</sup>
	-	+	Zn <sup>+2</sup>	Cu <sup>+</sup>		
	-	+	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
	-	+				
	-	+				
	-	+				

13 – Расм Металл ва эритма сирт чегарасида күш электр кават хосил булиш схемаси



$$\text{Э.Ю.К.} = \Delta E = E_{\text{катод}}^0 - E_{\text{анод}}^0 = +0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ В}$$

$$(-) Zn^0 / Zn^{+2} // Cu^{+2} / Cu^0 (+)$$

14 – Расм Мис - Рух гальваник элементи схемаси

Galvanik elementlarga tegishli ayrim masalalarini kurib chikaylik.

Masalan: 0,01 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eritmasiga rux plastinkasi 0,01 M AgNO<sub>3</sub> 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<sup>0</sup> q - 0,76 v. Ikkinci - Ag plastinka uz tuzi eritmasiga tushirlganda eritmadi Ag<sup>+</sup> ionlari plastinkaga utira boshlaydi va bu musbat zaryadlanadi (Katod), ikkala plastinka uzaro tutashitirlganda Ag – ionlari kaytariladi.

Umuman rux - kumush galvanik elementi ishlaganda kuyidagi reaktsiyalar boradi: Zn<sup>0</sup> - 2e<sup>-</sup> → Zn<sup>Q2</sup> va Ag<sup>Q</sup> Q e<sup>-</sup> → Ag<sup>0</sup>

Xar kanday galvanik elementning e.yu.k. kuyidagi formula bilan xisoblanadi:

E.Yu.K. q E<sub>katod</sub> - E<sub>anod</sub> q E<sub>oksidlovchi</sub> - E<sub>kaytaruvchi</sub> dan kelib chikib, rux va kumushning standart oksidlanish potentsiallarini bilgan xolda Nernst formulasidan foydalanib xar ikkala elektrodning ksidlanish potentsialini xisoblaymiz. (E<sub>katod</sub> q Q 0,68 v va E<sub>anod</sub> q - 0,72 v kelib chikadi. Bulardan foydalanib galvanik elementning E.Yu.K. q Q0,682 - (-0,72) q Q1,402 v.

### Metallar korroziyasi

Metallar korroziyasi - metall va metall kotishmalarining tashki muxit ta'sirida ximiyaviy yoki elektroximiyaviy emrilish xodisasidir. Xar kanday korroziyalanish oksidlanish - kaytarilish reaktsiyalarining natijasidir.

Metallarning korroziyalanishiga sababchilar: xavodagi nam (H<sub>2</sub>O) kislород (O<sub>2</sub>) chang, aggressiv gazlar (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) 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<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>) 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bilan, Cr-sirti  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bilan koplanadi. Ba'zi xollarda bu "oksid parda" xolida bulmaydi. Masalan, temirning sirti  $\text{FeO}$  va  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - 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 - diffuziyanishiga, metall atomlarining xosil bulgan oksid katlamga diffuziyanishiga va oksidning uchuvchanligiga boglik buladi.

Bu urinda shuning aytish lozimki, metallar kotishmalari oksid pardalar yordamida korroziyadan kam yomriladi. Chunki<sup>6</sup> bunda kush oksidlari  $\text{MeO}$ ,  $\text{Me}_x\text{O}_y$  tarkibli berikmalar xosil bulib, bu oksidlari "Shpinel" tuzilishli bulgani uchun juda barkaror buladi.

Masalan: Mg - Al kotishmasi  $\text{MgO}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 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 xossalari uzgarishiga olib keladi. Bunday xolat yukori oksidlanish darajasi (Q5, Q6, Q7) namoyon kiluvchi metallarda kuzatiladi.

M: W - volfram utga chidamli, kiyin suyuklalanuvchan metall ( $T_{\text{suyuk}}$  q  $3390^{\circ}\text{C}$ ). Gazlar korroziysi tufayli kislorodlik muxitda  $\text{WO}_3$ , xloridli muxitda  $\text{WCl}_6$  birikmalarini xosil kiladi. Bu birikmarning  $t_{\text{suyuk}}(\text{WO}_3)$  q  $1930^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{suyuk}}(\text{WCl}_6)$  q  $347^{\circ}\text{C}$  bulgani va yongil uchuvchan bulgani uchun volframning korroziyalanishini tezlashtiradi va "utga chidamli" lik xususiyatini kamaytiradi.

Elektroximiyaviy korroziya - turli metallar uzaro bir-biriga tegib turganda aggressiv muxit ta'sirida potentsiallar farki yuzaga kelishi tufayli sodir buladigan korroziya.

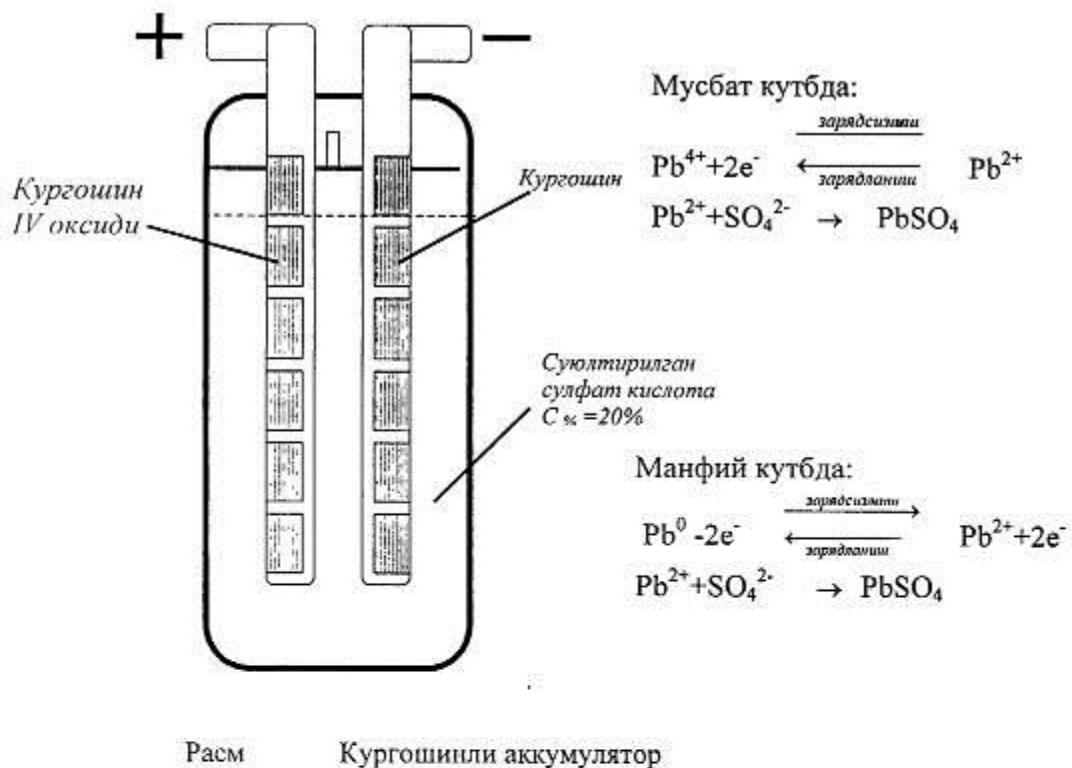
Kupchilik xollarda bu korroziyaning asosiy "aybdori" metal sirtini koplab turgan namlik yoki suv buladi. Chunki  $\text{pH} > 7$  da suvning elektrod potentsiali  $E^0$  q -0,41 v ga teng, shu sababli suv oksidlanish potentsiali - 0,41 v dan kichik bulgan barcha metallarni oksidlaydi.

Neytral muxitda ( $\text{pH} \approx 7$ ) suv molekulalari ishkoriy, ishkoriy-er metallarini , Al, Zn, Fe, Mn, Cr va T1 ni korrozilaydi. Kislotali muxit ( $rN < 7$ ) da suv molekulasi Co, Ni, Pb, Mo, W kabi metallarni "emiradi". Agar suvda kislorod gazi erigan bulsa ( $\text{O}_2$  Q  $\text{H}_2$  uta aggressiv aralashma) korroziyalanish juda tez va keng mikyosda boradi, chunki bu aralashmaning oksidolanish potentsiali  $E$  q Q 0,815 v ga teng.

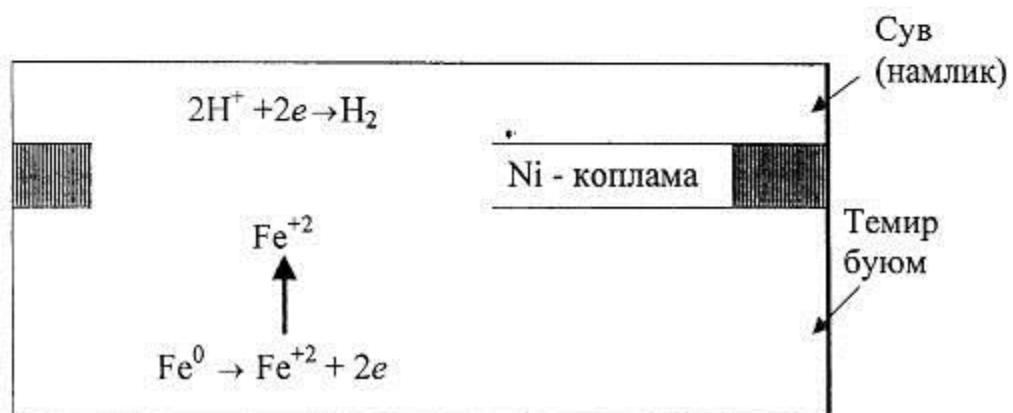
Nikellangan temir buyum darz ketganda ruy beradigan korroziyalanish jarayoning kurib chikaylik.

