

**N. Deňliýew, R. Nurberdiýew,
M. Amangulyýew, Ý. Hekimow**

UMUMY HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby

*Türkmenistanyň Bilim ministrligi
tarapyndan hödürlenildi*

Aşgabat
Türkmen döwlet neşirýat gullugy
2013

UOK 378 + 546

D 28

Deňliýew N. we başg.

D 28 **Umumy himiýa.** Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby. – A: Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2013.

TDKP № 405, 2013

KBK 24.1 ýa 73

© Deňliýew N. we başg., 2013.



**TÜRKMENISTANYŇ PREZIDENTI
GURBANGULY BERDIMUHAMEDOW**



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET TUGRASY



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET BAÝDAGY

TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET SENASY

Janym gurban saňa, erkana ýurdum,
Mert pederleň ruhy bardyr köňülde.
Bitarap, garaşsyz topragyň nurdur,
Baýdagyň belentdir dünýäň önünde.

Gaýtalama:

Halkyň guran Baky beýik binasy,
Berkarar döwletim, jigerim-janym.
Başlaryň täji sen, diller senasy,
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanym!

Gardaşdyr tireler, amandyr iller,
Owal-ahyr birdir biziň ganymyz.
Harasatlar almaz, syndyrmaz siller,
Nesiller döş gerip gorar şanymyz.

Gaýtalama:

Halkyň guran Baky beýik binasy,
Berkarar döwletim, jigerim-janym.
Başlaryň täji sen, diller senasy,
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanym!

Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedow:

– Gadyrly ýaşlar! Siz döwletiň özüňiz hakda edýän aladalaryna gowy okamak, halal işlemek, gurmak, döretmek bilen jogap bermelisiňiz, asly nurdan türkmen halkynyň abraýynyň, mertebesiniň has-da belende göterilmegine hyzmat etmelisiňiz.

SÖZBAŞY

Garasşyz, baky Bitarap Watanymyzda Berkarar döwletiň bagtyýarlyk döwründe Hormatly Prezidentimiziň baştutanlygynda beýleki ugurlar bilen bir hatarda bilim ulgamynda hem düýpli özgerişler üstünlikli amala aşyrylýar. Munuň özi ilkinji nobatda ýurdumyzyň mundan beýläk hem gülläp ösmeginiň, belent sepgitlere ýetmeginiň we geljegimiziň eşretli bolmagynyň gözbaşydyr.

«Döwlet adam üçindir!» diýen şygary baş ýörelge edinen Hormatly Prezidentimiz döwletimizi ösdürmegi, özgertmegi, halkyň ýaşayyş durmuşyny mundan beýläk hem ýokarlandyrmagy baş wezipe edip goýdy. Bu wezipäniň üstünlikli amal edilmegi üçin biziň ýurdumyzda ähli mümkinçilikler bar.

Mälim bolşy ýaly, Garaşsyz, baky Bitarap Türkmenistan tebigy baýlyklaryň örän baý mekanydyr. Ýurdyň baýlyklaryny ýerlikli ulanmak, onuň ykdysady we sosial ösüşini ýokarlandyrmak himiýa ylmy bilen hem berk bagly bolup, ony ýaş nesliň, talyp ýaşlaryň bilmegi zerurdyr. Ol wajyp hem-de gaýragoýulmasyz meseleleriň biridir. Munuň özi halk hojalygynyň ähli pudaklary üçin ökde hünärmenleri taýýarlamagyň zerurlygyny görkezýär. Hut şonuň üçin hem ýurdumyzyň talyp ýaşlary üçin okuw kitaplaryny neşir etmek, olaryň geçilýän sapaklary çuňňur özleşdirmeklerine uly itergi berýär. Şu nukdaý nazardan ugur alyp «Umumy himiýa» okuw kitaby ýokary okuw mekdeplerinde himiýa derslerini geçýän talyplar üçin niýetlenendir.

Okuw kitabyna ilki bilen maddalary düzýän kiçijik bölejikler barada düşünje we himiki öwrülişiklere düşünmäge kömek berýän ka-

nunalaýyklyklar girizilendir. Soňra himiki taýdan bölünmeýän bölejik bolan atomyň gurluşy berlendir. Munuň özi islendik elementniň atomynyň gurluşyny öwrenmek üçin esasydyr. Şeýle hem elementler we olaryň häsiýeti barada «Periodik kanun we periodik sistema» bapda köptaraplaýyn aýdylýar. Atomy çuňňur öwrenmek üçin ony düzýän ýadronyň gurluşyny bilmek zerurdyr. Ýadronyň gurluşy barada hem kitabyň dowamynda tanşyp bilersiňiz.

Maddalary düzýän molekulalaryň gurluşyny öwrenmek hem umumy himiýa kursunyň esasy meselesidir. Şonuň üçin hem sada, çylşyrymly we «kompleks» birleşmelerdäki himiki baglanyşyklar dürli usullaryň üsti bilen degişli baplarda berlendir. Şeýle-de maddalaryň gurluşyny öwrenmegiň fiziki we himiki usullary barada hem giň maglumatlar bardyr.

Himiki reaksiýalary energiýa taýdan, şeýle hem şol reaksiýalaryň nähili faktorlara baglydygyny öwrenmek örän zerurdyr. Şeýle bolansoň okuw kitabynda termodinamikanyň we kinetikanyň elementleri barada käbir maglumatlar girizilendir. Örän köp himiki prosesleriň erginlerde bolup geçýänligi üçin erginler we onda geçýän reaksiýalar, ýagny ion çalyşma reaksiýasy, duzlaryň gidrolizi, okislenme-gaýtarylma we elektrohimiýa prosesler yzygiderli görkezilendir. Bulardan başga-da organiki birleşmeler barada umumy düşünje berlendir.

Himiýanyň öňünde durýan wajyp meselelerinden onuň ähmiýeti, ýagny halk hojalygyna gündelik zerurlygy gelip çykýar. Şonuň üçin hem okuw kitabyň ahyrynda onuň ulanylýan ýerleri we gazanan üstünlikleri barada käbir maglumatlar getirilendir.

GIRIŞ

Himiýa tebigy ylymlara degişlidir we ol tebigatda bolýan dürli hadysalary, olaryň syrlaryny açyp görkezmäge adamzada ýakyndan kömek berýär. Himiýa ylym hökmünde birden ýüze çykmady. Ol asyrlar boýy tejribeleriň, gipotezalaryň we kanunalaýyklyklaryň esasynda dura-bara emele geldi.

Himiýa ylmyna materiýanyň bir görnüşi bolan «madda» degişlidir. Şeýlelikde, himiýa – bu maddalaryň we olaryň düzümi, gurluşy we öwrülişikleri baradaky ylymdyr. Maddalaryň biri-birine öwrülişigi bolsa energiýanyň bölünip çykmagy ýa-da siňdirilmegi netijesinde bolup geçýär. Şonuň üçin himiýanyň esasy wezipesi tebigata akyl ýetirmekden, tebigy maddalaryň häsiýetini adamyň eşreti üçin gönükdirmekden, täze maddalary sintezlemekden we himiki hadysalaryň energiýasyny peýdalanmakdan ybaratdyr.

