

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

FARG‘ONA DAVLAT UNIVERSITETI

BAKALAVRIYATNING B.44.04.00.

«KIMYO YO‘NALISHI» UCHUN

**«MODDA TUZILISHI»
fanidan**

MA‘RUZA MATNI

Farg‘ona – 2006

BAKALAVRIYATNING B.44.04.00

«KIMYO YO‘NALISHI» UCHUN «MODDA TUZILISHI» FANIDAN

MA’RUZA MATNI

Tuzuvchilar: Kimyo fanlari nomzodi, dotsent **R.M.Matyaqubov**

Taqrizchilar: 2-Toshkent Tibbiyot Akademiyasining Farg‘ona filiali biokimyo va biofizika kafedrasining dotsenti, k.f.n., **I.Raxmatullaev**

FDU Kimyo kafedrasining katta o‘qituvchisi, t.f.n. **M.Yu.Ismoilov**

2-kursda

Ma’ruza - 34 soat

Laboratoriya mashg‘uloti - 56

Auditoriya soati - 90

Mustaqil bilim olish - 65

Jami 155

Fan o‘qituvchisi:

R.Matyaqubov

Ushbu ma’ruza matni kafedraning 5 may 2006 yilgi yig‘ilishida tasdiqlangan.

KAFEDRA MUDIRI: Kimyo fanlari doktori, professor, **A.A.Ibragimov**

MIKROJISMLAR VA ULARNING TURLARI.

Ma'lumki, mikrojismlar mikrozarrachalardan, ya'ni molekula va atomlardan iboratdir. Ular esa o'z navbatda zarralardan (yadro, elektron, neytron, proton) va xokazolardan tashkil topgan.

Atom grekcha so'z bo'lib, «*bo'linmas*» degan ma'noni anglatadi. XIX asrni oxiri XX asrni boshlarida olib borilgan ilmiy tadqiqot ishlar va ulardan olingan natija bo'yicha atom o'z navbatda yanada kichikrok zarrachalarga bo'lingan deb ko'rsatildi. Proton va neytronlar atomning yadrosini tashkil etadi, elektronlar esa yadroni atrofida elektronlar qobiklarini xosil qilib joylashadi.

Ximiyaviy jarayonlarda atomning yadrosi o'zgarishga uchramaydi. Unda faqat atomlarning tashqi qavatlarda joylashgan elektron buluti ishtirok etadi. Yadroni musbat zaryadli elektronlarni manfiy zaryadlari yig'indisiga teng va davriy sistemadagi tartib nomeriga muvofiq keladi. Atomlarning yadrolari bir-biri bilan massalari, zaryadlari va o'ziga xos xarakat miqdori momenti (spin) bilan farq qiladi. Xozirda fanga ma'lum bo'lgan kimyoviy elementlarning yadro zaryadlari 1 dan + 109 va undan ketma-ket o'zgarib boradi. Yadrolarni massa birligi $1,660 \cdot 10^{-24}$ g deb qabul qilingan.

Yuqorida ta'kidlanganidek yadro, proton va neytron kabi elementar zarralardan tashkil topgan.

Proton «*p*» xarf bilan belgilanadi. Uni massasi $m_p = 1,00782$ yoki yaxlitlab birga teng deb olinadi. Uni zaryadi +1 va spini $\pm \frac{1}{2}$.

Neytron «*n*» xarfi bilan belgilanadi. Uni massasi $m_n = 1,0086$ va yaxlitlab birga teng deb olinadi. Umuman elementar zarrachalar uchta miqdoriy parametr: massa, zaryad va spin bilan xarakterlanadi.

YADRO TO'G'RISIDA TUSHUNCHA.

Xozirgi vaqtda yadroning massa birligi sifatida $\sim 1,660 \cdot 10^{-24}$ g qabul qilingan. Shu birlik ifodalanganda xozirda bo'lgan yadrolarning massasi 1,008 dan 260 o'rtasida bo'ladi va «*M*» bilan belgilanadi. Shu birlikda ifodalangan yaxlitlanib butun songa aylantirilgan son ushbu massa soni deb qabul qilinadi va «*A*» bilan belgilanadi.

Bir elementning yadro zaryadlari bir xil bo'lib, atom og'irliklari bilan bir-biridan farq qiladigan atomlari shu elementining izotoplari deyiladi. Muayyan izotopni hamma yadrolarining vektor spinlari J^2 muayyan qiymatga ega bo'ladi.

$$J^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} J(J+1)$$

J - yadro spinini kvant soni. Izotoplarning kvant sonlari butun sonlar $J=0,1,2,3$ va kasr sonlar bo'lishlari mumkin. $J=1/2; 3/2; \dots$

Agar yadrolar uchun $J \neq 0$ bo'lsa, magnit momentga ega bo'ladi.

$$Mn = g \frac{c \cdot h}{4p \cdot mpC} \sqrt{J(J+1)} = g \cdot Mon \sqrt{J(J+1)}$$

Shu erda mr - proton massasi, g - yadro omili,
 Mon - yadroni magnetoni.

Yadroda yadro kuchlari deyiladigan kuchlar - mavjud bo'lib, ular juda kiska taxminan 10^{-12} sm masofadagina namoyon bo'ladi. yadro kuchlari tufayli musbat zaryadlik protonlar va zaryadsiz neytronlar yadroda mustahkam sistemani hosil qiladi.

Manfiy elektronlarning bir-biri hamda yadro bilan o'zaro ta'siri Kulonning tortilish va intarilish qonuniga bo'ysunadi. Yadrodagi protonlar soni kobikdagi elektronlar soniga teng va shu sababli atom elektron neytral zarrachadir. Atomning chizikli o'lchamlari o'rtacha 10^{-8} sm^3 , u atomning xajmiga 10^{-24} sm^3 nisbatan juda kichik. Yadroning massasi A , proton (Z) va neytronlar (N) massasi yig'indisi, ya'ni $A=Z+N$ ga teng N - neytronlar soni, Z - elementning davriy sistemadagi tartib raqami yoki protonlar soni $N=A-Z$. Yadroni tarkibini aniqlash uchun 1961 yili IPAK kuyidagi formulani taklif qildi. $\left(\frac{A}{Z} \ni\right)$. Protonolar va neytronlar o'rtasida

tortilish juda ham yaqin masofada ($\sim 10^{13}_{cm}$) kuchli ta'sir qiladi. Proton va neytronlar sferik shaklga ega deb tasavvur qilinsa ularni o'lchami $\sim 10^{-13} - 10^{-12}$ sm va zichligini qimmatini $\sim 10^{14} \text{ g/sm}^3$ ga teng.

YADRONI BOG'LANISH ENYERGIYASI.

Agar yadro proton va neytronlardan tashkil topgan bo'lsa, yadroning massasi protonlar va neytronlar massalarining yig'indisiga teng bo'lishi kerak, ammo tajribada olingan natijalarda yadroning massasi nuklonlari massasidan kichikroq bo'lib chiqadi. Masalan, geliyni yadrosi 2-ta proton va 2-ta neytrondan iborat.

Demak uning massasi $2 \cdot 1,00868 + 2 \cdot 1,00784 = 4,03304$ massa birlikga teng, ammo tajribida olingan $\frac{4}{2}$ Ne massasi = 4,00267 ga teng, ya'ni

$\Delta m = 4,03304 - 4,00267 = 0,03037$ ga farq qiladi, buni massa defekti deb ataladi. Eynshteyn tenglamasidan foydalanib: $E=mc^2$, massasi defektini ekvivalent energiyasini topamiz.

$$E = 0,03037 \cdot (2,998 \cdot 10^{10})^2 = 2,74 \cdot 10^{19} \text{ erg/g-atom}$$

jarayonlarda agar energiyani ev/atom birlik bilan ifoda kilsak, $1_{\text{erg}} = 6,2422 \cdot 10^{11} \text{ ev}$ bo'lsa, erg/g-atom birlikdan ev/atom birlikga o'tish uchun uni $6,2422 \cdot 10^{11}$ ko'paytirish va Avogadro soniga bo'lish kerak.

$$E = \frac{2,74 \cdot 10^{19} \cdot 6,2422 \cdot 10^{11}}{6,023 \cdot 10^{23}} \approx 28,3 \cdot 10^6 \text{ ev/atom}$$

$E=28,3\text{Mev}$. $1_{\text{ev}}=23,063$ kkal/mol bo'lsa, energiyani kka/mol bilan ifodalansa, $Ye=655 \cdot 10^6$ kkal.

Shu erdan ma'lum bo'ladiki, 1 mol/atom (4g) Ne xosil bo'lishi uchun massa defektiga teng, ya'ni $28,3\text{M}_{\text{ev}}$ yoki $655 \cdot 10^6$ kkal energiya sarf bo'ladi. ushbu energiyani yadroni bog'lanish energiyasi deb ataladi.

Boshqacha qilib aytganda, Ne atomida 4 dona nuklonni uzish uchun $28,3\text{M}_{\text{ev}}$ energiya sarflash kerak. Ya'ni bitta nuklonni energiyasi

$$\frac{28,3}{4} = 7,1\text{M}_{\text{ev}} \text{ energiya teng.}$$

YADRONI TUZILISHI.

Yadro murakkab sistema hisoblanadi. masalan:

$$\frac{4}{2} \text{He}(2p,2n); \frac{16}{8} \text{O}(8p,8n); \frac{28}{14} \text{Si}(14p,14n); \frac{40}{20} \text{Ca}(20p,20n); \quad \text{Pb}(82p,126n).$$

Xar bir elementning tabiati yadrodagi protonlar soni bilan ifodalanadi. Agar ayrim atomlarda protonlar soni bir xil bo'lib, neytronlar soni bilan farq qilsa, ularni *izotoplar* deyiladi va atom massasi bir xil bo'lmaydi. Xlor elementini atom massasi 35,453 ga teng, chunki xlor elementining ikkita izotopi bor (35 va 37) va ularni nisbatlari 3:1, ya'ni $\frac{35}{17} \text{Cl}$ va $\frac{37}{17} \text{Cl}$ izotoplari mavjud. Agar ayrim elementlarni yadrolarining massalari bir xil bo'lib, yadro zaryadlari bilan farq qilsa o'larni *izobarlar* deb ataladi. Agar atomlarda neytronlar soni bir xil bo'lib, massalari bilan farq qilsa ularni izotop deb ataladi.

YADRONI XOSSALARI.

Yadroni asosiy xossalari: massasi, zaryadi, o'lchamlari va spini bilan xarakterlanadi. Faqat dastlabki 18-ta elementlarda proton va neytronlar soni bir xil, ya'ni ularning o'zaro nisbati $n/r=1$. Tartib raqami ortib borishi bilan neytronlarning soni protonlarni soniga nisbatan ortib boradi. Agar yadroda $n/r>1,5$ bo'lsa, bunday yadrolar radioaktiv xossaga ega bo'ladi. agar og'ir elementlarning yadrolari bo'linsa, muayyan miqdorda energiya ajralib chiqadi. Ushbu xodisani *radioaktivlik* deb aytamiz. Yadroni parchalanish natijasida uning massasini bir qismi energiyaga aylanib sarf bo'ladi. Eynshteyn tenglamasiga binoan $E=mc^2$.

ELYeKTRONLAR TO'G'RISIDA TUSHUNCHA

Hamma elektronlar bir xil bo'lib, xar bir massa, elektr zaryadi va spini bilan xarakterlanadi. Elektronni massasi $m_e=9,109 \cdot 10^{-28}$ g, zaryadi bo'lsa, $4,803 \cdot 10^{-10}$ elektrostatistik birlikga teng. Elektronning zaryadini hisoblashda $4,803 \cdot 10^{-10}$ elektrostatistik birlik birga teng deb qabul qilingan. Muayyan elektron uchun spin vektori kvadratini «S»-kvant soni bilan belgilansa uni ma'lum qiymatini topish mumkin.

$$S^2 = \frac{h^2}{4p^2} S(S+1) = h^2 S(S+1) \dots (l,1)$$

Shu erda h-Plank doimiysi, $h = \frac{h}{2p}$.

Kvant soni «S» elektron uchun faqat bitta kiymatga ega bo'lish mumkin, ya'ni $\frac{1}{2}$, shuning uchun $S^2 = \frac{h^2}{4p^2} \cdot \frac{3}{4} = h^2 \cdot \frac{3}{4}$.

Ushbu elektron uchun magnit momenti

$$m_e = \frac{eh}{2pm_e c} \cdot \overline{S(S+1)} = 2Ma \overline{S(S+1)} \dots (l,2)$$

Shu erda e - zaryad, m_e -elektronning massasi c -yorug'lik tezligi, μ -Bor magnetoni, bundan $m_B = \frac{eh}{4pm_e c}$ kelib chiqadi.

ATOM TO'G'RISIDA TUSHUNCHA.

1911 yilda E.Rezerford atomning planetar modelini tavsiya qildi. Ushbu nazariyaga binoan atomni elektronlari musbat zaryadlangan yadroni atrofida aylanma xarakatda bo'ladi. Ammo tavsiya etilgan nazariya, elektrodinamika nazariyasiga karama-karshi edi, chunki doimiy xarakatda bo'lgan elektronlar o'zlaridan elektromagnit energiyasini sochishi natijasida yadroni ustiga tushib qolishi kerak edi. Daniyalik olim R.Bor 1913 yilda atomning planetar modelini takomillashtirib postulatlar yaratdi, ya'ni elektronlar stantsionar xolatda xarakatlansa, energiya sarflamaydi. N.Borni fikricha ikkita atomning elektronlari xarakati turlicha bo'lganda molekula vujudga keladi.

N.Borni tasavvurlarini nemis olimi Kossel rivojlantirib, elektronlar atomning orbitasida xarakatlanganda faqat elektronlarni soni ikkita yoki sakkizga teng bo'lganda barqaror sistema yuza kelishini ta'kidladi. Bir atomni elektronlari ikkinchi atomning elektron orbitasiga o'tgandan so'ng ximiyaviy bog'lanish hosil bo'ladi. agar yadrolar bir xil bo'lsa, masalan N atomlaridan N_2 molekulasini xosil bo'lishida elektron xalkasi ularni o'rtasida joylashgan bo'ladi. agar atom yadrolari xar xil bo'lsa, masalan, N va Cl dan HCl molekulasini xosil bo'lishida elektron bulutni zichligi xlor atom tomonga siljigan bo'ladi. tavsiya etilgan nazariyaga binoan molekuladagi atomlar bir-biriga elektrostatik kuchlari ta'sirida tortilib turadi.

Amerikalik olimlar G.Lyuis va M.Langmyur 1916-1918 yillarda ximiyaviy bog'lanishining gomeopolyar (kovalent) nazariyasini tavsiya qilishdi. Ushbu nazariyaga binoan kimyoviy bog'ni hosil qilish uchun molekulada xar bir atom kamida bittadan elektronni ko'shni atomga berish kerak. Natijada hosil bo'lgan elektron jufti ikkala atom uchun umumiy bo'ladi. Shu asosida hosil bo'lgan kimyoviy bog'ni *kovalent bog'lanish* deb ataladi. Lyuis nazariyasiga binoan umumiy elektron jufti elektromanfiy atomlar tomon siljiganroq bo'lsa, qutbli kovalent bog' xosil bo'ladi.

Moddaning tuzilishi to'g'risidagi nazariyani so'ngi rivojlanishiga XIX va XX asrlarda fizikada amalga oshirilgan kashfiyotlar (radioaktivlik xodisasi, rentgen nurlar) va (spektroskopiya, elektronografiya, molekulyar optika) kabi yangi eksperimental metodlarni qo'llash bilan chambarchas bog'liqdir.

Ushbu kashfiyotlar asosida fizikaning yangi soxalari va kvant kimyosi yuzaga keldi va taraqqiy etdi. Yangi fizik metodlarni qo'llash natijasida atom va molekulani tuzilishi haqidagi tasavvurlarda katta yutuqlar qo'lga kiritildi. Ushbu metodlar orqali molekulani geometrik parametrlari, molekuladagi atomlarni markazlari orasida masofalar, molekulalarni kutblanishi to'g'risida yangi ma'lumotlar olindi va ular asosida xozirgi zamon kvant mexanikasining ilmiy nazariyasi vujudga keldi.

Vant-Goff molekulada atomlarni joylanishi haqidagi nazariyani yaratdi va xozirgi stereoximiyaga asos soldi. To'lqin mexanikasi yordamida barcha elektron orbitalar ham barqaror bo'lavermasligi balki muayyan elektron orbitalargina turg'un izoxlab beriladi. Radius r bo'lgan doiraviy orbitaning uzunligi $2\pi r$ bo'lganligidan quyidagi tenglamadan topiladi: $2\pi r = \frac{nh}{mv}$, shu erda n -butun son bo'lib bosh kvant soni deb ataladi va 1 dan cheksizgacha bo'ladi.

Bosh kvant soni (n) ma'lum bir orbitaga muvofiq keladigan energiya darajasini va bu orbitaning yadrodan qanchalik uzoqda joylashganligini ko'rsatadi, $n=1$ eng past energiyali darajaga muvofiq keladi va K xarfi bilan belgilanadi, $n=2$ qiymati esa L xarfi bilan belgilanadi energetik L -darajaga to'g'ri keladi. Energetik nuqtai nazaridan $K < L$. Elektron yadro atrofida shunchalik tez xarakatlanadiki, uning elektro zaryadi manfiy elektr bulutiga yoyilib ketgandek tuyuladi. Elektronning bo'lish extimolligi qaerda ko'p bo'lsa, bulutning zichligi ham o'sha erda katta bo'ladi. shunday qilib, bosh kvant soni yadro atrofida elektron zichligini radius bo'yicha o'rtacha taqsimlanishini ifodalaydi. Orbitall kvant son (l) elektron buluti shaklini, uning zich va bo'shligini, katta va uzunligini ifodalaydi va 0 dan to $(n-1)$ gacha bo'lgan butun sonlarning qiymatlariga teng bo'ladi. Agar $n=1$ bo'lsa, $l=0$ bo'ladi va elektron buluti shar shaklida bo'ladi. l - butun sonlar bilan bir qatorda S, r, d, f, g xarflar bilan ham belgilanadi.

Magnit kvant soni (m_l) atomdagi elektron orbitallarni fazodagi (x, y, z) koordinatalarini, ya'ni elektron orbitallarni orientatsiyasini belgilaydi, m_l -qiymatlari $-l$ dan $+l$ gacha o'zgaradi. $L=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm l$. Yacheykalarni soni $(2l+1)$

$$l=0 \text{ bo'lsa } m_l=0,$$

$$l=1 \text{ bo'lsa } m_l=-1, 0, +1,$$

$$l=2 \text{ bo'lsa } m_l=-2, -1, 0, +1, +2 \text{ va hokazo.}$$

«Spin» kvant soni (m_s) elektronning o'z o'qi atrofida aylanishini xarakterlaydi. «Spin»-grekcha «*aylanish*» so'zini ifodalaydi. Elektron faqat ikkita bir-biriga qarama-qarshi yo'lanishlarda xarakat qilishi mumkin, shuning uchun m_s faqat ikkita qiymatni egallash mumkin $+\frac{1}{2}$ va $-\frac{1}{2}$. Bu qiymatlar elektron aylanishi mumkin bo'lgan ikkita yo'lanishga muvofik keladi.

KVANT SONLARI.

n, l, m_s, m_v -elektronlarni xolatini ifodalaydi. Agar elektron bir statsionar holatdan ikkinchi statsionar xolatga o'tsa, uning kvant sonlari ham o'zgaradi. Elektronlar neytral atomdan ajralib chiqqanda, musbat ionlar va neytral atomlarga birikkanda esa manfiy ionlar xosil bo'ladi. ayni element atomidagi elektron kvantlari soni shu elementning davriy sistemada joylashgan nomeriga muvofik keladi.

ATOMLARNING IONLANISH ENYERGIYASI VA ELEKTRONGA MOILLIGI.

Normal xolatda turgan atomlardan bir elektronni ajralib chiqish uchun sarf kilinadigan energiya miqdorini *ionlanish energiyasi* deb ataymiz. Ionlanish energiyasi ximiyaviy element xossalari bilan bog'liqdir. Atomning elektronni biriktirilib olish xususiyatini elektroniga moilligi deyiladi.

ATOM TUZILISHI NAZARDAN VALENTLIK VA OKSIDLANISH DARAJALARI

Atomning kimyoviy boshlanishda ishtirok etadigan elektronlarini *valent elektronlar* deyiladi. Bular eng bo'sh bog'langan elektronlardir.

Yadro zaryadi ortishi bilan atomlarning elektron konfiguratsiyasi o'zgaradi va boshqa xossalari xam unga bog'lik xolda o'zgarib boradi: atom radiusi, ionlanish potentsiali, elektromanfiyligi, oksidlanish darajasi va xokazolar shular jumlasidandir.

Atomdan xar bir elektron muayyan elektron qorbiqchaga tegishligi bilan xarakterlanadi. Buni ayni elektronni n bosh kvant soni va l orbital kvant sonlari ifodalaydi.

MODDANING ICHKI TUZILISHI

Moddaning ichki tuzilishini o'rganish kimyo faning eng asosiy soxalaridan biridir. Moddaning barcha xossalari uning tarkibiga kiradigan zarralarni (atom. molekula), fazoda joylanishi xolati va sharoiti bilan chambarchas bog'likdir.

Yunon, Xitoy, Xindiston kabi davlatlarda uzok vaqtlardan beri olib borilgan ilmiy izlanishlar natijalariga asoslanib modelarni tuzilishi xakidagi tasavvurlarga asos solingan.

Ushbu tassavurlarga yasoslanib va rivojlantirib rus olimi D.I.Mendeleev ximiyaviy elementlarning davriy qonunini kashf etdi. Bartselius XIX asrda ximiyaviy bog'lar to'g'risidagi dastlabki nazariyani yaratdi. Unga muvofik elektrostatik kuchlar ta'sirida musbat va manfiy zarrachalarni birikishi natijasida molekula vujudga keladi.

Ingli olimi Franklin ximiya faniga valentlik tushunchasini kiritdi. A.M.Butlerov 1861 yilda M.V.Lomonosovning atomistik nazariyasini kimyo va fizika fani erishgan yutuklar asosida rivojlantrdi.

1. Ximiyaviy moddalar muayyan ichki tuzilishiga ega. Atomlar va molekulalar moddaning asoslari bo'lib, muayyan tartibda joylashgan va ular bir-biriga ta'sir etib turadi.
2. Moddaning fizik va kimyoviy xossalari uning ichki tuzilishi bilan chambarchas bog'likdir.
3. Moddalarni xossalarini batafsil o'rganish natijasida ularning ichki tuzilishi haqidagi ta'surotlar hosil qilish mumkin.

XIMIYAVIY BOG' VA MOLEKULANING TUZILISHI.

Moddaning barcha ximiyaviy xossalarini o'zida saklovchi eng kichik zarracha molekula deyiladi. Xar qaysi molekula ma'lum sifat va miqdoriy tarkibga ega. Masalan, suv molekulasida vodorod va kislorod atomlaridan (sifat tarkibi) tashkil topgan bo'lib, u bir kislorod atomi va ikkita vodorod atomlaridan iborat (miqdoriy tarkibi) tashkil topgan bo'lib, molekula tarkibidan tashqari o'ziga xos struktura yoki tuzilishi bilan xarakterlanadi.

Ko'pincha «struktura» va «tuzilish» terminlari bir-biriga mos keladi, ammo molekulaning «yadro strukturasi» va «elektron tuzilishi» xakida gap borganda farq kilinadi.

Shuni ham aytish kerakki, atomlar bir-biri bilan ma'lum tartibda bog'langan bo'ladi. masalan, ammiak NH_3 molekulasida har bir vodorod atomi H Azot atomi N bilan bitta kovalent bog' bilan orqali bog'lanigan, ammo vodorod atomlar o'rtasida esa kimyoviy bog' yo'q, shuning uchun ushbu atomlar o'rtasida xech qanday o'zaro ta'sir bo'lmaydi.

Molekularni hosil bo'lish jarayonida atomlarni tashki valent qobiklaridagi elektron bulutlari bir-birini qoplaydi va molekulani vujudga keltiruvchi yadrolar o'rtasida elektron buluti ko'yiklashib nisbiy manfiy zaryad xosil bo'ladi.

Umuman olganda sistemaning energiyasi, atomlardan molekula hosil bo'lish jarayonida kamayadi, chunki yadrolar o'rtasidagi elektron bulutining zichligi ortadi. Atomlar o'rtasida xosil bo'lgan kimyoviy bog'larni uchta tipga ajratish mumkin: elektrovalent (ion), kovalent va metall bog'lar.

ION BOG'LANISH.

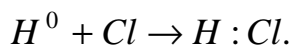
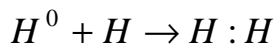
Ion bog'lanish bir atomning elektroni o'z qobig'idan boshka atomning elektron kobig'igacha o'tishi natijasida vujudga keladi.

Ion bog'lar odatda ishkoriy va ishqoriy er metallar bilan galogenlar va kislorodning o'zaro ta'sirlashuvida xosil bo'ladi. Ishqoriy metallarning atomlari tashki qobig'da joylashgan bitta elektronni oson yo'qotadi va natijada bir zaryadli musbat ionga aylanadi. Masalan, $Li - e^- \rightarrow Li^+$. Ishqoriy er metallar bo'lsa, o'zlarining tashqi elektron qobiqlaridan ikkita S-elektronlarni chiqarib ikki zaryadli musbat ionga aylanadi.

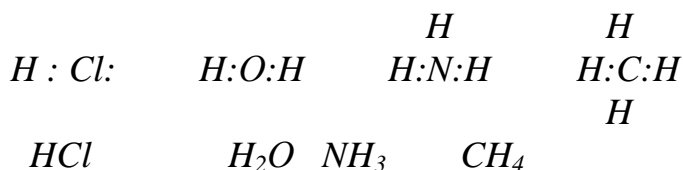
KOVALENT BOG‘LANISH VA UNING YO‘NALISHI

1916-1918 yillarda amerikalik olimlar Lyuis va Lengmyur kovalent bog‘ni vujudga kelishi mexanizmini tavsiya etdilar. Ushbu nazariyaga binoan bitta bog‘ hosil bo‘lishi uchun atomlar bittadan elektron umumlashtirib, elektron juftini hosil qiladi va bu elektronlarning valent elektronlar deb yuritiladi.

Lyuis atomlarining valent elektronlarning nuqta bilan belgilanishni taklif qildi. Lyuis sxemasi bo‘yicha H_2 va HCl molekulalarni shunday yozish mumkin:

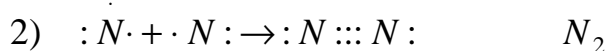
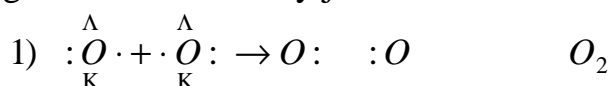


Umumiy elektron jufti atomlarining juftlashmagan elektronlaridan xosil bo‘ladi.



Bu erda xlorning kovalentligi birga, kislorodini kovalentligi ikkiga, azotniki uchga, uglerodniki to‘rtga teng.

Kovalent bog‘ bir necha umumiy juftlaridan hosil bo‘lishi mumkin.



O_2 molekulada ikki va N_2 molekulada uch juftdan kovalent bog‘i bor. 1927 yilda nemis olimlari Geytlar va London kvant mexanikasiga asoslanib, vodorod molekulasining H_2 bog‘ining energiyasini hisoblab chiqishdi. Molekularni potentsial energiyasi atomlar o‘rtasidagi masofa bilan chambarchasi bog‘liqdir. Agar H_2 molekulada vodorod H atomlar o‘rtasidagi masofani r , A bilan belgilasak, shunday xolatda H va H bir-biridan uzok masofada joylashgan bo‘lishsa, ushbu sistemaning potentsial energiyasi $E=0$, ammo vodorod H atomlar bir-biriga yaqinlashsa ikki xil elektrostatik kuchlar paydo bo‘ladi.

- 1) Birinchi H_0 yadro o‘rtasida va ikkinchi atomning elektroni 1 S_b va ikkinchi H_b yadro va birinchi 1 S_a atom elektroni o‘rtasida tortilish kuchlar.
- 2) H_0 va H_b atomlarni yadrolari o‘rtasida va ularni atomlarning elektronlari 1 S_b va 1 S_a o‘rtasida itarish kuchlar.

Itarish va tortilish kuchlar bir-biriga teng bo‘ladigan xolatda ularning yadrolar o‘rtasidagi masofasi « r » ga teng bo‘ladi. Agar H_0 va H_b atomlar molekula hosil qilsa va ular o‘rtasidagi masofa r kamaysa tortilish kuchlar ortadi va sistamaning potentsial energiyasi kamayadi. Yadrolar o‘rtasidagi masofa r_0 qiymatgacha davom etadi va natijada itarilish kuchlar yuzaga kelib potentsial energiyasi ortadi. Ushbu potentsial energiya r -masofa bilan bog‘liq bo‘ladi. Geytlar va London-Shredinger tenglamasida foydalanib N_2 molekulasini uchun

$r_0=0,74A^0$ ga tengligini hisoblab chiqishdi va elektronlarni energiyasini E turli yadrolar o'rtasidagi masofalar uchun aniqlashdi. Agar $r_0=0,86A^0$ bo'lsa $E=3,14$ ev bo'lar ekan.

Ammo tajriba bo'yicha $r_0=0,7416 A^0$ bo'lsa $E=4,74$ ev, ya'ni ushbu E ni qiymati bir-biriga muvofik deyini mumkin.

a) $S-S$ b) $S-r$ v) $r-r$ g) $d-d$

Chunki vodorod H atomni S -elektron buluti sharsimon bo'ladi:

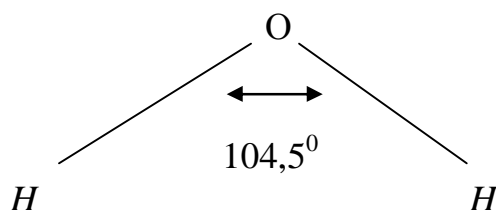


Ammo fluor F atomini r -elektron bulugi gantelsimon bo'ladi:



Atomlarning elektron bulutlarini qoplanish darajasi qancha yuqori bo'lsa, ular o'rtasida hosil bo'ladigan kimyoviy bog' energiyasi ham katta bo'ladi. elektron bulutlarni koplanishi maksimal bo'lishi uchun elektron bulutni yo'nalishi bir-biriga muvofik bo'lishi kerak. Kun atomli molekularda ham kimyoviy bog'ni hosil bo'lish jarayoni yuqorida aytilgan xolatlarni kanoatlantirishi zarur. Shuning uchun hosil bo'ladigan molekulani geometrik konfiguratsiyasi ushbu holatdan kelib chiqadi. S elektronlarni buluti sharsimon bo'lib elektron zaryadi xamma tomonga bir tekisda yoyilgan, shuning uchun ikkinchi atomni qaysi tomondan birikanligini farki yo'q, r -elektronlarni buluti gantelsimon bo'lgani tufayli faqat x, y, z ko'ordinatalar yo'nalishda: r_x, r_y, r_z xolatda bulutlarni o'zaro qoplanishi mumkin.