Nikellangan temir buyum darz ketganda xavodagi nam (suv molekulalari),  $\text{CO}_2$  va boshka gazlarning temir sirtiga utirishi tufayli temir sekin - asta emrila boshlaydi. Bu shunday ruy beradi, metall sirtidagi  $\text{CO}_2$  nam bilan ta'sirlashib oz bulsada karbonat kislotasini xosil kiladi. ( $\text{N}_2\text{O}$  Q  $\text{SO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{SO}_3 \longleftrightarrow \text{H}^Q$  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 ( $E^0_{\text{Re}^0/\text{Re}^{+2}}$  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  $\text{Fe}^{Q2}$  ionlari xolida eritmaga uta boshlaydi:  $\text{Fe}^0 - 2e^- \longrightarrow \text{Fe}^{Q2}$  - anod, nikel esa katod vazifasini bajaradi. Ma'lumki temir sirtidagi nam va  $\text{CO}_2$  kuchsiz kislota xosil kilgani uchun oz bulsa  $\text{N}^Q$  - ionlarini xosil kiladi. Bu vodorod ioni manfiy zaryadli nikel –



Расм Кургошинли аккумулятор



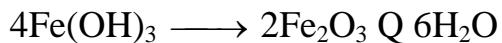
Nikel bilan koplangan temir buyumning korroziyalanishi

Rasm 15

katodga tortilib, undagi temir atomlari koldirilgan elektronlarni kabul kilib kaytariladi:  $2H^Q Q 2e^- \longrightarrow H_2^0$

Bu jarayonda ishtirok etaetgan nikel fakat elektronlarni utkazuvchilik vazifasini bajaradi, lekin uzi uzgarishsiz koladi. Emirilish natijasida xosil bulgan  $Fe^{Q2}$  - ionlari, suvning dissotsiyalanishida xosil bulgan  $ON^-$  - ionlari, suv va xavo - kislorodi ta'sirida kuyidagi moddalarni xosil kiladi:

$Fe^{Q2} Q 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$  va  $4Fe(OH)_2 Q O_2 Q 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$   
 $Fe(OH)_3$  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 reaktsiyasi maxsulotlari (oksiidi, gidroksid tuzi) bajarishi va tezlashtirishi xam mumkin. Metallning ximoyalanmagan kismi (sirtti) anod vazifasini utaydi. Bunday korroziya "parda"li (plenochnaya) korroziya deyiladi (V.A.Kistyakovskiy nazariyasi).

- metall sirtining turli kismlari oksidlovchi (kislorod) 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 metalldan 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 ximoyalananadigan metalning tabiati, ishlatilish maksada va urniga, sharoitiga boglik. Shu usullarning ayrimlari bilan tanishib chikaylik.

*Metallar sirtini legirlash.* Bu usuli ximoyalananadigan metall sirtiga yukori vakuum ostida yoki plazmali purkagich erdamida va termokayta ishlash bilan yupka korroziyaga chidamli metall katlamni etkizishdir. Agar ximoya koplamni Al-metalidan bulsa, "allitir" lash; Sr - bulsa, xromlash, Si - bulsa, silitsirlash deb aytildi. 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 metali - 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 kontsentratsiyasi 75% dan yukori bulgan  $H_2SO_4$  ertimasini 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 ishslash 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 kopланади. 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 potentsiali metall bulakchasi kovsharlanib kuyiladi. Bunda kupincha aktiv metallardan foydalilaniladi. 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 manbadan keladigan elektronlar xisobiga kaytariladi va asosiy metall emirilishdan saklanadi. Bu usuli temir yul reqlarida kup kullaniladi.

Yukoridagilardan tashkari metallarni korroziyadan saklash uchun ular sirtiga turli xil moy moddalar, polimer koplamalar, mum koplamasi, turli bueklar surkash usullari xam kullaniladi.

## **Elektroliz**

*Elektroliz* deb, elektrolitning suyuklanmasi yoki eritmasidan elektr toki utganda boradigan oksidlanish - kaytarilish reaktsiyalariga 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:  $\text{NaCl} \longleftrightarrow \text{Na}^Q \text{ Q Cl}^-$  da  $\text{Na}^Q$  ioni katodda kaytariladi:  $\text{Na}^Q \text{ Q e}^- \longrightarrow \text{Na}^0$ ;  $\text{Cl}^-$  anioni anodda oksidlanadi:  $2\text{Cl}^- - \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$ . Umumiyl xolda:  $2\text{NaCl} \longrightarrow 2\text{Na} \text{ Q Cl}_2$  reaktsiya boradi.

*Eritmaning elektrolizi.* Eritma elektrolizida tuz molekulalari bilan birgalikda suv (erituvchi) molekulalari ishtirok etgani uchun ancha murakkabdir. Eritmada boradigan elektroliz sxemasini tuzaetganda kuyidagi koidalarni bilish zarur:

### Katod jarayonlari uchun:

1. Agar eritmada oksidlanish potentsiali vodorodning oksidlanish potentsialidan kichik bulgan kationlar (aktivlik katorida  $\text{Li}^Q$  dan  $\text{Al}^{Q3}$  gacha) bulsa, katodda suv molekulalari kaytarilib, bu metall ionlari eritmada uzgarmasdan koladi.

2. Agar eritmada standart oksidlanish potentsiali vodorodnikidan kichik, lekin Al nikidan katta bulgan kationlar ( $\text{Al}^{Q3}$  dan  $\text{Pb}^{Q2}$  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  $\text{N}^Q$  - dan keyin turibdi).

### Anod jarayonlar uchun:

1. Agar eritmada kislrodsiz kislotalarning anionlari;  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{F}^-$  lar bilan birga  $\text{H}_2\text{O}$  - ionlari mavjud bulsa, anodda avval kislrodsiz kislota anionlari oksidlanadi.

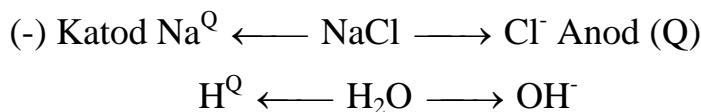
2. Agar eritmada kislrodli kislota anionlari:  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{NO}_3^-$  lar  $\text{H}_2\text{O}$  bilan birgalikda kelsa, u xolda anodda  $\text{H}_2\text{O}$  molekulalari oksidlanadi, chunki

bu anionlarning oksidlanish potentsiallari suv molekulasining 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 reaktsiyalari tengmalasi tuzning.

Echish: Masalaning shartidan kurinib turibdiki elektroliz eritmada borayapti. Osh tuzi ( $\text{NaCl}$ ) malekulalari eritmada dissotsiatsiyalangan xolda buladi:  $\text{NaCl} \longleftrightarrow \text{Na}^Q + \text{Cl}^-$ . Bu ionlardan  $\text{Na}^Q$  manfiy zaryadli elektrod - katodga tortiladi,  $\text{Cl}^-$  esa musbat zaryadli elektrod - anodga tortiladi. Bulardan tashkari eritmada suv molekulalari xam bulgani uchun ular xam elektroliz jarayonida katnashadilar, anikrogi suvning dissotsiatsiyalishi natijasida xosil buladigan  $\text{N}^Q$  va  $\text{ON}^-$  ionlari mos ravishda katod va anodga tortiladi. Buni kuyidagi sxemada kurish mumkin:

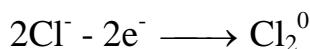


Sxemadan kurinyaptiki katodda  $\text{Na}^Q$  va  $\text{N}^Q$  ionlari kaytarilishi kerak. Bulardan  $\text{Na}^Q$  ionning oksidlanish potentsiali ( $E^0$  q -2,71 v) vodorod ionning shartli oksidlanish potentsiali ( $E^0$  q O v) dan kichik:

$$E_{\text{Na}/\text{Na}^+} < E_{\text{H}/\text{H}^+}$$

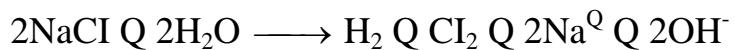
Shuning uchun katodda vodorod ionlari kaytariladi, eritmada  $\text{Na}^Q$  - ionlari koladi:  $2\text{N}^Q + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2^0$  (tugrirogi:  $2\text{N}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{N}_2^0 + 2\text{ON}^-$  suv molekulalari kaytariladi).