Himiýa maddalar baradaky ylym bolmak bilen, onuň önünde maddalaryň düzümini we gurluşyny dürli usullar bilen düýpleýin öwrenmek, himiki reaksiýalarda maddalar bilen bolup geçýän hadysalaryň sebäplerini düşündirmek meselesi durýar. Maddalar bolsa örän köpdür, ýagny şu wagta çenli bize 5 milliondan gowrak maddalar bellidir.

Umumy himiýa – maddalaryň düzüminiň we gurluşynyň hem-de ähli himiki prosesleriň teoriýalaryny, kanunlaryny we kanunalaýyklyklaryny öwrenýändir we organiki däl himiýanyň teoretiki esasy bolup durýandyr.

Himiýa beýleki tebigy ylymlar bilen ýakyn arabaglanyşykdadyr. Mysal üçin, ösümliklerde bolup geçýän fotosintez prosesini, başgaça aýdylanda maddalaryň öwrülişigini öwrenmekde, himiýa bilen bir hatarda fizika we biologiýa ylymlary zerurdyr.

Himiýa ylmynyň ösüş taryhy. «Materiýa» we «madda» düşüňjeler özara baglanyşykdadylar. Madda materiaýanyň anyk bir görnüşi bolup, ol özüne mahsus bolan fiziki we himiki häsiýetleri bilen kesgitlenilýär.

Kiçijik «bölünmeýän» bölejikleriň bardygy baradaky düşünje (b.e.öň IV a.) Demokritiň «Diakosmos» diýen düzmesinde duş gelýär. Şol eseriň käbir bölegi biziň günlerimize çenli saklanyp gelipdir. Demokritiň ideýalary teoretiki ylmyň ösüşiniň praktiki tejribelere baglydygyny görkezýär. Emma ylym tarapyndan doly kesgitlenilmändigi sebäpli, Demokritiň aýdanlary soňky asyrlarda ýatdan çykarylypdyr.

Tehnikanyň soňky asyrlarda ösmegi bilen, ýüz ýyllaryň dowamynda ýatdan çykarylan atom düşüňjesine eksperimental ýagdaýda täzedan garalyp başlanypdyr.

Grek filosoflaryň ilkinji materiýa we element baradaky düşüňjeleri abstrakt häsiýetlidir. Fales (b.e.öň V a.) suwa ilkinji materiýa hökmünde garapdyr, Geraklit bolsa özüniň durnuksyz hereket we ähli zadyň üýtgemegi baradaky ýörelgesi bolsa-da, ol ýalňy ilkinji materiýa diýip düşünişdir. Anaksagor, materiýa hereketsiz diýen bolsa, ol «nus» diýen bir başlangyç bolup, ol hem janly zadyň düýbünü tutandyr diýen öňat ideany öňe sürüpdir. Filosof Platon element diýip ýagny, howany, suwy we ýeri alypdyr. Aristotel bolsa bu elementlere 5-nji ruhy kwintesensiýa elementini girizipdir. Elementleriň öwrülişikleri, olaryň häsiýetleriniň birmeňzeşlikleri bilen düşündirilipdir, ýagny «suw», «howa» umumy çyglylyk bilen baglanyşdyrylypdyr. Bir elementiň başga bir elemente öwürlip bilmek düşüňjesi hem-de metallardan altyny alyp bolýar diýen düşüňje – alhimikleri ruhlandyrypdyr. Munuň özi ylmy taýdan esassyz hem bolsa, birnäçe tejribeleri geçirmäge we himiýanyň soňky döwürde ösmegine itergi beripdir. Alhimiki period takmynan IV asyrdan XVI asyra çenli dowam edip, ol praktiki himiýany köp açyşlar bilen baýlaşdyrypdyr. Esasan hem metallar, kislotalar, duzlar baradaky gymmatly düşüňjeler we birnäçe serişdeleriň bejeriş häsiýetleri ýüze çykarylypdyr. Alhimiki tejribeleriň köpüsi metaly altyna öwürmäge we ýaşaýşyň eliksirini tapmaga gönükdirilen hem bolsa, aýratyn Müsür, Arap, Grek ýurtlarynda geçiriliş usullarynda bir-birlerinden tapawutlanypdyr. Altyny almak we himiki önümçiligi ösdürmek ýoly ýurtlaryň aralarynda söwda işini ýola goýupdyr, ýöne alhimikleriň fantastiki maksatlary

amala aşmandyr. Alhimiki teoriýa düýpli tankytlanypdyr we XVII–XVIII asyrlarda özüniň ugurlaryny ýitiripdir.

1677-nji ýylda R.Boýl elementler baradaky düşüňjä esaslanyp, himiki öwrülişikleri düşündiripdir. R.Boýlyň elementleri suw we howa bolman, olar dargamaýan maddalardyr. Bu bolsa elementler baradaky häzirki zaman düşünjesine golaýdyr. R.Boýl atomistiki düşüňjäni girizmäniň esasyňy goýandyr. Himiýa özüniň täze ösüş ýoluna başlady. Gazlaryň häsiýetlerini öwrenmek (D.Blek, G.Kawendiş), ýanmak prosesi (M.Beher, G.Ştal, D.Pristali), howanyň düzümi, täze elementleriň açylmagy, kähalatlarda ýalňyşlara getiren hem bolsa, olar täze era, ýagny eksperimental himiýanyň erasyna getirdiler we alhimiki, fantastik düşünjeden mahrum etmäge ýardam etdiler.

Talantly fransuz alymy A.Lawuazýe (XVIII asyryň aýagy) ýanmaklyk teoriýanyň esasyňy goýdy.

Soňky döwürlerde himikleriň ünsüni atom baradaky taglymat özüne çekdi. Atom baradaky taglymatyň ýüze çykmagy beýik rus alymy M.W.Lomonosow bilen berk baglanyşyklydyr. Ol fiziki we matematiki usullaryň esasynda atom-molekulýar taglymatyň esasyňy goýdy. Ol taglymata görä, maddalar molekulalardan, molekulalar hem öz gezeginde atomlardan ybaratdyrlar. M.W.Lomonosowyň işlerinden soň atom alymlaryň üns merkezi boldy. XIX asyrdaky atomyň häsiýetleri, onuň massasyny kesgitlemek, molekulalary emele getirmek üçin birleşmek ukyby we atomlaryň özara içki baglanyşygyny öwrenmek himikleriň we fizikleriň önünde esas bolup durdy.

XIX asyryň ortasynda alymlar doly we takyk bolmasa-da, walentlilik baradaky düşüňjäni aldylar. XIX asyrdaky himikleriň geçiren işlerinde atomyň bölünmeýänligi, himiki reaksiýalarda agramynyň üýtgeýänligi himikleriň ylmy işlerinde esasy rol oýnady. Atom molekulýar taglymat XIX asyryň ortalarynda (1860-njy ýyl Karlsrue şäheri) himikleriň Bütindünýä gurultaýynda gutarnykly we doly tassyklanyldy. Şol gurultaýda molekula we atom diýen düşüňjeler kesgitleňildi. D.I.Mendeleyewiň (1869-njy ý.) periodik kanunynyň himiýa ylmyň ösmeginde örän uly roly bar we ol häzirki zaman himiýasynyň esasyňy goýup, atom baradaky taglymatyň jemini