Masalan, H_2O molekulasini hosil bo'lishda kislorod atomidagi tashqi qavatda ikkita juftlashgan va ikkita juftlashmagan elektron, ya'ni toq mavjud bo'lib ikkita vodorod H atomlar ushbu tok elektronlar bilan valent burchakni hosil qiladi.



Suv molekulasining tuzilishi.

Shuning uchun yuzaga kelgan suv H_2O molekulasini kutbli bo'ladi. xuddi shunday xolatni H_2S, H_2Se, H_2Te molekulalarda ham ko'rish mumkin va ularni valent burchaklari: $92^0, 91^0$ va $89,3^0$ ga teng, ya'ni 90^0 ga yaqin bo'ladi. ammiakdagi NH_3 azot N atomida uchta r -tok elektronlar mavjud va ularni o'rtasida vodorod bilan xosil kilgan $H-N-H$ kimyoviy bog'larni valent burchaklari 90^0 teng bo'lishi kerak, ammo tajribada olingan natija $H-N-H=107,3^0$ ga teng. Shuning uchun NH_3 molekulasini uchkirrali piramida shaklida bo'ladi. RN_3, AsH_3, SbH_3 molekulari ham tuzilishi jixatidan NH_3 molekulasiga o'xshash.

Atom elektron bulutlari o'zaro bir-birini qoplab kimyoviy bog'ni hosil qilish uchun elektronlarni spinlari antiparallel bo'lishi kerak. Agarda elektronlarning spinlari o'zaro parallel bo'lsa bog'lanish yuzaga kelmaydi.

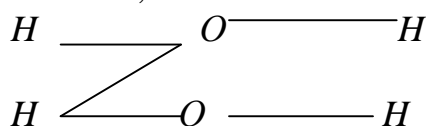
METALL BOG'LANISH.

Metallar o'z xossalari bilan ion va kovalent birikmalaridan farq qiladi. Metallar elektr va issiqlikni yaxshi o'tkazish, chunki ularda erkin elektronlari mavjud. Metallarda atom radiusi katta bo'lganligi tufayli va atomda elektron qobiklarning ko'pligi sababli ularning tashqi elektron qavatidagi elektronlar yadro bilan zaif bog'langan. Shuning uchun ular bir atom sferasidan ikkinchi atom sferasiga o'tadi. Natijada atomlar o'rtasida elektrostatik tortishish kuchi yuzaga kelib, bog'lanishning o'ziga xos turi «metall bog'lanish» vujudga keladi. Oson ajraladigan elektronlar to'plami «erkin» elektronlar xosil qiladi.

VODOROD BOG'LANISH

Vodorod atomlari kuchli elektromanfiy elementlar bilan bog'langanda hosil bo'lgan birikmalarda elektron bulutlarni zichligi elektromanfiy element tomonga tortilgan bo'ladi. natijada vodorod kationlari N^+ o'zini elektroni yo'kdek tutadi. Qo'shni atomlarning juft elektron orbitalari vodorod N^+ tomonga yo'nalib tortiladi.

Masalan, $H - F \times \times \times \times \times H - F \times \times \times \times \times H - F$



Vodorod bog'larni xosil bo'lishida elektrostatik tortilish kuchlardan tashqari donor va aktseptor atomlarni ta'siri katta rol o'ynaydi. Vodorod bog'i kovalent bog'ga nisbatan ancha past bo'ladi va uning bog'lanish energiyasi $5_{\text{kal/molni}}$ tashkil kiladi, shuning uchun vodorod bog'lari tezda uziladi.

KIMYOVIIY BOG' UZUNLIGI

Molekula barkaror holatda turganda undagi elektrostatik tortilish va itarilish kuchlari bir-biriga teng bo'lib, potentsial energiyasi minimal qiymatga ega bo'ladi. xozirgi zamon fizik metodlar yordamida atomlarni yadrolari o'rtasidagi masofani aniqlash mumkin. Ba'zi molekuladagi kimyoviy bog'larni uzunligi 1-jadvalda keltirilgan.

Agar keltirilgan jadvalga nazar tashlansa, vodorod galogenidlarda HF , HCl , HBr , HJ galogen atomlarni radiusi kattalishi bilan keltirilgan molekulalarda kimyoviy bog'lar, ya'ni yadrolar o'rtasidagi masofalari ortadi. Tajribalar shunday ko'rsatadiki, agar atomning valent xolati o'zgarmasa kimyoviy bog' uzunligi o'zgarmaydi. Masalan, alifatik birikmalarda (etan va boshqalarda) $1,55A^0$ oraligida bo'ladi.

Aromatik birikmalarda esa $1,4\text{\AA}$ oraligida o'zgaradi. Agar S-S bog'dan S=S, S \equiv S ga o'tsak yadrolarni orasidagi masofa kichiklashadi va kimyoviy bog' mustahkamligi kamayadi.

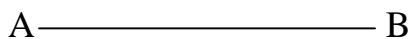
1-jadval

Ba'zi molekullarni atomlar orasidagi masofalari.

№	Molekula	Bog'ni xarakteri	Bog'ni uzunligi, \AA
1	H_2	$H-H$	0,74
2	Cl_2	$Cl-Cl$	1,99
3	O_2	$O=O$	1,21
4	N_2	$N=N$	1,09
5	HF	$H-F$	0,92
6	HCl	$H-Cl$	1,28
7	HBr	$H-Br$	1,42
8	HJ	$H-J$	1,62
9	C_2H_6	$C-C$	1,55
10	C_2H_4	$C=C$	1,34
11	C_2H_2	$C\equiv C$	1,22
12	C_6H_6	$C-C$	1,40

KIMYOVIY BOG'NI VALYENT BURCHAGI

Valent burchaklari atomlarni tabiati va bog'ni xarakteri bilan chambarchas bog'likdir. Xamma ikki atomli molekullarni (masalan, A_2 yoki AV) quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin.

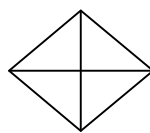
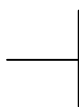
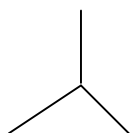


Uch, to'rt va ko'patomli molekullarni konfiguratsiyalari turlicha bo'ladi. masalan, uchatomlik molekulaning sxemasi



Ushbu moddalar geometrik nuqtai nazaridan birinchi sxemaga muvofiq kelsa $BeCl_2$, CaJ_2 , CO_2 , CS_2 , H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te kabi birikmalar ikkinchi ko'rinishga ega bo'ladi.

To'rt atomli AV_3 molekullarni konfiguratsiyasi tekis yoki piramida shakl bo'lishida mumkin.



a) tekis shakli molekullar BCl_3 , $AlCl_3$, NO_3 , CO_3 .

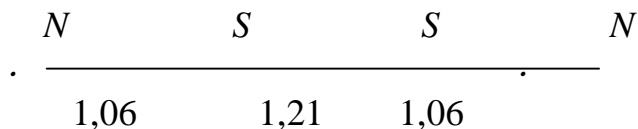
b) Piramida shakli molekullarga NH_3 , RH_3 va boshqalar misol bo'ladi.

$\angle BAB$ quyidagi qiymatlarga ega bo'ladi.

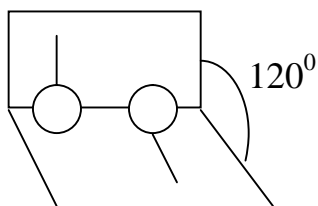
NH_3	$107,20^0$	RCl_3	101^0
RH_3	$93,20^0$	$AsCl_3$	97^0
AsH_3	$91,50^0$	$SbCl_3$	96^0
SbH_3	$91,20^0$	$BiCl_3$	94^0

To'rt atomli molekullardan C_2H_2 va H_2O_2 larning tuzilishi o'ziga xos ko'rinishiga ega bo'ladi.

a)



b)



AB_4 tarkibli molekullarni geometrik tuzilishi turlicha bo'ladi.

BA_5 tarkibli molekullar esa va xokazo

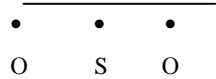
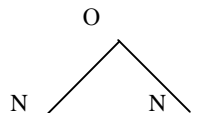
MOLEKULANI GEOMETRIK KONFIGURATSIYASI.

Molekulaning geometrik konfiguratsiyasini asosiy mezonlari quyidagilardan iborat: (2-jadval)

1. Atomlarning yadrolar orasidagi masofalar uzunligi.
2. Atomlar o'rtasidagi kation-anion valent burchaklari.
3. Molekula tarkibiga kiruvchi atomlarning burilish burchaklari, ya'ni molekulaning ichki aylanishi burchagi.
4. Atomlar orasidagi kimyoviy bog'larni mustaxkamligi.

Umuman, bog'larni uzunligi ularni hosil bo'lishida ishtirok etayotgan atomlarning tabiati va miqdoriga bog'lik xolda keng intervalda o'zgarishi mumkin, molekuladagi kimyoviy bog'larning mustaxkamligi uning dissotsiatsiyalanish energiya miqdori bilan aniqlanadi.

2-jadval.

Umumiy formula	Molekulyar formulasi	$\angle BAB, ^\circ$	Bog' uzunligi, nm	Molekula fazoviy strukturasi
AB_2	SO_2	180,0	0,116	
	ON_2	104,28	0,096	
AB_2	BF_3	120,0	0,129	--
	ClF_3	90,0	0,165	
	NH_3	107,2	0,101	

KIMYOVIY BOG'LARNI KUTBLILIGI.

Vodorod molekulas (H_2) ikkita yadro va ikkita elektrondan tashkil topgan. Vodorod atomlari ($H-H$) o'rtasidagi elektron buluti yadrolarga nisbatan simmetrik joylashgan, shuning uchun kimyoviy bog' kutbsiz (kovalent) bo'ladi. Agar molekuladagi atomlar turlicha bo'lsa, masalan, HCl hosil bo'lishida elektronlar vodorod (H) va xlor (Cl) atomlar o'rtasida bo'lmasdan, elektronmanfiyligi yuqori bo'lgan xlor yadrosi tomon qisman siljigan bo'ladi va mavjud yadrolarga nisbatan nosimmetrik joylashgan bo'ladi. natijada HCl molekulasida elektrik nuqtai nazaridan dipol kutblanishi yuzaga keladi.

Molekulani kutblilik darajasini q va ℓ ko'paytmasi bilan ifodalanadi, «D» xarfi bilan belgilanadi va Debay deb nomlanadi $D=q \cdot \ell$

KIMYOVIY BOG'LARNI Yo'NALISHI.

Elektron elektronlar bulutlarining shakllari turlicha bo'lganni tufayli ularni bir birini ustiga qoplanishi ham har xil bo'ladi.

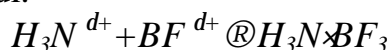
π - bog'lar molekuladagi yadrolarini chiziq bilan birlashtirilganda, chiziqni yuqori va past tomonida bir-biriga nisbatan simmetrik joylashgan bo'ladi.

Molekulalar orasidagi bog'lar to'g'risida to'liq ma'lumot olish uchun elektronlarni holatini va molekuladagi elektronlar bulutini tarqalishini bilishimiz lozim. Ma'lumki, molekulalararo elektrostatik va donor-aktseptor ta'sirlari mavjud. Elektrostatik ta'sir o'z navbatida uch turga farqlanadi. Dispersion, orientatsion va induksion.

Dispersion – ta'sir molekulalararo eng keng tarkalgan ta'sir hisobalanadi, chunki mikrodipollar har bir momentlarda bir-biriga ta'sir qilib tezda yo'qoladi.

Orientatsion - ta'sir bo'lsa polyar molekulalar orasida yuzaga keladi, agar dipollarni uchini zaryadi bir xil bo'lsa, ular bir-birini itaradi. Agar zaryadlari xar xil bo'lsa tortiladi.

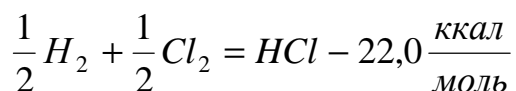
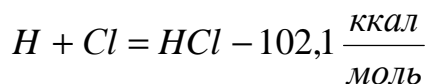
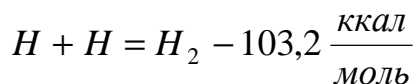
Induktsion - ta'sir bo'lsa molekular orasida induktsiyalangan dipollar paydo bo'lishi natijada vujudga keladi. Agar kutbli va kutbsiz molekular bir-biriga yaqinlashsa, molekula kutbli molekulani ta'siri tufayli, unda induksiya ta'sirida dipol paydo bo'ladi molekulani elektrik dipoli va kutblanish qobiliyati qancha yuqori bo'lsa poluktsion ta'siri ham shuncha yuqori bo'ladi. molekulalardagi donor-aktseptor ta'siri odatda bitta molekula bo'linmagan elektron juftga ega bo'lsa, ikkinchi molekulada bo'sh elektron orbitali bo'lsa paydo bo'ladi. Masalan, BF_3 va NH_3 molekular bir-biri bilan donor-aktseptor bog'lanishi orqali birikma hosil qiladi.



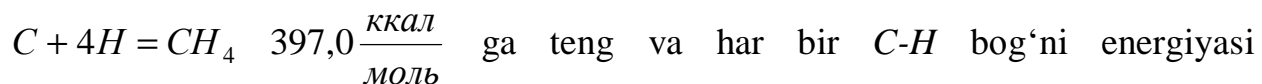
BF_3 birikmada B atomi musbat zaryadlangan ion bo'lib bo'sh elektron orbitali bor, shuning uchun aktseptor vazifasini bajaradi, NH_3 birikmada esa manfiy zaryadlangan azot atomi bo'linmagan elektron juftiga ega bo'lib donor rolda xizmat qiladi.

KIMYOVIY BOG'LARNI MUSTAHKAMLIGI.

Kimyoviy bog'ni mustahkamligi bog'lanish energiyasi orkali aniklanadi. Atomlardan molekula xosil bo'lish jarayonida energiya ajralib chiqadi va uni *kimyoviy bog'ni energiyasi* deb ataladi. Bog'ni energiyasini *kilojoule* yoki *kilokaloriya* birligi bilan o'lchanadi. Masalan, vodorod molekulasini (H_2) xosil bo'lishida vodorod atomlardan 103,2 kkal/mol energiya ajraladi.



Shu erda oddiy moddalardan murakkab modda hosil bo'lishdagi energiya atomlardan molekula xosil bo'lishdagi energiyadan kamroq, chunki oddiy moddalarni atomlarga ajratish (H_2 va Cl_2) uchun 80,1 kkal/mol energiya sarflanadi. Tajriba orqali kimyoviy bog'ni uzish uchun sarflanadigan energiyani aniqlash mumkin. Agar metanni molekulasini olsak, unda 4 dona bir xil C-H bog'lar mavjud. Metan molekulani atomlardan hosil bo'lish energiyasi nazariy jihatidan



$E_{C-H} = \frac{397,0}{4} = 99 \frac{\text{kkal}}{\text{mоль}}$ ga teng bo'ladi. Kimyoviy bog'larni energiyasi 3-jadvalda keltirilgan. Masalan, S-X qatorda ($X=F, Cl, Br, I$) α -masofa kattalashgan sari bog'larni energiyasi kamayadi va ularni mustahkamligi pasayadi, xamda aksincha.

Tashqi sharoitning ayniqsa temperatura va bosimning o'zgarishi bilan molekulaning tuzilishi va hatto tarkibi o'zgarishi mumkin. Masalan, gaz xolatdagi azot besh oksidda N_2O molekulalar mavjud bo'lib, qattiq xolatda bo'lsa, bu oksid kristall panjaralari uchida NO_2^+ va NO_3^- ionlar joylashgan, shuning uchun qattiq N_2O_5 ni nitrat tuzi deyish mumkin. ionli ($NaCl$) va atomli (olmos, grafit kristallarda) alohida molekulalar yo'q. Kristallning o'zi guyo bir yaxlit gigant molekuladan iborat.

KIMYOVIY BOG'LARNI UZUNLIGI VA ENERGIYASI

3-jadval.

Bog'lar	Birikmalar	Bog'larni uzunligi, A^0	Ye, kkal / Mol
<i>H-H</i>	H_2	0,74	103,2
<i>C-H</i>	CH_4	1,09	98,7
<i>C-F</i>	CH_3F	1,56	116,3
<i>C-Cl</i>	$CCl_4, CHCl_3$	1,77	75,0
<i>C-Br</i>	$CHBr_3$	0,94	66,0
<i>C-J</i>	CHJ_3	2,14	57,2
<i>C-C</i>	C_6H_6	1,40	116,4
<i>S=S</i>	$CH_2=CH_2$	1,34	145,5
<i>S°S</i>	$CH^°CH$	1,20	196,7
<i>S=O</i>	SO_2	1,16	191,1
<i>O-N</i>	N_2O	0,96	109,7
<i>O-O</i>	N_2O_2	1,48	33,3
<i>S-H</i>	H_2S	1,35	86,8
<i>S-O</i>	SO_2	1,43	125,9
<i>N-H</i>	NH_3	1,01	92,0

ATOM ORBITALLARI ENYERGIYASI.

Atomni bosh kvant soni «n» orbitalarda joylashgan elektronlarining energiya miqdorini ifodalaydi. Shredinger tenglamasidan foydalanib har bir orbitalga xos bo'lgan energiya qiymatlarini quyidagicha xisoblash mumkin.

$$E = \frac{1}{n^2} \cdot \frac{2p^2 me^2}{h^2}; \quad (1)$$

Bosh kvant soni «n» ni orbitalni energetik darajasi ham deyishadi. Agar elektron yadro bilan chambarchas bog'langan bo'lsa Ye-ining qiymati manfiy bo'ladi. Ushbu qiymatlarini eksperimental yo'l orqali topilgan va nazariy hisoblash orqali aniqlanganlari bir-biriga muvofiq keladi.

Agar $n=1$ bo'lsa elektronni energiyasi minimal bo'ladi va atom o'zini barqaror holatida turadi. Shuning uchun vodorod atomida elektron 1S-orbitalni egallaydi. Ushbu holatni vodorod uchun asosiy deyish mumkin, «n»ni birdan

kattaroq qiymatlari ($n>1$) atomni beqaror holatidan dalolat beradi. Xar bir « n »ni qimmatiga bir S , uchta - r , beshta- d va xoqazo orbitallar muvofiq keladi. Orbitalni shaklini « r » kvant soni orqali aniqlanadi. (1) tenglamaga binoan agar orbitallarni « n » qimmatini bir xil bo'lsa, ularni energiyalari xam bir-biriga teng bo'ladi, ammo S -, r -, d - va f -orbitallarda ularni « n » bosh kvant soni bir xil bo'lsa ham, ularni energiyalari bir-biridan ma'lum darajada farq qiladi. $3r$ -orbital, $5d$ -orbital va $7f$ -orbitallar bo'lsa, bir xil energiyaga esa. Shuning uchun orbital kvant soni « l » energiya pog'onchasini ifodalaydi.

1925 yil Ulenbek va Gaudemit atomning chiziqli spektrini tadqiqot qilishdi. O'rganishlar natijasida metall atomlari spektrlaridagi chiziqlar yana o'z navbatida mayda chiziqlardan iborat ekanligi aniqlandi. Elektron o'zining o'qi atrofida aylanishni natijasida magnit momentiga ega bo'ladi. Ushbu xarakatni spin deb ataymiz va m_s – bilan belgilaymiz. Elektronni xarakatini miqdorini $\frac{h}{2p}$ birlik bilan

o'lchanadi va $\pm \frac{1}{2}$ ga teng bo'ladi, musbat va manfiy belgilar spinni yo'lanishini ko'rsatadi. Spinlarni xarakat yo'llanishini chap yoki o'ng ekanligini anglatadi. Elektronni spin « m_s » n, l va m_e kvant sonlar spingari elektronni matematik ifodasi bo'lib xizmat qiladi.

MOLEKULALARNI ENERGETIK XOSSALARI

Molekulalarni energiyasi uning eng muhim xossalaridan biri deyish mumkin. Molekulalarni parchalanishi uchun sarflanadigan energiyasi molekulaning xosil bo'lish energiyasiga teng va qaramakarshi ifodaga ega.

Bertels, Lujnin, Tomson va boshqalar XIX asrda ko'p moddalar uchun termoximiyaviy tadqiqotlar o'tkazib, molekulalarni energiyasini xisoblab chiqdilar. (3-5 jadvallar)

KIMYOVIY BOG'LARNI ENERGIYASI

(V.N.Kondratev hisoblari bo'yicha)

4-jadval.

Bog'lar	Energiya, kj/mol	Bog'lar	Energiya, kj/mol
$C-H$	415,89	$C=O$	784,92
$S-O$	346,85	$S-F$	427,60
$S-S$	611,28	$S-Br$	278,65
$C^{\circ}Catsetilen$	836,38	$C-J$	219,34
$C-Ospirtlar$	357,73	$C-Cl$	331,37
$O-N$	463,59	$N-H$	390,78
$S-Oefirlar$	356,89	$N-C$	288,70
$C=Oketonlar$	759,81	$N^{\circ}C(NHCN)$	610,86
$C=O(SN_2O)$	691,20	$N^{\circ}C$ nitrillar	854,79
$S=O(NSOON)$	677,8	$S=O$ kislotalar	801,24 805,42

N-Cl molekulasini *N* va *Cl* ga dissotsiatsiyalanish energiyasi 158,99 kJ/mol. Xuddi shuningdek, *NCl₃* molekulasini (*N* va 3*Cl* atomlarga) dissotsiatsiyalanish energiyasi 481,50 kJ/mol ga teng, ammo berilgan molekula uchun *N-Cl* bog'in energiyasi 160,66 kJ/mol ga teng bo'ladi.

BOG'LARNI ENERGIYASI
(Ya.K.Sqrkin va M.Ye.Dyatkina hisoblari bo'yicha)
5-jadval

Bog'lar	Energiya kJ/mol	Bog'lar	Energiya, kJ/mol	Bog'lar	Energiya, kJ/mol
<i>Si-H</i>	313,80	<i>B-Br</i>	322,17	<i>R-Cl</i>	313,80
<i>N-H</i>	347,27	<i>Al-Cl</i>	380,74	<i>R-Br</i>	255,22
<i>R-H</i>	313,80	<i>Si-F</i>	598,31	<i>R-J</i>	184,10
<i>As-H</i>	234,30	<i>Si-Cl</i>	355,64	<i>As-Cl</i>	288,70
<i>O-H</i>	460,24	<i>Si-J</i>	213,38	<i>As-Br</i>	221,75
<i>S-H</i>	388,90	<i>Ge-Cl</i>	435,14	<i>As-J</i>	142,25
<i>Se-H</i>	271,96	<i>Sn-Cl</i>	322,17	<i>Sb-Cl</i>	305,43
<i>Te-H</i>	213,38	<i>Rb-F</i>	439,32	<i>O-F</i>	246,86
<i>Be-H</i>	447,69	<i>Ti-Cl</i>	401,66	<i>O-Cl</i>	205,02
<i>Be-F</i>	648,52	<i>N-F</i>	3,7666	<i>Si-C</i>	242,67
<i>Be-Cl</i>	401,66	<i>N-Cl</i>	158,99	<i>Si-O</i>	372,38
<i>Be-J</i>	410,03	<i>N-N</i>	104	<i>Si-O</i>	673,62

Kimyoviy bog'larni energiyasidan foydalanib molekulalarni xosil bo'lish energiyasini topish mumkin. Agar kimyoviy reaksiyani issiqlik effektini qimmati ma'lum bo'lsa, va yoki moddalarni yonish issiqligi ma'lum bo'lsa, organik moddalar molekula bog'larini energiyasini hisoblash mumkin. Ma'lumki, molekulani umumiy energiyasi bir necha xil energiyalardan iborat bo'ladi. 1) Valent bog'lar energiyasi. 2) Atomlarni orasidagi energiya. 3) Atomlarni tebranish energiyasi. 4) Molekulani aylanish energiyasi va boshqalar.

MOLEKULALARNI TUZILISHI XAQIDAGI GAZOKINETIK QARASHLAR.

Molekulani o'lcham birligi-bu uning eng asosiy xossalaridan biridir. Molekulani o'lchami birligi to'g'risidagi dastlabki ma'lumot gazokinetik metodlar bilan ko'lga kiritilgan. Gazlarning kinetikasini o'rganishda molekulani o'z o'lchamini o'zgartirmaydigan sharga tasavvur kilinadi. Molekulani tashkil etuvchi atomlar va ular orasidagi masofa, ya'ni kimyoviy bog'larning uzunligi va bog'lar orasidagi valent burchaklarini o'rganish gazlarda kulay kechadi. Molekulani tashkil qiladigan atomlar bir-biri bilan statik kuchlar bilan mustahkam bog'langan. Molekulalar orasidagi mavjud tortilish va itarish kuchlari fazoda ularni bir-biridan ma'lum masofada joylashinishi ta'minlaydi: $d=2r$.

Elektron bulutining zichligi markazdan qancha uzoq bo'lsa, eksponentsial qonuniga binoan masofalarni aniqlash uchun difraktsion metodlardan foydalanish shuncha oson bo'ladi.

VAN-DYER-VAALPS TYENGLAMASIDAGI a VA b
KOEFFITSIYENTLARINI QIYMATLARI.

6-jadval

Gaz	$a, \frac{\text{J}^2}{\text{atm} / \text{mol}^2}$	$b, \frac{\text{J}^2}{\text{mol}}$	Gaz	$a, \frac{\text{J}^2}{\text{atm} / \text{mol}^2}$	$b, \frac{\text{J}^2}{\text{mol}}$
H_2	0,244	0,02661	CH_4	2,253	0,04278
He_2	0,034	0,02370	C_2H_6	5,489	0,06380
N_2	1,390	0,03913	C_3H_8	8,664	0,08445
O_2	1,360	0,03183	$C_4H_{10}H$	14,470	0,12260
Cl_2	6,493	0,05622	C_4H_{10}	12,870	0,11420
NO	1,340	0,27890	C_5H_{12}	19,010	0,14600
NO_2	5,284	0,04424	CO	1,485	0,03985
H_2O	5,464	0,03049	CO_2	3,592	0,04267

Real gaz nazariyasiga va Van-der-Vaals tenglamasiga asoslangan xolda xulosa chiqarish mumkinki, gazning kritik holatidagi hajmi (V) va bosimi (R) « b » ni kattaligi bilan bogʻlikdir. « b » ni tajribada quyidagicha aniqlash mumkin. Van-der-Vaals tenglamasidan foydalanib (R)ni topamiz.

Real gazlarni holatini Van-der-Vaals formulasi quyidagicha ifodalaydi.

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V_0 - b) = RT \quad (11.2)$$

Bu erda a -molekulalarni bir-biriga tortilish kuchlari;

$b=4N_A \cdot V_0$ bir gramm molekula moddaning hajmi.

Bir molekulaning hajmi ikki karra hisobga olingan. Shuning uchun bir molekula $\frac{V}{2} = 4V_0$ hajmga muvofiq keladi yoki N_4 molekulalar $N_A \cdot \frac{V}{2} = 4N_A \cdot V_0 = b$ hajmi egallaydi (11.3).

$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$ (11.4). Agar R dan hosila olsak,

$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{V - b}$ (11.5). Shu erda $\partial P = \frac{R}{V - b} \cdot \partial T$ (11.6). $\frac{R}{V - b}$ ni « K » bilan

belgilasak, $R = K \times T$ (11.6a) boʻladi.

Ushbu formula real gazni R -bosimi bilan « T » temperaturasi oʻzgarishi bir-biri bilan bogʻlanishini ifodalaydi.

Molekulani hajmini boshqa yoʻl bilan topiladi. Shuning uchun « R » va « r » ni topishda izotermalaridan foydalanish mumkin.

Real gazlarni izotermalari Van-der-Vaals tenglamasiga boʻysunadi, va agar bosim hamda hajm kritik xolatda boʻlsa minimum qiymatga intiladi.

$$\frac{\partial P}{\partial V T_{kp}} = 0 \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2 T_{kp}} = 0$$

Van-der-Vaals tenglamasini (11.4) olib, undan hosila olamiz.

$$\frac{\partial P}{\partial V T_{kp}} = \frac{RT_{kp}}{(V_{kp} - b)^2} + \frac{2a}{V_{kp}^3} = 0 \quad (11.8)$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V T_{kp}} = \frac{2RT_{kp}}{(V_{kp} - b)^3} - \frac{6a}{V_{kp}^4} = 0 \quad (11.9)$$

Izotermalarni egilish nuqtalarini moddaning kritik nuqtalari deb ataymiz, shuning uchun « R » va « V » ni R_{kr} va V_{kr} bilan almashtiramiz. (11.8) va (11.9) tenglamalardan « a, b » va « R » qimmatini topamiz.

$$a = 3P_{kp} \cdot V_{kp}^2; \quad b = \frac{V_{kp}}{3}; \quad R = \frac{8P_{kp} \cdot V_{kp}}{3T_{kp}} \quad (11.10)$$

Bir mol moddaning kritik xolatdagi hajmi: $V_{kr} = 3b$ ga teng (11.11) va $P = \frac{a}{27b^2}$

(11.12). Ya'ni R_{kr} va V_{kr} aniqlansa « b » kiymatini (11.1) va (11.2) formuladan foydalanib molekulani sharcha deb tassavur qilib uni radiuslari orqali topish mumkin. Molekulani erkin xarakatlanish masofasi qancha kichik bo'lsa, gazning qoplaninish va ichki ishqallanishi shuncha katgalashadi.

Molekulani erkin xarakatini o'rtacha uzunligini quyidagicha yozsak:

$$l = \frac{KT}{2N_1 p a^2} \quad (11.13). \quad \text{Bu erda: } N_1 \text{ - muayyan xajmdagi bosim ta'siridagi}$$

molekulalar soni, pa^2 - sharcha shakldagi molekulalarni kesim sirti bo'lsa, gazning qoplanishni qobiliyatini $h = \frac{N_1}{3} \cdot mwl$ (11.14) ga teng bo'ladi. Bu erda w -gazni

molekulasini o'rtacha tezligi temperaturaga bog'likdir. Agar h - aniklansa, molekulani harakatini o'rtacha uzunligini xisoblash mumkin (11.2) va (11.2a).

7,8 -jadvallarda ba'zi molekulalarni va atomlarni effektiv diametrlari va radiuslari keltirilgan.