Anodda xlор va  $\text{N}_2\text{O}$  molekulalari oksidlanishi kerak. Lekin xlор ionlari kislorodsiz kislota koldigi bulganligi uchun anodda  $\text{Cl}^-$  ionlarining oksidlanishi ruy beradi:



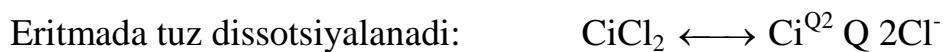
Demak  $\text{NaCl}$  tuzining eritmasi elektroliz kilinganda katodda  $\text{N}_2\text{O}$  molekulalari kaytariladi, anodda xlор ionlari oksidlanadi. Elektroliz maxsuloti

sifatida vodorod va xlor gazlari xosil buladi. Eritmada esa  $\text{Na}^{\text{Q}}$  va  $\text{OH}^-$  ionlari koladi, eritma kuchli ishkoriy muxitga ega buladi:

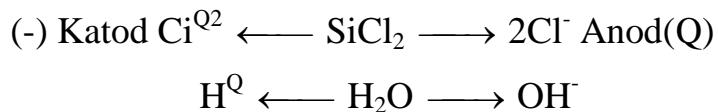


Endi kuyidagi masalani kurib chikaylik. M:  $\text{CaCl}_2$  tuzi eritmasining elektroliz sxemasini tuzing.

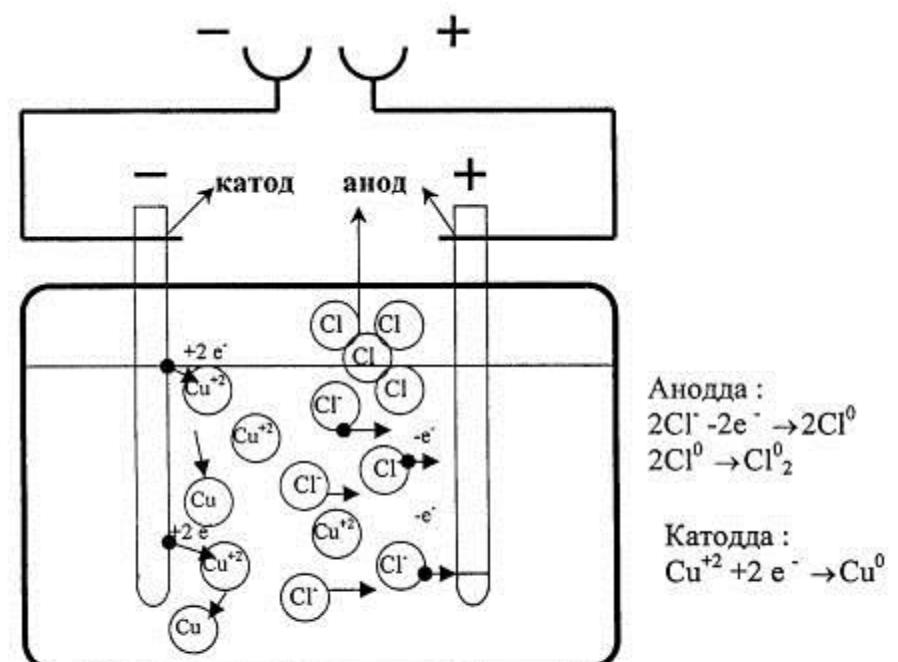
Echish: Elektroliz kilinayotgan tuz tarkibiga kirgan kation yukorida kurib chikilgan masaladagi tuz tarkibidagi ionlardan ancha kiladi. Chunki kation ( $\text{Si}^{\text{Q}2}$ ) oksidlanish potentsiali katorida vodoroddan keyin turadi.  $\text{Cl}^-$  anioni kislородли kislota koldigi. Shuning uchun bu tuz eritmasining elektrolizi kuyidagicha boradi.



Bu eritmaga elektrodlar tushirilib ularga tok ulansa, katodga mis (II) ionlari anodga esa xlor ionlari tortiladi. Eritmada suv molekulalari 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:  $\text{Si}^{\text{Q}2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Si}^0$  (eritmada  $\text{H}^{\text{Q}}$ -ionlari koladi. Chunki,  $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}} < E^0_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0}$  Anodda:  $E^0_{\text{Cl}^-/\text{Cl}^0} <$



## 16-Расм Мис хлорид эритмасининг электролиз схемаси

$E^0_{\text{HQ}/\text{H}_2}$  bulgani uchun xlor ionlari oksidlanadi, ya'ni;  $2\text{S}\text{I}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2^0$ . Bu elektroliz paytida boradigan oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalarini birgalikda yozib, elektrolizning umumiyligi tenglamasini tuzamiz:



Demak,  $\text{SuCl}_2$  tuzi eritmasi elektroliz kilinsa, anodda xlor ionlari oksidlanib xlor gazi chikar ekan. Katodda  $\text{Su}^{Q2}$  ionlari kaytarilib mis metali xolida ajralar ekan. Eritmada suv molekulalari kolayeradi.

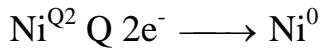
Ba'zi xollarda elektrolizni elektroliz kilinaetgan tuz tarkibiga kirgan metallardan yasalgan elektrodlar erdamida xam utkaziladi. Bunday elektrolizni "eruvchan anod" elektrolizi deyiladi. Bunga kuyidagi elektroliz misol buladi.

Masala:  $\text{NiSO}_4$  eritmasini nikel elektrodlari erdamida elektroliz kilindi. Shu elektrolizning sxemasini tuzing.

Echish: eritmada  $\text{Ni}^{Q2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  ionlari va suv molekulalari bor.

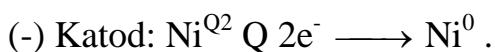
Elektrodlarga kuchlanish berilganda nikeldan yasalgan anod eriy boshlaydi, yan'ni nikel atomlari oksidlanib eritmaga nikel ionlari xolida uta boshlaydilar:  $\text{Ni}^0 - 2e^- \longrightarrow \text{Ni}^{Q2}$

Eritmadagi nikel ionlari katodga tortilib kaytarila boshlaydi:



Bunda anod erib kancha ionlarini xosil kilsa, shuncha  $\text{Ni}^{Q2}$  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 eritmagan utgan elektr mikdori ( $J*t$ ) ga tugri proportionaldir.

Faradeyning ikkinchi konuni kuyidagicha ta'riflanadi: elektrodlarda ajralib chikadigan moddalar mikdori shu modda (ion) larning ximiyaviy ekvivalentiga tugri proportionaldir. Modda mikdoriga tegishli bulgani uchun ikkala konuni umumlashtirib elektrodlarda ajralib chikadigan modda mikdorini xisoblash mumkin:

$$m q I*t*EG'F$$

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;

$$VqI^*t V_e G'F$$

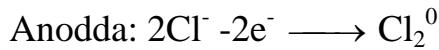
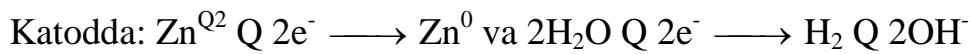
Bu erda:  $V$  - ajralib chikkan gazning xajmi, ml;  $V_e$  - ajralib chikkan gazning ekvivalent xajmi. Formulalarda keltirilgan  $I^*t$  kupaytma eritmadan utaetgan elektr mikdorini ifodalaydi va  $Q$  xarfi bilan belgilanadi. Agar 1 Kl elektr mikdori elektrolizerdan utsa elektrodlarda  $E$  q EG'F 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 elektrodlarda ajralib chikadigan moddalar mikdorini xisoblang.

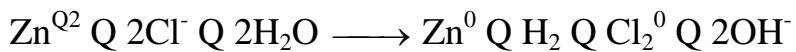
Echish: Avval elektroliz sxemasini tuzamiz;



Bu tuz tarkibidagi  $\text{Zn}^{Q2}$  kation oksidlanish potentsiali katorida vodorod bilan Al urtasida joylashgan  $E$  q -0,76 v. Shu sababli katodda bir vaktda rux ionlari va vodorod ionlari (anikrogi suv molekulalari) kaytiraladi. Anodda esa  $\text{Cl}^-$  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:

$$m_{\text{Zn}} = \frac{\varrho \cdot J \cdot t}{F} = \frac{32.5 \cdot 0.6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0.727 \text{ g}$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{V \cdot J \cdot t}{F} = \frac{11.2 \cdot 0.6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0.250_1$$

$$V_{\text{Cl}_2} = \frac{V \cdot J \cdot t}{F} = \frac{11.2 \cdot 0.6 \cdot 60 \cdot 60}{96500} = 0.250$$

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  $\eta$ - xarfi bilan belgilanib kuyidagicha xisoblanadi:

$$\eta = \frac{m_{\text{мајкриба}}}{m_{\text{назарий}}} * 100\%$$

Bunda:  $m_{\text{таjриba}}$  - tajribada ajralib chikkan modda massasi.