jemledi. Radioaktiwligiň açylyşy bölejigiň özenine garşy ýol açdy. Radioaktiwlik baradaky düşüňjäni sistemalaşdyrmak periodik kanuna esaslandyryldy we atomyň gurluşy baradaky teoriýany ösdürdi. Ýöne bu mesele gaty kyn boldy. E.Rezorfordyň atomyň gurluşy baradaky teoriýasy oňat hem bolan bolsa, ol käbir klassiki fizikanyň teoriýalaryna gapma-garşy boldy. Ýöne fizika ylmy goýlan meselede üstün çykyp bilmedi. Şonuň üçin fizikada reforma geçirmek zerur boldy, sebäbi XX asyryň başynda fizika ylmynda ýagtylyk goýbermek we ýuwutmak ýaly täze düşüňjeler ýüze çykdy. Şonuň üçin hem M.Plankyň kwant teoriýasy özüni ylma ornaşdyrdy. Bu teoriýa esaslanyp, N.Bor atomyň gurluşy baradaky täze modeli oýlap tapdy (wodorod atomy üçin). Şeýlelikde, wodorod atomynyň ýönekeýje gurluşy başga çylşyrymly atomlaryň gurluşyny düşündirmekde esas bolup durdy. Fiziki maglumatlaryň azlygyny A.M.Butlerowyň himiki gurluş teoriýasy doldurdy.

Soňky döwürlerde termodinamikanyň usullary ösdi we himiki potensial, himiki sistemanyň deňagramlylyk teoriýasy baradaky düşüňje ýüze çykdy. 1920-nji ýyllarda geçirilen eksperimental işleriň netijesinde elektronyň tolkun we bölejik häsiýetini ýüze çykarýandygy aýdyň boldy. Şeýlelikde, De-Broýl atom ölçegdäki bölejikleriň tolkun häsiýeti bolmalydyr diýen umumy kanuny beýan edildi.

Häzirki zaman himiýasy halk hojalygynyň ähli pudaklaryna aralaşdy. Biziň ýurdumyz himiki çig mallaryň örän köp ätiýajyna eýedir. Ýurdumyzda nebitden, kömürden, dürli hili magdanlardan halk hojalygy üçin zerur bolan dürli görnüşli himiki önümleri öndürmek bolar.



I bap

HIMIÝANYŇ ESASY KANUNLARY WE DÜŞÜNJELERI

1.1. ATOM-MOLEKULÝAR TAGLYMATY

Atomlar maddalary düzýän örän kiçijik bölejikler bolup, olar baradaky düşünje gadym wagtlardan bäri bellidir. Atom hakyndaky düşünjäniň döremegi himiýanyň ylym hökmünde ýüze çykmagyna esas boldy we XVIII asyrda onuň alhimiýadan gutarnykly aýrylmagyna mümkinçilik berdi. Maddalaryň düzümi baradaky ylmy düşüňjeleriň ösmegi we himiki hadysalaryň geçişiniň syrlarynyň anyklanylmagy bilen ýene-de bir kiçijik bölejikler barada düşünje girizildi. Olar himiki reaksiýalara gatnaşýan we özbaşdak ýaşamaga ukyply bölejikler bolan molekulalardyr.

Atom-molekulýar taglymatyny ösdürmekde M. Lomonosow, Lawuazýe, Prust, Dalton, Awogadro, Berselius we beýleki alymlar uly goşant goşdular. Bu taglymat ylmy teoriýa hökmünde XIX asyryň ortalarynda gutarnykly tassyklanyldy. Atom-molekulýar taglymatynyň esasy ýagdaýlary aşakdakylardan ybaratdyr:

Ähli maddalar atomlardan, molekulalardan ýa-da ionlardan düzülendir. Atom – himiki elementiň häsiýetini ýüze çykarýan iň kiçijik bölejikdir. Ol položitel zarýadlanan ýadrodan we otrisatel zarýadlanan elektronlardan ybarat bolan elektroneýtral bölejikdir.

Molekula – maddanyň häsiýetini we ondaky atomlaryň ýerleşişini görkezýän kiçijik bölejikdir. Molekula bir ýa-da birnäçe elementiň atomlaryndan düzülendir. Molekulada atomlaryň sany ikä, üçe hat-da milliona çenli hem deň bolup biler.

Ion-atomlaryň ýa-da molekulalaryň elektronlary ýitirmeginiň ýa-da kabul etmeginiň netijesinde emele gelýän elektrik taýdan zarýadlanan bölejikdir.

Maddanyň düzümine girýän molekulalar, atomlar we ionlar dyngysyz hereketdedirler. Bu hereket atom molekulýar taglymaty nukdaý nazaryndan her bir maddada bar bolan energiýanyň ätiýaçlyk mukdary bilen kesgitlenilýär. Himiki reaksiýalarda atomlaryň bir maddadan beýleki madda öwrülmeği netijesinde täze birleşmeler emele gelýär.

Maddalar iki topara, ýagny sada we çylşyrymly maddalara bölünýärler. Sada maddalar atomlaryň diňe bir görnüşinden düzülen birleşmelerdir. Muňa wodorodyň (H_2), kislorodyň (O_2), azodyň (N_2) sada maddalaryny mysal getirmek bolar. Sada maddalara metallar hem degişlidir. Mysal üçin: demir, mis, natriý we ş.m.

Käbir elementler birnäçe sada maddalary emele getirýärler. Bu hadysa *allotropiýa* diýilýär. Mysal üçin, kislorodyň mukdary bilen tapawutlanýan, sada maddasynyň iki sany allotropiki görnüşü bardyr. Ýagny, kislorod O_2 we ozon O_3 , Almaz we grafit bolsa uglerodyň sada maddasynyň allotropiki görnüşleridir.

Çylşyrymly maddalar dürli elementleriň atomlaryndan düzülendir. Hlorowodorod HCl , suw H_2O , uksus kislotasy CH_3COOH , natriniň gidroksidi $NaOH$ muňa mysal bolup bilerler.

Maddalar fiziki şertlere baglylykda (temperatura, basyşa we ş.m.) birnäçe agregat ýagdaýlarynda, ýagny gaz, suwuk, gaty we plazma görnüşlerinde bolup bilerler. Gazlarda molekulalaryň we atomlaryň arasyndaky aralyk ulydyr. Şonuň üçin hem maddalar gaz görnüşinde bölejikleriň gowşak täsir edişmekleri we tertipsiz ýerleşmekleri bilen häsiýetlendirilýär. Suwuklyklarda bolsa bölejikler biri-birleri bilen ýakyn ýerleşendir we olaryň özara tasiri gazlardakydan güýçlüdir. Şeýle hem gazlardan tapawutlylykda suwuklyklar özüniň kesgitli göwrümi bilen häsiýetlendirilýär. Suwuklyklaryň strukturasynda bölejikler kesgitli tertipde bolup, olar ýylylyk hereketiniň hasabyna mydama üýtgeýändir. Bölejikleriň has tertipli ýerleşmegi maddalaryň gaty görnüşinde, ýagny kristallarda ýüze çykýar. Kristal maddalaryň

strukturasy, bölejikleriň giňişlikde kesgitli ýerleşip, kristal gözenegi emele getirmegi bilen häsiýetlendirilýär.

Ýokarda belenip geçilişi ýaly himiýa gadymy ylymlaryň biri bolup, häzirki döwürde fizika bilen jebisleşip we matematika hem-de hasaplaýyş tehnikasyna daýanyp, önümçiligiň dürli pudaklaryna giňden ornaşyp başlady.