BA'ZI MOLEKULALARNI GAZOKINETIK EFFEKTIV DIAMETRLARI

7-jadval

Molekula	d_t ichki tuzilishidan 273 K, A^0	d_0 Xolat tenglamadan, A^0
<i>He</i>	3,20	2,63
<i>Ar</i>	3,66	3,41
<i>Xe</i>	4,90	-
<i>N₂</i>	3,80	3,70
<i>O₂</i>	3,60	3,56
<i>CO</i>	3,77	3,60
<i>HCl</i>	4,50	-

ATOMLARNING VAN-DER-VAALPS
EFFEKTIV RADIUSLARI.
(Poling xisoba bo'yicha)

8-jadval

Atom	r, A^0	Atom	r, A^0	Atom	r, A^0	Atom	r, A^0
<i>Sh₄</i>	1,20	<i>O</i>	1,40	<i>F</i>	1,35	<i>He</i>	1,31
<i>N</i>	1,50	<i>Cl</i>	1,80	<i>Ar</i>	1,75	<i>R</i>	1,90
<i>He</i>	2,00	<i>Br</i>	1,95	<i>As</i>	2,00	<i>Te</i>	2.20
<i>J</i>	2,15	<i>Sb</i>	2,20				

Molekulalar orasidagi kuchlar va elektron bulutlarni zichligi orasidagi bog'likliklarni bo'lmasligi sababli molekulalarni hajmini aniq bilish qiyin muammodir. Ammo molekulalar orasidagi muvozanat xolatda masofalarni o'lchash yo'li bilan molekulani o'lchamini aniqlash mumkin.

MOLEKULANI IZOMERIYASI VA UNING TURLARI

Izomeriya termini fanga shved olimi Ya.Bertselius tomonidan kiritilgan bo'lib, grekcha *isos* - teng va *meros* - qism degan ma'noni bildiradi. Tarkibi va molekulyar formulasi bir xil, ammo tuzilish formulasi, fizik-kimyoviy xossalari turlicha bo'lgan moddalar *izomerlar* deyiladi.

Bir xil molekulyar formulaga ega bo'lgan moddalarning turlicha tuzilishga ega bo'lishi xodisasi *izomeriya* deyiladi. Izomer molekulalardagi atomlarning o'zaro bog'lanish va joylanish tarkibi turlicha bo'lganligi uchun ham ular boshqa-boshqa moddalar hisoblanadi. Shu bilan birga turli xossalarni nomayon qiladi. Organik ximiyada izomerlarning xozirgacha ma'lum bo'lgan kuyidagi turlari uchraydi.

1. Struktura yoki tuzilish izomeriyasi.
2. Dinamik izomeriya yoki tautomeriya.
3. Fazoviy izomeriya yoki stereoizomeriya.

Struktura izomeriyasi o'z navbatida kuyidagi 4 xilga farqlanadi:

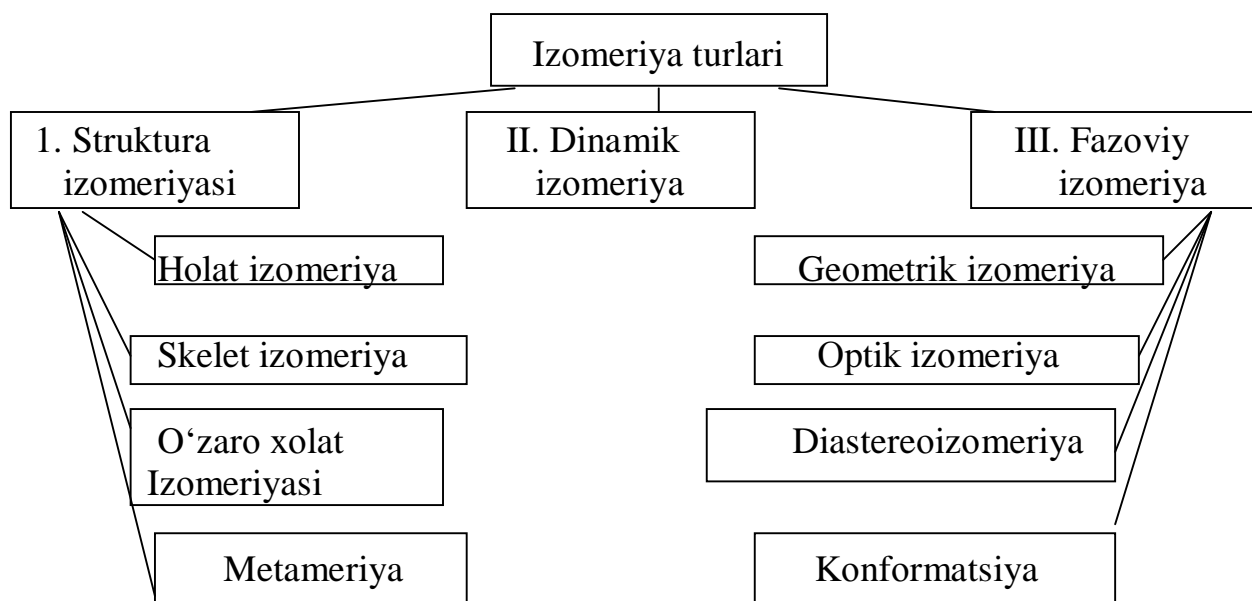
- 1.1 Holat izomeriyasi.
- 1.2 Skelet izomeriyasi.
- 1.3 O'zaro holat izomeriyasi.
- 1.4 Metameriya.

Tautomeriya yoki dinamik izomeriya xodisasi esa o'zi mustaqil mavjud bo'ladi. Fazoviy izomeriya es quyidagi ko'rinishda mavjud bo'ladi:

- 3.1 Geometrik izomeriya.
- 3.2 Optik izomeriya.
- 3.3 Diastereoizomeriya.
- 3.4 Aylanma izomeriya yoki konformatsiya.

Yuqoridagi izomeriya turlarini quyidagi klassifikatsion sxema bilan ifodalash mumkin.

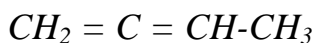
IZOMERIYA KLASSIFIKATSIYASI



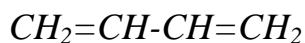
Olefinlarda uglerod skeletining, qo'shbog' holatining izomeriyasi hamda fazoviy yoki geometrik izomeriya (tsis va trans) uchraydi.

XOLAT IZOMERIYASI.

Butadien - 1,3 va butadien - 1,2 molekulalari o'zaro ko'shbog'in joylanish holati bo'yicha izomer moddalar hisoblanadi. Ular bir-biridan, qaynash va suyuqlanish temperaturalarini bilan, reaksiyaga kirishish qobiliyati bilan va molekulaning simmetrik yoki nosimmetrik tuzilishi bilan xamda molekulada ko'shbog'ni joylanish tartibi bilan farq qiladilar.



1,2 - Butadien



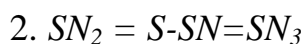
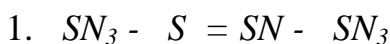
1,3 - Butadien

Bunday strukturali izomeriya *qo'shbog' holatining* izomeriyasi deyiladi.

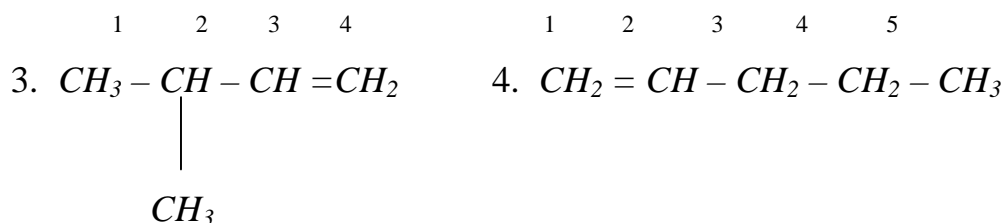
UGLEROD SKELYETINING IZOMERIYASI.

Uglerod skeleti va qo'shbog' holatining izomeriyasini penten (amilen) S_5N_{10} izomerlar misolida ko'rib chiqish maqsadga muvofiq xisoblanadi.

1 2 3 4

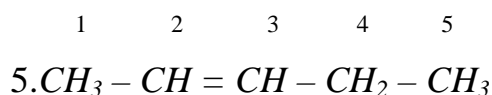


β - Izomilen; 2-metil-2buten γ - Amilen; 2-metil-1- buten



α - Izoamilen; 3-metil-1-buten

α -Amilen; 1-penten



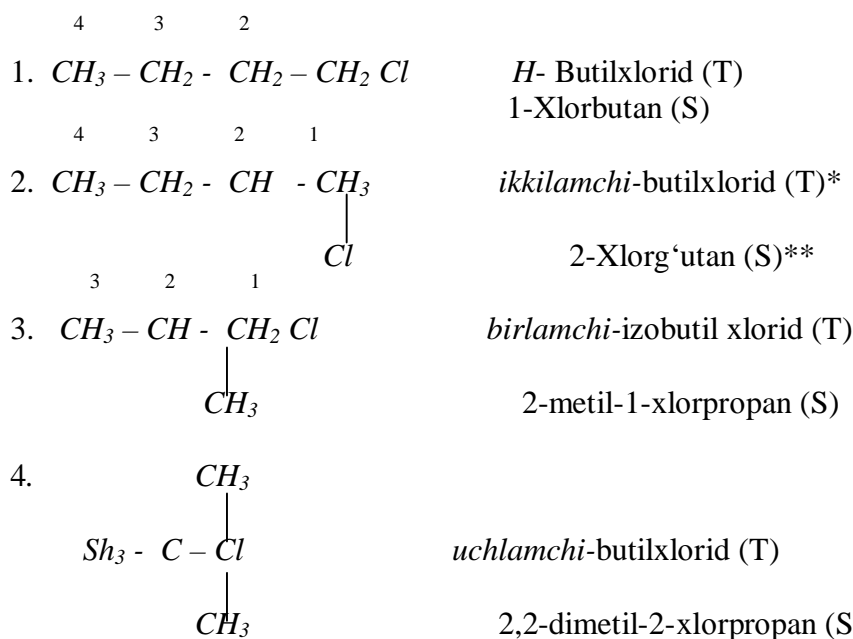
β - Amilen; 2-penten

Formuladan ko‘rinib turibdiki, 1,2,3 izomerlar 4,5 izomerlardan uglerod skeletining normal va izomer tuzilishi bilan farq qiladi. Bunday tuzilish izomeriyasi *uglerod skeletining izomeriyasi* deyiladi. Faraz qilaylik, agar molekuladan uglerod atomlarini o‘rnini boshqa geteroatomlar masalan V yoki S olsa bunday izomeriya *skelet izomeriyasi* deyiladi.

O‘ZARO XOLAT IZOMERIYASI

Galoidalkanlarda uglerod skeletining izomeriyasi va galogen holatining izomeriyasi uchraydi. Propanni izomeri bo‘lmagani xolda xlorpropaning 2-ta izomeri bo‘lgani xolda, xlorbutanning 4-ga izomeri mavjud.

Uglerod zanjirining uzayishi va tarmoklanishi bilan galoidli xosilalarning izomerlar soni uglerodorodlarning izomerlari soniga nisbatan juda tez ortib boradi. Buning sababi o‘zaro xolat izomeriyasining mavjudligidir. Galoidli xosilalarda galogen atomning yoki atomlarning bir-biriga nisbatan o‘zaro joylanishi holatini o‘zgarishi hisobiga bo‘ladigan izomeriya *o‘zaro holat izomeriyasi* deyiladi. Buni butilxlorid misolida ko‘rib chikamiz.



*(T) – trivial nomenklatura

**** (S) – sistematik nomenklatura**

Yuqoridagi misollardan tashqari 1-xlorpropan va 2-xlorpropan molekulari ham birlariga o‘zaro holat izomerlari hisoblanadi. Xuddi shunday holatni biz, 1-Xlor-2-brompropan bilan 2-xlor-1-brompropan molekulari misolida ham ko‘rishimiz mumkin.

METAMYERIYA.

Oddiy efirlarda kislorod atomini o‘rnini o‘zgarishi bilan bog‘liq bo‘lgan izomeriya *metameriya* deyiladi.

Masalan, dietilefiri bilan metilpropil efiri bir-biriga *metamerlar* hisoblanadi.

$CH_3 - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$ ---- dietilefiri.

$CH_3 - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$ --- metilpropil efiri.

Metameriya xodisasi organik moddalarning boshqa sinflari orasida ham keng tarqalgan. Masalan, aldegid va ketonlarda.

DINAMIK IZOMERIYA YOKI TAUTOMERIYA

Atsetosirka efiri va shunga o‘xshash polifunksional moddalar ikki xil ko‘rinishda bo‘ladi.



Keton forma I

Yenol forma II

Birinchi formulaga ko‘ra atsetosirka efiri bir vaqtning o‘zida ham efir ham keton bo‘lsa, ikkinchi formulaga ko‘ra esa ham to‘yinmagan spirt, ham efirdir. Atsetosirka efiri bir-biriga doimiy o‘tib turadigan va bir-ikkinchisi bilan dinamik muvozanatda bo‘ladigan 2-ta formada mavjud bo‘ladi. Bu xodisa *tautomeriya* deyiladi. Izomer formalarni esa *tautomerlar* deyiladi. Keton gruppali moddalar bilan enollar tautomer bo‘lsa, bunday tautomeriya *keto-enol tautomeriya* deyiladi. Ayrim tautomer moddalar toza holda ajratib olingan. Masalan, atsetosirka efirning xar ikkala izomeri ham toza holda ajratib olingan va mavjuddir. Atsetosirka efirning petroley efirdagi eritmasini suyuq havo bilan sovutib, kristall holdagi atsetosirka efirning keton formasini olish mumkin.

Keton forma brom bilan reaksiyaga kirishmaydi va $FeCl_3$ ta’sirida rang bermaydi. Atsetosirka efirni kvarts idishlarda haydab, uning enol formasining ajratib olish mumkin, enol forma ishqorlarda eriydi va bromni biriktiradi. Bu ikkala tautomer formalar barqaror moddalar bo‘lishiga qaramasdan, ular bir-biriga o‘tib turadi. Muvozanatdagi aralashmada 10% enol forma va 90% keton forma bo‘lib, ularning nisbati xar xil erituvchilarda turlicha bo‘ladi. Erituvchi qancha kutbli bo‘lsa, keton forma shuncha ko‘p bo‘ladi. Kutbli (gidrofil) erituvchilar esa muvozanatni keton forma xosil bo‘lish tomoniga, kutbsiz (gidrofob) erituvchilar esa enol formani ko‘payish tomonga siljitadi.

ATSETOSIRKA EFIRDAGI ENOL FORMASINING MIQDORINI ERITUVCHI TA'SIRIGA BOG'LIQ.

9-jadval

Erituvchi	Yenol formani miqdori, %
Suv	0,4
Metanol	6,8
Atseton	7,0
Etanol	27,1
Benzol	16,2
Geksan	46,4

Atsetosirka efir 2 tautomer formada uchragani uchun, u keton xamda enollarga xos bo'lgan kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Masalan, u boshqa ketonlar kabi natriy bisulfitni, tsianid kislotani biriktirib oladi va gidroksilamin xamda gidrazin bilan oson reaksiyaga kirishadi. Atsesirka efir enollarga xos bo'lgan reaksiyalarga ham kirishadi. U piridin ishtirokida galoidangidridlar bilan atsillash reaksiyasiga kirishadi. U vodorod ta'sirida karbonil gruppasi qaytarilib, β - oksimoy kislotasini etil efirini hosil qiladi. Atsetosirka efir ketonli va enolli tipda boradigan yuqoridagi kimyoviy reaksiyalardan tashqari. β -kislotalarning barcha efirlariga xos bo'lgan reaksiyalarga ham kirishadi. Keto-enol tautomeriya ko'pchilik organik moddalar orasida uchraydi. Tautomer formalar mavjud bo'la olish to'g'risidagi dastlabki, nazariy g'oyalarni 1877 yilda A.M.Butlerov ilgari surgan. Tautomeriya xodisasini amalda 1897 yilda L.Knor va L.Klayzenlar isbotladilar. Atsetosirka efirini dietil efirdagi eritmasini - 78⁰S da sovutib, kristall holdagi keton forma olindi. Keton formani suyuklanish temperaturasi - 39⁰S.

Na - atsetosirka efirini dietil efirdagi aralashmasi, gazsimon *NCl* bilan ishlov berib enol forma toza xolda ajratib olingan. Yenol forma moysimon suyuklik bo'lib, uning suyuglanish temperaturasi -44⁰S teng. (L.Knor 1911 yil).

FAZOVIY IZOMERIYA YOKI STEREOIZOMERIYA.

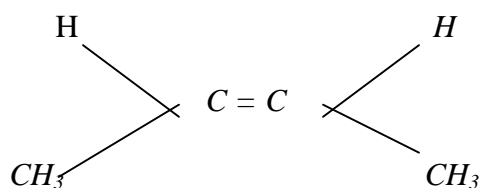
Biz yuqorida fazoviy izomeriyani quyidagi 4 xilda bo'lishini aytgan edik.

- 3.1 Geometrik izomeriya.
 - 3.2 Optik izomeriya.
 - 3.3 Diastereoizomeriya.
 - 3.4 Aylaima izomeriya yoki konformatsiya.
- Endi ularni birma-bir ko'rib chiqamiz.

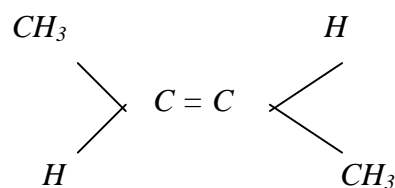
GEOMYETRIK IZOMERIYA

Ma'lumki, alkanlar molekulasini tetraedrik tuzilishga ega bo'lgani xolda, alkenlar molekulasini aksariyat yassi tuzilishga ega.

Alkenlarda qo'shbog'ni burilishi bo'lmaganligi uchun va oddiy bog'lar atrofida erkin burilish mavjudligi uchun ularda geometrik izomeriya xodisasi kuzatiladi. Bu xodisa qo'shbog' atrofida turlicha radikallarning yoki atomlar gruppalarining xar xil joylanishidan kelib chiqadi. Agar alkenlarda bir xil o'rinbosarlar kushbog'ni turli tomonlarida joylashsa, bu izomeriya *trans-izomer* deyiladi.



Tsis - 2 - buten



Trans - 2 - buten

Suyuklanish temperaturasi 139⁰S
Qaynash temperaturasi 3,7⁰S
Gidrogenlash issiqligi
120 kJ/mol

Suyuklash temperaturasi 105⁰S
Qaynash temperaturasi 1⁰S
Gidrogenlash issiqligi
120 kJ/mol

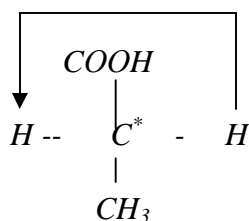
Tsis- va trans-izomerlar bir-biridan o'zlarining fizik va kimyoviy xossalari bilan farq qilishidan tashqari, ularning dipol momenti, IK-spektri, fiziologik aktivligi, hatto reaksiyaga kirishish qobiliyati ham turlicha bo'ladi.

Odatda trans-izomerda almashuvchi atomlar yoki atomlar gruppasi bir-biridan ancha uzoqligi uchun u tsis-izomerga karaganda termodinamik jixatdan barqaror hisoblanadi. TSis-izomerni ohista qizdirilsa yoki IK va UF nurlar bilan ta'sir ettirilganda, u trans-izomerga aylanadi. Aksincha, trans-izomerii keskin sovuqlashtirilsa yoki boshqa ta'sirlar natijasida u tsis-izomerga o'tadi. Geometrik izomeriya xodisasi organik birikmalar, jumladan tabiiy birikmalar orasida keng tarqalgan.

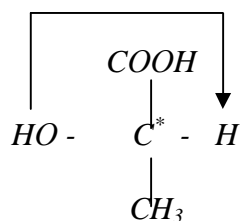
OPTIK IZOMERIYA

Optik izomeriya organik moddalar va tabiiy birikmalar, jumladan aminokislotalar, oksillar va uglevodlar o'rtasida keng tarkalgan.

L.Paster 1860 yilda moddalarning optik faolligi sabab ularni simmetrik tuzilishi g'oyasini maydonga tashlari va bu g'oya 1874 yilda Ya.Vant-Goffining uglerod atomning tetraedrik modeli bilan tasdiqlandi. Optik aktiv moddalarni eritmasi kutblangan nur tekisligi bilan ta'sirlashsa, ular kutblangan nur dastasini (Nikol prizmasi yoki polyarimetr) ma'lum burchakka burilishi kuzatiladi. Bu xodisa *optik aktivlik* deyiladi. Uning asosiy sababi molekulada simmetrik atomlarning bo'lishidir. Agar molekulalar Sr^3 -gidridlangan uglerod atomi yoki shuningdek boshqa atomlar (*N,R*) bo'lsa, bunday atomlar o'ziga turlicha atomlarni yoki atomlar gruppasini (radikallarni) biriktiradi. Natijada molekulada *assimetrik* atomlar bo'ladi. molekulasida asimmetrik uglerod atomlari tutgan barcha moddalar optik faollikka ega bo'ladi, yoki ularning xar bir asimmetrik S-atomini 2-tadan izomerlari bo'ladi. Bu optik izomerlardan biri kutblangan nur tekisligini o'ng tomonga buradi, ya'ni soat strelkasi bo'ylab buradi. Bu izomerii (+) - izomer deb belgilanadi. CHap tomonga, ya'ni soat strelkasiga teskari buradigan izomeriya (-) - izomer deyiladi.



(-) - Sut kislota



(+) - Sut kislota

Molekuladagi asimmetrik atomlar yulduzcha bilan belgilanadi. Optik izomerlarni musbat va manfiy formalarini *enantiomerlar* deyiladi. Agar aralashma tarkibidagi musbat va manfiy enatnomerlar birga-bir (1:1) og'irlik nisbatda bo'lsa, bunday aralashmani *ratsemik aralashma* deyiladi.

Ratsemik aralashma optik faol emas. Asimmetrik atom yoki atomlar tutgan molekulada simmetriya tekisligi bo'lmaydi. Optik aktivligini fizik sabalaridan biri shuki, asimmetrik molekulaga kutblangan nur tekisligi bilan ta'sir etganda u yorug'lik kvantlarini yutadi va

elektron yuqori energiyali kvantga o'tadi. O'tib ketgan elektronni o'rnida bo'sh «teshik» hosil bo'ladi. xosil bo'lgan «teshikka» molekulani boshqa qismidagi elektronlar vintsimon siljiydi. Ushbu elektronlar harakatining yo'nalishi musbat va manfiy izomerlarda turlicha, ya'ni qarama-qarshi bo'ladi. elektronlarning ushbu aylanma xarakati molekulani kutblangan nur tekisligini o'ng yoki chap tomonga burishiga sabab bo'ladi.

Optik faol moddalarni sintez qilinganda har doim ratsemik aralashma hosil bo'ladi. Enantnomerlar bir-biridan quyidagi usullar bilan ajratiladi.

Mexanik usul. Bu usulda ajratish enantnomerlarni kristallarini shakliga yoki suyuklanish temperaturasini turlicha bo'lishiga asoslangan. Turlicha shakldagi kristallar nina yoki pintset yordamida ajratiladi. Vino kislotasini izomerlari shu usul bilan ajratilgan.

MIKROBIOLOGIK USUL.

Bu usulda ajratish shunga asoslanganki, ba'zi mikroorganizmlar bakteriyalar, viruslarga ratsemik aralashma ovqat sifatida berilsa, ular bitta optik izomerii oxirgacha yoydilar va ikkinchisini qoldiradilar. Bu usulining kamchiligi shundan iboratki, bunda bitta optik izomer batamom yo'qotiladi. Masalan, ratsemat vino kislotasi eritmasiga mog'or zamburug'i solinsa, zamburug' o'nga buruvchi izomerni eydi va eritmada chapga buruvchi izomer qoladi.

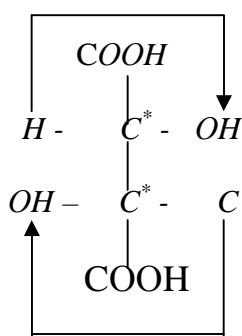
ASIMMETRIK SINTEZ

Bu usulda sintez optik moddalar: xinini, brutsini, striksini va borneol ishtirokida olib borilsa, enantnomerlardan birining miqdori 75-95% gacha borishi mumkin.

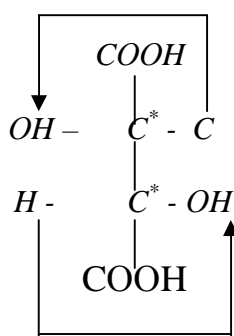
ASIMMETRIK KATALIZ

Bu usulda optik faol izomerlardan birini yuqori unum bilan olish uchun katalizator, ko'pchilik xollarda geterogen katalizator yuqorida nomlari keltirilgan optik faol moddalar bilan ishlov beriladi. So'ngra shu katalizator ishtirokida katalitik reaksiya o'tkaziladi. Agar molekulada ikki yoki undan ortiq assimmetrik atomlar bo'lsa, bunday xollarda molekulaning optik faolligi va enantnomerlarning soni turlicha bo'lishiga xar bir assimmetrik atom o'z xissasini (ulinish) qo'shadi.

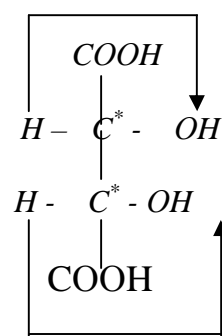
Bu hodisani vino kislotasining optik izomerlari misolida ko'rib chiqaylik.



I. (+)- Vino kislota



II. (-) - Vino kislota



III. Mezovino kislota

Vino kislotasining har uchala enantnomerlari bir-biridan fizik va kimyoviy xossalari bilan farq qiladilar. Quyidagi jadvalda vino kislotalarning fizik va kimyoviy xossalari keltirilgan.

10-jadval

Kislota	Suyuklanish t-si, °S	Erituvchanligi	Ka_1	Ka_2	Kristall shakli	D
(+)-Vino	170	139	1,17	6,9	Mono klinik	+12
(-)-Vino	170	139	1,17	6,9	Mono klinik	+12
Uzum	205	20,6	1,20	4,0	Rombik	Faolmas
Mezovino	140	125	0,67	1,5	Plastina	Faolmas

Yuqoridagi vino kislotasining I va II formulalaridan ko‘rinib turibdiki, ular guyoki bir-birini ko‘zgudagi aksini ifodalaydi. Bir-birini ko‘zgudagi aksini ifodasidek tuzilgan enantnomerlar *diastereomerlar* yoki *alohida izomerlar* deyiladi. Bu hodisani *diostereizomeriya* deyiladi.

O‘ngga buruvchi D (+) - vino (tartrat) kislolaning ikkala asimmetrik atomi xam kutblangan nur teksligini o‘ngga buradi. CHapga buruvchi L(-)- vino kislota D, L± optik aktiv bo‘lmagan kristall modda, o‘ngga va chapga buruvchi vino kislotalarining teng miqdorda qo‘shilishidan hosil bo‘ladi. Vino kislotasining molekulasida bir assimetrik markaz kutblangan nurni o‘ngga, ikkinchi markaz chapga buradi va optik faol bo‘lmagan izomer-mezovino kislota hosil bo‘ladi.

AYLANMA IZOMERIYA YOKI KONFORMATSIA

Uglerod atomning bulutini shakli tetraedrsimon. Etan molekulasida esa tetraedr uglerod atomidan tuzilgan bo‘lib ikkita uglerod atomlari orasida erkin burilish (aylanish) mavjud. Erkin burilish natijasida etan molekulasining xar ikki qismi bir-biriga nisbatan turlicha joylanishi mumkin. Buning natijasida turlicha formalar (shakllar) hosil bo‘ladi. bu formalarini *konformerlar* deyiladi. Izomerlardan farqli ravishda konformatsiya bu bitta molekulaning fazoviy formalaridir.

Konformerlarni ichki energiyasi turlicha bo‘ladi va ular bir-biri bilan dinamik muvozanatda bo‘ladilar. Konformerlarni aylanma izomerlar yoki burilish izomerlari ham deyish mumkin. Etan molekulasida uchun ikkita konformatsiya mavjud. Ulardan birida tepadagi C atomidagi H atomlari pastki C atomidagi H atomlari ustma-ust tushadi. Ikkinchi konformerda esa vodorod atomlari ustma-ust tushmaydi. Vodorod atomlari bir-biridan uzokda turgan konformatsiya energetik jihatdan barqaror hisoblanadi. Bu konformatsiyaning erkin energiyasi oldingi konformatsiyanikidan 12,6 kJ/mol ga kam. Vodorod atomlarining joylanish tartibi Nyumen proektsiyalarida o‘zining ifodasini topgan.

Aylanma izomeriyaga ikkinchi misol tsiklogeksan molekulasining konformatsiyasidir. TSiklogeksanning izomerlari kreslo va vanna shaklida bo‘ladi. Xona temperaturasida asosan tsiklogeksan va kreslo shaklida bo‘ladi. TSiklogeksan molekulasining kreslo konformatsiyasi ikki xil shaklida bo‘lib, ular doimo bir-biriga vanna shakli orqali o‘tib turuvchi xarakatchan muvozanatda bo‘ladi.

MOLEKULANING ICHKI TUZILISHINI DIFRAKTSION METODLAR BILAN TADQIQ QILISH

Difraktsion metodlar rentgen, elektron va neytron kabi nurlar dastasini modda bilan uchrashganda sodir bo‘ladigan difraktsiya xodisasiga asoslangan. Ushbu metodlardan foydalanib moddani tashkil etuvchi atom, ion va molekulalarni Fazoda joylanishi to‘g‘risida ob‘ektiv ma’lumotlar olish mumkin.

RENTGYENOGRAFIYA.

Rentgen nurlari kristall moddaga tushgandan so'ng turli atom tekisliklaridan aks etib qaytadi. Natijada Rentgen nurlarni difraktsiyasi sodir bo'ladi.

Moddaga tushayotgan Rentgen nurlar dastasi yuqorirokda joylashgan atom tekisliklardan kaytadi va S_1 bilan belgilanadi, Rentgen nurlar dastasi pastrokda joylashgan atom tekisliklaridan qaytadi xamda « S'_2 » bilan ifodalanadi. Natijada Rentgen nurlar o'igan masofalarida o'rtasida farq xosil bo'ladi, $S_1 - S'_1$ esa $S_2 - S'_2$ bunda AVS va FDC nurlar o'tgan masofalar o'rtasidagi farqini Δ - harf bilan belgilaymiz. ΔEBD va ΔFBD uchburchaklar solishtirilsa, kuzatish mumkinki, ularni BD tomoni umumiy bo'lib gepotenuza sifatida har ikkala uchburchaklarga xizmat qiladi. Bunda O burchaklari bir-biriga teng, chunki bu burchaklarni hosil qiluvchi tomonlar bir-biriga perpendikulyar joylashgan. Shu erda $ED=BD \cdot \sin \theta$ va $DF=BD \cdot \sin \theta$. Agar $ADC-ABC=\Delta$ bo'lsa $\Delta=ED+DF=ED=2BD \cdot \sin \theta$.