$m_{\text{наzariy}}$  - 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 kanday yuzaga keladi?
3. Nernst formulasini yozib, uni izoxlang.
4. Potentsial xosil kiluvchi ionning kontsentratsiyasi "1 molG'l" bulsa, bu elektrod potentsiali kanday nomlanadi?
5. Oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalarining E.Yu.K i kanday xisoblanadi va reaktsiya tugri yunalishda borishi uchun u kanday shartni kanoatlantirishi kerak?
6. Oksidlanish-kaytarilish reaktsiyalarida bajarilgan ish, Gibbs energiyasi kanday bulishi kerak?
7. Standart oksidlanish potentsiali nima? Uning amaliy axamiyati nimadan iborat?
8. Vodorod elektrodi kanday ishlaydi, u nima maksadda kullaniladi?
9. Galvanik element nima? U kanday ishlaydi?
10. Galvanik elementning E.Yu.K kiymati kanday xisoblanadi?
11. Korroziya va uning asosiy turlarining moxiyatini tushuntiring.
12. Korroziyadan ximoyalanishning asosiy turlarini izoxlang.
13. Ximiyaviy korroziya kanday faktorlarga boglik buladi?
14. Elektroximiyaviy korroziya kanday faktorlarga boglik buladi?

15. Elektrolizning moxiyati nimadan iborat?
16. Eritmada boradigan elektroliz uchun kanday (anod va katod) koidalar bor?
17. Eruvchan anod elektrolizining moxiyatini tushuntiring.
18. CuSO<sub>4</sub> eritmasini kumir va mis elektrodlari ishtirokidagi elektroliz sxemalarini tuzing.
19. Elektroximiayiy 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 reaktsiyalari elektr yurituvchi kuchi, (E.Yu.K.), reaktsiyalarning yunalishi, Nernst tenglamasi, standart oksidlanish potentsiali, normal vodorod elektrodi, metallarning kuchlanishlar katori, galvanik elementlar, korroziya, ximiyaviy va elektroximiayiy korroziya, katod va anod buyicha korroziya, "pardali" korroziya, korroziyadan ximoyalash, legirlash (xromlash, silitirlash), plakirlash (okunlash, ruxlash, kalaylash), oksidlash, fosfatlash, protektor ximoya, katod ximoyalash usullari, elektroliz, suyuklanma, eritmaning elektrolizi, Faradey konunlari, elektroximiayiy ekvivalent, eruvchan anod elektrolizi, tok buyicha unum.

## **XI MAVZU**

### **KOMPLEKS BIRIKMALAR VA UALAR XOSIL BULISHINI TUSHUNTIRUVChI ASOSIY NAZARIYALAR**

#### **Reja:**

1. Kompleks birikmalar xakida umumiyl 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  $\text{NH}_3$  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.

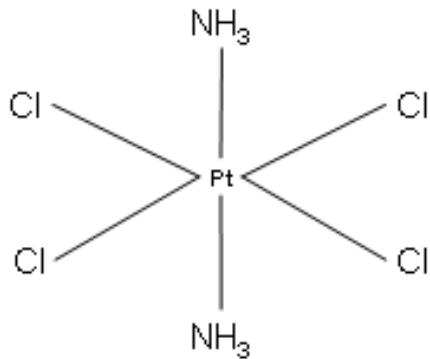
*Kompleks birikma* deb, kattik xolatda va eritmalarda mustakil mavjud bula oladigan va tarkibida kompleks ion saklagan murakkab birikmalarga aytiladi.

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. Verneraga (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 ( $Q_n$ ) 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 umumiyligini boglanishlar sonidir.

M:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$  kompleks birikmada Pt - markaziy ion, oksidlanish darajasi Q<sub>2</sub>, koordinatsion soni 4(Cl) Q 2(NH<sub>3</sub>) q 6 ga teng, ya'ni Pt<sup>Q2</sup> ioni 4 ta Cl ioni va 2NH<sub>3</sub> molekulasi bilan 6 ta ximiyaviy bog xosil kilgan:



Markaziy ion koordinatsion sonining kiymati shu ion radiusiga oksidlanish darajasiga, atom orbitallarining gibrildanish turiga, ligandning tabiatи va dentatligiga boglik buladi.

Kupchilik xollarda oksidlanish darajasi Q1 bulgan ( $\text{Ag}^{\text{Q}}$ ) ionlarning koordinatsion soni - 2, oksidlanish darajasi Q2 va Q3 bulgan ( $\text{Hg}^{\text{Q}2}$ ,  $\text{Zn}^{\text{Q}2}$ ,  $\text{Cu}^{\text{Q}2}$ ,  $\text{Fe}^{\text{Q}3}$ ,  $\text{Fe}^{\text{Q}2}$ ,  $\text{Cr}^{\text{Q}3}$ ,  $\text{Al}^{\text{Q}3}$ ,  $\text{Co}^{\text{Q}3}$ ,  $\text{Ni}^{\text{Q}2}$ ,  $\text{Ni}^{\text{Q}3}$ ,  $\text{Mg}^{\text{Q}2}$ ,  $\text{Ca}^{\text{Q}2}$ ,  $\text{Pt}^{\text{Q}2}$ ,  $\text{Pd}^{\text{Q}2}$ ) ionlarning koordinatsion soni 4, 5, 6, oksidlanish darajasi Q4 va Q6 bulgan ionlar ( $\text{Pt}^{\text{Q}4}$ ,  $\text{Pd}^{\text{Q}4}$ ,  $\text{Ir}^{\text{Q}4}$ ,  $\text{Os}^{\text{Q}4}$ ,  $\text{Ru}^{\text{Q}4}$ ,  $\text{MoO}_2^{\text{Q}2}$ ,  $\text{WO}_2^{\text{Q}2}$ ) ning koordinatsion soni 6, 8 va ba'zan 12 gacha etishi mumkin.

Kompleks birikmalarning asosiy tarkibiy kismlaridan biri ligandlardir. Ligandlar - bular atomlarida bir yoki bir necha (ximiyaviy boglanishda ishtirok etmagan) elektron jufti bulgan manfiy zaryadli ionlar ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_3^{=2}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{=2}$ ,  $\text{S}^{=2}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ) va neytral molekulalar ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  - 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, kislород, oltingugurt atomlari saklagan kupchilik moddalardir. Kompleks birikma xosil bulishida bu ion va molekulalar markaziy ion bilan xam kovalent (yoki ion) boglanish, xam koordinatsion boglanish xosil kiladilar va markaziy ion koordinatsion sonining ma'lum kismini band kiladilar.

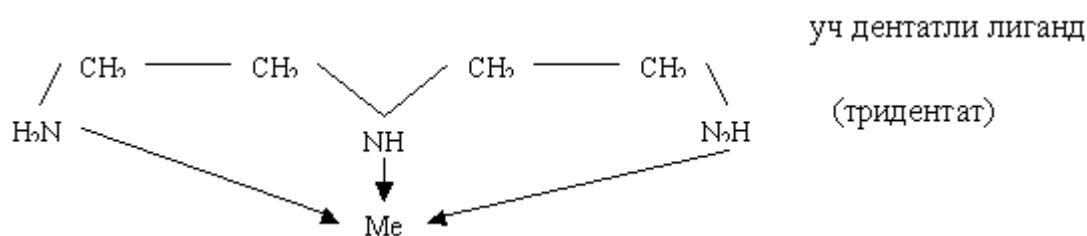
Xar bir ligandning markaziy atom koordinatsion sonining kancha (nechta) sini band kila olish xususiyati *dentatlik* deyiladi.

Yukorida keltirilgan ligandlardan:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ionlari,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  kabi molekula kompleks birikmada markaziy

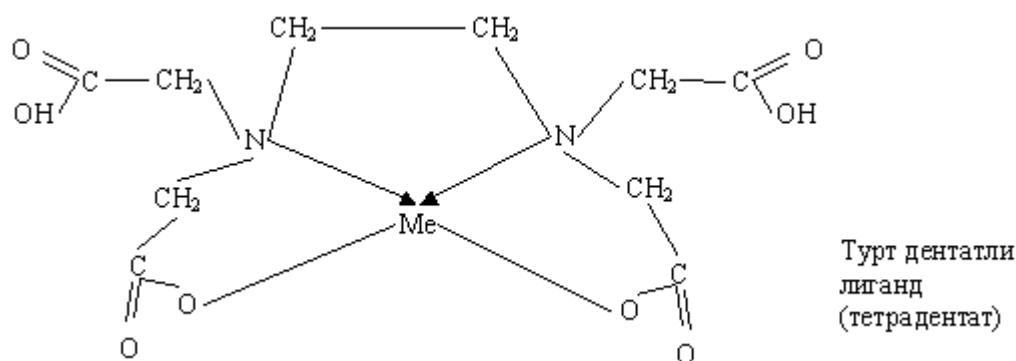
ionning 1 ta koordinatsion sonini band kiladi va bular monodentat ligandlar deyiladi.

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ;  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$  kabi ion va molekulalarda ikkita valentlik bush yoki 2 ta va undan ortik taksimlanmagan elektronlar jufti bulgani uchun bir vakta 2 ta koordinatsion joyni band kiladilar, ular bidentat ligandlar deyiladi.