Periodik kanunyň açylmagy maddalaryň gurluşy we himiki hadysalaryň teoriýasyny esaslandyran ylymlaryň ösmegine itergi berdi. Himiki reaksiýalaryň tebigaty baradaky düşüňjäniň çuňňur öwrenilmegi üçin ony energetiki, başgaça aýdylanda termodinamiki taýdan häsiýetlendirmegiň uly ähmiýeti bardyr. Termodinamika himiýada, himiki prosesleriň nähili derejede geçip biljekligi barasyndaky düşüňjäni girizdi. Ol himiki reaksiýalar bilen temperaturany, basyşy we maddalaryň konsentrasýasyny mukdar taýdan baglanyşdyrmaga mümkinçilik berdi. Bu bolsa periodiki kanunyň esasynda entäk öwrenilmedik, kähalatlarda bolsa sintezlenmedik maddalary mukdar taýdan häsiýetlendirmäge mümkinçilik döretdi. Ýöne, termodinamika himiki reaksiýalaryň geçişleriniň sebäplerini aýyk görkezip bilmeýär. Netijede, himiýanyň teoretiki binýady bolan kwant mehanikasynyň zerurlygy ýüze çykyp başlady. Şeýlelikde, maddalaryň gurluşy, himiki baglanyşyk we walentlilik baradaky teoriýa emele geldi. Bu teoriýa hereketiň himiki görnüşine düşünmekde esasy roly oýnaýar. Himiýa tebigy ylymlaryň esasyalarynyň biri bolmak bilen, tebigatyň kanunlaryna daýanýar. Ýöne, kanunlar faktlaryň we hadysalaryň täsirini deň derejede görkezmeýärler. Olaryň biriniň täsir edýän çägi çäkli bolsa, beýlekisi tebigy ylymlaryň hemmesi üçin ulanarlyklydyr. Şonuň üçin hem bular ýaly kanunlar, (zarýadyň saklanmak, massanyň we energiýanyň saklanmak şeýle hem periodik kanunlar), esasy kanunlar diýen ady aldy.

Esasy kanunlara salgylanmak bilen himiýa özüniň ösüş etaplarynyň ählisinde maddalar we olaryň öwrülmeleri barasyndaky ylymdygyna galýandyr. Elementleriň atomlar toplumyndan emele gelýän birleşmelerine *maddalar* diýilýär. Belläp geçilişi ýaly, olar dürli agregat ýagdaýlarynda bolup bilerler. Maddalaryň gurluşy

örän çylşyrymlydyr. Sebäbi atomlaryň özi hem (1.1-nji tablisadan görkezilişi ýaly) tebigaty çylşyrymly bolan elementar bölejiklerden düzülendir. Ol bölejikler özara massasy, ýaşap bilijilik wagty, zaryady we beýleki häsiýetleri bilen tapawutlanýarlar. 1964-nji ýylda M. Gell-Mann we J. Sweýg birinji derejeli mikrobölejikler bolan kwarklaryň elementar bölejiklerden durýandyklaryny subut etdiler.

1.1-nji tablisa

Elementar bölejikler

| Görnüşleri | Sim-woly | Ady | Massa 9.1 10^{-31} kg | Zaryad 1,6 10^{-19} KJ | Spin- leri | Ýaşap bilijilik, wagty, s |
|------------|-------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------|---------------------------------|
| Letonlar | e^- | Elektron | 1 | -1 | $\frac{1}{2}$ | Durnukly |
| | e^+ | Pozitron | 1 | +1 | $\frac{1}{2}$ | Durnukly |
| | γ | Foton | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | Durnukly |
| | ν | Neýtrino | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | Durnukly |
| Nuklonlar | p | Proton | 1839 | +1 | $\frac{1}{2}$ | Durnukly |
| | n | Neýtron | 1836 | 0 | $\frac{1}{2}$ | $1,1 \cdot 10^3$ |
| Mezonlar | μ^\pm | Mýu-mezon | 206,8 | ± 1 | $\frac{1}{2}$ | $2,2 \cdot 10^{-6}$ |
| | π^\pm | Pi-mezon | 273,2 | ± 1 | 0 | $2,5 \cdot 10^{-8}$ |
| | π^0 | Pi-mezon | 264,4 | 0 | 0 | $\sim 10^{-15}$ |
| | K^+ | K-mezon | 966,6 | +1 | 0 | $\sim 10^{-8}$ |
| | K^0 | K-mezon | 974,4 | 0 | 0 | $\sim 10^{-10}$ |
| Giperonlar | λ^0 | Lambda-giperon | 2181 | 0 | $\frac{1}{2}$ | $2,8 \cdot 10^{-10}$ |
| | Σ^+ | Sigma-giperon | 2328 | +1 | $\frac{1}{2}$ | $5 \cdot 10^{-11}$ |
| | Σ^- | Sigma-giperon | 2343 | -1 | $\frac{1}{2}$ | $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ |
| | Ξ | Ksi-giperon | 2582 | -1 | $\frac{1}{2}$ | $\sim 10^{-10}$ |

Elektron, proton we neýtron ýaly durnukly elementar bölejikleriň himiýada uly ähmiýeti bardyr. Olar özara täsir edişmek bilen maddanyň iň kiçi bölegi bolan atomlary emele getirýärler. Madda – materiýanyň himiki görnüşidir.

Maddanyň esasy häsiýetleriniň biri onuň massasydyr. Ony Nýu-tonyň ikinji kanunynyn esasynda, inersiýanyň ölçegi hökmünde kesgitleýärler. Maddanyň bu häsiýeti diňe daşky güýjüň täsir etmegi bilen ýüze çykýar. Şonuň üçin hem oňa maddanyň passiw häsiýeti

diýilýär. Maddanyň aktiw häsiýetlerine bolsa onuň zarýady hem-de grawitasiýasy degişli bolup, grawitasiýa zarýadlaryň we massalaryň täsir edişme hadysalary bilen baglanyşyklydyr. Maddalaryň tebigatyny esasan olaryň zarýadlary häsiýetlendirýär. Neýtronyň zarýady nola deňdir, elektron we proton bolsa deň zarýadlydyrlar, ýöne alamatlary boýunça gapma-garşydyrlar. Olaryň zarýadynyň ululygy $1,6 \cdot 10^{-19}$ kulona deňdir. Protonyň hem-de elektronyň zarýadlary mundan beýläk bölünmeýär. Şonuň üçin hem olary elementar böleklik diýip hasap edýärler. Neýtronlardan we protonlardan atom ýadrosy emele gelende hem-de olaryň daşynda elektron gatlagy ýüze çykanda elementar böleklikleriň zarýadlary algebraik jemlenýändir. Eger geliýniň atomynyň ýadrosy iki protondan we iki neýtrondan ybarat bolup, onuň elektron gatlagynda iki elektron bar bolsa, onda onuň atomy elektroneýtralдыr (beýleki elementleriň atomlary ýaly), ýagny onda položitel hem-de otrisatel zarýadlaryň jemi nola deňdir. Umumy ýagdaýda islendik izolirlenen sistemanyň zarýadynyň algebraik jemi hemişelikdir.

Iki sany kiçijik zarýad q_1 we q_2 öz aralarynda Kulonyň kanuny esasynda täsirleşýändirler:

$$E = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}, \quad 1.1$$

bu ýerde: E – özara täsiriň energiýasy; $q_1 q_2$ – kiçijik zarýadlar, r – olaryň arasyndaky uzaklygy. Eger-de zarýadlaryň alamaty birmeňzeş bolsa, onda olar öz aralarynda itekleşýärler. Eger-de garşylykly alamatly bolsalar onda olar dartýşýarlar.