Agar $S-S$ va S_2-S_2 Rentgen dastalarini farqiga butun sonli to'liqlar joylansa, natijada difraktsiya sodir bo'ladi, ya'ni $\Delta=n\lambda$, shu erda $n=1,2,3,\dots$. Agar atomlar orasidagi tekisliklar o'rtasidagi masofani « a » bilan belgilasak, va $\Delta=2BD \sin \theta$ o'rniga qo'yib chiqsaq $n\lambda=2a \sin \theta$ - Vulf-Bregglar qonuni hosil bo'ladi.

$$\frac{a}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \dots\dots (2.1)$$

Shu erda λ - Rentgen nurlari to'liq uzunligi;

a -atom tekisliklari orasidagi masofa;

θ - Rentgen nurlarni atom tekisliklardan aks etish burchaklari.

Agar dastlabki Rentgen nurlarini intensivligini « J_0 » difraktsiya bo'lib moddadan o'tgan nurlarni intensivligini « J » deb belgilansa.

$$J = \frac{F^2 e^4}{R^2 m^2 C^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot J_0 \dots\dots\dots (2.2)$$

Bu erda, e - elektronni zaryadi;

m - elektronni massasi;

C - yorug'lik tezligi;

F - strukturani amplitudasi.

RENTGYEN METODNI TADQIQOT SXEMASI.

Agar o'rganilayotgan namuna poroshok holida bo'lib uni rentgenogrammasi etalon rentgenogramma bilan solishtirilgan $\frac{a}{n}$ bilan « Z » o'xshash bo'lsa, noma'lum moddani tuzilishini aniqlash mumkin.

Umuman olganda, noma'lum modda bo'lsa rentgenografiya metodi bilan uni sifat va miqdoriy analiz qilish mumkin, buning uchun shu moddaning rentgenogrammasini hosil qilib etalonlar bilan solishtiriladi. Noma'lum moddani difraktsion chiziqlari ajratib olinib sifat va miqdoriy analiz qilinadi. Bunda etalon sifati V.I.Mixeevning «Rentgenometricheskiy opredelitel mineralov» jadvalidan foydalanish mumkin.

ELEKTRONOGRAFIYA.

Ushbu metod xam Vulf-Bregglar qonuniga asoslangan bo‘lib, yupka plyonkadan elektron nurlar dastasini o‘tishida elektron difraktsiyasi hosil bo‘lishiga asoslangan. Ma’lumki, elektronlar dastasini to‘lqin uzunligi $0,08-0,03\text{\AA}$ ga teng.

ELEKTRONOGRAFNI ISHLASH PRINTSIPI.

Elektronograf (EG-100) dagi metall sim yuqori temperaturada qizdirilsa metall sim yuzasida elektronlar buluti yuzaga keladi va musbat zaryadli elektr maydonining kuchlanishi 100 kV ga etgandan so‘ng trubkadagi elektronlar xarakatining tezligi oshib D - diafragma yo‘naladi. Diafragmadan $q=0,1$ mm elektronlar oqimi o‘tib o‘zining yo‘lida uchragan moddadan o‘tishda elektronlar difraktsiyasi hosil bo‘ladi va fotoplastinkada qayd etiladi. Umuman, molekullarni elektronografiya metodi bilan o‘rganish uchun elektr maydonini kuchlanish (30-100 kV) dan kam bo‘lmasligi kerak, aks xolda elektronlarni elektr maydon orqali harakatlanish tezligi etishmay difraktsiya sodir bo‘lmaydi. Difraktsion xalkalar markaz atrofida yoyilib intensivligi pasayib boradi.

$$J = \frac{Z \cdot F(0)^2}{R} \cdot \frac{e^4}{m^2 v^2} \cdot \frac{1}{4 \sin 2a} \cdot J_0 \dots \dots \dots (\text{II. 3.1})$$

Bu erda, Z - elementning tartib nomeri, $F(0)$ - atomning struktura omili, v - elektronning tezligi, J_0 - tushayotgan elektronni intensivligi, J - moddadan o‘tib yoyilgan elektronlarni intensivligi, e - elektron zaryadi, m - elektronni massasi.

Kvant mexanikasiga binoan elektronlarni to‘lqin uzunligi bilan xarakat miqdori ($R=mv$) o‘rtasida bog‘lanish bor.

$$E_{\text{kinet}} = V \cdot e = \frac{mv^2}{2} \text{ bo'lsa, } e=4,8 \cdot 10^{-10} \text{ abeol birligi.}$$

$$\text{Bu erda, } I = \frac{h}{2m \cdot V \cdot e} \text{ bo'lsa, } I = \frac{12,3}{V} \text{ A}^0, \text{ ya'ni}$$

$$V\text{-kV, (20-100 EV) } I\text{-A}^0, (0,08-0,03)\text{A}^0.$$

$$a_{\text{акс}} = \frac{IL}{r}, \text{ shu erda } r - \text{ halqa radiusi, } L - \text{ namuna va fotoplanstina o'rtasidagi masofa.}$$

Molekulani strukturasini aniqlash uchun elektronlar dastasini D-diafragma orqasi namuna tomonga yo‘naltiriladi. Namuna gaz yoki bug‘lanib turgan suyuq modda ham bo‘lishi mumkin. Elektronografda doimo vakuum darajasi pasayib qolsa, elektronlar dastasini harakat tezligi kamayadi. Misol tarikasida CCl_4 moddani elektronografiya metod bilan tadqiqotini ko‘rib chiqamiz.

$$J = \sum_{I_c}^n \sum_1^n \cdot Z_c \cdot Z_m \left(\frac{\sin Sr}{Sr} \right)$$

shu erda , $S = \frac{4p}{l} \cdot \sin \frac{\theta}{2}$; r - qo‘shni « e » va « m » atomlar yadrolari o‘rtasidagi masofani,

$$Z_e Z_m \left(\frac{\sin Sr}{Sr} \right) \text{ hisoblab chiqamiz.}$$

$$Z_e - C \text{ va } Z_m - Cl$$

Agar molekula ikki atomli bo‘lsa, $Z_e=Z_m$ va $r=0$, $\frac{\sin Sr}{Sr} = 1$, ya’ni Sr - birligi yo‘q, $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{N}_2$ va xokazo uchun

$$J = Z^2 + Z^2 \frac{\sin Sr}{Sr} \approx Z^2 \left(1 + \frac{\sin Sr}{S^2} \right)$$

Shu formuladan foydalanib CCL_4 va benzol C_6F_6 moddalarni elektronogrammasini hisoblab chiqamiz.

a) Agar CCL_4 moddadagi $C - Cl$ masofani R - bilan belgilasak va $Cl - Cl$ yadrolari orasidagi masofa $C \gg 1,63 R$ ga teng bo'lsa $R = 1,75 A^0$ va $C - Cl = 1,63 : 1,75 A^0 = 2,85 A^0$ teng bo'ladi.

b) C_6F_6 moddada $C - C = R$ bilan belgilasak ikkinchi masofa $C - C = 3 R$ ga uchinchi masofa $C - C = 2 R$ ga teng.

Shuni ham aytib o'tish kerakki, elektronografiya metodi bilan vodorod (N) atomlarini fazoda qanday joylashganligini aniqlash mumkin emas, chunki elektronlar oqimi vodorod (N) atomi bilan difraktsiya hosil qilmaydi. Buning uchun neytronografiya metodidan foydalanish kerak.

Ba'zi molekullardagi atomlar orasidagi masafalar.

11-jadval

№	Molekula	Atomlar orasidagi masofalar, nM	Molekulaning shakli
1	Be_2	$Be-Be$ 2.28	Gantel
2	Cl_2	$Cl-Cl$ 2.01	Gantel
3	CO_2	$S - O$ 1.13	To'g'ri chiziq
4	SS_2	$C - S$ 1.54	To'g'ri chiziq
5	SO_2	$S - O$ 1.43	Egri, OSO burchak teng
6	CCL_2	$C - Cl$ 1.75	Tetraedr uchburchak
7	RCl_2	$R - Cl$ 2.00	Piramida $Cl - R - Cl$
8	C_6H_6	$C - C$ 1.40	Yapaloq tekis olti burchak halqa
9	S_6N_{12}	$S - S$ 1.52	Yapaloq tekis olti burchak halqa
10	S_6N_6	$S - S$ 1.55	Yapaloq tekis olti burchak halqa
11	S_2N_4	$S - S$ 1.34	Yassi
12	S_2N_2	$S - S$ 1.22	Yapaloq tekis uch burchak
13	BF_3	$B - F$ 1.30	Tetraedr
14	SiF_4	$Si - F$ 1.54	Tetraedr
15	$N(CH_3)_3$	$N - C$ 1.47	Uchburchak piramida $ZCNC = 180^0$
16	R_4	$R - R$ 2.21	Tetraedr
17	HF	$F - F$ 2.55	Zanjir
18	$TSis - S_2N_2Cl_2$	$C - Cl$ 3.22	Zanjir
19	$Trans - S_2N_2Cl_2$	$C - Cl$ 4.27	Zanjir

NEYTRONOGRAFIYA

Rentgen nurlari faqat atomlarni elektronlari orqali, elektronlar oqimi bo'lsa, faqat yadro va elektronlar qobiqlari o'rtasidagi elektr maydonlaridan sochiladi, ammo neytronlar oqimi bo'lsa zaryadga ega bo'lmaganligidan faqat yadrodagi kuchlar ta'sirida yuzaga keladi. Elektronlar difraktsiyasi sodir bo'lishi uchun moddaning kalitligi 20-100 A^0 bo'lish kerak, ammo Rentgen nurlar sochilishi uchun moddaning qalinligi odatda 10^5 - $10^6 A^0$ ga teng bo'lish kerak. Neytronlar difraktsiyasi sodir bo'lish uchun moddaning qalinligi bir necha santimetr bo'lishi kerak. Neytronografiya metodidan foydalanib, juda ham engil atomlarning fazoviy joylanishini aniqlash mumkin. Og'ir elementlarning atomlari elektron zarralari bilan ta'sirlashmaydi. Neytron oqimining to'liq uzunligi $I = 1,4 A^0$ bo'ladi. Neytronografiya metodi bilan bir-biriga yaqin joylashgan davriy sistemada ikkita elementlarini atomlarini bir-biridan farq

qilish va ularni fazoda joylanishini aniqlash mumkin. Rentgenografiya, elektronografiya va neytronografiya metodlari bilan moddalarning fazoviy tuzilishi bilan bog'liq xar xil muammolarni hal etish mumkin.

Masalan, agar birikmadagi atomlar yadrolari orasidagi masofa o'zgarmasa, atomlarning valentligi o'zgarmaydi. Alifatik (etan va boshqalar) birikmalardan $S - S$ kimyoviy bog'lar uzunligi $1,54 - 1,58 \text{ \AA}$ ga teng bo'ladi, ammo aromatik birikmalarda esa $S - S$ bog'ning uzunligi $1,39 \text{ \AA}$ dan $1,42 \text{ \AA}$ gacha bo'ladi. agar $S - S$, $S = S$ va $S \equiv S$ kimyoviy bog'larni uzunligi solishtirilsa, ular kichiklashib boradi. Hozirda neytronografiya metodidan foydalanib 3-4 va 5 atomli molekullarni konfiguratsiyasi ham o'rganilmoqda.

Fizik usullar bilan aniqlanadigan ayrim molekullardagi bog'larni uzunliklari 12-; 13-; 14-jadvallarda keltirilgan. Ushbu jadvallardan ko'rinib turibdiki ikki atomli molekullarda (*EN* gidridlar va *EX* galogenidlar)dagi yadrolar orasidagi masofalar elementlarni davriy sistemasidagi zaryadlari o'sishi bilan ortadi. Ammo gidridlarda bu zaryadlar ortishi bilan yadrolar orasidagi masofalar kichiklashadi. Boshqa davrdagi elementlar uchun ushbu bog'lanish murakkablashib ketadi.

E_2 tipdagi molekullarda yadrolar orasidagi masofalarni o'zgarish davrlarda yadro zaryadi (*Z*) bilan bog'likligi qonuniyati murakkabdir.

Masalan, ikkinchi davr elementlari $Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2$ katorida yadrolar orasidagi masofani eng kichik N_2 molekulasinikidir.

Agar atomlarni valentligi o'zgarmasa, kimyoviy bog'larni uzunligi o'zgarmaydi.

BA'ZI E IKKI ATOMLI MOLEKULALARNI YADROLAR ORASIDAGI MASOFALARI

12-jadval

Molekula	$r = \text{\AA}$	Molekula	$r = \text{\AA}$	Molekula	$r = \text{\AA}$	Molekula	$R = \text{\AA}$	Molekula	$r = \text{\AA}$	Molekula	$r = \text{\AA}$
H_2	0,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Li_2	2,67	B_2	1,59	C_2	1,242	N_2	1,098	-	-	-	-
Na_2	3,08	Al_2	2,56	Si_2	2,52	R_2	1,894	O_2	1,207	F_2	1,417
K_2	3,92	Ca_2	-	Ge_2	-	As_2	2,288	S_2	1,889	Cl_2	1,988
Rb_2	-	J_2	-	Sn_2	-	Sh_2	2,210	Se_2	2,166	Br_2	2,281
Cs_2	-	Tl_2	-	Rb_2	-	Bi_2	-	Te_2	2,557	J_2	2,667
								RO_2			

ENEENEN TIPDAGI GIDRID MOLEKULALARNING YADROLARI ORASIDAGI MASOFALARI, \AA

13-jadval

Moлекуla	$r.A^\circ$	Moлекуla	$r.A^\circ$	Moлекуla	$r.A^\circ$	Moлекуla	$r.A^\circ$	Moлекуla	$r.A^\circ$	Moлекуla	$r.A^\circ$	Moлекуla	$r.A^\circ$
H_2	0,741	BeH	1,297	BH	1,236	CH	1,120	NH	1,038	OH	0,971	FH	0,917
LiH	1,595	MgH	1,730	AlH	1,647	SiH	1,520	RH	1,433	Sh	1,350	ClH	1,275
NaH	1,887	CaH	2,002	GaH	1,660	GeH	1,558	AsH	1,535	TeH	1,415	BrH	1,415
KH	2,240	S_2H	2,146	JuH	1,891	RbH	1,839	BiH	1,805	RoH	-	-	-
RbH	2,367	BaH	2,231	The	1,887	-	-	-	-	-	-	-	-
CsH	2,494	ZnH	1,595	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CuH	1,463	CaH	1,762	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AgH	1,618	HgH	1,740	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

GALOGENIDLARNI MOLEKULARIDAGI YADROLAR O'RTASIDAGI MASOFALARI, Å⁰

14-jadval

<i>M/X</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>
<i>H</i>	0,917	1,275	1,415	1,609
<i>Li</i>	1,564	2,021	2,170	2,392
<i>Na</i>	1,926	2,361	2,502	2,711
<i>K</i>	2,172	2,667	2,831	3,048
<i>Rb</i>	2,270	2,787	2,945	3,177
<i>Cs</i>	2,345	2,906	3,072	3,315

Masalan : $\angle VAV$ – valent burchagi

H_2O -104.28°; N_2S -92.0°; N_2Se -91,0°; H_2Te -89.3°

MOLEKULARNI ELEKTRIK XOSSALARI.

Molekulani elektrik xossalarini o'rganish natijasida ichki tuzilishi to'g'risida ma'lumotlarni olishimiz mumkin. Molekulani elektrik, magnit va optik xossalarini o'rganish uchun ularni doimiy elektr yoki magnit maydonga joylashtirish kerak. Molekulalarni elektr maydonga joylashtirilsa ularning bir-biri bilan ta'sirlashuvi natijasida elektr xossalari sezilarlik darajada o'zgaradi.

Molekulani elektrik xossalarini to'liq o'rganish uchun bundan tashkari uning dipol momentini va kutblanishini bilish zarur.

KLASSIK VA KVANT MEKANIKA

Klassik va kvant mexanikasi nazariyasi nuqtai nazaridan molekulani dipol momenti uning effektiv atomlarni yig'indisiga teng. Elektroneytral sistema dipol momentini ikki xil tasavvur qilish mumkin.

1. Dipol momentini vektor sifatida: $\mathbf{m} = \sum_k e_k \mathbf{r}_k$, bu erda, e_k - sistemani zaryadlari, r_k - tanlangan koordinat. Agar $\sum e_k = 0$ bo'lsa, bundan ma'lum buladiki, koordinat sistemaning boshlanish nuqtasini o'zgartirilganda xar bir zaryadni dipol momenti radiusi vektori xam \mathbf{a} - ga o'zgaradi.

$\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_k + \mathbf{a}$ *ea* $\mathbf{m} = \sum_k e_k \mathbf{r}_k = \sum_k e_k \mathbf{r}_k - \sum_k e_k \mathbf{r}_k - \mathbf{a} \sum_k e_k = \sum_k e_k \mathbf{r}_k$, ammo dipol momentini vektori o'zgarmaydi.

2. Elektr dipol momentini vektor sifatida:

$$\mathbf{m} = \left(\sum_k e_k^+ \right) \cdot (\mathbf{r}^+ - \mathbf{r}^-) = - \left(\sum_k e_k^- \right) (\mathbf{r}_k^+ - \mathbf{r}_k^-) \quad \sum_k e_k^+ + \sum_k e_k^- = 0$$

bu erda, r_k^+ - musbat zaryadlar radius vektorlari;

r_k^- - manfiy zaryadlar radius vektorlari.

ELEKTR DIPOL MOMENTI HAQIDA KLASSIK NAZARIYA.

Klassik nazariyada molekulani effektiv atomlar yig'indisi deb tasavvur kiladi. Effektiv atomlar « E » zaryadi « t_0 », yadroni musbat zaryadi « Z_a » va yadroni atrofida joylashgan V - hajmidagi manfiy elektronlar zaryadlar $\int \mathbf{r}_v d\mathbf{r}$, ya'ni $l_a = Z_0 + \int \mathbf{r}_c \cdot d\mathbf{r}$. Molekulani elektrik dipol momenti bo'lsa,

$$\mathbf{m} = \sum Z_a \cdot \mathbf{r}_a + \sum \int \mathbf{r}_c r dt$$

KVANT MEXANIKADA ELEKTR DIPOL MOMENTI

Molekulani elektr dipol momenti xolatini « ψ » funktsiya ifodalaydi:

$$\mathbf{m} = \int \mathbf{r}^* \mathbf{m} \mathbf{y} \cdot dV$$

Agar molekulani tarkibida «K» dona yadro va «N» dona elektronlar mavjud bo'lsa:

$$\mathbf{m} = \sum_{n=1}^k Z_a \cdot \mathbf{r}_a - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$$

Bu erda, \mathbf{r}_a - yadroni radius vektori;

\mathbf{r}_i - elektronlar radius vektori;

Z_a - yadrolar zaryadi.

KUTBLI QVA KUTBSIZ MOLEKULALAR. DIPOL MOMENTI VA MOLEKULALARNI SIMMETRIYASI.

Molekulalarni elektrik xossalari bo'yicha ikki sinfga ajratish mumkin.

1. Agar molekulani musbat va manfiy zaryadlar markazlari bir nuqtaga mos kelishsa *kutbsiz molekulalar* deyiladi. Masalan: H_2 , BF_3 , CH_4 , SF_6 .

2. Manfiy va musbat zaryadlari teng bo'lib, markazlari bir nuqtada bo'lmagan xar qanday sistema *dipol* deb ataladi. Shu sababli kutbli molekulalar xam dipolga ega bo'ladi va elektrik xossaga ega. Masalan: HCl , NH_3 , $S=C=O$, CH_3Cl , $CH_2=CHCl$ va xokazo.

Kutblangan molekulada kutblar bir-biridan qancha uzoq joylashgan bo'lsa, *kutblanish darajasi* shuncha katta bo'ladi. Kutblar orasidagi masofa dipol uzunligi deyiladi. Dipol uzunligining zaryadga ko'paytmasi dipol momenti deyiladi.

$\mu = el$, bu erda μ_{dip} - dipol momenti;

e - zaryad, elektrostatik birligi;

l - dipol uzunligi, sm.

Kutblanmagan molekulalarda $l=0$ bo'lsa, dipol momenti $\mu_{dip}=0$ bo'ladi. Birikmalarda dipol momenti ortgan sari ion bog'lanish ustunlik qila boradi.

Kuyidagi 15-jadvalda ba'zi birikmalarning dipol momenti ko'rsatilgan.

Ayrin birikmalarning dipol momenti

15-jadval

Kutblangan molekulalar	Dipol momenti, debat	Kutbsiz molekulalar	Dipol momenti, debat
H_2O	$1,84 \cdot 10^{-18}$	CJ_2	0
SO_3	$1,60 \cdot 10^{-18}$	CS_2	0
NH_3	$1,46 \cdot 10^{-18}$	N_2	0
H_2S	$1,10 \cdot 10^{-18}$	H_2	0
HCl	$1,03 \cdot 10^{-18}$	O_2	0
HJ	$0,38 \cdot 10^{-18}$	F_2	0

Dipol momenti vektor kattalikdir. Agar molekulada bir qancha kutbli bog'lanishlar bo'lsa, u xolda molekulaning umumiy dipoli aloxida olingan dipollarning yig'indisiga teng bo'ladi.

Molekulaning xususiy dipol momentiga ega bo'lmasligi ($m=0$), ikkita sababga bog'liq:

1. Molekulani simmetriyasi borligi.
2. Musbat va manfiy zaryadlar bir-birini kompensatsiya qilishdir.

MOLEKULALARNI SIMMETRIYASI VA DIPOL MOMENTI. SIMMETRIYA TEKISLIGI. (r) r)

Agar molekulada simmetriya tekisligiga ega bo'lgan molekula ushbu tekkislikda ko'zgudagidek aksi bo'lsa, uning dipol momenti o'zini fazoda yo'nalishini o'zgartirmaydi.

Masalan: a) Molekulani dipol momenti « m » simmetrik r tekislikda joylashgan bo'lsa.

b) Molekulani dipol momenti « m » simmetrik σ tekislikda joylashgan bo'lmasi.

SIMMETRIYA O'QI (L_n)

Agar molekula simmetrik o'qin (L_n) atrofida aylantirilsa uni dipol momenti o'zining qiymatini va fazoda yo'nalishini o'zgartirmaydi.

a) Bunday xolat molekulani dipol momenti va simmetrik o'qin yo'nalishlari bir-biriga mos kelishganda sodir bo'ladi.

b) Aqsincha, agar yuqorida aytilgan yo'nalishlar mos kelmagan bo'lsa va molekulani o'q atrofida aylantirilganda dipolmomenti fazoda o'zini yo'nalishini o'zgartirmaydi.

SIMMETRIYA MARKAZI (L_n) S).

Agar molekulada simmetriya markazi mavjud bo'lsa va molekulani ushbu simmetriya markazda aks ettirsak, molekulani dipol momenti qiymati va yo'nalishi o'zgarmaydi. Ushbu xolat faqat molekula dipol momenti ($m=0$) nolga teng bo'lganda sodir bo'lishi mumkin, chunki aksincha bo'lsa, dipol momenti o'zini yo'nalishini o'zgartirishi kerak bo'lar edi.

Ko'zg'udagi burilib aks etuvchi simmetriya o'qi (L_n) ega bo'lsa, uning darajasi juft bo'lsa, uning dipol momenti ($m=0$) nolga teng bo'ladi. Chunki molekulaga simmetrik (L_n) ta'siri etganidek, molekulani dipol momenti o'zini yo'nalishini o'zgartiradi.

IKKI ATOMLI VA KO'P ATOMLI CHIZIQSIMON MOLEKULALAR.

Molekulani kutbli va kutbsiz bo'lishini bilish uchun molekulani shaklini va simmetriyasini bilish zarur. CHizik bo'yicha joylashgan ko'p atomli molekulalarida albatta (L_n) darajali simmetriya o'qi bo'ladi. Ushbu o'q atomlarni tashkil etuvchi yadrolarni bir-biri bilan biriktiruvchi chiziq bilan birlashgan. Shuning uchun shunday molekulalarni dipol momenti yo'nalishi o'qni yo'nalishiga karatilgan bo'ladi.

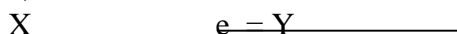
a) Agar molekulada boshqa simmetriya elementlari bo'lmasa, dipol momenti nolga teng bo'lmaydi. Masalan, HF ; $H-C \equiv N$; $N \equiv O-C-Cl$; $H-C \equiv C-Cl$ va hokazo.

b) Agar chiziq shaklda joylashgan molekulada « L_n » o'qga perpendikulyar joylashgan simmetriya tekkislik « r » mavjud bo'lsa, molekulani dipol momenti nolga teng ($m=0$), chunki bir tomonda molekulani dipol momenti L_n simmetrik o'q bilan yo'nalishi qolaversa, « r » simmetrik tekkislikda joylashgan. Shuning uchun dipol momenti $m=0$.

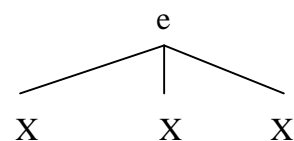
I. Agar molekula chiziq shaklda bo'lsa, ularning dipol momenti $m=0$ va molekula kutbsiz bo'ladi.

Masalan: H_2 , N_2 , O_2 , $O=C=O$ (SO_2), $S=C=S$ (CS_2), $H-C \equiv C-H$ (C_2H_2), $H-C \equiv C-C \equiv C-H$, $O=C=C=C=O$ va hokazo.

II. CHiziqsimon bo'lmagan ko'p atomli molekula. Ushbu molekulada faqat bir dona « r » simmetriya tekkisligi bor. Ko'p atomli molekulalarni dipol momenti $m \neq 0$ bo'lib ushbu « r » simmetrik tekkislikda joylashgan bo'ladi. masalan, $F-N=O$, $Cl-N=O$, $Br-N=O$ va hokazo.

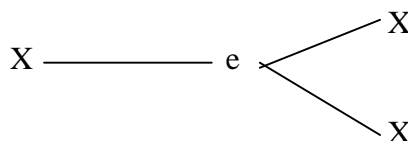


- III. **Piramida** shaklli molekulalar L_3ZR . Ushbu molekula bir dona « L_3 » simmetriya o'qga ega va uch dona o'qdan o'tuvchi simmetriya tekisliklari bor. Dipol momenti m^10 va uni yo'nalishi « L_3 » o'q bilan birlashgan.



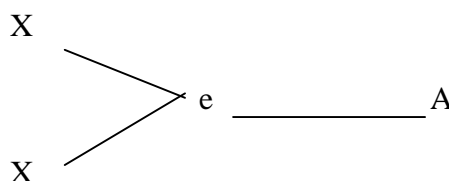
Masalan, NH_3 , RH_3 , NF_3 va hokazo.

- IV. **Yassi shakldagi molekula (L_3R)**. Bunda bir dona « L_3 » o'qi va unga perpendikulyar « r » simmetriya tekisligi mavjud. Dipol momenti « L_3 » yo'nalishiga qaratilgan va « r » simmetriya tekislikda joylashgan bo'lishi kerak, shunig uchun $m_e = 0$, ya'ni shunday shaklli molekulada dipol momenti $m_e = 0$ va ular kutbsiz bo'ladi. masalan,

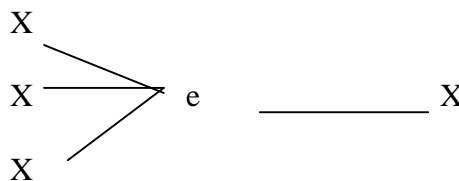


BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , $AlCl_3$ va hokazo.

- V. **Piramida shakli molekula (L_22R)**. ushbu molekula bir dona simmetriya o'qi « L_2 » va ikkita dona « r » va « r^e » simmetriya tekisligi bor va ular o'qni ustidan o'tishadi. Molekulani dipol momenti m^10 va « L_2 » tomonga yo'nalgan. Masalan, H_2CO , F_2CO , Cl_2CO , N_2CS va hokazo



- VI. **Tetraedr shakli molekula ($4L_3$)**. «e - X» kimyoviy bog'lari chiziq bo'yicha yo'nalgan. «e» - kation tetraedr markazida joylashgan. Molekulani dipol momenti to'rt dona « L_3 » o'qlar tomonlarga yo'nalgan.



Masalan, CH_4 , SiH_4 , CF_4 , SiF_4 va hokazo.

Molekulani kutbli va kutbsizligini bilishg uchun molekulani shaklini va simmetriya elementlarini aniqlash kerak. CHunki simmetriya elementlari aniqlansa, molekula dipol momentini yo'nalishi ma'lum bo'ladi.

DIPOL MOMENTI VA MOLEKULALARNI IZOMERIYASI.

Molekulalarni izomerlarini dipol momenti $m_e=0$ va ayrim hollarda $m_e \neq 0$ chunki izomer molekulalarini simmetriyasi bir-biridan farq qiladi.

Molekula	μ	Molekula	μ	Molekula	μ
<i>TSis</i> <i>HClC=CClH</i>	1,89	<i>TSis</i> <i>HBrC=CBrH</i>	1,35	<i>TSis</i> <i>HJC=CJH</i>	0,75
<i>Trans</i> <i>HClC=CClH</i>	0	<i>Trans</i> <i>HBrC=CBrH</i>	0	<i>Trans</i> <i>HJC=CJH</i>	0

ν - tipi. Masalan, N_2O - molekulada (L_22R) simmetriya tekkisliklar bor va ularda μ_{N_2O} « L_2 » yo‘nalishi bilan birikkan. Agar « L_2 » ni 180° ga burilsa mON va mON bir-biri bilan almashadi xamda ularni burchaklari 180° ga teng bo‘ladi: $mON+mON=mN_2O$.

Bir xil atomlardan iborat bog‘larni dipol $m_e=0$, chunki bir xil atomlar, agar simmetriya markazi «S ga ega bo‘lsa, o‘zaro bog‘lanadi. Masalan, C_4H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 va xokazo. $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$ larni dipol momenti $m_e=0$. $N-N$, $N=N$, $N\equiv N$ bog‘larni $m_e=0$, ammo A-V atomlarni dipol, momenti $A@V$ yoki $V@A$ yo‘nalgan bo‘ladi va $m_e \neq 0$.

DOIMIY VA O‘ZGARUVCHAN ELEKTR MAYDON TA’SIRIDA MOLEKULANI KUTBLANISHI.