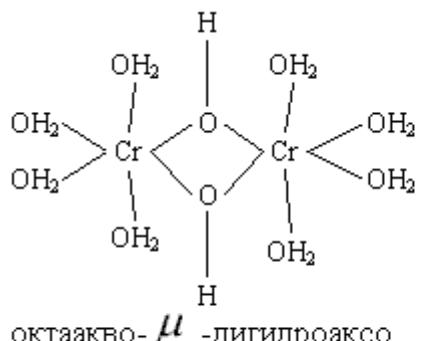
Shunday molekulalar xam borki ular tarkibida 2 va undan ortik donor atomlar bulgani uchun kup dentatlik namoyon kiladilar. Bunday ligandlarni polidentat ligandlar deyiladi. Bunday ligandlarga misollar:



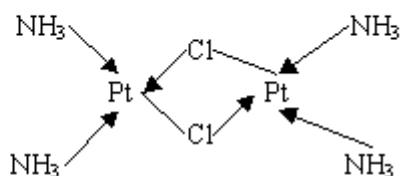
Polidentat ligandlarni "kompleks" lar xam deyiladi. Shunday komplekslarga etilendiamintetrasirka kislotaning ikki natriyli tuzi xam tegishli bulib, uning kompleksi kuyidagicha:



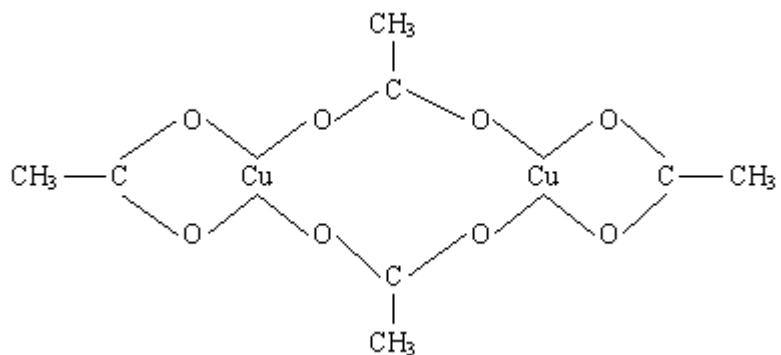
Ba’zi xollarda bir markaziy ionga koordinatsiyalangan (boglangan) ligand ayni vakta boshka markaziy ion bilan xam koordinatsiyalanadi. Bunda ligand ikkala ionni boglovchi "kuprik" vazifasini utaydi. Shu sababli bunday ligandlarni "kupriksimon" (mostikovo'y) ligandlar deyiladi. Ularning dentatligi 2 va undan yukori buladi:



октаакво-  $\mu$ -дигидроаксо  
хромат (III)



тетрааммин-  $\mu$ -дихлоро платина (II)



Diatsetato-  $\mu$ -diatsetat mis (II)

Yukoridagi birikmalarda  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  0va  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  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 kuyidagicha:

Agar ligand sifatida manfiy zaryadli ionlar bulsa,  $\text{Cl}^-$  - xloro,  $\text{Br}^-$  - bromo,  $\text{I}^-$  - iodo,  $\text{F}^-$  - ftoro,  $\text{CN}^-$  - tsiano,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  atsetato,  $\text{NSO}_3^-$  - formiato,  $\text{SO}_4^{2-}$  - sulfato,  $\text{NO}_2^-$  - nitro,  $\text{NO}_3^-$  nitrato,  $\text{SO}_3^{2-}$  - karbonato xolida aytiladi.

Agar ligand  $\text{N}_2\text{O}$  bulsa "akva",  $\text{NH}_3$  ammin,  $\text{SO}$  - karbonil,  $\text{NO}$  - nitrozo deb nomlanadi.

Agar bir xil metall ioni turli oksidlanish darajasida kompleks birikma tarkibiga kirsa, 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 aytildi va eziladi) va nomi, keyin markaziy ionning nomi va oksidlanish darajasi, oxirida tashki sferadagi kation yoki anionning nomi aytildi.



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.



Agar ligand sifatida murakkab tarkibli organik moddalar ishlatsa, bunday kompleks birikmalarining nomlanishi ancha murakkab va uziga xos buladi.

### **Kompleks birikmalar xosil bulishini tushuntiruvchi nazariyalar**

Kompleks birikmalarining 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 Sletter 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 kanday 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

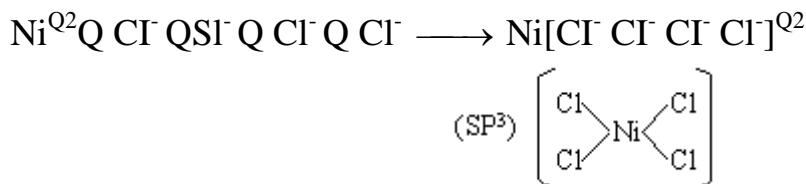
elektron orbitallarning uzaro kushilib ketishi - gibriddanishi natijasida xosil bulgan fazoda ma'lum yunalish va energiyaga ega bulgan "gibridd" orbitallar deyiladi. Markaziy ion koordinatsion soni va kompleksning tuzilishi ana shu gibriddanishda ishtirok etuvchi (s, p, d) orbitallarning turi va soniga bevosita boglik buladi.

Markaziy ion valent orbitallarining gibriddanish turi va molekulalarning tuzilishi (konfiguratsiyasi)

Ion yoki molekula	Gibriddanish turi	Molekulaning 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 kuyidagi komplekslarni xosil bulishini kurib chikaylik:

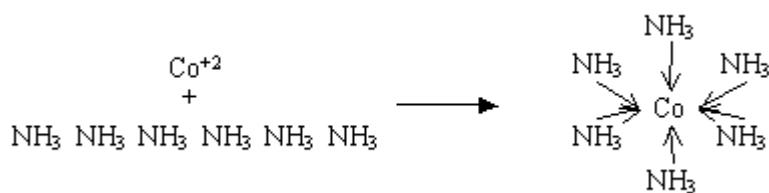
$Ni^{Q2}Q 4Cl^- \longrightarrow [NiCl_4]^{2-}$  kompleks ion xosil bulishida elektron tuzilishi  $3d^84s^04p^0$  bulgan  $Ni^{Q2}$  ioni 1 ta 4s va 3 ta 4p bush orbitallarini gibriddanishi ( $sp^3$ ) tufayli xosil bulgan 4 ta orbitalga 4 ta  $Si^-$  ionining 4 juft elektronini kabul kilib oladi:



Xosil bulgan kompleks ionda Ni ning gibriddanish turi  $sp^3$  bulgani uchun, molekulaning tuzilishi tetraedrik kurinishda buladi. Boglanishda ishtirok etmagan 3d - orbitalda 2 ta tok spinli elektronlar bulgani uchun  $[NiCl_4]^{2-}$  kompleks ioni paramagnit xususiyatga ega buladi.

Kuyidagi  $\text{SO}^{Q^3}$  ionini  $\text{NH}_3$  - molekulalari bilan xosil kiladigan kompleksni kurib chikadigan bulsak,  $\text{SO}^{Q^3}$  ionning elektron tuzilishi  $3d^6\ 4s^0\ 4p^0$  kurinishda bulib,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{Q^3}$  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  $\text{NH}_3$  - molekulastdagi 1 juftdan elektronlar kuchishi natijasida 6 ta Co-N donor-aktseptor bogi xosil buladi:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{Q^3}$  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 xossalari tulik tushuntira olmaydi. Bu savollarga ligandlarning "kristall maydon nazariyasi" tulik javob beradi.

### **Kristall maydon nazariyasi**

Bu nazariya dastlab kristall moddalarning xossalari 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 fakatgina markaziy ion elektronlarining energetik xolatigagina ta'sir etadi" - degan tushunchaga kelish kerak. Bu nima degani?

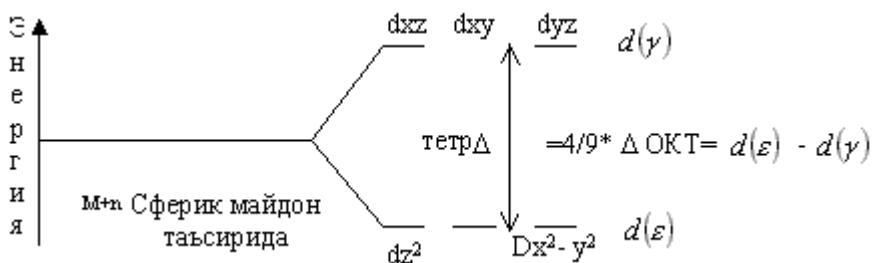
Ma'lumki, d elementlarda 5 ta d - elektron orbitali bulib, bu orbitallar erkin ion ( $M^{Qn}$ ) da energiyalari jixatidan bir xil, ya'ni "ayniy" orbitallardir. Agar shu ion simmetrik tekis joylashgan manfiy zaryaldi zarrachalarning ta'sir maydoniga "tushsa" bu orbitallarning ayniyligi buzilmaydi. Mabodo nosimmetrik maydon (oktaedrik, tetraedrik) ta'sirida bulsa bu ayniylik 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  $d_{xz}; d_{xy}; d_{yz}$  fakatgina 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)

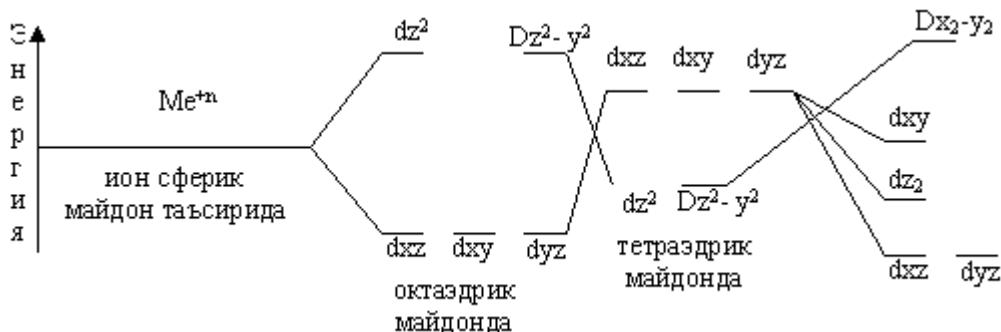
$\Delta_{\text{okt}} = d_r - d_\varepsilon$  bulib,  $\Delta$  okt - "tarkalish" yoki "eyilish" energiyasi deyiladi. ( $\Delta$ ning kiymati  $1 \text{ ev} < \Delta < 4 \text{ ev}$ ) oralikda buladi.