Atomlarda we himiki birleşmelerde atom ýadrolarynyň we elektron gatlaklarynyň arasyndaky özara täsirleşme, olaryň zarýadlananlygy bilen düşündirilýär. Munuň özi himiki baglanyşygyň emele gelmegine esas bolup durýar. Atom ýadrolarynda protonlaryň hem-de neýtronlaryň aralarynda adatdan daşary örän uly ýadro güýji ýüze çykýar. Şonuň üçin hem ýokary temperaturada geçýän himiki reaksiýalarda-da atom ýadrosy durnuklylygyna galýandyr. Onuň elektron gatlagy bolsa düýpli üýtgeýändir.

1.2. HIMIÝANYŇ ESASY KANUNLARY

Massalaryň saklanmak kanuny M.W.Lomonosow tarapyndan açylyp, ol aşakdaky ýaly kesgitlenilýär.

Himiki reaksiýalara gatnaşýan maddalaryň massasy, reaksiýanyň netijesinde emele gelýän maddalaryň massasyna deňdir:

$$\sum_{i=1}^n m_{r.g.} = \sum_{i=1}^n m_{e.g.} \quad 1.2$$

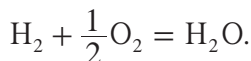
Fransuz himigi Lawuazýe massanyň saklanmak kanunyny ösdürdi we has-da kämilleşdirdi. Ol himiki reaksiýalarda diňe bir maddalaryň umumy massasy däl-de, eýsem, täsir edişýän maddalaryň düzümine girýän her bir elementleriň hem massasynyň üýtgemeyändigini görkezdi.

Massanyň we energiýanyň arasyndaky baglanyşyk A. Eýnşteýn tarapyndan açyldy. Bu baglanyşyk massanyň we energiýanyň saklanmak kanuny bolup, ol esasy kanunlaryň biridir. Ol aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$E = mc^2, \quad 1.3$$

bu ýerde: E we m – energiýanyň we massanyň ekwiwalent bahasy, $c = 2,997925 \cdot 10^5$ km/s-e deň bolan ýagtylygyň giňişlikdäki tizligi. Bu deňleme islendik himiki prosesin, massanyň üýtgemegi bilen geçmelidigini aňladýar. Deňlemeden görnüşine görä ekzotermiki reaksiýalar massanyň artmagy, endotermiki reaksiýalar bolsa massanyň kemelmegi bilen geçmelidir. Emma bu ýagdaý diňe termoyadro we ýadro reaksiýalarynda ýüze çykýar (örän köp mukdarda energiýa bölünip çykýar ýa-da kabul edilýär). Himiki reaksiýalarda bolsa maddalar diňe bir görnüşden başga görnüşe geçýärler we reaksiýanyň ýyllyk effekti ýadro reaksiýalarynyňka garanynda örän azdyr. Hakykatdan-da himiki reaksiýalar üçin $m = \frac{E}{c^2}$ örän az ululykdyr we hasaplamalarda onuň täsiri praktiki taýdan nola deňdir.

Mysal üçin, wodorodyň kislorodda ýanmagynyň netijesinde suw bugunyň emele gelmegine seredeliň:



Reaksiýada 241835 J energiýa bölünip çykýar we daşky sredada dargap gidýär. Onda:

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{241835 \text{ J}}{8,99 \cdot 10^{16} \text{ m}^2/\text{s}^2} = 2,69 \cdot 10^{-12} \text{ kg}$$

deň bolup, emele gelyän H_2O massasyny häzirki döwrüň islendik usuly bilen praktiki taýdan ölçemek mümkin däl.

Netijede, himiki proseslerde, materiýanyň saklanmak kanunynyň belli bir bölegi bolup durýan massalaryň saklanmak kanuny bozulmaýar.

Madda we hereket baradaky düşüňjeler biri-biri bilen ýakyn baglanyşykdadyr. Maddanyň massasynyň hereket bilen baglanyşygyny diňe bir ýokarda getirilen deňleme bilen däl (1.3), eýsem onuň tizligine baglylykda hem aňlatmak bolar:

$$m_{\text{her}} = \frac{m_{\text{dynç}}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad 1.4$$

bu ýerde: m_{her} – v tizlik bilen hereket edýän maddanyň massasy; $m_{\text{dynç}}$ – şol maddanyň dynçlykdaky massasy; c – wakumdaky ýagtylygyň tizligi. 1.3 we 1.4 deňlemeler energiýanyň, diňe bir tizligiň artmagyna däl, eýsem massanyň ýokarlanmagyna hem täsir edýändigini görkezýär. Maddanyň tizligi ýagtylygyň tizligine ýakynlaşanda energiýanyň hemmesi massanyň ulalmagyna sarp edilýär. Muňa *relýatiwistik effekt* diýilýär we maddalaryň gurluşyny öwrenmekde onuň ähmiýeti örän uludyr. Şeýle hem «effekt» elektronlaryň, ýagtylygyň tizligine ýakyn tizlik bilen hereket edýän ýerinde, ýagny atomlaryň we elementar bölejikleriň dünýäsinde uly rol oýnaýar. Atomlaryň we molekulalaryň kesgitli massasynyň bolmagy – munuň netijesidir. Şonuň üçin hem atomlaryň we molekulalaryň massasy hereketiň görnüşlerine (mehaniki, himiki we başg.) görä üýtgemeyär diýen ýalydyr. Haçan-da hereketiň tizligi ýagtylygyň tizliginden has kiçi bolanda, onda relýatiwistiki effekt nola deňdir. Tersine, himiki reaksiýalarda maddanyň massasynyň üýtgemeginiň duýulmaýanlygyndan tapawutlylykda, olara ekwiwalent bolan reaksiýanyň energetiki efekti uly çäklerde üýtgäp biler. Ýagny, 1 mol alýuminiý kislorodda

okislenende 837 kJ, 1 mol suwuk benzol kislorodda ýananda bolsa 3275 kJ ýylylyk emele gelýär. Himiki reaksiýalaryň bular ýaly energetiki effektleri hereketiň himiki görnüşiniň mukdar ölçegidir.

Häzirki wagtda islendik hereket edýän bölejikleriň şol bir wagtda korpuskulýar we tolkun häsiýetini ýüze çykarýandygy bellidir. Massanyň ulalmagy we hereketiň tizliginiň peselmegi bilen maddanyň tolkun tebigaty duýulman galýar. Ýokary tizlik bilen hereket edýän elementar bölejiklerde, ýagny elektronlarda, atomlarda, molekulalarda olaryň tolkun tebigaty güýçli duýulýar. Bu aýdylanlaryň hemmesi massanyň we energiýanyň saklanmak kanunynyň möhümiligine, umumylygyna we esasy kanunlaryň biridigine şaýatlyk edýär.

Esasy kanunlaryň biri periodik ösüş kanunydyr. Muňa elementar bölejikler sistemasynyň, atom ýadrosynyň, atomyň elektron gatlagynyň, himiki birleşmeleriň we ş.m. gurluşlaryny mysal getirmek bolar.