Atom va molekulani kutblanganligi muhim xossalaridan biridir. Agar moddani kondensator plastinkalarni orasiga joylashtirilsa, kondensatorni sig‘imi ko‘payadi.

$S=S_0\epsilon$, bu erda

S_0 - vakuumda joylashgan konlektorni sig‘imi.

S - kondensatorni sig‘imi.

ϵ - dielektrik kirituvchanlik.

ϵ - dielektrik moddani kutblangan zaryadlar ta’sirida tashqi elektr maydonning kuchsizlanishini xarakterlaydi.

Masalan, dielektrik modda bilan to‘ldirilgan kondensator, zaryadlangandan so‘ng tashqi zanjirdan uzib qo‘yilsa, kondensatordagi elektr maydon kuchlangani « ϵ » marta kamayadi. O‘zgarmas elektr maydonida « ϵ » ni eng katta qiymati kutbli dielektrlarda bo‘ladi. Moddani elektr maydonga joylashtirilgandan so‘ng har bir molekuladagi zaryadlar, ya’ni elektronlar va yadrolar tashqi elektr maydon ta’sirida bir-biriga qarama-qarshi yo‘nalishlarga siljiydi. Elektr maydoni kuchlanishi qancha yuqori bo‘lsa, musbat va manfiy zaryadlar orasidagi masofalar shuncha kattalashadi va dipol hosil bo‘ladi.

Kutblanish darajasi dielektrik moddasini kimyoviy bog‘larining turiga karab turlicha ro‘y beradi. « ϵ » moddaning tabiati bilan xam bog‘likdir:

1. Kattiq moddalar uchun « ϵ » ni kattaligi $\epsilon > 1$.
2. Gazlar uchun $\epsilon < 1$ bo‘ladi.
3. Suyuq moddalari uchun $\epsilon \geq 1$.

Masalan, suyuq geliy uchun $\epsilon=1,05$ suyuq xavo uchun $\epsilon=1,56$ teng, suv uchun $\epsilon=79,5$ va tsianid kislotasi uchun 298 K sharoitida $\epsilon=95,0$ ga teng.

a) Elektr maydoni ta’sirida dielektrik moddalardagi molekulalarni holatini o‘zgarish hodisasini deformatsion kutblanish (yoki shakl o‘zgarish) deyiladi.

b) Dielektrik moddalardagi molekulalarni elektr maydon ta’sirida maydonni yo‘nalishiga qarab joylarini o‘zgartirish xodisani orientatsion kutblanish (yo‘nalishni o‘zgartirish) deyiladi.

Tashqi elektrik maydon ta'sirida kondensatorni plastinkalar orasida joylashgan dielektrik modda kutblanadi va maydon kuchlanishi kamayadi va kondensatorni sig'imi «S» ko'payadi. Elektrostatik maydonda joylashgan moddalarni ikkita guruxga ajratish mumkin.

Birinchi guruxga bir va ikki atomdan tashkil topgan moddalar mansub bo'ladi, chunki shunday molekulalarda simmetriya bor. Masalan uglevodorodlar. Ushbu moddalarni temperaturasini o'zgartirganda (ϵ) dielektrik kirituvchanlikni qimmatini o'zgartiradi.

Ikkinchi gurux moddalarni (ϵ) dielektrik kirituvchanligi temperatura bilan chambarchas bog'likdir, ya'ni moddalarni temperaturasi ko'tarilishi bilan (ϵ) dielektrik kirituvchanlik kamayadi. Bunday moddalar qatoriga: H_2O , $H - C \text{ } ^\circ N$, $H - Cl$ va boshqalar kiradi. Birinchi gurux dielektrik moddalar bilan olib borilgan tadqiqotlardan ma'lum bo'ldiki, sistemada musbat va manfiy zaryadlar teng bo'lib, ular bir-birilari bilan «e» masofada joylashib dipolni yuzaga keltiradi. Moddalar tashqi elektr maydon bilan ta'sirlashganda mavjud atomlarning elektronlari yadroga nisbatan siljib o'z joylarini o'zgartiradi.

$$\vec{p}_e = e \cdot \vec{f} \quad (\text{III.1})$$

Ya'ni natijada deformatsion kutblanish vujudga keladi. R_{deform} -deformatsion kutblanish.

$$R_{\text{deform}} = R_{\text{yadro}} + R_{\text{elektron}} \dots \dots \dots (\text{III.2})$$

Yadroning massasi elektronga nisbatan 2000 marta kattaligini hisobga olinsa, elektronga nisbatan yadrosi siljishi juda ham kam bo'ladi. Shuning uchun yadroni kutblanishi (R_{yadro}) inobatga olinmaydi. Deformatsion kutblanish (shakl o'zgartirishi) moddani tabiati va kuchlanishi bilan bog'liqdir.

$$\vec{f} = E \cdot a \quad (\text{III.3})$$

α - kutblanish koeffitsienti bilan «Ye» bir-biri bilan bog'liqdir. Umuman elektr maydonini kuchlanishi «Ye» dielektrik nazariyaga binoan dipollar «4pM» ga teng bo'ladi, shuning uchun:

$$Ye_n = E_0 - 4 p M \quad (\text{III.4})$$

Bu erda, «M» xajmda « E_n » kondensatorni plastinkalar orasidagi dipol momentini kuchlanishi. « Ye_0 » bo'lsa bo'sh kondensatorni plastinkalar orasidagi kuchlanishi. Agar kondensatorni sig'imi $C = C_0 \epsilon$ «e» marta oshirilsa elektr maydonini kuchlanishi « ϵ » marta kamayadi, ya'ni

$$E_n = \frac{E_0}{e} \quad (\text{III.5}) \text{ yoki } E_0 = E_n \epsilon \quad (\text{III.5a})$$

$$\text{Shu erda, } E_n = E_0 \epsilon - 4 p M \text{ yoki } E_n = \frac{4 p M}{e - 1} \quad (\text{III.6})$$

Ma'lumki har bir moddaning molekulasini maydoniga qolgan molekulalarni maydonlari xam ta'sir kiladi, natijada xar bir molekulaga effektiv maydonining ta'siri yuzaga keladi va uning kuchlanishi:

$$E_{\text{эф.майдон куч}} = E_n + \frac{4}{3} p M_{\text{индукц}} \quad (\text{III.7})$$

yoki

$$M_{\text{индукц}} = a \left(E_n + \frac{4}{3} p M \right) \quad (\text{III.8}).$$

Agar xar bir sm^3 da mavjud bo'lgan N_3 - dona molekulani dipol momenti m - induksiya bo'lsa, uni elektrik momenti «M».

$$M = N_1 m_{\text{индукт}} \text{ yoki } m_{\text{индукц}} = \frac{M}{N_1} \quad (\text{III.9}).$$

$$\frac{e - 1}{e + 2} = \frac{4}{3} p N_1 a = P \quad (\text{III.10})$$

Bu Masotti - Klauzius tenglamasi deyiladi. «R» moddani molekulanni kutblanish doimiysi. Bir gramm-molekulyar hajmidagi $V = \frac{M}{P}$ bo'lsa, $\frac{e-1}{e+2} \cdot \frac{M}{r} = \frac{4}{3} p N_A a V$ (III.11)

$$N_A V = N_A - \text{Avogardo soni. } P_M = \frac{e-1}{e+2} \cdot \frac{M}{r} = \frac{4}{3} h N_A a \quad (\text{III.11a})$$

ρ - modda zichligi, M-molekulyar massasi. $R_M - 1$ mol molekulani kutblanishi deyiladi. $R_M = R_{\text{yadro}} + R$ elektronlarga teng.

Tashki elektr maydon o'zgaruvchan bo'lsa, modda bunday maydonda o'zini boshqacha tutadi. Ya'ni moddaning holati doimiy elektr maydonda dielektrik kutblanishi koeffitsienti bilan bog'liq bo'lsa, o'zgaruvchan elektr maydonlarda moddaning kutblanishi faqat elektronlarni siljishi bilan bog'likdir.

Kutblanish darajasini bilish uchun moddalarni dielektrik doimiysini « α » bilish zarur, chunki o'zgaruvchan elektromagnit maydonning chastotasi yorug'lik nurini maydonning chastotalikga qaraganda yuqori bo'lsagina, kutblanish darajasini o'lchash mumkin. Elektronni kutblanishini hisoblash uchun dielektrik kirituvchanlikni « ϵ » o'rniga yorug'lik nurini sindirish ko'rsatkichini « n » olish kerak. Maskvell nazariyasiga binoan, agar nurni to'lqin uzunligi cheksiz bo'lsa, mazkur muhitning dielektrik doimiysi nurni sindirish ko'rsatkichining kvadratiga teng bo'ladi. Ya'ni Klauzius-Masotti formulasiga $\epsilon = n^2 \propto \omega^2$ qo'yib chiqsak, unga ekvivalent bo'lgan Lorents-Lorents formulasini hosil kilamiz:

Molekulani kutblanishi

$$P_{\text{sm}} = \frac{n^2 \infty - 1}{n^2 \infty + 2} \cdot \frac{M}{r} = \frac{4}{3} p N_A a_{\text{sm}} \quad (\text{III.12})$$

R_{et} - molyar kutblani.

Ushbu formulani o'zgaruvchan maydonda ma'lum to'lqin uzunligi uchun foydalanilsa, quyidagi formulani xosil qilish mumkin:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{r} = \frac{4}{3} p N_A a \quad (\text{III.13})$$

R - molekulani yoki mol refraktsiyasi deyiladi.

Ya'ni ushbu kattalik faqat molekuladagi elektronlarni siljishi natijasida hosil bo'lgan kutblanishini ko'rsatadi. Sindirish ko'rsatkichi « n » va refraktsiya « R » xam to'lqin uzunligini o'zgarishi bilan bog'liqdir.

Ekstropolyatsiya usuli bilan molekulalarni o'zgaruvchan refraktsiya qimmatlarining $I = I_{\text{y}}$ uchun, ya'ni elektronlarni kutblanishini hisoblash mumkin.

Shuni xam kayd etish kerakki, molekulalardagi kutblanishni hisoblash ancha qiyin muammodir.

Masalan, toluol, benzol, geksan moddalarda umumiy kutblanish 33,7: 26,7: 30,5 sm ga teng bo'lsa, yadrolar kutblanishlari: 0,9:0,55:0,26 sm³ ga teng.

Bu erdan shunday xulosa chiqarish mumkin, moddaning molekulasini kutblanishini xisoblab, moddani xossalari to'g'risida xulosa chiqarish mumkin.

16-Jadvalda bir qator moddalarni refraktsiya qimmatlari va elektronlarni kutblanishidan foydalanib hisoblangan molekulalarni radiuslari keltirilgan.

BA'ZI MODDALARNI MOLEKULASINI RADIUSLARINI QIMMATI, Å

16-jadval

Gazlar	$(\epsilon-1) \cdot 10^3$	$(n^2-1) \cdot 10^3$	Molekulani radiuslari		
			r_e	r_n	r_v
H_2	0,264	0,272	0,92	0,93	1,25
Ar	-	0,560	-	1,18	1,46
Cl_2	-	1,436	-	1,62	1,65
N_3	5,81	0,581	0,20	1,20	1,47
C_2H_4	1,25	1,35	1,54	1,58	1,30
H_2O	4,00	0,51	2,27	1,14	1,08
NH_3	6,18	0,71	0,71	1,30	1,14
CH_3OH	6,00	1,20	2,60	1,52	1,45

MOLEKULARNI DIPOL MOMENTI DOIMIYSI.

Birinchi va ikkinchi gurux moddalari xossalari nima uchun bir-biridan farq qiladi? Nima uchun ikkinchi gurux moddalarni molekulalari. Molekulani kutblanishi uning ko'p xossalariga ta'sir qiladi. Elektrolitik dissotsiatsiya xodisasi ionli moddalarning strukturasi bilan bog'liqdir. Ikki atomli molekulalar har xil atomlardan iborat bo'lib, ular doimiy dipol momentiga ega bo'ladi, ammo agar modda bir xil atomlardan tashkil topgan bo'lsa (E_r) bunday molekulani dipol momentlari 0 ga teng bo'ladi.

Masalan: O_2 , N_2 , Cl_2 Ko'p atomli molekulalarda esa N_2O , $(SN_3)_2$, SO , .. . Simmetriyani buzilishi natijasida molekulada dipol momenti mavjud bo'ladi.

MOLEKULANI DIPOL MOMENTINI ANIQLASH.

Moddaning kutblanishini va refraktsiyasini topish yo'li bilan molekulani dipol momenti ikki usul bilan aniqlanadi.

Birinchi usul: Tajriba yo'li bilan Debay formulalaridan foydalanib « r » ni aniqlash mumkin.

$$P = A + \frac{B}{T} \quad (III.22)$$

$$\text{Bu erda, } A = \frac{4}{3} p \cdot N_A a \quad \text{va} \quad B = \frac{4}{9K} p \cdot N_A \cdot m^2 \quad (III.23)$$

Ushbu formuladan ko'rinib turibdiki, molekulani dipol momenti temperaturaga teskari proportsionaldir. Shuning uchun 1 mol moddaning kutblanishi turli temperaturalarda hisoblash zarur.

1. Agar $K=1,38 \cdot 10^{-16}$ erg/gradus va $N_0 = 6,06 \cdot 10^{23}$ bo'lsa $m = 0,0127 \cdot \sqrt{B} \cdot 10^{18}$ sm el.stat, birligi.
Masalan, ammiak uchun $A=4,45$ sm³ va $V=1525$, $R=1,57 \cdot 10^{-18}$ sm el.stat, birligi.
2. Agar molekula kutblanmagan bo'lsa, $m=0$ kutblanish temperatura bilan bog'langan bo'lmaydi va $V=0$. Agar $R=A$ bo'lsa. m -ni kattaligi 10^{-18} sm el.stat, birligidan katta bo'lishi mumkin emas, chunki $e=4,802 \cdot 10^{-10}$ sm el.stat, birlik va « l » yadro bilan elektron markazlarini masofani 10^{-18} sm el.stat birlikdan yuqori bo'lish mumkin emas. Umuman 1 Debay - 10^{18} sm el.stat, birlik deb nomlanadi va « D » bilan belgilanadi.
Masalan, ammiakda $m=1,57D$ bo'ladi. Molekulani dipol momenti
 $m = 0,0127 \cdot \sqrt{B} \cdot D \quad (III.24)$

SN - sistemada dipol momentini kulon M -birlik bilan belgilanadi.

Ikkinchi usul: Molekulaning dipol momentini « m » o'lchash uchun uning kutblanishi va refraktsiyasini doimiy temperaturada o'lchash kerak. Massoti-Klaziuz nazariyasiga bo'ysunmaydi? - degan savollar yuzaga keladi.

G. Debay (1912) nazariyasiga binoan moddalarini molekulalari bir-biridan farq qiladi. Birinchi gurux moddalarini molekulalari kutblangan emas, ya'ni ularni dipol momenti nolga teng. Ammo bunday moddalarning molekulasida tashqi elektr maydon ta'sirida dipol momenti hosil bo'lishi mumkin, shuning uchun bunday moddalar Masotti-Klazius nazariyasiga bo'ysunadi.

Ikkinchi gurux moddalar bo'lsa, tashqi elektr maydon ta'siri kilmagan xam doimiy dipol momentga ega. Ammo tashqi elektr maydoni kutblangan molekulalarni ma'lum darajada maydon yo'nalishiga yo'naltiradi. Natijada bunday molekulalarda kutblanish vujudga keladi. Shuning uchun molekulalarni to'liq kutblanishi orientatsion (yo'naltirilgan) va deformatsion (o'zgartirilgan) qismlaridan iborat.

$$R_{\text{tulik kutblanish}} = R_{\text{orientatsion}} + R_{\text{deformatsion}}$$

Agar induksion kutblanish miqdori bizga ma'lum bo'lsa, yo'naltirilgan kutblanish miqdorini hisoblab topish mumkin.

Faraz kilaylik, «v» xajm va « N_1 » birlikda molekulani dipol momenti kutbsiz joylashgan bo'lsa, unga Ye ga teng kuchlanish bilan tashqi elektr maydon ta'sir qilsak, moddani molekulalari o'zining orientatsiyasini maydon yo'nalishiga «0» burchak ostida joylashadi. Ushbu «0» burchak bizga molekulani kutblanish energiyasini ko'rsatadi. Biron maydon ta'sirida moddaning molekulalari orientatsiyalangan bo'lsa 1 sm³da joylashgan molekulalarning yo'naltirilgan kutblanish miqdori ularning dipol momentlarini proektsiyalariga teng bo'ladi.

$$R_{\text{orientatsion}} = m \cos \theta_1 + m \cos \theta_2 + \dots + m \cos \theta_n \quad (\text{III.17})$$

Bu erda ($\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$) birinchi, ikkinchi va n - molekulalarni maydon yo'nalishi bilan hosil qilgan burchaklar.

$$R_{\text{orientatsion}} = N_1 m \cos \theta_M \quad (\text{III.18})$$

Debay nazariyasiga binoan $\cos \theta = \frac{m \cdot E}{3kT}$ (III.19)

$$P_{\text{opuehmaquon}} = N_1 \frac{m^2 \cdot E}{3kT} \quad (\text{III.20})$$

Agar induksion kutblanishi $R_{\text{induksion}} = N_1 a E$ bilan solishtirsak: $a = \frac{m^2}{3kT}$ ga teng keladi.

$$[m] = [e \cdot l] = 2^{\frac{1}{2}} c m^{\frac{3}{2}} \cdot c^{-1} \cdot c m \quad \text{ba} \quad kT = 2 c m^2 c^{-2}$$

Bu erdan $\left[\frac{m^2}{kT} \right] = c m^3$ bo'ladi.

Agar $R_{\text{umumiy}} = R_{\text{orientatsiya}} + R_{\text{induksion}}$ bo'lsa:

$$P = \frac{e-1}{e+2} \cdot \frac{M}{r} = \frac{4}{3} p \cdot N_A \cdot a + \frac{m^2}{2kT},$$

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{r} = \frac{4}{3} p \cdot N_A \cdot a \quad (\text{III.21})$$

$$P - R = \frac{4}{3} p \cdot N_A \cdot \frac{m^2 \cdot E}{3kT} \quad \text{bu erda} \quad m = \frac{3}{2} \cdot \frac{kT(P-R)}{p \cdot N_A} \quad (\text{III.25})$$

Doimiy elektr maydonda Klauzis-Massotti formulasida «a» koeffitsientining qimmati bor, ammo refraktsiyani qimmati to'liq uzunligi bilan bog'liqdir.

Umuman « a » $I < a_0$ bo'lib, agar $I \in \mathbb{R}$ bo'lsayu, va $v=0$ bo'lsa, $a_0 = \lim_{I \rightarrow \infty} a_I$ bo'ladi.

$$P - R = \frac{4}{3} p \cdot N_A \cdot \frac{m^2 \cdot E}{3kT} + \frac{4}{3} p \cdot N_A \cdot (a_0 - a_I) \quad (\text{III. 26})$$

$$P - \lim_{I \rightarrow \infty} R = \frac{4}{3} p \cdot N_A \cdot \frac{m^2}{3kT} \quad (\text{III. 27})$$

1. Ammo bunday usuldan hamma vaqt xam foydalanish mumkin emas, chunki Klauzis-Masotti va Debay formulasidan foydalanish uchun modda gaz xolatda bo'lishi kerak.
2. Suyuk moddalarda ham kutblangan molekulaning dipoli o'z yo'nalishini o'zgartirish mumkin, ammo dipol momenti juda xam katta bo'lgani uchun uni o'lchash qiyinlashib qoladi.
3. Kristall moddalarda bo'lsa, dipolning yo'nalishini kutblanish umuman o'zgartirish mumkin emas, chunki kristall moddaning atomlari fazoviy panjarasida joylashgan bo'lib dipollarni siljishga imkoniyat bermaydi. Shunday moddalarni dipol momentini Debay kutbsiz (S_6N_6 , geksan, CCl_4) moddalarni suyuq holatga o'tkazib o'lchashni tavsiya qiladi.

MOLEKULANI DIPOL MOMENTI VA ICHKI TUZILISHI ORASIDAGI BOG'LIQLIK.

Molekulalarni dipol momenti geometrik strukturalari bilan chambarchas bog'liqdir. Molekulani kutbliligi hamda kimyoviy bog'larni kutbliligi tushunchalari o'zaro farq qiladi. Ikki atomli molekulalar uchun ushbu tushunchalar bir xil, agar ushbu molekula bir xil atomlardan (E_r) iborat bo'lsa, kutbsiz bo'lib uni dipol momenti $m=0$ bo'ladi. Agar molekula har xil atomlardan tashkil topgan bo'lsa, ularni dipol momenti ma'lum bir qimmati ega bo'ladi. Molekulani tashkil etuvchi atomlar elektromanfiyligi o'zaro qancha farq qilsa ularning kimyoviy bog'larini kutbliligi shuncha yuqori bo'ladi.

Kimyoviy bog'lanishning ionli tipidagi kutblanganligi eng katta qimmatga ega bo'ladi, chunki umumiy elektron juft elektromanfiy atom tomonga to'la siljigan bo'ladi.

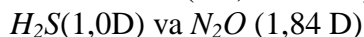
Ko'p atomli molekulalarning dipol momenti ushbu atomlarning tabiati, kimyoviy bog'lar va ularning yo'nalishlari bilan xarakterlanadi. Agar ko'p atomli molekula tarkibidagi biron kimyoviy bog' kutboangan bo'lsa, molekula kutbli bo'ladi.

Agar molekulada ikki yoki bir kutbli bog'lar bo'lsa, molekulaning umumiy dipol momentlarini yig'indisiga, ya'ni hamma bog'lari vektorini yig'indisiga teng.

Agar molekula 3 atomli bo'lib, atomlar molekulada simmetriya shaklda bir chiziqda kutbsiz joylashgan bo'lsa, dipol momentini quyidagi formula bilan aniqlash mumkin:

$$m^2 = m_1^2 + m_2^2 + 2m_1 m_2 \cdot \cos \alpha \quad (\text{III. 29})$$

Molekulani dipol momentini bilgan holda uning streoximiyasi va kimyoviy bog'larni tabiati to'g'risida tasavvurga ega bo'lish mumkin (ion, kovalent).



Ushbu molekulalarning dipollari ancha katta, chunki ularni konfiguratsiyasi uchburchak shaklida bo'ladi. SO_2 va CS_2 kabi molekulalarni dipollari nolga teng, chunki ular chiziqsimon konfiguratsiyaga ega.

Molekulaning tuzilishini aniqlash uchun undagi kimyoviy bog'larning yig'indisini vektorlar yig'indisi qonuni asosida hisoblanadi. Agar tajriba orqali aniqlangan dipol momentlari nazariy qiymati quyidagiga yaqin bo'lsa tajriba to'g'ri o'tkazilgan.

Masalan, dinitrobenzolni sintez qilib, dipol momentini nitrobenzolni dipol momentiga teng deb faraz qilsak, molekulani uchta izomerlarini parallelogramm shaklda tasvirlab m -ni hisoblab topamiz.

$$m_1 = m_2 \text{ bo'lgani uchun } m_{\text{yummy}}^2 = 2m^2(1 + \cos a) \text{ bo'ladi (III.29a)}$$

Para-dinitrobenzolin dipol momenti nolga teng, chunki ikkita $S-NO_2$, bog'larni dipol momentlari bir-biriga teng va ularning yo'nalishlari bir-biriga qarama-qarshi joylashgan.

Benzol molekulasini kutbsiz bo'lgani uchun molekulaning dipol momenti $C-NO$ bog'lar hosil bo'ladi. Har ikki $C-NO_2$ bog'larni dipol momentlari bir xil bo'lib, orto-izomera dipol momentlari yo'nalishlari burchak 60° ga teng, meta-izomerda bo'lsa 120° li izomerlar uchun dipol momentini quyidagi formulada foydalanib topiladi.

$$m_{\text{opma}}^2 = 2m^2(1 + \cos a) = 3m^2$$

$$m_{\text{meta}}^2 = 2m^2(1 + \cos 120^\circ) = m^2$$

Atomlar va kimyoviy bog'lar o'zaro ta'sirlanib turadi. Agar ayrim moddalarni kuzatib chiqsak,

CH_3Cl	C_2H_5Cl	C_3H_7Cl	C_4H_9Cl
1,86D	2,03D	2,10 D	2,14 D

Ushbu qatorda m ni qimmatini kattalashib borganini ko'ramiz. Chunki CH_3- , C_2H_5- , C_3H_7- va C_4H_9- kabi elektron bulutni elektronlari xlorga tomon siljigan bo'ladi.

Atomlar orasida masofalarni o'zgarishi natijasida induksion effektlar kamayib boradi, shuning uchun C_3H_7Cl va C_4H_9Cl ni dipol momentlari va C_2H_5Cl ni dipol momenti, yaqinlashib qoladi.

Benzol qatori birikmalarini dipol momentlarini o'zgarishi induksion effekt bilan bog'lik. Agar ushbu effekt va induksion effekt qiymatlari bir xil bo'lsa, dipol momentni qimmatini ortadi.

MOLEKULANING DIPOL MOMENTI VA AYLANMA HARAKATI

Ma'lumki, molekuladagi alohida atomlar yoki atomlar guruxi kimyoviy bog'larni atrofida aylanib turadi, shuning uchun dipol momentini o'lchashda molekuladagi atomlarning aylanishini hisobga olish kerak. Molekulani tashkil etuvchi atomlarning aylanma xarakati dipol momenti kattaligiga ta'sir etadi. Atomlar ichki aylanma xarakat qiladi. Chunki atomlar aylanish natijasida o'zining joyini o'zgartiradi, shuning uchun vektorlarni summasi o'zgaradi.

Misol: xH_2C-CH_2-x – molekulalarini ko'rib chiqamiz.

Trans-izomerda $S-x$ bog'lar bir tekislikda joylashmagan va ular orasidagi burchaklar 180° ni tashkil qiladi, ya'ni ular bir-biri bilan simmetrik joylashgan.

TSis-izomerda esa $S-x$ bog'lar bir tekislikda joylashgan, ammo ular orasidagi burchaklar 180° dan farq qiladi. Shuning uchun tsis-izomer mo'ayyan dipol momentga ega bo'ladi, Ammo *trans-izomer*ning dipol momenti nolga teng. Agar $S-x$ bog'larni dipol momentini vektorlar orqali aniqlab, $S-x$ ni tsis - holatidagi qimmatini topish mumkin.

$$m^2 = 2m_{C-x}^2 \cdot \sin 0(1 + \cos j) \quad (\text{III.30})$$

Bu erda, «0» $S-S$ va $S-x$ orasidagi burchakli ifodalaydi. Agar «0» burchakni tetraedrining burchagiga teng deb qabul qilsak, $\sin 100^\circ 28' = \frac{8}{9}$ esa $m^2 = \frac{16}{9} \cdot m_{C-x}^2(1 + \cos j)$ bo'ladi.

$$\text{Shuning uchun } m = \frac{4}{3} m_{C-x} \sqrt{1 + \cos j} \quad (\text{III. 31})$$

Aylanish jarayonida bir gurux « SN_2x » boshqa guruxga nisbatan « j » burchakka burilib, har xil qiymatlarda bo'lishi mumkin. Agar « SN_2 » guruxning aylanishi erkin bo'lsa, bir aylanma izomerii boshqasi bilan almashtirish mumkin. Ushbu holatda molekulaning dipol momenti o'rtacha « m » kimmatga ega bo'ladi va u alohida olingan dipol momentlaridan farq qiladi. Bir gurux atomlar erkin aylanganda « j » qimmatini 0 dan 2π gacha o'zgaradi, shuning uchun

kosinusni o'rtacha kimmatini nolga teng bo'ladi. Natijada $m_M = \frac{4}{3} m_{C-x}$.

Misol: 1,2 -dixloretanni olsak, $C - Cl$ bog‘larni dipol momentlari $2,03 D$ ga teng. Molekulani bog‘lab turuvchi kimyoviy bog‘ni atrofida erkin aylanishida uning dipol momenti $m = \frac{4}{3} 2,3D = 2,71D$.

Molekulani tsis-shaklida $j=0$ va (III. 31) ga muvofik $m = \frac{4}{3} \cdot 2,03 \cdot 1 + 1 = 3,77D$.

$j=60^\circ$ bo‘lsa, uni dipol momenti $m = \frac{4}{32} \cdot 2,03 \cdot 1 + \frac{1}{2} = 3,30D$ ga teng bo‘ladi.

Darxaqiqot, agar 1,2 - dixloretanii dipol momentining $298K$ sharoitda eksperimental yo‘l bilan o‘lchasak, u $1,10D$ ga teng bo‘ladi. ushbu molekulani qiymati biron bir xolatiga muvofik kelmaydi. *soj* moddaning temperaturasi bilan bog‘liqdir.

1,2 – DIXLORETANDA $m(D)$ ni TEMPYERATURAGA (T,K) BOG‘LIQLIGI.

17-jadval

T, K	$m(D)$	T, K	$m(D)$
305	1,12	457	1,48
341	1,21	480	1,48
376	1,32	544	1,54
419	1,40	574	1,55

Aylanma izomeriya nazariyasiga asoslanib, tajribada olingan dipol momentini qimmatni izoxlab berish mumkin. 1,2-Dixloretan molekulasiidagi ichki aylanishini hisobga olganimizda mustaxkamrok *trans*-izomeriya hissasi *tsis*-izomerga nisbatan yuqori, chunki temperautra past bo‘lganda asosan *trans*-izomeri holida bo‘ladi. Shuning uchun « m_{tsis} » ni qimmatni erkin aylanish xolatda « m_{trans} »ni qimmatiga nisbatan kamroq bo‘ladi.

Ammo temperatura ko‘tarilishi bilan *tsis*-izomerning hissasi ko‘payadi, chunki molekula issiqlik energiyasini kabul qiladi va beqaror holatga o‘tadi. *TSis*-izomerning dipol momenti $3,30D$ ga teng. Tajriba yo‘li bilan izomerlarni dipol momentlarini effektiv qimmatini o‘lchash mumkin.

$$P_{\text{ориентация}} = C_1 P_1 + C_2 = \frac{4}{3} p \cdot N_A \left(C_1 \frac{m_1^2}{3kT} + C_2 \frac{m_2^2}{3kT} \right) = \frac{4}{9} \cdot \frac{m_{\text{эф}}^2}{kT} \cdot N_A p$$

Shu erda, S_1 va S_2 trans - va tsis - izomerdagi muvozzannat holatidagi miqdorini ko‘rsatadi. *Trans*-izomerning dipol momenti nolga teng bo‘lishi uchun $m_{\text{ef}} = m_2$ S_2 bo‘ladi.