Agar  $M^{Qn}$  ionga 3tetraedrik xolatda joylashgan L- lar ta'sir etsa, u xolda kuprok  $dxz$  ;  $dyz$  orbitallar kuchli energetik uzgarishga uchraydi va bunda kuyidagi sxema urinli buladi:



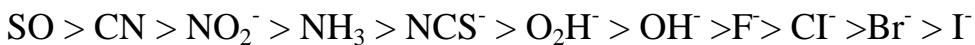
Umuman, d - orbitallarning kanday darajada "tarkalishi" kompleksning tuzilishiga, markaziy ion va ligandning tabiatiga boglik.

*Kvadrat maydon ta'siri:* Bu ta'sirning energiyasi  $\Delta_{\text{okt}}$  dan xam ancha yukori va d- orbitallarning 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,  $\Delta$  ning kiymati ligandning ta'sir kuchiga boglik buladi. Buni kuyidagi katorda kurish mumkin (Ligandlarning spektroximiyaviy katori).



b) Markaziy ionning zaryadi ( $Q_n$ ) ortishi bilan bir xil tuzilishli va bir xil tarkibli komplekslarda  $\Delta$  - ortadi.

v) Bir xil komplekslar uchun markaziy ionning (tartib rakami ( $Z$ ) yadro zaryadi gruppachada ortishi bilan ( $3d$   $4d$   $5d$   $6d$ )  $\Delta$  ning kiymati 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 nazariyasini 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  $-\Delta$  va d - orbitaldagi elektronlarning uzaro ta'sir energiyasi  $E_{d-d}$  kiymatiga boglik;

- 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.

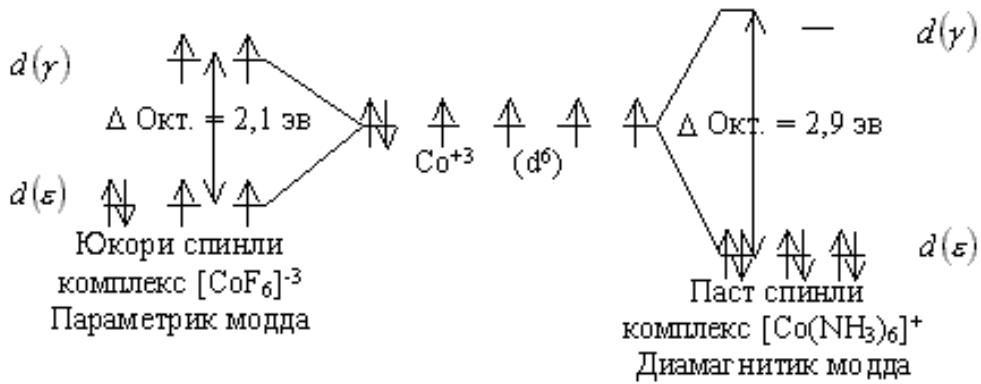
d-xolatdagi el-nlar soni	Kuchsiz maydon		Kuchli maydon	
	$d_{\varepsilon}$	$d_r$	$d_{\varepsilon}$	$d_r$
4	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow\uparrow\uparrow$	
5	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\uparrow$	
6	$\downarrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	
7	$\downarrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow$
8	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$
9	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$
10	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow$

Yukoridagilarga asoslanib:

$[\text{CoF}_6]^{-3}$  (I) va  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{Q3}$  (II) kompleks ionlari xosil bulishini kurib chiksak:  $E_{(d-d)}$  - Co<sup>Q3</sup> ionidagi d- elektronlarning itarilishi energiyasi,  $E_{(F-Co)}$  - ligand (F) ta'sirida d-orbitallarning eyilishi,  $E_{(NH_3-Co)}$  - ligand ( $\text{NH}_3$ ) ta'sirida d-orbitalning eyilishi energiyasi bulib ularning kiymati kuyidagicha:  $E_{(d-d)}$  q 251 kjG'g;  $E_{(F-Co)}$  q 156 kj;  $E_{(H_3N-Co)}$  q 265 kjG'mol

Bu kiymatlarni solishtirib karasak: ya'ni, I uchun  $E_{(d-d)} > E_{(F-Co)}$ ; II uchun  $E_{(d-d)} < E_{(NH_3-Co)}$  buladi.

Shunga asosan kuyidagi sxema urinli:



Shunday diagramma  $\text{So}^{\text{Q2}}$  bilan  $\text{N}_2\text{O}$  va  $\text{CN}$  xosil kilgan birikmalar uchun xam taallukli.

$\text{Co}^{Q2}$  ( $d^7$ ) ning  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{Q2}$  kompleks ioni da 3 ta tok spinli elektron va  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^4$  da 1 ta tok spinli elektron bor. Shuning uchun 1-si yukori spinli, II - si past spinli kompleks buladi.

Ma'lumki, 4;5;6 - davrdagi d- elementlarning kompleks birikmalarida  $\Delta$  - katta kiymatga ega va u xar kanday  $E_{(d-d)}$  - dan katta. Shuning uchun xam bu ionlarning kupchilik komplekslari past spinli moddalardir.

Kompleks birikmalar xosil bulishida kovalent va karrali boglar xosil bulishi mumkin. Kristall maydon nazariyasi fakatgina L bilan M ning elektrostatik ta'sirini nazarda tutgani uchun kompleks birikma xosil bulishini tulakonli olib berolmadidi. Shu sababli bu nazariya kompleks birikmalarning barcha xossa va tuzilishi tugrisida tulik xulosa kilishga imkon bermaydi. Bu savollarga tulik va anik javob beruvchi nazariya kompleks birikma xosil bulishining "molekulyar orbitallar usuli" nazariyasidir.

## **Kompleks birikmalar xosil bulishini «molekulyar orbitallar usuli» nazariyasi**

Ma'lumki, atom orbitallari uzaro birikib molekulyar orbitallarni xosil kilish uchun;

- atom orbitallarining energiyalari uzaro yakin bulishi bu orbitallar ma'lum darajada koplanishi

- molekula boglanish chizigiga nisbatan bir xil simmetriyaga ega bulishi kerak.

Bu shartlar asosida kup tarkalgan oktaedrik kompleks ( $\text{ml}_6$ ) 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 ( $G_s^{(\text{bog})}$  va  $G_s^{(\text{bush})}$ ) 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 ( $G_p, G_x^{(\text{bog})}, G_u^{(\text{bog})}, G_z^{(\text{bog})}$  va  $G_x^{(\text{bush})}, G_u^{(\text{bush})}, G_z^{(\text{bush})}$ ) paydo bulish olib keladi.

v)  $d_{x_2u_2}$  va  $d_{z_2}$  orbitallar ligandlarning ularga tomon yunalgan orbitallari bilan koplanib ikkitadan - molekulyar orbital

( $G_{x_2}^{(\text{bog})}, G_{u_2}^{(\text{bog})}$  va  $G_{z_2}^{(\text{bush})}, G_{x_2}^{(\text{bush})}$ ) larni xosil kiladi.

g) Elektron bulutlar burchaklarning bissektrisalari 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  $\pi_d$  ( $\pi_{xy}, \pi_{xz}, \pi_{yz}$ ) xolida belgilaymiz.

Yukorida aytilgan fikrlarni bu orbitallarning energetik xolatini xarakterlovchi molekulyar orbitallarning energetik diagrammasi kurinishida

ifodalash va izoxlash mumkin. Buni  $[CoF_6]^{-3}$  va  $[Co(NH_3)_6]^{Q3}$  misolida kurib chikamiz.