Materiýanyň korpuskulýar struktura formasynyň çuňňur öwrenilen çylşyrymly etabynyň biri nuklonlaryň assosiasiýa önümidir, ýagny atom ýadrolarynyň toparydyr. Olary zarýadlarynyň artmak yzygiderliginde ýerleşdirilse ýadro konfigurasiýasynyň durnuklylygynyň periodik gezeleşýän hatar görnüşinde gaýtalanýandygyny görmek bolar. Bu bolsa atom ýadrosynyň gurluşynyň ýeňil elementlerden agyr elementlere geçilende has çylşyrymlaşyp, protonlaryň we neýtronlaryň käbir struktura kombinasiýasynyň periodik gaýtalanýanlygyny aňladýar. «Jadyly sanlar» diýip atlandyrylýan 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 protonlary we neýtronlary bolan atomlaryň ýadrosy has durnukly ýadrolardyr. Mysal üçin: $\text{Ne}^4(2p\ 2n)$, $\text{O}^{16}(8p\ 8n)$, $\text{Ca}^{40}(20p\ 20n)$, $\text{Ni}^{60}(28p\ 32n)$, $\text{Sr}^{88}(38p\ 50n)$, $\text{Zr}^{90}(40p\ 50n)$, $\text{Sn}^{119}(50p\ 69n)$, $\text{Ba}^{138}(56p\ 82n)$, $\text{Pb}^{208}(82p\ 126n)$. Bu atomlaryň ýadrolary diňe bir durnuklylygynyň ýokarylygy bilen däl-de, eýsem, tebigatda giň ýaýranlygy hem-de durnukly izotoplarynyň sanynyň köplügi bilen tapawutlanýarlar. Bu ýagdaý haçan-da neýtron we proton «jadyly sanlary» gabat gelende, ýagny gelide $\text{Ne}^4(2p\ 2n)$ we kislorodda $\text{O}^{16}(8p\ 8n)$ has hem netijeli bolýar. Atom ýadrosynyň gurluşy fizika kursunda has giňden öwrenilýär. Olaryň häsiýetleri bolsa atomyň

elektron gatlagynyň periodik üýtgemegi we gurluşy bilen kesgitlenilýär. Şeýlelikde atom ýadrosynyň gurluşy periodiki kanunyň düýp sebäbini düşündirýär.

Elementleriň sistemasy bolsa periodiki kanunyň mukdar taýdan beýan edilmegidir. Elementleriň atomlarynyň häsiýetiniň periodiki üýtgemegi olaryň elektron gatlaklaryna we ol gatlaklaryň elektron sygymyna baglydyr. Atomda birinji elektron gatlagy 2-den, ikinji 8-den, üçünji 18-den, dördünji 32-den köp elektron saklap bilmeýär. Himiki birleşmeleriň dürli klaslarynyň häsiýetleriniň periodiki üýtgemegini bolsa himiýanyň esasy kanunlarynyň üsti bilen düşündirmek bolar. Himiýanyň esasy kanunlary himiki öwrülişikleri, materiýanyň hereketiniň himiki görnüşiniň sebäplerini açyp görkezmäge esaslanandyr. Şeýle hem hereketiň himiki görnüşi käbir umumy bolmadyk kanunlara hem boýun egýändir. Himiýa üçin, himiki birleşmelerde elementleriň gatnaşygyny mukdar taýdan häsiýetlendirýän stehiometriýanyň kanuny we himiki reaksiýanyň deňlemeleri örän möhümdir. Nemes fizigi I. Rihter tarapyndan açylan ekwiwalentligiň kanunda himiki täsir edişýän maddalaryň mukdar gatnaşygyny görkezýär we ony şeýle kesgitlemek bolar, ýagny reaksiýa girýän maddalaryň massasy (m) olaryň ekwiwalentliklerine (E) proporsionaldyrlar:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}. \quad 1.5$$

Reaksiýa gatnaşýan sada we çylşyrymly maddalaryň mukdaryny hasaplamak üçin diňe bir maddanyň düzüminiň mukdaryny bilmek ýeterlik bolman, eýsem, olaryň birleşýän massalarynyň özara gatnaşygyny hem bilmek zerurdyr. Maddalaryň ýa-da elementleriň «birleşýän agramyna» olaryň *ekwiwalenti* diýilýär.

Elementleriň ekwiwalenti kisloroda görä hasaplanylýar. Eger-de kislorodyň ekwiwalenti 8-e deň diýip alynsa, onda elementiň ekwiwalenti diýip onuň birleşmelerde kislorodyň massasynyň 8 böleginiň ornuny tutýan ýa-da kislorodyň massasynyň 8 bölegi bilen birleşip bilýän massasyna aýdylýar.

Şol bir elementiň dürli birleşmelerdäki ekwiwalenti kesgitlenende (meselem fosforyň P_2O_3 we P_2O_5 ýa-da kükürdiň ekwiwalentiniň SO_2 we SO_3 -de) elementleriň ekwiwalentiniň formal walentlilik bilen arabaglanyşykdaýygyny görmek kyn däl. Hakykatdan-da P_2O_3 -de kislorodyň massasynyň 8 bölegine fosforyň massasynyň 10,3 P_2O_5 -de bolsa 6,2 bölegi düşýär.

Diýmek, P_2O_3 we P_2O_5 -de, deňşililikde, fosforyň atom massasy 3 we 5 ekwiwalenti özüde saklaýar. Ýokardaky birleşmelerde kükürdiň ekwiwalenti deňşililikde 8 we 5,3 deň bolup onuň atom massasy özüde 4 we 6 deň bolan ekwiwalenti saklaýar, 3 we 5 (fosfor üçin) 4 we 6 (kükürt üçin) bu elementleriň birleşmelerdäki formal walentliligini görkezýär.

Häzirki wagtda hasaplamalar üçin amatly bolan «formal walentlilik» terminine derek, elementiň «okislenme derejesi» diýen termin giňden ulanylýar.

Birleşmelerde baglanyşma ion görnüşinde diýlip hasap edilende, elementiň okislenme derejesi diýip, onuň atomynyň zaryadyny görkezýän şertli ululyga aýdylýar. Praktiki taýdan kislorodyň we wodorodyň okislenme derejesi hemişelik bolup, olar deňşililikde -2 -ä we $+1$ -e deňdir. Elementiň okislenme derejesi onuň ekwiwalenti bilen aşakdaky ýaly arabaglanyşykdaýr:

$$E = \frac{A}{|Z|}, \quad 1.6$$

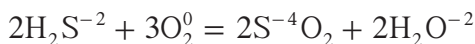
bu ýerde, A – elementleriň atom massasy;

$|Z|$ – okislenme derejesiniň absolýut bahasy.

Her bir reaksiýa üçin maddalaryň ekwiwalentleri aýratyn tapylýar. Okislenme we gaýtarylma reaksiýalarynda maddalaryň ekwiwalenti formula boýunça kesgitlenilýär:

$$E = \frac{M}{|\Delta Z|} \quad 1.7$$

bu ýerde: M – maddanyň molekulýar massasy; $|\Delta Z|$ – maddanyň düzümine girýän elementiň okislenme derejesiniň tapawudynyň (reaksiýadan öňki we soňky) absolýut bahasy. Meselem:



reaksiýada kükürdiň okislenme derejesi -2 -den 4 -e çenli üýtgeýär we $|\Delta Z| = |Z_1 - Z_2| = |-2 - 4| = |6|$.