Demak, dipol momenti o‘zgaruvchan kattalik bo‘lib temperatura bilan bog‘liqdir. Bundan foydalanib, kutblanuvchan izomerni o‘zgaruvchan kontsentratsiyasini aniqlash mumkin. $S_2 = I - S_1$ izomerlarni ifodalaydi.

$$\text{Muvozzanat konstantasi } K_{(T)} = \frac{C_1}{C_2} = l \cdot \frac{\Delta E}{kT} \quad (\text{III. 32})$$

Shu erda, $\Delta E = kT [\ln(1 - C_2) - \ln C_2]$ dixloretan molekulasi uchun $\Delta E = 4184 \text{ KJ/mol}$ ga teng.

MOLEKULANING REFRAKTSIYASI

Molekulani refraktsiyasi

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{m}{r} = \frac{4}{3} p N_A a \quad (\text{III. 33}) \text{ formula bilan ifodalanadi.}$$

Molekuladagi elektronlarni o‘zgaruvchan elektr maydonda kutblanish qobiliyati tushuniladi. (III.33) formulaga binoan molekula refraktsiyasi temperatura va bosimga bog‘liq emas, ya’ni

boshqacha aytganda, agar moddaning agregat xolati o'zgartirilsa xam molekulani refraktsiyasi o'zgarmaydi. Darxaqiqat, havonning «RD»-si ($D-N_A$) elementining sariq nurlari to'liq uzunligi atomsfera bosimida $2,17 \text{ sm}^3$ ga teng. Agar bosim 176 atm gacha ko'ratilsa xam RD-ni qimmati kam o'zgaradi. Aksariyat suyuqliklarni molekulasini refraktsiyasi uning gaz xolatidagi refraktsiyasiga teng bo'ladi. Molekulani refraktsiyasi molekula tashkil etuvchi qismlarini refraktsiyasi yig'indisiga teng.

UGLEVODORODLARNING RYE FRAKTSIYALARI

18-jadval

Modda	Formulasi	R, sm^2	$\Delta R, \text{sm}^3$
1. Pentan	S_5H_{12}	25,28	-
2. Geksan	S_6H_{14}	29,86	4,58
3. Geptan	S_7H_{16}	34,51	4,65
4. Oktan	S_8H_{18}	39,13	4,62
5. Nonan	S_9H_{20}	43,78	4,65
6. Dekan	$S_{10}H_{22}$	48,41	4,63
7. Undekan	$S_{11}H_{24}$	53,06	4,65
8. Dodekan	$S_{12}H_{26}$	57,67	4,61

ΔR har bir SH_2 guruxi refraktsiyasini ko'rsatadi.

$R_{CH_2} = 2R_{C-H} = 4,618 \text{ sm}^3$, shuning uchun,

$$R_{C-H} = \frac{4,618}{2} = 2,309 \text{ sm}^3 \text{ ga teng.}$$

Gomeopolyar moddalarning molekulalari refraktsiyasi bog'larni refraktsiyalarini summasi shaklda hisoblab topiladi. Ion moddalarni refraktsiyasi alohida ionlarni refraktsiyasini yig'indisiga teng, chunki har bir ion elektronlar bulutiga ega. Ammo amalda molekulani refraktsiyasini topish uchun Landolt qoidasidan foydalanib yozamiz.

$$R_M = \sum R_A \text{ shu erdan } R_{CH_2} = R_C + 2R_H$$

$$R_{C_n H_{2n+2}} = nR_C + (2n + 2)R_H$$

Tenglamalarni echib $R_C = 2,418 \text{ sm}^3$ va $R_H = 1100 \text{ sm}^3$ ni topamiz.

Ushbu qiymatlardan foydalanib har xil uglevodorodlarni molekulasini refraktsiyasini hisoblash mumkin. Ammo atomlarni refraktsiyasi ularni valentligi bilan bog'liq bo'ladi.

Masalan: uglerodning refraktsiyalari sr^3, sr^2 , va sr hollarida bir-biridan farq kiladi. Uglerodning bog'lari shakllangan bo'lganda: $R_C = R_C + F = 4,151 \text{ sm}^3$. Bu erda F – ko'shbog'larni inkrementi bo'lgani uchun qimmati $1,733 \text{ sm}^3$ ga teng. Agar uglerodni bog'lari uch karra bo'lsa $R_C = R_C + F = 4,816 \text{ sm}^3$. Shu erda F – uch bog'ni inkrementi bo'lib, uni qimmati $2,398 \text{ sm}^3$ ga teng. Kimyoviy bog'lar bilan atomlar refraktsiyalarni orasida munosiblik ham bor. To'yingan uglerod atomlari birikmalari C – H va C – C dan iborat 4 ta hosil qiladi. Ularni refraktsiyasining 4 ga bo'linadi, shuning uchun

$$R_{C-H} = \frac{1}{4} R_C + R_H$$

$$C - C \text{ bog'lar uchun } R_{C-C} = \frac{1}{4} R_C + \frac{1}{4} R_C = \frac{R_C}{2} \text{ ikki karra bog'lar uchun;}$$

$$\text{Uch karra bog'lar uchun } R_{C-C} = \frac{R_C}{2} + \frac{R_C}{2} + F = R_C + F$$

$$R_{C-C} = \frac{3}{2} R_C + F \text{ va hokazo.}$$

Noma'lum organik birikmalarni molekullarni refraktsiyasini o'lchash ularni identifikatsiya qilishda foydalaniladi.

Maslaan: C_4H_6 – umumiy formula bilan bir necha moddalarni refraktsiyasini hisoblash uchun:

1. $R=4R_C+6R_6+2F$
2. $R=4R_C+6R_6+F$

Moddalarning refraktsiyasini o'lchab, ushbu qimmatlar bilan solishtirib o'rganilayotgan moddaning tuzulishi to'g'risida tassavur qilish mumkin.

ARALASHMALARNI REFRAKTSIYASI

Nafaqat toza moddalarni, balki aralashmalarni ham refraktsiyasini o'lchash mumkin. Agar aralashmadan moddalarning molekullari assotsiatsiyasi bir-biriga ta'sir qilmasa, aralashmaning refraktsiyasini tashkil etuvchi moddalarning refraktsiyalari summasiga teng bo'ladi. Aralashmani refraktsiyasini o'lchash yo'li bilan, uni tashkil qiluvchi komponentlarini birini refraktsiyasi yoki uning konsentratsiyasi ma'lum bo'lsa, ikkinchi komponentni refraktsiyasini aniqlash mumkin.

Ikki ta moddaning refraktsiyalari ma'lum bo'lib, konsentratsiyalar noma'lum bo'lsa, birinchi modda 1 sm^3 hajmda N_1 molekula bo'lsa va ikkinchi N_2 molekula esa 1 sm^3 da hammasi bo'lib $N = N_1 + N_2 = N_{(C_1+C_2)}$ molekula modda bor. Bu erda

$C_1 = \frac{N_1}{N}$ va $C_2 = \frac{N_2}{N}$ aralashma moddalarni konsentratsiyasini ko'rsatadi. Aralashmani zichligi

$r = \frac{N}{N_A} (M_1 C_1 + M_2 C_2) = \frac{M}{N} \cdot N$ teng bo'ladi. $M = M_1 C_1 + M_2 C_2$ aralashmaning o'rtacha massasini ifodalaydi.

Umumiy refraktsiyada birinchi modda refraktsiyasining qimmati $R_1' = \frac{4}{3} p N_1 a_1$ va

ikkinchi moddani refraktsiyasi $C = \frac{4}{3} p N_2 a_2$ ga teng bo'lib, umumiy refraktsiyasi ushbu ikkala moddalarni refraktsiyalari yig'indisiga teng:

$$R = \frac{M}{r} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} p (C_1 a_1 + C_2 a_2) \quad (\text{III.34})$$

va $R = C_1 R_1 + R_2 C_2$; $C_2 = 1 - C_1$ bo'lish uchun $R = C_1 (R_1 - R_2) + R_2$. Bu erda, agar R_1 R_2 qimmatlarini aniqlab R orqali S_1 va S_2 ni hisoblab chiqish mumkin.

ION REFRAKTSIYASI

Organik va noorganik moddalarni refraktsiyasini o'lchash yo'li bilan ularni tuzulishini o'rganish mumkin. Agar har bir ion mustaqil elektron ayirmaga ega bo'lganda, noorganik moddani refraktsiyasini quyidagicha yozish mumkin edi.

$$R_{MCX} = R_{MC} + R_X \quad (\text{III.35})$$

Ammo kationni refraktsiyasi neytral atomning refraktsiyasidan kichikroq va anionni refraktsiyasiga nisbatan kattaroq, shuning uchun ion refraktsiyasini hisoblash uchun (III.35)

tenglamadan foydalanib bo'lmaydi. Ion atomning elektronlari miqdori kancha yuqori bo'lsa, ularning refraktsiyalari ham shuncha yuqori bo'ladi va yadroni (+) zaryadi qancha yuqori bo'lsa «a» o'shancha kamayadi. Quyidagi matematik yo'l bilan quyidagi formula bilan bu bog'liklikni ifodalash mumkin:

$$R = \frac{kN}{Z}$$

N – elektronlar soni;

Z – yadro zaryadi;

k – mutanosiblik koeffitsienti.

Izoelektron ionlar qatorida keltirilgan kattaliklar

	$N=10$	O^{2-}	F^{1-}	Ne^0	Na^{1-}
$R = \frac{kN}{Z}$	Z	8	9	10	11

ularni refraktsiyalari bo'lsa:

$$R_{O^{2-}} = \frac{k \cdot 10}{8}; R_{F^{1-}} = \frac{k \cdot 10}{9}; R_{Ne^0} = \frac{k \cdot 10}{10}; R_{Na^{1-}} = \frac{k \cdot 10}{11}$$

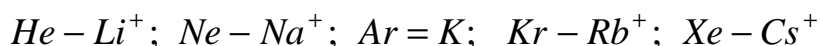
keltirilgan tengsizliklar:

$$\frac{R_{O^{2-}}}{R_{F^{1-}}} > \frac{R_{F^{1-}}}{R_{Ne^0}} > \frac{R_{Ne^0}}{R_{Na^{1+}}} \text{ muvofiq keldi.}$$

Yoki umumiy shaklda quydagicha yoziladi:

$$\frac{R_{uon^{2-}}}{R_{uon^{1-}}} > \frac{R_{uon}}{R_{atom}} > \frac{R_{atom}}{R_{uon^{1+}}}$$

Agar yadroning zaryadi kattalashib elektronlar soni kamayib borsa molekulaning kutblanish qobiliyati kattalashib boradi. Misol sifatida izoelektron juftlarini olish mumkin.



$$\frac{R_{He}}{R_{Li}} = \frac{3}{2}; \frac{R_{He}}{R_{Na}} = \frac{11}{10}; \frac{R_{Ar}}{R_K} = \frac{19}{18}; \frac{R_{Kr}}{R_{Rb}} = \frac{39}{36}; \frac{R_{Xe}}{R_{Cs}} = \frac{57}{56}$$

shunday qilib,

$$\frac{R_{He}}{R_{Li}} > \frac{R_{Se}}{R_{Na}} > \frac{R_{Ar}}{R_K} > \frac{R_{Kr}}{R_{Rb}} > \frac{R_{Xe}}{R_{Cs}}$$

Inert gazlarning refraktsiyasini bir atomli gazlar singari tasvirlash mumkin.

$$R_{Ne} = 1,00 \text{ sm}^3 \quad R_{Ar} = 4,20 \text{ cm}^3$$

$\frac{R_{F^{1-}}}{R_{Ne}} > \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}}$ *ëku* $\frac{R_{NaF} - R_{Na^+}}{R_{Rb}} > \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}}$ ya'ni $3,02 - R_{Na^+} > \frac{1,00}{R_{Na^+}}$ natijada
 tengsizlikdan $R_{Na^+} > 0,39$ bo'lsa, $R_{Na^+} < R_{Ne}$ *va* $0,39 < R_{Na^+} < 1,00$.

$$R_{Na^+} = \frac{0,39 + 1,00}{2} = 0,7 \text{ sm}^4 \text{ teng bo'ladi.}$$

Agar shu holatda R_{Na^+} aniqlash uchun NaF va KF ni refraktsiyalarini solishtirib
 $R_{Na^+} = 3,02$; $R_{KF} = 5,16$ *va*
 $R_{KF} - R_{Na^+} = R_{K^+} - R_{Na^+} = 2,14$;

$$R_{K^+} = 2,14 + R_{Na^+} < 2,14 + R_{Ne} \text{ keltirib chikariladi va } \frac{R_{Ar}}{R_{K^+}} > \frac{4,20}{3,14} = 4,34.$$

Yuqoridagi tengsizlikdan

$$\frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} > \frac{R_{Ar}}{R_{K^+}} > 1,34 \text{ ya'ni } \frac{1,00}{R_{Na^+}} > 1,34$$

Bu erdan

$$R_{Na^+} < 0,74 \text{ va } 0,74 < R_{Na^+} > 0,34; R_{Na^+} = \frac{0,74 + 0,39}{2} = 0,56$$

ga teng.

R_{Na^+} aniklab, bir qator ionlarni refraktsiyalarni hisoblash mumkin.

AYRIM KRISTALLARNI REFRAKTSIYA KIMMATLARI

19-jadval

Modda	R, sm ³		Modda	R, sm ³	
	Tajriba	Additiv		Tajriba	Additiv
Lif	2,34	2,72	Br	10,56	10,79
NaF	3,02	3,01	Br	10,56	11,13
KF	5,16	4,72	KBr	13,98	12,80
RbF	5,71	7,11	Br	15,78	15,20
CsF	9,57	9,60	Br	18,46	17,68
LiCl	7,59	7,95	I	15,98	16,16
NaCl	8,52	8,26	I	17,07	16,47
KCl	10,85	9,95	KI	19,75	18,16
RbCl	12,55	12,33	KbI	21,71	20,54
CsCl	15,25	14,83	CI	24,27	23,01

Umumiy qonundadan og'ishni ikki sababi bo'lish mumkin. Birinchidan moddalar sof ionli tuzulishda bo'lmaydi. Ikkinchidan elektron kavatlarni bir-biri bilan tasirlashuvi vujudga keladi.

IONLARNI RYEFRAKTSIYALARI

20-jadval

ION	R, sm^3	ION	R, sm^3
O^{2-}	9,98	N^+	0
S^{2-}	26,00	He^+	0,10
Se^{2-}	26,60	Li^+	0,074
Te^{2-}	3,56	Na^+	0,45
H^-	25,65	K^+	2,12
F^-	2,65	Cu^+	1,98
Cl^-	9,30	Rb^+	3,57
Br^-	12,14	Ag^+	4,33
J^-	18,07	Cs^+	6,15
H^+	1,69	Au^+	4,75
He	0,51	Be^{2+}	0,02
Ar	4,13	Mg^{2+}	0,23
Kr	6,28	Ca^{2+}	1,19
Xe	10,16	Zn^{2+}	0,72
Sr^{2+}	2,18	Cd^{2+}	2,74
Ba^{2+}	3,94	Hg^{2+}	3,14

Kristall shakldagi tuzlar va ularni eritmalarini refraktsiyalari bir-biridan farq qiladi.

IODIDLARNI REFRATSIYALARI

21-jadval

	LiJ	NaJ	KJ	RbJ	CsJ
1.Eritma	18,82	19,47	21,47	22,82	25,48
2.Kristall	15,98	17,07	19,75	21,71	24,27
3.Jadvaldan additiv qimmat	16,16	16,48	18,56	20,54	23,01

Ion refraktsiyalarni additiv sxemasini aniqlashda faqat taqriban hisoblashlar uchun foydalanishi mumkin.

MAGNIT METODLAR BILAN MOLEKULANI TUZILISHINI O'RGANISH.

Barcha moddalar magnit maydondagi qat'iy harakatiga ko'ra diamagnit va paramagnit moddalarga bo'linadi. Paramagnit moddalar magnit maydoniga tortiladi. Agar moddani kuchlanishi « N » ga teng magnit maydonga joylashtirilsa. Tashqi magnit maydon ta'sirida moddada ham kuchlanish « N »ga teng magnit maydon paydo bo'ladi.

$$H+H=B \quad (IV.1)$$

Amper gipotezasiga ko'ra, moddaning magnit xossalriga, atomlar, molekular yoki ularning guruhlari ichida mavjud bo'luvchi elementlar molekular yoki ularning guruxlari ichida mavjud bo'luvchi elementlar yashirin toklar asosida yuzaga keladi. Moddaning xar bir molekulari $I=i \times DS$ magnit momenti bilan xarakterlanadi. Bu erda i -elementar tok, ΔS - uning kontur maydoni. Agar jism magnitlanmagan bo'lsa, mavjud molekulyar tok tartibsiz yo'nalgan bo'lib, maydon yig'indisi nolga teng bo'ladi. Tashkaridan berilgan elektr toki ta'sirida hosil bo'luvchi \vec{B}_0 magnit maydonining kuchlanishi ta'sirida moddada turlicha magnitlanishi yuz beradi va molekular toklarning qo'shimcha induksiya vektori \vec{B}_1 umumlashgan magnit maydoni vujudga keltiriladi. Ushbu maydonning yig'indisi $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$ magnit induksiyasi bilan xarakterlanadi. Bu bog'lanishni topish uchun \vec{B}_0 tashqi maydonga magnitlovchi jismdan

yasalgan uzun tsilindr sterjenni joylashtiramiz. Agar tashqi magnit maydon tsilindr o'qiga parallel yo'nalgan bo'lsa,

$$N + N = V \quad (IV.1)$$

$$H' = 4\pi n c H \quad (IV.2)$$

Kelib chiqadi, « H' » kattalik molekulaning magnit momentiga teng bo'lib, ferromagnetik bo'lmagan moddalar uchun tashqi magnit maydonni kuchlanishiga, ya'ni « N » ga proporsional bo'ladi.

Bu erda, « n » mavjud molekulalarni soni va « χ »- molekulani magnit moilligi. « H' »- ni qimmatini (IV.2) dan (IV.1)ga ko'chirsaq $B = H + 4\pi n c H (1 + 4\pi n c)$ kelib chiqadi. Agar $1 + 4\pi n c H = g$ xarfi bilan belgilasak. $B = gH$ (IV.3)ni olamiz, « g »-magnit o'tkazuvchanligi « N »-magnit maydonin vakuumdagi kuchlanishi. Diamagnit moddalar uchun $g < 1$, paramagnit moddalar uchun esa $g > 1$ bo'ladi. $n c H$ - molekulani magnit kutblanishini.

Diamagnitlarni magnit kutblanishining yo'nalishlari bir-biriga qarama-qarshi bo'ladi ($c=0$).

Paramagnitlarda bo'lsa magnit kutblanishini yo'nalishi va tashqi magnit maydoni yo'nalishlari parallel yo'nalgan bo'ladi.

1. $m \ll 1$ paramagnit moddalarni magnitlanganligi B yig'indisi tashqi magnit maydonni kuchaytiradi. Paramagnitlar bir jinsli emas va tashqi magnit maydonga joylashtirilganda unga tortiladi.
2. $m < 1$ diamagnit B yig'indisi tashqi magnit maydonni susaytiradi. Diamagnitlar tashqi magnit joylashtirilganda undan itariladi.

M.Faradey 1845 yilda o'tkazgan tajribalariga asoslanib, moddalarni paramagnit va diamagnitlarga ajratadi. Bulardan tashqari moddalarning shunday sinfi mavjudlik, ularda magnit singdiruvchanlik « c » juda katta bo'lib, tashqi magnit maydonga va modda temperaturasiga bog'liq bo'ladi. Bunday moddalarni ferromagnetiklar, antiferromagnetiklar deb yuritiladi.

Moddaning magnit o'tkazuvchanligini « γ »Gun tarozisiga o'lchash mumkin.

Probirkadagi moddani tarozida muvozanat holatiga keltirilgandan so'ng magnit maydonga kiritiladi. Natijada muvozanat buziladi. Tarozini o'ng tomoniga qo'shimcha tosh qo'yib muvozanat holatini tiklaymiz.

Diamagnit moddalarni muvozanat holatda saqlash uchun o'ng tomondan toshlarni kamaytirish, ammo paramagnit moddalar uchun o'zgarishiga ko'paytirish kerak bo'ladi. Tarozidagi toshlarni og'irligini o'zgarishiga asoslanib, magnit maydonni moddaga ta'sirini aniqlash mumkin. Standart moddaning magnit maydonidagi og'irlishi o'zgarishini « Δg_0 » bilan va o'rganilayotgan moddani « Δg_x » deb olib ushbu formuladan foydalanib:

$$\frac{c_1}{c_0} = \frac{\Delta g_o}{\Delta g_x} \quad (IV.4)$$

magnit maydonni moddaga ta'sirini hisoblash mumkin. Moddaning magnit xossalarini o'rganish yo'li bilan uning elektron strukturasi to'g'risida tasavvur hosil qilish mumkin.

ATOM VA MOLEKULALARNI DIAMAGNITIZMI.

P.Lanjenenni klassik nazariyasiga binoan yadroning atrofida tezlik bilan aylanayotgan elektronlar uchun elektr tok kuchi

$$i = \frac{eW}{2p} \quad (IV.5)$$

Agar molekulani magnit momenti

$$m = \frac{iS}{e} = \frac{ew}{2p} \frac{S}{c} = \frac{ewp}{2p} \frac{r^2}{c} = \frac{ewr^2}{2c} \quad (\text{IV.6})$$

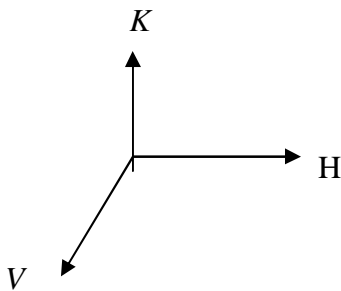
Bu erda, «S»- maydon, «s»- yorug'lik tezligi. Agar aylangan elektronga N - kuchlanishi magnit maydon ta'sir qilinsa. Lorents formulasiga binoan elektronga qo'shimcha «K» Lorents quvvati ta'sir yuzaga keladi.

$$K = \frac{e}{c} [VH] \quad (\text{IV.7})$$

Bu erda, «V»- xarakatlanayotgan elektronni tezligi.

$$K = \frac{e}{c} VH (\sin VH) \quad (\text{IV.8})$$

Demak magnit maydonda xarakatlanayotgan elektronlarga uch xil kuch ta'sir qiladi, ya'ni yadroga tortilish, markazdan qochuvchi va Lorents kuchlari.



Natijada markazdan kochuvchi kuch o'zgarib, elektronni joylanishi chastotasini o'zgartiradi. Agar maydonning kuchlanishi «N» bo'lib, «V», «H» va «K» bir-biriga perpendikulyar bo'lsa, elektronlarni aylanish tekkisligi «H» atrofida bo'ladi.

Elektronning shunday xarakatining chastotasi $w_a = \frac{eH}{2mC}$ ga teng (IV.9). Maydonni ta'sirida elektronlarni aylanish yo'nalishi o'zgaradi va «H» ni yo'nalishiga qarama-qarshi bo'lib, chastotasi manfiy qimmatga ega bo'lib qoladi.

$$w_a = \frac{-e}{2mC} \cdot H \quad (\text{IV.10})$$

Qo'shimcha jarayonni kuchi tashki maydonni kuchlanishiga proporsional bo'lib qoladi:

$$i = \frac{e \cdot w_a}{2p} = -\frac{e^2}{4pmC} \cdot H \quad (\text{IV.11})$$

Shuning uchun molekulani ko'shimcha magnit momenti

$$m = \frac{e^2 r^2}{4mC} \cdot H \quad (\text{IV.12})$$

Tashqi magnit maydoni ta'sirida atom va molekulani joylanish tartibini bo'ladi. Ular magnit momentlari bir-birini kompensatsiyalaydi va magnitlanish vujudga kelmaydi. Tashqi maydon ta'siri «N» ma'lum yo'nalishga ega bo'ladi va har bir molekulada « m_N » magnit momenti paydo bo'ladi. Agar « m_N » ni «0» koordinat o'q bilan yo'nalishlari birlashtirilsa, har bir momentda molekulada

$$m_H = \frac{-e^2}{4mC^2} \cdot (X^2 + Y^2) \cdot H \quad (\text{IV.13})$$

$$X^2 + Y^2 = \frac{1}{3} \cdot r^2 \text{ bo'lgani uchun } m_H^2 = \frac{-e^2}{6mC^2} \cdot r^2 \cdot H \quad (\text{IV.14})$$

$$\text{Agar atomda «Z» elektron bo'lsa, } m_H^{-2} = \frac{ze^2}{6mC^2} \cdot r^2 H = cH \quad (\text{IV.15}).$$

Shuning uchun, atomning diamagnitligi

$$c_d = \frac{-ze^2}{6mC^2} \cdot r^{-2} \quad (\text{IV.16})$$

manfiy bo'lib, o'lchami

$$c = \frac{(4,80)^2 \cdot 10^2}{6 \cdot 0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 9 \cdot 10^{10}} \cdot 10^{-16} = 10^{-30} \text{ cM}^3 \text{ bo'ladi.}$$

Elektronni orbitasi simmetrik sfera shaklida bo'lib, orbital momenti va spini nolga teng bo'lsa va tashqari maydonni atomga ta'siri bo'lmasa magnit momenti vujudga kelmaydi.

$$\text{Diamagnitlar uchun, } c_d = \frac{-e^2}{6mC^2} \cdot \sum r_i^{-2} \quad (\text{IV.17}) \text{ teng bo'ladi.}$$

Bu erda, r_i^{-2} - kvant mexanika yo'li bilan hisoblangan yadro va «i» elektronni o'rtasidagi masofa Krikvud formulasi 1/2 bo'yicha:

$$c_d = \frac{-e^2 a_0}{4mC^2} \cdot \sqrt{z \cdot a} \quad (\text{IV.18})$$

bu erda, $a_0 = 0,529 \text{ A}^0$ vodorod atomni radiusi.

KUTBLANISH VA DIAMAGNIT KIRITUVCHANLIKNI QIYMATLARI.

22-jadval

Gaz	z	d·10 ²⁴	Nazariy	Amaliy
He	2	0,205	0,000089	0,000078
Ne	10	0,390	0,000260	0,000280
Ar	18	1,630	0,000710	0,000750
H ₂	2	0,082	0,000170	0,000165

Ushbu hisoblash faqat atom uchun o'tkazilgan, ammo ko'p atomli molekullar uchun xisoblashni kvant mexanikasi asosida o'tkazish mumkin.

Bir molekulani magnit moilligi:

$$c = \frac{-e^2}{4mC^2} \cdot \sum (x_1^{-2} + y_1^2) + c_p \quad (\text{IV.19}).$$

Bu erda, « c_r »ni qimmati musbat bo'lib shar simmetriyasiga asosan nolga teng bo'ladi. « c_r »ni qimmati (IV.19) birinchi a'zosidan « c » ni qimmatidan doimo kichik bo'ladi, shuning uchun « c »ning qimmati manfiy bo'lib molekulani diamagnit kirituvchanligi deyiladi. « c_r »ni qimmati temperaturaga bog'liq emas. Organik moddalarni aksariyati diamagnit bo'lib, agar molekulada atomlar soni qancha ko'paysa « c »shuncha kattalashadi. « c_d » bo'lsa molekulalarni geometrik shakli murakkablashuvchi bilan uning qimmati kichiklashadi. « c_d »ni qimmati anizotrop xossaga ega bo'lib, turli o'ynalishlarda o'zgaradi. Masalan, « c_d » benzol halkasiga parallel bo'lsa $-37 \cdot 10^{-6}$ ga teng bo'ladi, ammo « c_d »⊥ benzol halkasiga perpendikulyar bo'lsa $-56,1 \cdot 10^{-6} \text{ sm}^3/\text{mol}$ ga teng bo'ladi. Benzol halkasini ko'payishi bilan kattiq va suyuq sistemada « c_d »ni anizotropiqligi kattalashadi.

Masalan, naftalin uchun uchta yo'nalish uchun « c_d » ni qiymatlari:

$$c_1 = -56,1 \cdot 10^{-6}; \quad c_2 = -53,9 \cdot 10^{-6}; \quad c_1 = 169 \cdot 10^{-6} \text{ sm}^3/\text{mol}$$

Aromatik halqa magnit maydonida o'zini yopiq sistema singari tutadi.

ATOM VA MOLEKULALARNI PARAMAGNITIZMI.

Agar moddalarni molekulasini magnit momenti doim bo'lsa, ular paramagnetik bo'lib, $\chi \geq 0$ teng bo'ladi. agar atomni kvant soni « L » va kvant spin soni « S » bo'lsa,

$$m = \frac{ch}{4mcp} \cdot q\sqrt{J(J+1)} = -m_H \cdot q\sqrt{J(J+1)} \quad (IV.20)$$

Bu erda, “ m_H ”- Bor magnetoni, $J=L+S$ va « q »- Lande omili, shuning uchun

$$q = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (IV.21)$$

$J=L+S$ ga teng bo'lib u kvant momentini to'liq xarakatdagi soni. Agar $L=0$ bo'lsa, (H, Li, K, Na va xozazo) $q=2$ ga teng.

$$\text{CHunki, } J=S \text{ va } m_s=2m_B \quad S(S+1) \quad (IV.22)$$

Agar $S=0$ bo'lsa, shu vaqtda $q=1$ va $J=L$ ga teng:

$$m_L = m_B \quad L(L+1) \quad (IV.23)$$

Inert gazlarni atomlari diamagnit xossaga ega, chunki « L » va « S » ni qiymati nolga teng. Vodorod va ishqoriy metallarda esa to'lgan qavatlardan tashkari yangi qavat ochidali. $e=0$, $S=1/2$ bo'ladi. Shuning atomlar paramagnit xossaga ega bo'lib, ularda paramagnitizm spinli bo'ladi. Lantanondlar va nodir elementlarda paramagnetizmlilik yuqori emas, chunki ularning paramagnitizmligi ionlarni ichki elektronlari bilan bog'likdir. Ammo temir elementlar guruxida ularni ta'siri juda ham yuqori.

Magnetizm nazariyasiga binoan, maydoni va temperaturaning bir-biriga ta'siri ostida temir guruhni ionlarida magnetizm asosan spinli bo'ladi. Bo'linmagan elektronlarga ega bo'lgan molekulalar uchun spin magnetizmi nolga teng bo'lish bilan birga magnetizmi ham nolga teng. Faqat kam sondagi molekulalarda, agar ular juft elektronlari ayrim molekulalarda bo'lishi ham, ular paramagnetik xossaga ega bo'ladi. shunday molekulalar uchun misol tariqasida oltingugurt va kislorodni olish mumkin.