Molekulyar orbitallarni "ayniylik" darajasiga kura kuyidagicha belgilanadi:

A- bir marta ayniy; E - ikki marta ayniy, T - uch marta ayniy. Shunga kura  $G_s$  - molekulyar orbitallarni  $G_s^{\text{bog}}$  -  $A_{lg}$ ;  $-G_s^{\text{bush}}$  -  $A_{lg}$  xolida; ikki marta ayniy bulgan  $G_d$  - molekulyar orbitallarni  $G_d^{\text{bog}}$  -  $I_g$ ;  $G_d^{\text{bush}}$  -  $-lg^x$  xolida; uch marta ayniy bulgan  $G_p$  - molekulyar orbitallarni  $G_p^{\text{bog}}$  -  $t_{1i}$ ;  $G_p^{\text{bush}}$  -  $t_{1i}$  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  $[CoF_6]^{-3}$  va  $[Co(NH_3)_6]^{Q3}$  ning molekulyar orbitallarida elektronlar taksimlanishi kuyidagicha:  $[CoF_3]^{-3}$  dagi 18 ta valent elektron (6 tasi  $S_o^{Q3}$  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  $[Co(NH_3)_6]^{Q3}$  da xam xuddi shunday. Lekin kolgan 6 ta elektronlar kompleksning boglomovchi 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:

$$(G_s^{\text{bog}})^2(G_p^{\text{bog}})^6(G_d^{\text{bog}})^4(\pi_d)^4(G_d^{\text{bush}})^0$$

Umuman, oktaedrik komplekslarda elektronlarning taksimlanishi  $(G^{\text{bog}})^{12}$  bulib, asosiy fark va  $\pi_d$  va G bush orbitallarda kuzatiladi.  $\Delta$ - 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  $\Delta$ - ning kichikrok kiymatida  $(G^{\text{bog}})^{12}(\pi_d)^3(G^{\text{bush}})^2$  elektron konfiguratsiyalari oktaedrik komplekslari 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 nuktai-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 bushashtiruvchi (yoki boglamovchi) orbitallari energiyalari uzaro kup fark kilish nart. Bu uz navbatida  $\Delta$  - ning kiymatini ortishiga, boshkacharok aytganda M-L urtasida - G bogining kuchi ortishiga olib keladi.

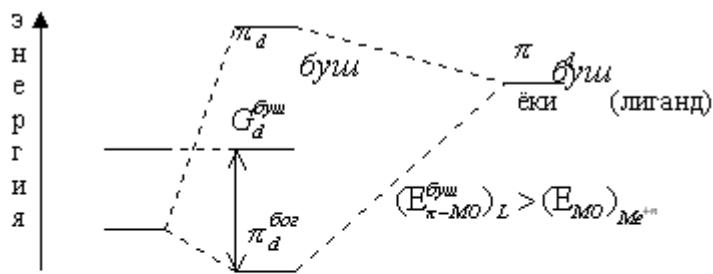
Bulardan tashkari  $\Delta$  ning kiymatiga M-L urtasida - bogi xosil bulishi xam ta'sir etadi.

$\pi$  boglanish kanday 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  $\pi$  - MO lar xam xosil buladi.

$\pi$  boglanish r va d orbitali bulgan yoki  $\pi_{bog}$ ;  $\pi_{bush}$  - MO lari bulgan ikki yadroli molekulalar ishtirokida xosil buladi.

Kuyidagi sxemadan aenki, d orbitallarning  $\pi$  - MO lar xosil bulishida ishtirok etishi  $\Delta$  - kiymatining uzgarishiga olib keladi. Bu uzgarish M ning va kombinatsiyada ishtirok etuvchi L lar orbitallarining energetik xolatlariga boglik.

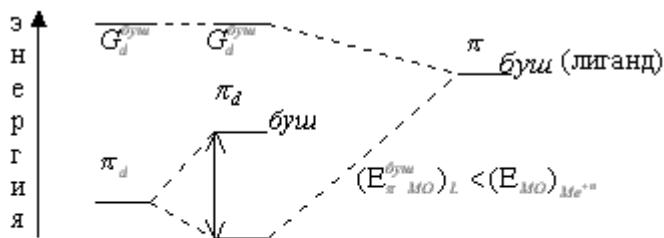


G Бог хосил  
 килишда иштирок  
 этган комплекс  
 орбиталлари

$\pi_{\text{бог}}$   
 Г ва  $\pi$  -  
 булган комплекс  
 МО-лари

$\pi_{\text{бог}}$   
 Р ёки  $\pi$  -  
 лиганднинг буш  
 -МО ёки d-АО  
 орбиталлари

Kurinib turibdiki,  $\pi$  - bogi xosil bulishida energiyasi jixatidan kompleksning MO -dan yukori xolda joylashgan ligand (d;  $\pi^{\text{bush}}$ ) orbitallari



Г богловчи  
 МО комплекс

$\pi_{\text{бог}}$   
 Г ва  $\pi$  -  
 богли  
 комплекс

$\pi_{\text{бог}}$   
 Р ёки  $\pi$  -  
 лиганд  
 орбиталлари

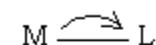
ishtirok etsa,  $\Delta$  - ning kiymati ortadi. Bunda ( $\pi^{\text{bog}}$ ) orbitall xosil bulishda metallning elektron buluti kisman ligandlarning orbitallariga siljiydi va ML xolidagi  $\pi$  – dativ boglanish xosil buladi. Agar kuyidagi sxemaga mos keluvchi xolat kuzatilsa:

$\pi$  boglanishda energiyasi d  $\mathcal{E}$  - orbitallarning energiyasidan kam enegiyaga ega bulgan ligand orbitallari (r yoki  $\pi^{\text{bog}}$ ) ishtirok etsa, ning kiymati kamayadi. Bunda kompleks MO lari xosil bulishida ligandning elektron zichligi bir kism M - ning orbitallariga siljiydi, bu ML urtasida donor - aktseptor ta'sir (boglanish) ga olib keladi.

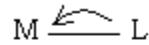
Shulardan xulosa kilib, ML urtasida 2 xil - boglanish:

$\pi$  - dativ

$\pi$  - donor-aktseptor



донор акцептор  
хосил булиши мумкин.



акцептор - донор

Yukoridagilarga asoslanib,  $\pi$  - aktseptorlik xossasiga ega bulgan ligandlar ta'sirida  $\Delta$  - eyilishi kiymati ortadi, agar  $\pi$  - donor ligandlar ta'sirida esa  $\Delta$  - kamayadi, degan xulosaga kelishi mumkin.

Umuman, ligandlarni kuyidagi G - va  $\pi$  - donor-aktseptor turlariga bulish mumkin:

G - donor : NH<sub>3</sub>; N<sub>3</sub>R; NCS<sup>-</sup>;

G,  $\pi$  -donor : F<sup>-</sup>; OH<sup>-</sup>; H<sub>2</sub>O; ROH; R<sub>2</sub>O;

kuchsiz  $\pi$  aktseptorlik xossali:

G,  $\pi$  - donor: Cl<sup>-</sup>; Br<sup>-</sup>; J<sup>-</sup>; SH<sup>-</sup>; SCN<sup>-</sup>;

G-donor,  $\pi$  -aktseptor: CN<sup>-</sup>; CO; NO; PR<sub>3</sub>; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

$\pi$  -donor  $\pi$  -aktseptor: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

### Kompleks birikmalarning barkarorligi

Kompleks birikmalar turli erituvchilarda eriganda ularning eritmalarini xosil buladi. Ba'zi xollarda kompleks birikmalarni sintez kilish eritmada olib boriladi. Kompleks birikmalarning eritmardagi xolati uziga xos bulib, bu eritmada ular uzlarini kup negizli elektrolitlar singari tutadilar. Ularning eritmada erishi, dissotsiyalanishi yoki, aksincha, xosil bulishi kup boskichli kaytar reaktsiyalardan iborat buladi.

Umumiylarda eritmada kompleks xosil bulishi M QnL [MLn] tenglama bilan ifodalananib, bu reaktsiyaga massalar ta'siri konunini kellasak:

$$K = \frac{[MLn]}{[M][L]^n} \quad K = [MLn]/[M][L]^n \text{ buladi}$$

K - kompleks xosil bulish reaktsiyasining muvozanat doimiysi yoki kompleksning barkarorlik doimiysi K deyiladi va kupchilik xollarda  $\beta$  - xarfi bilan ifodalananadi.

Kompleks birikmalarниң қосылған булиши боскічлі харakterга ега болған үшін үздікдегі реакция үшін  $[M(L)_6]$ -тәркіблі комплекс боскічма-боскіч қосылған булишінің мувозанат доимиялары:



$$\beta = K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]} \quad \text{va xokazo}$$



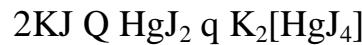
$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 = \frac{[ML_6]}{[ML_5] \cdot [L]}$$

Umuman,  $ML_6$ -комплекс бирімнің барқарорлығы жаңа бір боскіч барқарорлық доимияларынан купайтмасына тенгdir:

$$\beta_2 = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4 \cdot \beta_5 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 = \frac{[ML_6]}{[M] \cdot [L]^6} \quad \text{куринішда езилади.}$$

Үздікдегі өмірлеу тәнгілама мөс келувчи  $[\text{HgJ}_4]^{-2}$  комплекс иони қосылған булиши және  $\text{K}_{\text{bek}}$  ifодаларынан мөндеу куралып:

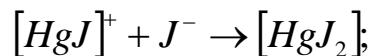
Өмірлеу тәнгілама:



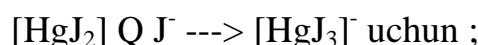
Боскічма - боскіч қосылған булиши:



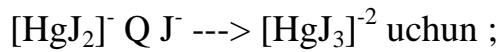
$$\beta_1 = K_1 = \frac{1}{K_{\delta ek}} = \frac{[\text{HgJ}^+]}{[\text{Hg}] \cdot [J^-]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{1}{K_{1\delta ek}} \cdot \frac{1}{K_{2\delta ek}} = \frac{[\text{HgJ}_2]}{[\text{HgJ}^+] \cdot [J]}$$



$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{1}{K_{1\delta ek}} \cdot \frac{1}{K_{2\delta ek}} \cdot \frac{1}{K_{3\delta ek}} = \frac{[HgJ_3]}{[HgJ_2] \cdot [J]}$$



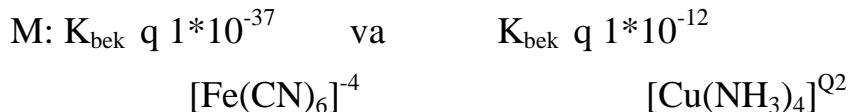
$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{1}{K_{1\delta ek}} \cdot \frac{1}{K_{2\delta ek}} \cdot \frac{1}{K_{3\delta ek}} \cdot \frac{1}{K_{4\delta ek}} = \frac{[HgJ_4]^{-2}}{[HgJ_3] \cdot [J]}$$

Kompleks birikmaning barkarorlik doimiysi ( $\beta$  yoki  $K_{bar}$ )ga teskari kiymat kompleksining bekarorlik doimiysi deyiladi:

$K_{\delta ap} = \frac{1}{K_{\delta ek}} = \frac{1}{K}$ ; Kupchilik xollarda  $K_{bar}$  urniga  $K_{bek}$  kiymati eziladi va

uning kiymatiga asoslanib kompleksning barkarorligi tugrisida xulosa kilinadi.

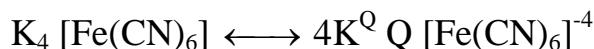
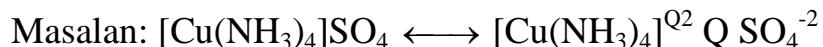
Xar kanday  $K_{bar}$  kiymati kanchalik katta bulsa ( $K_{bek}$ -kancha kichik bulsa) bu kompleks shunchalik barkaror buladi.



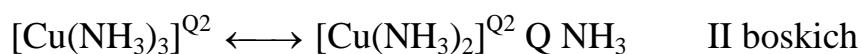
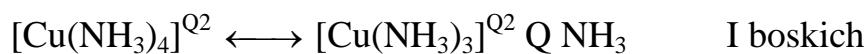
bulgan birikmalardan birinchisi barkaror xisoblanadi.

Kompleks birikmalarning  $K_{bek}$  - kiymati kompleks birikmaning tarkibiga, temperaturaga, erituvchining tabiatiga boglik bulib, kompleksning, metall ionining va ligandning eritmadiagi 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  $[Cu(NH_3)_4]^{Q2} \longleftrightarrow Cu^{Q2} Q 4NH_3$  Ikkinchи kompleks misolida:



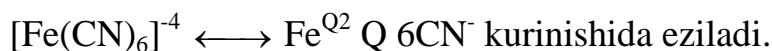
Shu boskich uchun  $K_{bek}$ - ifodasi:

$$K_{bek1} = \frac{[Fe(CN)_5]^{-3} \cdot [CN^-]}{[Fe(CN)_6]^{-4}}$$



$$K_{bek2} = \frac{[Fe(CN)_4]^{-2} \cdot [CN^-]}{[Fe(CN)_5]^{-3}}; \text{ va xokazo}$$

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 boskichdagи dissotsiyalanish doimiylari  $K_{bek1}$ ,  $K_{bek2}$  va xokazolar kupaytmasidan iborat buladi. Ikkala kompleks ionlar uchun:

$$K_{bek} q K_{bek1} * K_{bek2} q \frac{[Cu^{Q2}]^* [NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)_4]^{Q2}]}$$

$$K_{bek} q K_{bek1} * K_{bek2} * K_{bek3} * K_{bek4} * K_{bek5} * K_{bek6} q \frac{[Fe^{+2}] \cdot [CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{-4}} = 1 \cdot 10^{-37}$$

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 kanday 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 aytildi, ularning turlarini anik misollar erdamida izoxlang.

6. Kompleks birikmalarda izomeriya xodisasi ruy berishining sababi nimada?

7. Ligandlarning dentatligi deganda nimani tushunasiz?

8. "Kompleksonlar" katoriga kanday 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.

## G L O S S A R I Y

Additivlik -	biror sistemaning xossasini shu sistemani tashkil etuvchi elementlar xossalari 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 almashinuvliz 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'ladi
Aylanma spektrlar -	molekulalarning bir butun tarzda aylanishi bilan bog'liq bo'lgan molekulaviy spektrlar
Aylanma 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'limgan 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 mexanik sistemaning uning nuqtalari tezligiga bog'liq bo'lgan energiyasi; moddiy nuqta uchun shu nuqta massasining uning tezligi kvadratiga ko'paytmasining
Kinetik energiya -	

	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 $\text{с/мол}$ modda ishg'ol qilgan hajm
Kritik harorat -	moddaning kritik xolatdagi harorati.
Kritik xolat -	bir-biri bilan muvozanatda ( <i>masalan, suyuqlik va uning bug'i, ikki suyuqlik orasida va b.</i> ) fazalar orasidagi farqning yo'qolishidan hosil bo'ladigan modda ( <i>yoki moddalar aralashmasi</i> ) ning holati
Molekula -	Moddaning kimyoviy xossalari 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 molekulalar konfiguratsion izomerlar hosil qiladi ( <i>masalan, enantiomerlar, <math>\pi</math>-diastereomerlar</i> ).
Molekula konformatsiyasi -	Atomlarning molekula tarkibida fazoda bir yoki bir necha $\sigma$ -bog'lar atrofida aylanishidan hosil bo'lgan molekulalarning turli holatlari; Konformatsion izomerlar ochiq zanjirli va halqali birikmalarda uchraydi.
Molekula simmetriyasi -	molekulaning muvozanatiy 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 qutblanganlikning moddaning molyar hajmiga ko'paytmasi
Molyar qutblanganlik -	barcha atom yadrolarining tarkibiy qismi bo'lgan protonlar va neytronlarning umumiyligi
Nuklonlar -	amalda musbat va manfiy elektrik zaryadlarning zichligi birday bo'lgan qisman yoki to'liq ionlangan gaz
Plazma -	ichida zarrachaning potentsial energiyasi tashqaridagidan kichik bo'ladigan fazoning chegaralangan sohasi
Potentsial chuqurlik ( <i>o'ra</i> ) -	tizim umumiyligi energiyasining tizimni tashkil qilgan nuqtalarining o'zaro holatiga xamda ularning tashqi kuch maydonidagi holatiga bog'liq bo'lgan qismi
Potentsial energiya -	lotincha, " <i>refractio</i> " - <i>sinish-</i> so'zidan olingan, to'lqin fazaviy tezligining koordinataga bog'liq bo'ladigan birjinsli bo'limgan muhitda to'lqin tarqalish yo'nalishining o'zgarishi
Refraktsiya -	

Refraktsiya  
ekzaltatsiyasi -  
Simmetriya  
markazi -  
  
Simmetriya  
operatsiyasi -  
  
Simmetriya  
tekisligi -  
  
Simmetriya o'qi -  
  
Stoks chiziqlari -  
UB nurlanish -  
Elektron -  
  
Elektron spektr -

moddaning tajriba natijasidan topilgan refraktsiya qiyomatidan nazariy refraktsiya additivligining farqi. material nuqtalar sistemaning simmetriya markazi deb barcha nuqtalarni aks ettirgan vaqtda sistemaning holati dastlabki xolatiga o'xshash bo'lishini ta'minlaydigan nuqta; shunday matematik operatsiyaki, uni amalga oshirish natijasida molekulaning konfiguratsiyasi ham, boshqa xossalari ham o'zgarmaydi. Asosiy simmetriya operatsiyasiga aylantirish va aks ettirish kiradi. 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'lган ikkita simmetriya tekisligiga ega). Molekulani ma'lum bir  $\phi$  burchakka burganda o'zining datlabki xolatiga qaytishini ta'minlovchi chiziq. Simmetriya o'qi har xil tartibli bo'ladi. o'qning tartibi molekulani  $360^{\circ}$ S ga aylantirganda, u necha marta o'zining dastlabki holatiga o'tishini ko'rsatadi;(masalan, suv molekulasi ikkinchi tartibli simmetriya o'qiga ega). takroriyligi monoxromatik yorug'lik manbai takroriyligidan kichik bo'lган takroriylikli spektral chiziqlar. to'lqin uzunliklari  $400 nm$  dan  $10 nm$  gacha oraliqda joylashgan elektromagnitik nurlanish. kattaligi elementar elektrik zaryadga teng bo'lган manfiy elektrik zaryadli, leptonlar sinfiga oid turg'un elementar zarra. molekulalarning elektron qobig'i energiyasi o'zgarishi bilan bog'liq kvant o'tishlar natijasida paydo bo'ladi spektr.

**Ushbu ma’ruzalar matnini tayyorlashda kuyidagi 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 ximiysi" 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.

# M U N D A R I J A

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.....				
189				