Kislorodyň okislenme derejesi 0 -dan -2 -çenli üýtgap onuň $|\Delta Z| = |2|$ deňdir. Şeýlelikde, reaksiýada H_2S -iň ekwiwalenti $34 : 6 = 5,66$, molekulýar kislorodyňky bolsa $32 : 4 = 8$ deňdir.

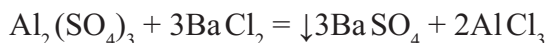
Ion-çalyşma reaksiýalarynda maddalaryň ekwiwalenti şu aşakdaky formula boýunça tapylýar:

$$E = \frac{M}{n_i(Zi)}, \quad 1.8$$

bu ýerde: n_i – maddanyň bir molekulasyň (ionynyň) özüne birleşdirýän ýa-da özünden giderýän ionynyň sany, Zi – olaryň zarýadlarynyň absolýut bahasydyr.

Ion-çalyşma reaksiýalaryna gatnaşýan esaslaryň we kislotalaryň ekwiwalentleri, olaryň molekulalarynyň giderýän, gidroksid ýa-da wodorod ionlarynyň sany näçä deň bolsa, şonça esse hem azalýar. Meselem, HCl we NaOH ion çalyşma reaksiýasynda bir wodorod we bir gidroksid ionyny, H_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bolsa iki wodorod we iki gidroksid ionyny giderýärler, netijede:

HCl -yň we NaOH -yň ekwiwalentleri olaryň molekulýar massalaryna deňdir. H_2SO_4 -yň we $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -yň ekwiwalentleri bolsa olaryň molekulýar massasyndan iki esse azdyr. Duzlaryň ekwiwalentleri olaryň düzümindäki ion çalyşma reaksiýasyna gatnaşýan kationlaryň ýa-da anionlaryň sany boýunça kesgitlenilýär, $n_i|Zi|$ bahasy şol bir birleşmedäki kationlar we anionlar üçin deňdir. Meselem:

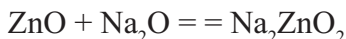


reaksiýasynda $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -iň ekwiwalentini Al^{+3} kationynyň ýa-da SO_4^{-2} anionynyň sany boýunça tapmak bolar. Meselem:

$$E_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / n_i |Zi| = M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / (2 \times 3).$$

Duz emele getirýän oksidleriň (esas, kislota we amfoter) ekwiwalentleri şol oksidlere degişli kislotalardaky ýa-da esaslardaky

ionlaryň sany we olaryň zaryadlarynyň ululygy boýunça kesgitlenýär. Meselem:



reaksiýasynda iki zaryadly sinkat-ion emele getirýän ZnO ekwiwalenti $M_{\text{ZnO}}:2$, bir zaryadly ion berýän Na_2O ekwiwalenti bolsa $M_{\text{Na}_2\text{O}}:2$ deňdir.

Fransuz himikleri J. Prustyň we K. Bertollanyň köp ýyllap (1801–1808) ylmy jedelleriniň netijesinde açylan himiki birleşmeleriň düzüminiň hemişeliginiň kanuny hem uly ähmiýete eýe bolup, ol şeýle kesgitlenilýär: *her bir himiki birleşmäniň düzümi onuň alynýş usuly-na bagly däldir we hemişeligine galýandyr.*

Himiýanyň ösmegi düzümi hemişelik bolan birleşmeler bilen bir hatarda üýtgeýän düzümlü birleşmeleriň hem emele gelýändigini mälim boldy. Akademik N. S. Kurnakow düzümi üýtgeýän birleşmeleri bertollidler, hemişelik düzümi bolan birleşmeleri bolsa daltonidler diýip atlandyrdy. Üýtgeýän düzümlü birleşmelere titanyň we sirkoniýniň karbidleri (TiC_{1-y} we ZrC_{1-x}) mysal bolup bilerler.

Belli bolşy ýaly maddalaryň düzümi hil we mukdar taýdan häsiýetlendirilýär. Maddanyň (hil ýa-da elementar) düzümi onuň haýsy elementlerden emele gelendigini görkezýär. Meselem:

HNO_3 üçin (H, N we O), NaCl üçin (Na we Cl) we ş.m.

Maddanyň düzüminiň mukdary bolsa, maddany emele getirýän elementleriň massalarynyň özara gatnaşygyny görkezýär. Meselem: HNO_3 üçin $m^{\text{H}}:m^{\text{N}}:m^{\text{O}}=1:14:48$, NaCl üçin $m^{\text{Na}}:m^{\text{Cl}}=23:35,5$. Eger-de maddanyň formulasy we ony emele getirýän elementleriň atom agyryklary A belli bolsa, onda ol maddanyň düzümini mukdar taýdan kesgitlemek mümkindir.

Umumy görnüşde $MmNn$ üçin $m^M:n_i^N=mA^M:nA^N$

Tersine maddanyň düzüminiň mukdary we elementleriň atom massalary belli bolsa, onda maddadaky elementleriň atomlarynyň mukdaryny kesgitläp bolar.

$$m/n = [m_M / A_M \sum m_N / A_N]. \quad 1.9$$

Ýokarda getirilen formuladan görnüşi ýaly maddany, onuň düzüminiň mukdary boýunça has doly suratlandyrmak bolar.

Elementleriň köpüsi özara birleşip, birnäçe madda emele getirýärler. Olaryň her biri üçin elementleriň massasynyň özara belli bir gatnaşygy bardyr. Meselem, uglerod kislorod bilen iki sany birleşmäni emele getirýär. Olaryň biri uglerodyň (II) oksidi (CO) bolup, onuň düzümi massasy boýunça 42,88% ugleroddan we 57,12% kisloroddan ybaratdyr. Beýlekisi uglerodyň (IV) dioksidi bolup, onuň düzümi 27,29% ugleroddan we 72,71% kisloroddan emele gelendir. Bular ýaly birleşmeleri öwrenmek bilen J. Dalton (1803) massalaryň gatnaşygynyň kanunyny anyklady. Ýagny, eger-de iki sany element özaralarynda birnäçe birleşme emele getirýän bolsa, onda bu birleşmelerdäki elementleriň şol biriniň massasyna beýleki elementiň gabat gelyän massasy birmeňzeş dälendir we olaryň özara gatnaşygy uly bolmadyk bitin sanlardyr. Ýokardaky getirilen mysaldan görnüşi ýaly, uglerodyň oksidlerinde (CO we CO₂) uglerodyň bir massa bölegine kislorodyň dürli mukdary gabat gelyär.

CO-da $57,12 : 42,88 = 1,33$, CO₂-de bolsa $72,71 : 27,29 = 2,66$ we olaryň özara gatnaşyklary bolsa 1 : 2-ä deňdir.

Dalton maddalaryň gurluşynyň atom teoriýasynyň tarapdarydy we bu kanunyň açylmagy ol teoriýany subut etdi. Ol kanun birleşmeleriň düzümine elementleriň kesgitli bölekleriniň girýändigini görkezýär. Munuň şeýledigini ýokarda getirilen mysallar subut edýär.