BA'ZI ELEMEN TLARNI IONLARINI PARAMAGNETIK MOMENTLARI (BOR MAGNETONI ASOSIDA)mv

23-jadval

Ion	T=300K hisoblangan		Ion	T=300K Hisoblangan	
La^{3+}, Ce^{4+}	0	0	Th^{3+}	9,7	9,7
Ce^{3+}, Rr^{4+}	2,56	2,58	Dy^{3+}	10,6	10,5
Rr^{4+}	3,62	3,61	Ho^{3+}	10,6	10,5
Nd^{3+}	3,68	3,66	Er^{3+}	9,6	9,55
Sm^{3+}	1,11-1,65	1,50	Tu^{3+}	7,6	7,3
Eu^{3+}, Sm^{2+}	3,40-3,51	3,40	Yb^{3+}	4,5	4,55
Gd^{3+}, Eu^{3+}	7,90	7,90	Yb^{2+}	0	0

Ushbu molekulalarni asosiy xolati triplet bo'lib, ularni spini $S=1$. O_2 ni kirituvchanligi $\chi\mu=1,002$ ga teng bo'lib, uning paramagnetik momentiga:

$$m = 2m_B \quad S(S+1) = m_H \cdot 2 \cdot 2 = 2,593 \text{ erg/ereted}$$

muvoфик bo'ladi.

Oltingugurt bug' holatida paramagnit bo'ladi, ammo suyuq va qattiq holatlarda diamagnit xossaga ega.

Paramagnetik momenti elektron qobig'idagi o'zaro parallelizatsiya ko'rsatadi. Shuning uchun moddaga magnit maydonni ta'sirini o'rganish bilan uning zarralari orasida qanday ximiyaviy bog'lar va elektronlarni tuzilishi to'g'risida ma'lumot olish mumkin.

Paramagnetizm faqat magnit momenti bor atomlar va molekullalarda paydo bo'lishi mumkin. Paramagnet jismlarda magnit o'tkazuvchanligi kamayadi. Atom va molekulaning magnit momenti tashqi magnit maydoni yo'nalishi ta'sirida o'z yo'nalishlarini o'zgartiradi, ammo moddaning harorati unga xalal beradi va uning kirituvchanligi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$C_p = \frac{m_p}{3KT} \quad (IV.24)$$

Bu erda, m_p - moddaning paramagnet momenti. Moddalarni m_p - paramagnetik kirituvchanligi va temperatura orasida teskari bog'lanish bor va uni Kyuri qonuni deb nomlanadi. Moddaning dipol momenti temperaturaga bevosita bog'langan emas, ammo magnit momenti esa, kvant: J, L va S spinlar bilan bog'liqdir. Agar atomning energetik darajalari orasidagi farq L -sonst va J ning qiymatlari turlicha bo'lgan sharoitda katta bo'lmasa, issiqlik energiyasi (KT) o'zgarish natijasida elektronlar bir energetik darajadan boshqa energetik darajaga o'tadi va ularning energiyalari dastlabkisidan farq qiladi. Natijada paramagnet momenti o'zgaradi va magnetik kirituvchanligi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\frac{\sum_{J=L-S}^{J=L+S} q_j^2 \cdot \frac{m^2 J}{3} \cdot 2(J+1) \cdot e^{\frac{E_j}{KT}}}{\sum_{J=L-S}^{J=L+S} (2J+1) \cdot e^{\frac{E_j}{KT}}} = C_p \quad (IV.25)$$

Bu erda, E_j - holat energiyasi, « J » elektronni kvant soniga muvofiq keladi. μ_J qiymatini (IV.18) formulasidan olamiz. χ_r - ni temperatura bilan bog'liqligi ancha murakkab bo'lib Kyuri konuniga bo'ysunmaydi. Suyuq va qattiq holdagi moddalarda zarrachalar o'rtasidagi ta'sir kuchlik bo'lib, magnit maydonini moddaga ta'siri ham murakkablashib boradi. Shuning uchun magnit kirituvchanligi χ_r va temperatura o'rtasidagi bog'lanishini quyidagicha ifodalanadi:

$$C_p = \frac{N_A^2 m_n^2}{3R(T + O)} \quad (IV.26)$$

Bu erda O - Veys doimiysi bo'lib, xar bir moddani o'ziga xos qiymati bor. Masalan: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ uchun $O=13,7^0$ bo'lsa suvsiz temir-sulfat $FeSO_4$, uchun $O=-31^0$ ga teng. (IV.24) teng ega Kyuri-Veys qonuni matematik ifodasidir. Diamagnetlik hamma moddalar uchun xos bo'lganligi sababli paramagnet moddasining umumiy magnitlanishi diamagnet va paramagnet kirituvchanliklari yig'indisiga teng.

$$C_m = C_d + C_p \quad (IV.27)$$

Moddaning xarakati yuqori bo'lmaganda $C_r \gg C_d$.

Agar moddaning atom yoki ionlari magnit momentiga ega bo'lganligi sababli tashqi magnit maydonni ta'sirisiz ham magnit momentlari erkin yo'nalishini o'zgartirib qoladi. Bu ikki xil bo'lishi mumkin:

1. Agar magnit momentlarini yo'nalishlari bir-biriga parallel bo'lsa, ushbu xodisani ferromagnetizm deyiladi.
2. Agar magnit momentlarini yo'nalishlari bir-biriga qarama-qarshi bo'lsa, ushbu xodisani antiferromagnetizm deyiladi. Antiferromagnetizmni ikki turi bor. Kompensatsiyalangan va kompensatsiyalanmagan.

Antiferromagnetizm moddalar kommensatsiyalanganligi bo'lsa, past

temperaturada kichik kristallarda tashqi maydon ta'sir qilmaganda magnitlanish darajasi nolga teng bo'ladi. Ammo bunday moddalarda temperatura ko'tarilganda zarrachalar magnit momentlarining yo'nalishi o'zgarib, kompensatsiyalangan antiferromagnetiklarni kirituvchanligi ortadi. Antiferromagnetik moddalar kritik temperaturada nol nuqtasi zarrachalarni yo'nalish o'zgarishi to'xtab, paramagnetik moddalarga aylanadi FeO , FeS , FeF_2 , CaO , CaF_2 - moddalar kompensatsiyalangan antiferromagnetik moddalarni qatoriga kiradi.

MODDALARNI MAGNETOXIMIYA METODI BILAN O'RGANISH.

Kimyoviy bog'lar xosil bo'lishida elektronlarni spinlari o'zaro kompensatsiyalanadi, shuning uchun yuzaga kelgan molekulani magnit momenti uni tashkil qiluvchi atomlarning magnit momentlari yig'indisiga qaraganda kichikroq bo'ladi. Masalan, vodorod atomning magnit momenti $1,0 m_V$ (Bor magnetonn).

Vodorod molekulasini « N_2 » hosil bo'lishida atomlarning magnit momentlari o'zaro kompensatsiyalanishi natijasida nolga tenglashadi.

Kislorod molekulasini magnit momenti $1,86 m_V$ ga teng, chunki kislorod molekulasiga ikkita tok elektronlar bor. m_V kattaligi necha dona toq elektronlar mavjudligini ko'rsatadi. Masalan, geksafeniletan molekulasiga ikkita fenilmetil radikallarga parchalanadi, xar bir radikal bittadan toq elektronlarga ega. Bir mol magnit moddaning 20^0S temperaturadagi c_r hisoblansa.

$$c_p = \frac{N_A m_p^2}{3KT} = 1270 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol ga teng.}$$

Geksafenitetanni diamagnetligi: $c_d = -325 \cdot 10^{-6} \text{ sm}^3/\text{mol}$ ga teng. Eksperimental o'lchash $\chi = -272 \cdot 10^{-6} \text{ sm}^3/\text{mol}$ ni beradi. Shu erdan geksafenitetanni dissotsiatsiya darajasini topamiz:

$$a = \frac{53 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 1270 \cdot 10^{-6}} = 0,021, \text{ ya'ni } 2,1\% \text{ mol.}$$

$$c_r = -272 \cdot 10^{-6} - (-325 \cdot 10^{-6}) = 53 \cdot 10^{-6} \text{ sm}^3/\text{mol} \quad (\text{IV.27})$$

Paramagnetik moddalarning magnit momentini (IV.20) tenglamadan foydalanib xisoblash mumkin, agar eksperimental yo'l bilan kompleks birikmalardagi « m »ni kattaligi solishtirilsa, u asosan markazda joylashgan ionni oksidlanishi darajasi bilan toq elektronlar soniga bog'liqligi ma'lum bo'ladi. Kompleksni elektron strukturasi o'rganib uni geometrik tuzilishini aniqlash mumkin.

Misol uchun: Fe^{+3}, Fe^{+2} larni kompleks birikmalarini ko'rib chiqamiz:

$$\begin{array}{ll} Fe^{+2}(d^6) & m=4,9 m_V \\ Fe^{+3}(d^5) & m=5,92 m_V \end{array}$$

$[Fe(NH_3)_6]Cl_2$ va $[Fe(NH_3)_6]Cl_3$ komplekslarda Fe^{+3} va Fe^{+2} ionlarni magnit momentlari $4,9 m_V$ va $5,91 m_V$ ga teng bo'ladi. Bu esa hosil bo'lgan komplekslarda spinni yuqoriligini ko'rsatadi.

MAGNIT REZONANSI (M.R.)

So'ngi yillarda elektron magnit rezonansi va yadro magnit rezonansi hodisasiga asoslanib moddalarni magnit xossalarini o'rganish uchun yangi metodlar ishlab chiqilyapti. Elektron va yadro magnit rezonanslari g'oyasini dastlab A.Eyishteyn va Erenfestlar tavsiya qilgan. Elektron paramagnit rezonansini 1940 yilda K.Ye.Zavoyskiy kashf etgan. Ushbu metodni mohiyati shundan iboratki, agar magnit momenti « m » ga ega bo'lgan moddani kuchlanish « N » bo'lgan magnit maydonga kiritsak, ushbu moddaga kuchlanishi $H = H_0 \cos 2p$ vt o'zgaruvchan elektr magnit maydoni chastotasi va kuchlanishi $H \wedge H$ ta'sir qiladi, buning natijasida doimiy magnit maydonining kuchlanishini o'zgarishi bilan yuqori elektromagnit tebrani- vujudga keladi. Buning sababi tashqi magnit maydonni ta'cirida molekullarni magnit momentlari ma'lum yo'nalishda orientatsiyalanadi.

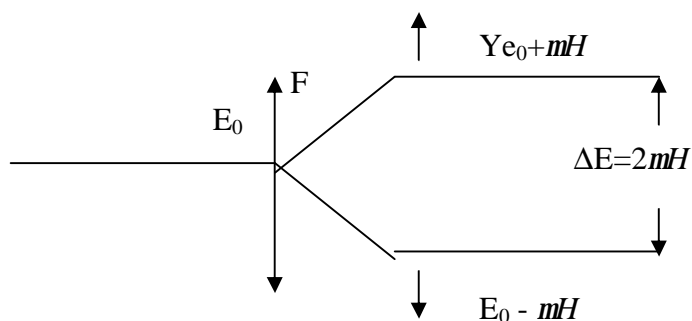
Orientatsiyalanish ikki xil sodir bo'lishi mumkin.

1. Zarralarni magnit momentlarini yo'nalishi tashqi magnit maydonga parallel yoki antiparallel bo'lgan xolda;

Agar yo'nalishlarini orientatsiyasi parallel bo'lsa, potentsial energiyalari minimal qiymatga, ya'ni « m_N »ga teng, agar orientatsiyalari antiparallel bo'lsa, potentsial energiyalari « m_N »ga teng bo'ladi.

Ushbu ikki yo'nalishdagi energiyalarni farqi $\Delta E = 2mN$ (IV.5 rasm). Ya'ni magnit momenti yangidan orientatsiyalanishi uchun past energiyadan yuqori energiyaga o'tish uchun « $2mN$ » energiyasini sarflash kerak. Agar moddaning magnit maydoniga joylashtirilib, unga o'zgaruvchan chastotalik elektromagnit maydon ta'sir ettirilsa, energiyasi « $h\nu$ » ga teng bo'lgan elektromagnit kvant energiya « $2mN$ » yuzaga keladi.

$$\Delta E = h\nu = 2mN \text{ va rezonans hosil bo'ladi: } \nu = \frac{2mH}{h}$$



IV.5 rasm

« H » va « ν » ni qimmatini rezonans sharoitda aniqlab elektronni va yadroni magnit momentlarini hisoblash mumkin. EPR va yadro magnit rezonans (YaMR) spektrlari chastotasini doimiy elektromagnit maydonda ushlab turgan xolda magnit maydonni kuchlanishini o'zgartirish mumkin.

M_1 va M_2 - g'altaklar vositasi bilan asosiy maydonni o'zgartirish mumkin. Namunani maxsus ampulaga joylashtirib magnit maydonga kiritiladi va (**G**) generator yordamida radio-to'lqinlarni chastotasini o'zgartirib elektromagnit nurlar bilan ta'sir etiladi. Detektor (**D**) bilan ushbu nurni kabul qiladi, bunda (**U**) kuchaytirg'ich yordamida signalni kuchaytirib ostsilloqrafga o'tkaziladi. Agar rezonans hosil bo'lsa, moddadan o'tayotgan elektromagnit nurlarning intensivligi kamayadi. EPR va YaMR spektrlarini magnit maydonlarni kuchlanishi – 10000 ersteddan foydalanib, radioto'lqinlarni turli sistemasi ko'llaniladi. Chunki elektron va yadro magnit rezonanslari chastotalari bir-biridan – 1000 marta farq qiladi. EPR spektrometrlarda minglar va o'ngminglar megagerts bo'lsa, YaMR spektrometrlarda o'nlab megagertsdan foydalaniladi.

ELEKTRON PARAMAGNIT REZONANS SPEKTRLARI.

Har bir EPR spektrida rezonansni maksimal ko'rinishi bo'lgan cho'qqisi bor. EPRga bir necha jarayonlar qo'shimcha ta'sir qiladi, agar ionni spini 1/2 dan yuqori bo'lsa unga magnit maydoni bilan ta'sir etilsa, uning dastlabki energiyasi ($2S+1$) ga tenglanadi. Agar ushbu ion yaqinida joylashgan ionlarga ta'sir etmaganda EPR spektrida birgina cho'qqi mavjud bo'ladi. Ammo ko'shni ionlarning magnit maydonlarini o'zaro ta'siri natijasida spektrida bir cho'qqi o'rniga bir necha mayda cho'qqilar yig'indisi hosil bo'ladi.

Atomning yadrosi ham magnit momentiga ega bo'lishi sababli, u ham tashqi magnit maydonni kuchaytiradi yoki susaytiradi. Shuning uchun zarrachaning paramagnit momentiga kuyidagi effektiv magnit maydoni ta'sir qiladi.

$$H_{\text{эф}} = H + \sum A_1 m_1$$

Bu erda, H - tashqi magnit maydonni kuchlanishi, A_1 -«e» yadro uchun spin-spinlarni o'zaro ta'sir amplitudasi, m_1 - yadro spini vektor momenti. Yadroni spini uning magnit maydondagi orientatsiyalanishi bilan bog'liq.

EPR usuli bilan difenilpikrilni spektri olishganda, agar elektron bir azot atomning oldida lokalashgan yoki ikki azot atomlarining orasida joylashgan bo'lsa spektrni strukturasi o'rganib, bu ikki holni farklash mumkin. N^{14} - yadrosi magnit xossaga ega bo'lib unda spin $J=1$. Agar elektron asosan bir azot atomini oldida joylashgan bo'lsa, ularni bir-biriga ta'siri natijasida EPR spektrda uchta cho'qqi paydo bo'ladi, chunki N^{14} - yadroni «J» spinni uchta qimmatga (orientatsiyaga) ega. $J=+1; 0; -1$. Agarda elektron ikki azot atomlari bilan o'zaro ta'sirlashsa, azot atomlarining spini ikkiga teng bo'lib, 2; 1; 0; -1; -2 spinlarini kombinatsiyalari bilan ikkita yadro orientatsiyalanishi mumkin. Shuning uchun spektrlardagi cho'qqinlar beshta bo'ladi: va ularning maydonlari bir-biriga 1:2:3:2:1 sonlarga muvofiq keladi.

YAMR – SPEKTROSKOPIYA.

Har qanday mikrozarra: elektron, neytron, proton spinga ega. Spin zarrachalarining o'z o'qi atrofida xarakatlanishidir. Juft sonli massa va zaryadga ega yadrolar. ($^{12}_6C$, $^{16}_8O$) uchun spin kvant soni (J) nolga teng. Juft sondagi massaga va toq sondagi zaryadga ega bo'lgan yadrolar ($^{14}_7N$, 2_1H) spinga ega bo'lib, kvant soni birga teng. Toq massa va toq zaryadli yadrolarning spini kasr sonlarga muvofiq keladi va bunday yadrolar YaMR spektrlari hosil qiladi.

Masalan:

$$J = \frac{1}{2} \left(^1_1H, ^{19}_9F, ^{13}_6C, ^{31}_{15}P \right),$$

$$J = \frac{3}{2} \left(^{11}_1B, ^{35}_{17}Cl, ^{37}_{17}Cl, ^{79}_{35}Br \right),$$

$$J = \frac{5}{2} \left(^{19}_3O, ^{127}_{53}J \right)$$

Bulardan YaMR spektroskopiya uchun eng muhimi va ahamiyatlisi (1_1H) protondir. CHunki deyarli barcha organik moddalar o'z tarkibida vodorod atomi saqlaydi.

Vodorod atomi yadrosi (proton) zaryadli bo'lgani uchun o'z o'qi atrofida aylanganda magnit maydoni hosil qiladi. O'tkazgich bo'ylab elektr toki o'tganda ham uning atrofida magnit maydoni hosil bo'lishi o'rta maktab fizika kursidan ma'lum.

Shunday ekan, protonni o'z maydoniga ega bo'lgan «mitti»magnit deyish mumkin.

Spinga ega bo'lgan proton kuchlanganligi H_0 bo'lgan magnit maydoniga kiritilsa, o'zaro ta'sirlashish natijasida proton magnit maydonida 2 holatda bo'lishi mumkin. Boshqacha aytganda, proton xosil qiladigan magnit maydonning kuch chiziqlari tashqi maydon (H_0) kuch chiziqlari bilan bir tomonga karab yoki unga qarama-qarshi yo'nalgan bo'lishi mumkin. Magnit maydonida ma'lum bir miqdordagi protonlar hosil qilgan maydon yo'nalishi tashgqi maydon (H_0) bilan bir xil bo'lib, uni kuchaytiradi, qolgan qisminiki esa tashqi maydoniga qarama-qarshi bo'ladi, ya'ni tashqi maydonni susaytiradi. Boshqacha atganda, spinlar maydon bo'ylab va teskari yo'nalishda joylashadi. Tashqi maydonni (H_0) kuchaytiradigan yadrolar energiyasi uni susaytiradigan yadrolar energiyasidan kichik bo'ladi. Bu xol yadrolarning energetik pog'onalari magnit maydoniga *ikkiga ajralishi* deyiladi

Shunday qilib, yadrolarning bir qismi pastki pogonada, qolgan qismi esa energiyasi ko'proq bo'lgan yuqori pog'onada joylashadi. Pog'onalar energiyalarning farqi ΔYe ga teng.

Pastki pog'ona energiyasi kichik bo'lgani uchun unga yuqori pog'onaga nisbatan ko'prok yadrolar joylashadi. Yadrolar hosil qilgan maydonlar yo'nalishi tashqi maydon (N_0) yo'nalishi bilan bir xil bo'ladigan yadrolar nisbatan ko'proq bo'ladi.

YaMR metodining mohiyati kuyidagicha: har ikkala pog'onadagi yadrolarni tenglashtirish uchun tashqaridan energiya beriladi. Bunda pastki pog'onadagi yadrolar yuqori pog'onaga ko'chib o'tadi. Boshqacha qilib aytganda, yadrolar spini teskarisiga o'zgaradi. Asosiy maydon (H_0) yo'nalishiga qarama-qarshi maydon hosil qiluvchi yadrolar soni ortadi. O'tadigan yadrolar soni kam bo'lgani pog'onalar energiyalari o'rtasidagi farq (ΔE) kichik bo'lgani uchun bu o'tishni energiyasi kam bo'lgan (to'lqin uzunligi katta, chastotasi kichik) radio to'lqinlar yordamida amalga oshirish mumkin. Ana shu kichik miqdor energiya moddaning radio chastotali to'lqin yutishi va uni kuzatish uchun kifoya.

Pog'onalar energiyalarining farqi tashqi maydoning kuchlanganligiga to'g'ri proportsional.

$$\Delta E = \frac{hJH_0}{2p}$$

Bunda h - Plank domiysi,

J - proportsionallik koeffitsienti,

H_0 - tashqi maydon kuchlanganligi.

$$E = h\nu \text{ bo'lgani uchun } h\nu = \frac{hJH_0}{2p} \text{ yoki } \nu = \frac{JH_0}{2p}$$

Tenglama YaMRning asosiy tenglamasi xisoblanadi.

Yadro magnit rezonansini kuzatish uchun (moddani YaMR spektrini olish uchun) modda eritmasi ampulaga solinib, yuqori kuchlanishli magnit maydoniga kiritiladi. Ampulaga g'altak o'ralgan bo'lib, undan radio chastotali o'zgaruvchan tok o'tkaziladi. Tokning chastotasini generatoridan o'zgartirib turish mumkin.

Ampulaga o'ralgan g'altakdan o'tgan tok o'zgaruvchan magnit maydoni hosil qiladi.

Energiya modda tomonidan ana shu maydon ko'rinishida yutiladi. Generatoridan berilayotgan tokning chastotasini (ν) oshirib borib, uni shunday qimmatga etkazish mumkinki, bu qimmat YaMRning asosiy tenglamasini qanoatlantiradi. Ana shu paytda modda energiya yutadi. Bunda rezonans vujudga keldi deyiladi.

Modda energiya yutganda zanjirdagi tok kamayib ketadi. Energiya yutilishi tugagandan keyin, zanjirdagi tok asl holiga qaytadi. Endi chastotaning har qanday o'zgartirilishi moddaga ta'sir kilmaydi. Spektrdagi tok signal deyiladi. Chastota (ν) doimiy qoldirilib, magnit maydonning kuchlanganligi (H_0) o'zgartiriladi. H_0 ni qiymati YaMRning asosiy tenglamasini qanoatlantirganda rezonans hodisasi kuzatiladi.

Hozir 60,90,100,200,300 megagrts (MGts) chastotada ishlaydigan YaMR spektrometrlar mavjud.

YaMR spektr 5-20% li eritmalarda olinadi, lekin moddalarni qattiq xolatda ham spektri olinadi. Spektr olish uchun zarur bo'lgan modda miqdori 25-30 mg. Erituvchi sifatida CCl_4 , $CHCl_3$, CS_2 , $CDCl_3$, benzol, TNG va boshqa moddalar ishlatiladi.

YaMR spektr 4-ta asosiy kattalik bilan xarakterlanadi:

1. Signallarning o'rni.
2. Signallar soni.
3. Signallar intensivligi.
4. Signallarning ajralib ketishi.

SIGNALLARNING O'RNI, KIMYOVIY SILJISH.

YaMRning asosiy tenglamasidan ma'lumki, proton doim bitta chastotada signal berishi lozim. Chunki barcha protonlar tabiati jihatidan bir-biridan farq qilmaydi. Amalda esa turli molekuladagi, hatto bitta molekuladagi protonlar rezonans chastotasi, ya'ni ion yutadigan energiya miqdori bir-biridan farq qiladi. Rezonans sodir bo'ladigan chastotalarning bir xilligiga sabab shundaki, turli protonlarni turlicha qo'shni atomlar o'rab olgan va natijada proton

atrofidagi elektron bulutlar zichligi ham har xil. Ba'zi protonlarni uchbog' yoki qo'shbog', ikkinchi xillarini esa oddiy bog'lar o'rab olgan. Ana shu qo'shni yadrolar va elektron bulutlar tashqi maydon (H_0) bilan ta'sirlashadi.

Molekuladagi protonlar turlicha o'rab olinganligi uchun, protonlar magnit maydonida o'zini har xil tutadi, ya'ni ular yutadigan energiyalarning chastotalari bir-biridan oz bo'lsada farq qiladi. Proton atrofidagi qo'shni elektronlar zaryadli va harakatida bo'lganligi uchun magnit maydoni hosil qiladi. U lokal maydon deyiladi.

Lokal magnit maydoni tashqi maydon (H_0) yo'nalishi bilan parallel yoki antiparallel bo'lishi, ya'ni uni kuchaytirishi yo susaytirishi mumkin. Shuning uchun tashqaridan qo'yilgan maydon (H_0) molekuladagi barcha protonlar uchun bir xil bo'lsa ham, protonlarni o'rab olgan elektronlar magnit maydoni har xil bo'lgani uchun tashqi maydon protonlarga turlicha ta'sir ko'rsatadi. Agar lokal maydon tashqi maydonga parallel bo'lsa, signal kuchsiz maydonda kuzatiladi, ya'ni rezonansni vujudga keltirish uchun tashqaridan beriladigan maydon (H_0) energiyasi kamrok bo'lsa ham kifoya (*dezekranlashish*). Aksincha, lokal maydon qarama-qarshi yo'nalgan bo'lsa, ya'ni tashqi maydonni susaytirs, signal tashqi maydonning ko'prok energiyasi kuchli sohasida kuzatiladi (*ekranlashish*).

Lokal maydonni susaytiruvchi faktorlar uni biror miqdor σ -(sigma)ga kamaytiradi:

$$H = H_0 - \sigma H_0 = (1 - \sigma) H_0$$

H – effektiv maydon,

σ - ekranlashish konstantasi,

H_0 - tashqi maydon.

Turlicha qurshalgan protonlar uchun σ -ning qiymati har xil bo'ladi. Proton bilan qo'shni atom va gruppalarini elektron-aktseptor xossasi qancha katta bo'lsa, proton shuncha kam ekranlashadi.

CHunki bu gruppalar proton atrofidagi elektronlarni o'ziga tortib, natijada proton atrofida elektronlar hosil qilgan, yo'nalishi H_0 ga antiparallel lokal maydon kichik bo'ladi va rezonans tashqi maydonning kichirok qiymatida yuzaga keladi.

Elektronodonor gruppalar aqsincha ta'sir ko'rsatadi.

Molekulada turli holatdagi protonlarning turli chastotalarda beradigan signallari kimyoviy siljish deyiladi.

Turli chastotalarda olingan signallarni taqqoslash uchun gertsalarda ifodalangan signal chastotasi priborning ishchi chastotasiga bo'linadi va qulaylik uchun bu nisbat millionga ko'paytiriladi.

Hosil qilingan birlik ishchi chastotaga nisbatan olingan million hissalar deyiladi. Shunday qilib YaMR spektrda ordinata o'qiga signalning intensivligi va abtsissa o'qiga esa million hissalar (M.H.) ko'yiladi.

Protonlarni rezonans signalini aniqlash qiyinligi uchun etalon moddadan foydalaniladi. Etalon imkoniyati boricha bittagina signal berishi, u ham ko'pchilik protonlar beradigan signaldan chetda joylashishi zarur va etalon modda bilan kimyoviy ta'sirlashmasligi hamda moddada erishi zarur. Bu talablarga tetrametilsilan (TMS) va geksametildisiloksan (GMDS) to'la javob beradi. Halqaro etalon sifatida qabul qilingan TMS dagi 12-ta proton ham bir xil kurshab olingan va hammasi bitta chastotada energiya yutadi, ya'ni spektrda yagona pik kuzatiladi. Bu signal kuchli maydonda yotadi va nol nuqta deb qabul qilingan. Organik birikmalardagi barcha protonlar nisbatan kuchsiz maydonda rezonansa uchraydi. Bulardan tashkari TMS organik moddalar bilan deyarli kimyoviy ta'sirlashmaydi va uchuvchidir. Spektr olib bo'lingandan keyin, moddani yana osongina ajratib olish mumkin.

TMSning kamchiligi shundan iboratki, u hamma organik birikmalar bilan yaxshi aralashmaydi. Agar etalon modda bilan yaxshi aralashsa. Shunda signallarni TMS ga nisbatan belgilash osonlashadi.

Bunday paytda etalon sifatida benzol, ulchamli butil spirt, suv va boshqa moddalar ishlatiladi. Yuqoridagilardan tashkari yana etalon sifatida TGF, 1,4- dioksan, benzol va boshqa

moddalarni ishlatish mumkin. odatda etalonning signalini nol deb qabul qilinadi. Signallarning qiymati kuchsiz maydon tomon oshib boradi. Bu shkalani σ -(delta)shkala deyiladi. Ekranlashish kam bo'lganda protonni signali kuchsiz maydonda kuzatiladi.

Shunday qilib turlicha o'rab olingan protonlar turlicha kimyoviy siljishga ega. Tuzilishi aniq juda ko'p birikmalardagi protonlarning kimyoviy siljishi topilib, keyin noma'lum moddada kanday protonlar borligini aniqlash foydalaniladi. Kimyoviy siljish qiymati protonning ko'shnilariga bog'liq bo'lgani uchun birdaniga mo'ayyan protonning atrofini o'rab turgan atom va gruppalar to'g'risida ham ma'lumotlar olingan.30-jadvalda turli protonlarning kimyoviy siljishlari keltirilgan.

Jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, turlicha o'rab olingan protonlarning kimyoviy siljishlari turlicha bo'ladi.

Kimyoviy siljishga ekranlashtini ta'siri nihoyatda katta bo'ladi. proton signalining kimyoviy siljishni uning mo'ayyan funktsional gruppalariga nisbatan joylashishiga ham bog'lik. Fenil gruppasi tekisligida yotgan proton signali kuchsiz maydonga, tekislikning tagi va yuqorisidagi protonlar signali kuchli maydonga, karbonil gruppasi va ko'shbog' tekisligida yotgan protonlar kuchsiz maydonga, uchbog' chizig'ida yotuvchi protonlar esa kuchli maydonga, chiziqni tagi va yukorisidagi protonlar kuchsiz maydonga siljiydi. Ko'shbog' va karbonil gruppasi tekisligining tagi hamda yuqorisidagi protonlar signali esa kuchli maydonda kuzatiladi. Yuqoridagi misollardan ko'rinib turibdiki, protonga ko'shni bo'lgan atom va gruppalar hosil qiladigan lokal maydon kuch chiziqlari protonning yonidan o'tsagina ekranlashishi yoki dezekranlashish kuzatiladi. Proton yonidan o'tayotgan lokal maydon kuch chiziqlari yo'nalishi tashki maydon (H_0) bilan bir xil bo'lib qolgan sohalarida yotuvchi protonlar dezekranlashishga, tashki maydonga antiparallel bo'lgan sohalarida yotuvchi protonlar esa ekranlashishga uchraydi.

TURLI PROTONLARNING KIMYOVIY SILJISHLARI.

30-jadval

№ t/r	Protonlar turi	Kimyoviy siljish σ -shkala, m.x.
1	tsiklopropan	0,2
2	RCH_3	0,9
3	R_2CH_2	1,3
4	R_3CH	1,5
5	$C=C-H$	4,6 - 5,9
6	$C=C-H$	2-3
7	$Ar-H$	6-8,5
8	$Ar-C-H$	2,2-3,0
9	$C=C-CH_2$	1,7
10	$HC-F$	4,0-4,5
11	$HC-Cl$	3,0 - 4,0
12	$HC-Br$	2,5-4,0
13	$HC-I$	2,0-4,0
14	$HC-OH$	3,4-4,0
15	$HC-OR$	3,3-4,0
16	$RCOO-CH$	3,7-4,1
17	$HC-COOH$	2,0-2,6
18	$HC-C=O$	2,0-2,7
19	$RCHO$	9,0-10,0
20	ROH	1,0-1,5
21	$ArOH$	4,0-12,0
22	$C=C-OH$	15,0-17,0
23	$R-COOH$	10,5-12,0
24	$R-NH_2$	1,0-5,0

SIGNAL SONI.

YaMR spektrda signallar sonini turlicha o‘rab olingan protonlar belgilaydi. Boshqacha aytganda, bir xil turdagi protonlar bitta signal beradi. Agar spektrda 5-ta signal bo‘lsa, bu molekulada 5-xildagi vodorod atomlari borligini bildiradi. Bir xil o‘rab olingan protonlar ekvivalent protonlar deyiladi. Har xil o‘rab olinganlari esa noekvivalent protonlardir.

Masalan: etilxlorid molekulasidagi CH_2 gruppining 3-ta protoni bir-biriga ekvivalentdir, metilen gruppining protonlari metil gruppining protonlariga nisbatan noekvivalentdir.

Protonlar kimyoviy, magnit va stereokimyoviy ekvivalent bo‘ladi. Kimyoviy ekvivalent protonlar magnit ekvivalent ham bo‘ladi.

Masalan: izobutilendagi 2-ta metil gruppasining 6-ta protonlar va bitta uglerod atomidagi 2-ga protonlar bir-biriga nisbatan magnit ekvivalentdir.

Protonlar stereokimyoviy ekvivalent bo‘lishi uchun ular fazoda ko‘shbog‘ yoki asimmetrik uglerod atomiga nisbatan aynan bir xil joylashishi zarur.

Stereokimyoviy ekvivalent protonlar ham kimyoviy ekvivalentdir.

Etilxloridning konformatsiyasini diqqat bilan kuzatilsa, metil gruppasining bitta protonning o‘rab olinishi, qolgan ikkitasidan farq qilinishini sezish qiyin emas, ya‘ni bu uchta proton magnit ekvivalent emas.

Lekin etilxloridning PMR spektrida megil gruppasining uchala protonlari magnit ekvivalentligi kuzatiladi, ya‘ni ular bitta signal beradi, chunki etilxloridda S-S bog‘ atrofida aylanishi vaqti rezonans bo‘ladigan vaqtda nisbatan kichik.

Boshqacha aytganda, moddani spektri olinguncha molekula S-S bog‘ atrofida bir necha marta aylanib chiqadi. Demak, etilxloridni spektrini olganda PMR spektrometr haqiqiy ayni va tugash holatdagi protonlar signallarini emas, balki shu holatlarning o‘rtachasiga muvofiq keladigan signallarni qayd qiladi.

Konformatsiyalarning va konfiguratsiyalarining bir-biriga sekin o‘tishi va uni YaMRda qayd qilish mumkin bo‘lgan hollar organik kimyoda juda ko‘p uchraydi. Bu esa YaMR spektrskopiyaning imkoniyatlarini juda ham kengaytiradi va boshqa birorta spektrometr bilan yuqoridagi o‘zgarishlarni kuzatib bo‘lmaydi.

SIGNAL INTYENSIVLIGI.

YaMR spektrda har qaysi signalning intensivligi undagi protonining soniga proporsionaldir. Chunki YaMR spektrometrda integrator deb ataladigan kurilma pikning balandligini uning kengligiga ko‘paytmasini o‘lchash usulidan foydalanadi. Bu usulda topilgan signallar intensivligi integr intensivlik deyiladi va uning balandligi protonlar soniga to‘g‘ri proporsional. Integrator pogonalarni signallarning ustida chizadi. Spektr olinadigan qog‘oz mm larda o‘lchanadigan katakchalarga bo‘lingan. Pogonalarning balandligini hisoblab, ularning nisbatidan protonlarni sonini aniqlanadi. Pog‘onalarning balandligi o‘lchangandan keyin bajariladigan ish xuddi moddaning protsent tarkibi hisoblash asosida uning formulasini chiqarishga o‘xshash.

SIGNALLARNING AJRALIB KYETISHI.

Etil spirtni mukammalligi yuqori spektrometrda olingan PMR spektri tasvirlangan. Agar etanolni spektrini mukammalligi past spektrometrda olinsa, 3-ta signal (CH_3 -, $-\text{CH}_2$ – va OH gruppalarining protonlari) bo‘ladi, xolos.

Mukammalligi yuqori spektrometrda olingan etanolning spektrida signallarning ajralib ketish hodisasi kuzatiladi. Rezonans signallarning ajralib ketishiga sababchi ko‘shni protonlardir.

Tushunarli bo'lishi uchun $A - B$ protonlardan iborat molekulani ko'rib chiqamiz. Bu protonlar ekvivalent emas va signal bitta pikdan iborat emas.

A - protonga effektiv maydon ta'sir qilganda, B - proton lokal maydon hosil qiladi deb faraz qilaylik. Lokal maydon yo'nalishi effektiv maydon yo'nalishi bilan parallel yoki antiparallel bo'lishi mumkin, ya'ni uni kuchaytirishi yoki susaytirishi yuqorida aytib o'tgan edik. Shunday qilib, A - proton atrofida ikkita maydon bo'ladi, ya'ni birinchisi II-ga nisbatan sal kuchaygan maydon ($H+d$), ikkinchisi esa sal susaygan maydon ($H-d$) bo'ladi. A - proton o'zini har ikkala maydonda ham namoyon qila oladi. A - proton ($H+d$) maydonda ekanligida uning signali nisbatan kuchsiz maydonda (kamroq energiyada) kuzatiladi.

A - proton ($H-d$) maydonda bo'lganda esa signal nisbatan kuchli maydon (ko'prok energiya)da joylashadi. Demak, A - proton intensivligi bir-biriga teng va yonma-yon joylashgan ikkita (dublet) signal beradli. B - proton ham dublet pik xosil qiladi.

Shunday tuzilishga ega bo'lgan moddani – 1,1,2- tribrometanning PMR – spektri ko'rsatilgan. Molekuladagi uglerod va brom atomlari nomagnit bo'lgani uchun spektrda ishtirok etmaydi. Bunda butun ta'sirdanish vodorod atomlarning yadrolari o'rtasida boradi. Ikkalamchi uglerod atomidagi 2-ta proton ekvivalent bo'lgani uchun bitta signal. Ya'ni singlet beradi.

Bir necha ekvivalent protonlar beradigan bitta pik singlet signal deyiladi. Lekin bu protonlar uchlamchi uglerodagi yagona proton hosil qiladigan lokal maydon ta'sirida bo'ladi va metilen gruppasi signalining intensivligi bir xil dubletdan iborat bo'ladi.

Uchlamchi uglerod atomidagi yagona proton esa spektrda 3-ta pik (triplet) beradi. Piklarning intensivligi 1:2:1 kabi bo'ladi. Chunki u metilen gruppasidagi har ikkala protonlarning ham ta'sirida bo'ladi.

Shunday qilib, 1,1,2- tribrometan spektridagi dublet SH_2 gruppaning protonlariga, triplet esa CBR_2H ga taalluqlidir.

Endi etanolni PMR spetkriga qaytamiz. OH - gruppasi protoni metilen va metil gruppalar protonlaridan nomagnit kislorod atomi orqali ajralganligi uchun, ular o'zaro ta'sirlashmaydilar.

Metil radikali esa metilen gruppasi protonlari ta'sirida triplet hosil qiladi. Va aksariyat metilen gruppasidagi protonlariga esa metil gruppasi protonlari ta'sir qiladi va natija metilen gruppasi signali spektrda 4-ta (kvartet) pikdan iborat. Kvartetni intensivliklari 1:3:3:1 kabi nisbatda bo'ladi.

Ko'shni protonlar (atomlar) ta'sirida spektrdagi signallarning ajralib ketish va spin-spin ta'sir deyiladi.

Spin-spin ta'siri kimyoviy siljishga ta'sir qilmaydi. Turli protonlarning kimyoviy siljishi ularning o'z chastotalarida kuzatilaveradi, lekin bu chastota ajralgan signallarning o'rtasiga to'g'ri keladi. Umuman, multipet doim kimyoviy siljishlar o'chanadigan markazga nisbatan simmetrikdir.

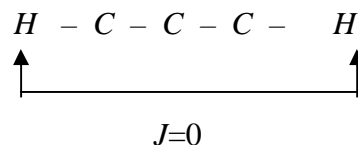
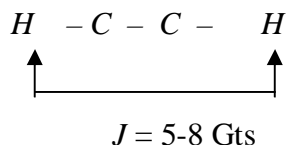
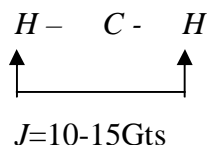
Multiplet signallar o'rtasidagi masofa spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) deyiladi va J - xarfi bilan belgilanadi. Multipletdagi signallar intensivliklarining nisbati ham simmetrik bo'ladi, masalan, 1:1, 1:2:1, 1:3:3:1 va hokazo. Agar spektrda multipletlar orasidagi masofa (kimyoviy signallar) SSTK J ga nisbatan ancha katta bo'lsa, simmetrik multipetlar hosil bo'ladi. bunday spektr birinchi tartibli spektr deyiladi.

Agar ko'shni multipetlar kimyoviy siljishlari qiymati orasidagi farq SSTK dan kichik bo'lsa, bu ikkinchi tartibli spektr hisoblanadi. Bunday hollarda spektr juda murakkablashib ketadi.

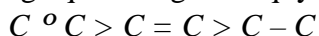
Ikkinchi tartibli spektrni birinchi tartibli spektrga o'tkazish uchun yuqori chastotali (300 MGts) spektrometrdan foydalaniladi yoki molekuladagi ba'zi bir protonlarni deyteriyga almashtiriladi.

Proton-protonga nisbatan proton-deyteriy ta'sirlashishda SSTK etti marta katta bo'ladi. Shuning uchun ham spektr soddalashadi. Ba'zi hollarda spektrning ayrim qismini soddalashtirish uchun «*qo'sh rezonans*» metodidan foydalaniladi.

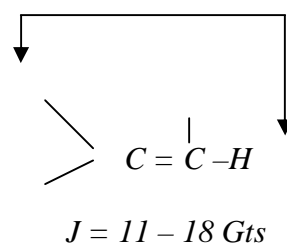
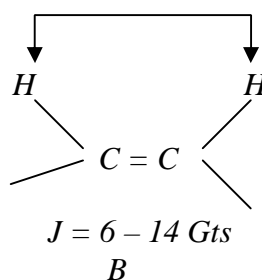
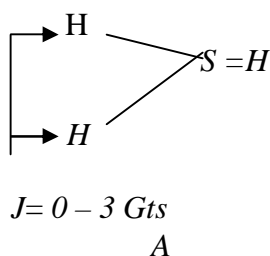
Spin-spin ta'siri 2-ta ekvivalent bo'lmagan proton o'rtasida vujudga keladi. Bu protonlar qo'shni uglerod atomlarida yoki bitta uglerod atomida bo'lishi mumkin. SSTK oddiy bog'lar tutuvchi zanjirda quyidagi tartibda kamayib boradi:



Agar molekulada ko'sh va uch bog'lar bo'lsa, ta'sir masofasi ortadi. Spin-spin ta'sirini uzatish xususiyatining kuchliliga qarab bog'larni quyidagi qatorga joylashtiriladi:



Qo'sh va 3-bog'li birikmalardagi uzoq ta'sir oddiy bog'li birikmalarga nisbatan kuchli bo'ladi.



A - tipda joylashgan protonlar *vitsinal*, G' - tipda joylanganlari esa geminal protonlar deyiladi. 31-jadvalda turli tipdagi protonlar uchun SSTK qiymati keltirilgan.

SSTKning qiymatidan foydalanib protonning qo'shnilari to'g'risida juda muhim ma'lumotlar olinadi. Bu esa moddalarni tuzilishini aniqlashni ancha osonlashtiradi.

ILGARILANMA VA ELEKTRON XARAKATGA EGA BO'LGAN MOLEKULANING TERMODINAMIK FUNKTSIYALARI

Bir atomli ideal gazda faqat ilgarilanma va elektron harakatlargina mavjud. Atom fazoda ilgarilanma harakat qilganda uning energiyasi kinetik energiyaga teng bo'ladi:

$$E_u = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} \quad (23)$$

Bunda: m – zarracha massasi; v - harakat tezligi. De-Broyl tenglamasiga muvofiq:

$$l = \frac{h}{mv} \text{ demak, } mv = \frac{h}{l} \quad (24)$$

l - to'lqin uzunligi; h – Plank doimiysi. $E_u = h^2 / 2ml^2$.

Agar zarracha l uzunlikda harakat qilgan bo'lsa, kvant mexanikasi bo'yicha bu yo'lda $\frac{l}{2}$ soni butun sonlarga teng bo'lishi kerak:

$$l = \frac{2l}{n} \quad (25)$$

$n=1,2,3 \dots$ butun sonlar. l ning qiymati (24) tenglamaga qo'yilsa va tenglamaning ikki tomoni « l » ga bo'linsa:

$$\frac{E_u}{kT} = \frac{h^2}{8mkTl^2} \cdot n^2 \quad (26)$$

agar

$$\frac{h^2}{8mkTl^2} = a \quad (27)$$

deb belgilnasa:

$$\frac{E_u}{kT} = an^2 \quad (28)$$

E_u - ning qiymati (4) ga qo'yilsa:

$$Z_u = \sum_{n=1}^m e^{-an^2} \quad (29)$$

Agar (29) tenglamadagi yig'indi belgisi - \sum integral bilan almashtirilsa va (27) tenglama e'tiborga olinsa:

$$Z_u = \int_0^{\infty} e^{-an^2} dn = \frac{1}{2} \left(\frac{n}{a} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{(2pmkT)^{\frac{1}{2}} l}{h} \quad (30)$$

agar zarracha $v=l_x l_y l_z$ hajmda harakat qilsa:

$$Z = (Z_{ul})^3 = \frac{(2pmkT)^{3/2}}{h^3} \cdot v \quad (31)$$

Z - ning bu qiymatini (7) va (15) tenglamalarga qo'yib, turli termodinamik funktsiyalarning ilgarilanma harakat bilan bog'langan qiymatlarini topish mumkin. (31) tenglamadan:

$$\ln Z = \frac{3}{2} \ln \frac{2nmK}{h^3} + \frac{3}{2} \ln T + \ln V \quad (32)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} \quad (33)$$

Agar turg'un kattaliklarning qiymatlari qo'yib chiqilsa, bir mol gaz uchun:

$nK = R$; $nV = V_{mоль}$; $V = \frac{V_M}{N}$; $m = \frac{M}{N}$ e'tiborga olinsa (M - mol massa, V_{mol} - molyar hajm, N - Avagadro soni)

$$z = \frac{(2pMkT)^{3/2}}{h^3}; \quad N = \frac{(2pkT)^{3/2} \cdot M^{3/2}}{h^3 \cdot N^{3/2}} \cdot \frac{V_M}{N} = \frac{(2pMkT)^{3/2} V_M}{h^3 \cdot N^{3/2}}$$

va

$$\ln Z = \frac{3}{2} M + \frac{5}{2} \ln T + \ln V_M + \ln B; \quad \ln B = \ln \frac{(2pk)^{3/2}}{h^3 \cdot N^{5/2}}$$

$$V = 82,06 \frac{T}{P} \text{ cm}^3 / \text{mоль}; \quad m = \frac{M}{6,02 \cdot 10^{23}}$$

$K = 1,3804 \cdot 10^{-16}$ erg/grad; $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ erg/sek va olingan natijalar (10) tenglamaga qo'yilsa, 25⁰S va 1 atm.da:

$$S = 2,98 \ln M + 25,98 \text{ kkal/mol grad}$$

Agar:

$$K = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1}, \quad h = 6,6256 \cdot 10^{-36} \text{ J} \cdot \text{sek};$$

$$N = 6,02252 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1} \text{ bo'lsa,}$$

$$S_{il} = 1,5 \ln M + 11,17 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}.$$

Yuqoridagilarga muvofiq, elektron harakati bilan bog'langan holat yig'indisi uchun quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$Z_{\text{эл}} = g_{\text{эл}} e^{-E_{o.\text{эл}} / kT} \quad (34)$$

va

$$\ln Z_{\text{эл}} = -\frac{E_{o.\text{эл}}}{kT} + \ln g_{\text{эл}} \quad (35)$$

Bu tenglamalardan $Ye_{o.el}$ - g'alayonlanmagan holatdagi molekulada elektronning absolyut nol temperaturadagi energiyasi (elektronning nol energiyasi); g_{el} - normal holatdagi elektronning statistik og'irligi, g_{el} ko'pchilik ikki atomli gazlar uchun birga, kislorod uchun 3 ga teng va hokazo.

Bu tenglamadan (35) termodinamik funktsiyalarning elektron harakati bilan bog'langan qiymatini hisoblash mumkin.

Bir atomli gazlar uchun ilgarilanma va elektron harakati bilan shartlangan holat tenglamasi:

$$Z = Z_u \cdot Z_{el}$$

Z_u, Z_{el} yuqorida keltirilgan qiymatlarni qo'yib chiqilsa:

$$\ln Z = \ln Z_u + \ln Z_{эл} = \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T + \ln V_{mol} + \ln B + \\ + \ln g_0 - \frac{U_{o.эл}}{kT} = \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P + \ln R + \ln B + \ln g_o - \frac{U_o}{kT}$$

va

$$\left(\frac{\partial \ln Z U_{o.эл}}{\partial T} \right) = \frac{U_{o.эл}}{kT} + \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T}$$

Bu tenglamadan foydalanib, bir atomli gazlar uchun ularning ilgarilanma va elektron harakati bilan shartlangan termodinamik funktsiyalarning qiymatini hisoblash mumkin. Elektronning g'alayonlangan holatdagi energiyasi (Y_e):

$$E_g = E_{o.эл} + E'_{эл}$$

ga teng. $Y_{e.o.e}$ - elektronning g'alayonlanmagan, absolyut nol temperaturasi energiyasi, ya'ni elektronning nol energiyasi, $Y_{e'el}$ - tajriba o'lchab topilgan (spektr yordamida) energiyasi va yuqorida bayon etilganlarga muvofiq (22) holat yig'indisi:

$$Z = \sum g e^{-E_{эл}/kT} = \sum g e^{-(E_{o.эл} + E'_{эл})/kT} \\ g e^{-E_o/kT} \cdot e^{-E_{эл}/kT} = g e^{-E_{o.эл}/kT} \cdot Z' \quad (36)$$

Z' - elektronning nol energiyasini hisobga olmagandagi, elektron harakati bilan bog'langan holat yig'indisi

$$Z' = \sum g_o e^{-E_{эл}/kT} = g_o + g_1 e^{-E'_{эл}/kT} + \dots \approx g_o$$

Ikkinchi tomondan: $\frac{E_{o.эл}}{kT} = \frac{N \cdot E_{o.эл}}{NkT} = \frac{U_o}{kT}$ (H - Avagadro soni), U_o - bir mol gazning absolyut noldagi ichki energiya.

Yuqoridagi tenglamalardan termodinamik kattaliklarni hisoblab topish mumkin.

Molekulaning tuzilishiga qarab, aylanma harakat uchun holat yig'indisi turlicha qiymatga ega bo'ladi:

$$Z_a = \frac{1}{S} \cdot \frac{8pkT}{h^2} \cdot I \\ \ln Z = \ln T + \ln \frac{8pk}{h^2} + \ln I - \ln S; \left(\frac{\partial \ln Z_o}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \quad (37)$$

Bunda: I - molekulaning inertsia momenti, maslaan, ikki atomli molekula uchun $I = M r^2$ dir; M - molekulaning keltirilgan massasi, ya'ni $M = m_A m_B / m_A + m_B$; m_A, m_B - atomlarning massasi; r - atomlar o'rtasidagi masofa, σ - simmetrik son bo'lib, molekula 360° ga aylanishida ajratib bo'lmaydigan holatlar soni. Simmetrik bo'lmagan molekulalar (HCl) uchun $\sigma=1$, simmetrik molekulalar (O_2, SO_2, S_2N_2 uchun $\sigma=2$, NH_3 uchun $\sigma=3$, SN_4 uchun $\sigma=12$ ga teng).

Bir to'g'ri chiziq bo'ylab joylashgan ikki va ko'p atomli molekulalarning aylanma entropiyasini (10) va (36) dan hisoblab chiqarish mumkin:

$$S_a = R \ln Z + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = R \left(\ln T + \ln I - \ln S + \ln \frac{8p^2 k}{h^2} \right) + R = \\ = R(\ln T + \ln I - \ln S + 105,5) \text{ J/mol} \times \text{grad}.$$

Bir chiziq bo'ylab joylashmagan ko'p atomli molekula uchun:

$$S_a = R \left(\frac{2}{3} \ln T + \frac{1}{2} \ln I_A \cdot I_B \cdot I_C \right) - \ln S + 158,9 \text{ J/mol} \times \text{grad}$$

I_A, I_B, I_C - lar koordinatining uchta o'qiga nisbatan inertsia momenti.

Tebranma harakatga oid holat yig'indisi Z_m ni hisoblashda ikki atomli molekulaning tebranma harakatini garmonik ostsillator harakati deb qaraladi:

$$Z_m = \frac{1}{1 - e^{-q/T}} \text{ va } \ln Z = -\ln(1 - e^{-q/T}) \quad (38)$$

Bu tenglamada: $q = h\nu_0/k$ – xarakteristik temperatura bo'lib, uning qiymati ma'lumotlarda berilgan bo'ladi; ν_0 – garmonik ostsillyatorning tebranish chastotasi. Demak:

$$\left(\frac{\partial \ln Z_m}{\partial T} \right) = \frac{1}{T^2} \cdot \frac{q}{e^{-q/T} - 1} \quad (39)$$

(38.39) tenglamalarning qiymatlari (18) tenglamaga qo'yilsa, ikki atomli molekular tebranma entropiyasining ifodasi kelib chiqadi:

$$S_m = -R \ln(1 - e^{-q/T}) + R \frac{q/T}{e^{q/T} - 1} \quad (40)$$

Yuqorida bayon etilgan 4 xil harakatdan tashqari, molekulalarda boshqa harakatlar ham mavjud bo'lib, yadrolar harakati va boshqalar ana shular jumlasiga kiradi. Murakkab molekulalarda bir guruh atomlar ikkinchi guruh atomlarga nisbatan aylanishi mumkin. bunday vaqtda bu xildagi va boshqa harakatlarni ham e'tiborga olishga to'g'ri keladi.

TAVSIYA ETILGAN ADABIYOTLAR

1. Tatevskiy V.M. «Stroenie molekul». M. Ximiya, 1977 g.
2. Minkin V.I., Simkin V.Ya., Minyaev R.M. «Teoriya stroeniya molekul». Uchebnoe posobie. M. Vqsshaya shkola. 1979 g.
3. Volkenshteyn M.V. «Stroenie i fizicheskie svoystva molekul». M.Izd. AN SSSR, 1955 g.
4. Krasnov K.S. «Molekulq i ximicheskaya svyaz». Uchebnoe posobie. M. Vqsshaya shkola. 1984 g.
5. Drakin S.I. «Stroenie veo'estva». M.Vqsshaya shkola. 1978 g.
6. Vqlkov L.V., Kostrikin V.S., Sedova I.I. «Opreделение геометрического строения свободных молекул» M.: Ximiya. 1980.
7. Uelle A. «Strukturnaya neorganicheskaya ximiya». Vqp. V 3-x tomax. M.Mir. 1987 g.
8. Astafurov V.I., Busev A.N. «Stroenie veo'estva». M.Izd «Prosveo'enie». 1983 g.
9. Matyakubov R.M., Ismoilov I.L., Kurbanov X.M. «Analizning fizik metodlari». Farg'ona sh., FDU, 1985 y.168 b.
10. Kurbanov X.M., Ismoilov I.L., Sharipov X.T. «Noorganik kimyodan laboratoriya va amaliy mashg'ulotlar». Farg'ona sh., FDU, 1997 y.
11. Qurbonov X.M., Ismoilov I.L., Matyakubov R.M. Moddaning tuzilishi. Farg'ona, FDU. 2000 y. 85 b.
12. Drago R. Fizicheskie metodq v neorganicheskoy ximii. M., «Mir» 1967. 464 s.

Asosiy adabiyotlar

13. Kondratev V.N. Struktura atomov i molekul. M., Fizmatgiz. 1959 g.
14. Volkenshteyn M.V. Stroenie i fizicheskie svoystva molekul. M.: Izd-vo AN. 1955 g.
15. Yelyashevich M.A. Atomnaya i molekulyarnaya spetskroskopiya. M.: Fizmatgiz. 1962 g.

Mundarija	betlar
Mikrojismlar va ularning turlari	3
Elektronlar to'g'risida tushuncha	4
Atom to'g'risida tushuncha	6
Kvant sonlari	8
Atom tuzilishi nuqtai nazaridan valentlik va oksidlanish darajasi	8
Moddaning ichki tuzilishi	8
Ion bog'lanish	9
Metall bog'lanish	13
Kimyoviy bog'ni valent burchagi.	
Molekulani geometrik konfiguratsiyasi	
Kimyoviy bog'larni qutbliligi	
Kimyoviy bog'larni mustaxkamligi	16
Atom orbitallari energiyasi	
Molekulalarni energetik xossalari	18
Molekulalarni tuzilishi haqidagi gazokinetik karashlar	
Molekulani izomeriyasi va uning turlari	22
Molekulaning ichki tuzilishini difraksion metodlar bilan tadqiq qilish	30
Rengenografiya	30
Elektronografiya	31
Neytronografiya	33
Molekulalarni elektrik xossalari	34
Molekulalarni simmetriyasi va dipol momenti	35
Molekulalarni dipol momenti va ichki tuzilishi orasidagi bog'liqlik	43
Molekulani dipol va aylanma xarakatlar	44
Molekulani refraktsiyasi	46
Aralashmalarni refraktsiyasi	47
Ion refraktsiyasi	48
Magnit metodlar bilan molekulani tuzilishini o'rganish	50
Atom va ionlarni diamagnetizmi	52
Atom va molekulalarni paramagnetizm	52
Moddalarni magnetoximiya metodi bilan o'rganish	56
Elektron paragmagnit rezonans spektrlari	58
YaMR-spektroskopiya.	58
Ilgarilanma va elektron harakatga ega bo'lgan molekulaning termodinamik funktsiyalari	65
Asosiy adabiyotlar	69

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

периоды	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
1	(H)											
2	Li 6.941 ЛИТИЙ	Be 9.012 БЕРИЛЛИЙ	B 10.81 БОР	C 12.01 УГЛЕРОД	N 14.01 АЗОТ							
3	Na 22.99 НАТРИЙ	Mg 24.31 МАГНИЙ	Al 26.98 АЛЮМИНИЙ	Si 28.09 КРЕМНИЙ	P 30.97 ФОСФОР							
4	K 39.10 КАЛИЙ	Ca 40.08 КАЛЬЦИЙ	Sc 44.96 СКАНДИЙ	Ti 47.88 ТИТАН	V 50.94 ВАНАДИЙ							
5	Rb 85.47 РУБИДИЙ	Sr 87.62 СТРОНЦИЙ	Y 88.91 ИТРИЙ	Zr 91.22 ЦИРКОНИЙ	Nb 92.91 НИОБИЙ							
6	Cs 132.91 ЦЕЗИЙ	Ba 137.33 БАРИЙ	La 138.91 ЛАНТАНЫ	Hf 178.49 ГАФНИЙ	Ta 180.95 ТАНТАЛ							
7	Fr [223] ФРАНЦИЙ	Ra 226.025 РАДИЙ	Ac [227] АКТИНИЙ	Th 232.038 ТОРИЙ	Pa 231.04 ПРОТАКТИНИЙ							

* ЛАНТАНОИДЫ

Ce 140.12 ЦЕРИЙ	Pr 140.907 ПРОМЕТЕЙ	Nd 144.24 НИОБИЙ	Pm [145] ПРОМЕТИЙ	Sm 150.36 САМАРИЙ	Eu 151.96 ЕВРОПИЙ	Gd 157.25 ГАДОЛИНИЙ
Th 232.038 ТОРИЙ	Pa 231.04 ПРОТАКТИНИЙ	U 238.03 УРАН	Np 237.0482 НЕПТУНИЙ	Pu 244 ПУТОНИЙ	Am 243 АМЕРИЦИЙ	Cm 247 КУРИОНИЙ

ЭЛЕМЕНТЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

периоды	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
1	(H)											
2	Li 6.941 ЛИТИЙ	Be 9.012 БЕРИЛЛИЙ	B 10.81 БОР	C 12.01 УГЛЕРОД	N 14.01 АЗОТ							
3	Na 22.99 НАТРИЙ	Mg 24.31 МАГНИЙ	Al 26.98 АЛЮМИНИЙ	Si 28.09 КРЕМНИЙ	P 30.97 ФОСФОР							
4	K 39.10 КАЛИЙ	Ca 40.08 КАЛЬЦИЙ	Sc 44.96 СКАНДИЙ	Ti 47.88 ТИТАН	V 50.94 ВАНАДИЙ							
5	Rb 85.47 РУБИДИЙ	Sr 87.62 СТРОНЦИЙ	Y 88.91 ИТРИЙ	Zr 91.22 ЦИРКОНИЙ	Nb 92.91 НИОБИЙ							
6	Cs 132.91 ЦЕЗИЙ	Ba 137.33 БАРИЙ	La 138.91 ЛАНТАНЫ	Hf 178.49 ГАФНИЙ	Ta 180.95 ТАНТАЛ							
7	Fr [223] ФРАНЦИЙ	Ra 226.025 РАДИЙ	Ac [227] АКТИНИЙ	Th 232.038 ТОРИЙ	Pa 231.04 ПРОТАКТИНИЙ							