Eger-de himiki reaksiýalar gazlaryň gatnaşmagy bilen geçýän bolsalar, onda Geý-Lýussagyň göwrüm gatnaşygy kanuny güýje girýär. Geý-Lýussagyň kanunyny aşakdaky ýaly kesgitlemek bolar:

Reaksiýa gatnaşýan gazlaryň göwrüminiň özaralarynda hem-de reaksiýanyň netijesinde emele gelyän gaz görnüşli maddalaryň göwrümine bolan gatnaşygy uly bolmadyk bitin san hataryna eýedir. Mysal üçin, wodorodyň iki göwrüminiň kislorodyň bir göwrümine täsir etmegi, iki göwrüm suwuň buguny emele getirýär. Elbetde, bu ýerde göwrümleri şol bir basyşda we temperaturada ölçemelidir.

Italýan fizigi A. Awogadro (1811) himiki reaksiýalarda gazlaryň görüminiň arasynda ýönekeý gatnaşygyň bardygyny görkezdi. Muňa Awogadronyň kanuny diýlip, ony şeýle kesgitlemek bolar:

Daşky şertleri (basyş, temperatura) birmeňzeş bolan ýagdaýda, islendik gazlaryň deň görümi molekulalaryň şol bir sanyny saklaýandyrlar. Awogadronyň kanunundan aşakdakylar gelip çykýar:

1) Deň şertde islendik molekulalaryň şol bir san mukdary deň görüm tutýarlar.

2) Islendik gazlaryň bir moly 0°C temperaturada we 760 mm sim. süt. basyşda 22,4 l görümi tutýar. Onda $6,02 \cdot 10^{23}$ atom ýa-da molekulanyň san mukdary bolup, oňa Awogadronyň sany diýlip aýdylýar.

Awogadronyň kanuny maddanyň kiçijik bölejikleri bolan molekulalar baradaky düşüňjani ylma girizdi. Şeýle hem elementleriň kiçijik bölejikleri bolan atomlar barasyndaky düşünje üýtgemän galdy. Bu kanun gazlaryň molekulasyndaky atomlaryň sanyny kesgitlemäge mümkinçilik berdi. Şeýle hem bu kanunyň esasynda çylşyrymly maddalaryň molekulýar massasyny we elementleriň atom massasyny kesgitlemäge mümkinçilik döredi. Molekulýar massasyny kesgitlemegiň bu usuly, gaz halyndaky maddalara degişlidir.

Awogadronyň kanunynyň esasynda kadaly şertde islendik gazyň 1 moly 22,4 l görümi tutýan bolsa, onda olaryň molekulýar massasyny aňsatlyk bilen kesgitlemek bolar. Ýagny, 1 l kislorodyň massasy kadaly şertde $32 : 22,4 = 1,43$ grama deňdir.

Awogadronyň kanunynyň esasynda deň şertlerde deň görüm saklaýan gazlaryň molekulalarynyň sany deňdir. Bu ýerden şeýle netije gelip çykýar:

Deň görüm tutýan dürli maddalaryň massalary özara molekulýar massalarynyň gatnaşygy ýaly gatnaşýandyrlar:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}, \quad 1.10$$

bu ýerde m_1 we m_2 – massa, M_1 we M_2 – molekulýar massa. Berlen şertde gazlaryň molekulýar massalarynyň gatnaşygyna birinji gazyň ikinji gaza bolan *otnositel dykzylygy* diýlip aýdylýar we ol D bilen belgilenýär:

$$D = \frac{M_1}{M_2} \quad \text{ýa-da} \quad M_1 = DM_2. \quad 1.11$$

Gazyň molekulýar massasy onuň beýleki gaza görä dykzylygynyň, şol gazyň molekulýar massasyna köpeldilmegine deňdir.

Köp halatlarda gazlaryň dykzylygyny wodoroda görä kesgitleýärler. Wodorodyň molekulýar massasynyň takmynan ikä deň bolanlygy üçin ol deňdir:

$$M_1 = 2D. \quad 1.12$$

Gazyň molekulýar massasyny howanyň dykzylygyna hem ot-nositel kesgitlemek bolar. Eger howanyň ortaça molekulýar massasy 29-a deň diýlip alynsa, onda gazyň howa görä dykzylygy

$$M_1 = 29D_{\text{howa}} \quad 1.13$$

deň bolar.

Gazlaryň göwrümini diňe bir kadaly şert üçin däl, eýsem islendik şert üçin hem kesgitlemek bolar. Onuň üçin Boýl-Mariottyň we Geý-Lýussagyň birleşdirilen gaz kanunyndan peýdalanýarlar:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}, \quad 1.14$$

bu ýerde V –(P) basyşdaky we (T) temperaturadaky gazyň göwrümi; V_0 – kadaly basyşda P_0 we T_0 temperaturadaky gazyň göwrümi.

Ideal gazlar üçin olaryň molekulýar massasyny Mendeleyew – Klapéýronyň deňlemesiniň üsti bilen kesgitleýärler:

$$PV = \frac{mRT}{M}, \quad 1.15$$

bu ýerde: P – gazyň basyşy; V – gazyň göwrümi; m – maddanyň massasy; M – maddanyň molekulýar massasy; T – absolýut temperatura; R – uniwersal gaz hemişeligi. Bu usul boýunça diňe gazlaryň däl, eýsem gyzdyrylanda dargaman gaz ýagdaýyna geçýän ähli maddalaryň hem molekulýar massasyny kesgitlemek bolar.

Awogadronyň kanunynyň esasynda sada gazlaryň molekulýar massasynyň ikä bölünmegi olaryň atom massalaryna gabat gelýär.

Mysal üçin, hloryň Cl_2 molekulýar massasy 70,90-a deň bolup, onuň atom massasy bolsa $70,90 : 2 = 35,45$ -e deňdir.

Italýan alymy Kannissaro (1858) atom massasyny kesgitlemegiň täze usulyny girizdi. Bu usul boýunça ilki bilen elementiň gaz görnüşli ýa-da ýeňil uçujy birleşmeleriniň molekulýar massalary kesgitlenilýär. Soňra birleşmeleriň molekulasynda şol elemente gabat gelýän atomyň massasy hasaplanylýar. Alnan sanlaryň iň kiçisi bolsa onuň atom massasy diýlip kabul edilýär. 1.2-nji tablisada görnüşli ýaly, uglerod atomynyň massasy 12-ä deňdir.

1.2-nji tablisa

**Uglerodyň birleşmeleriniň molekulýar massasy
we onuň göterim mukdary**

| Birleşme | Molekulýar massasy | Uglerodyň göterim mukdary | Bir molekulada saklanýan uglerodyň massasy |
|--------------------|--------------------|---------------------------|--|
| Uglerodyň dioksidi | 44 | 27,27 | 12 |
| Uglerodyň oksidi | 28 | 42,86 | 12 |
| Asetilen | 26 | 92,31 | 24 |
| Benzol | 78 | 92,31 | 72 |
| Dietil efiri | 74 | 64,86 | 48 |
| Aseton | 58 | 62,07 | 36 |

Bu usul gaz görnüşli ýa-da ýeňillik bilen gaz görnüşine geçýän birleşmeleriň düzümine girýän elementleriň atom massasyny kesgitlemek üçin amatlydyr. Metallaryň köpüsi bular ýaly maddalary emele getirmeýär. Şonuň üçin olaryň atom massasyny kesgitlemek üçin başga usul ulanylýar. Bu usul atom massasy bilen gaty ýagdaýyndaky sada maddanyň udel ýylylyk sygymynyň arasyndaky arabaglanyşyga esaslanandyr.

Udel ýylylyk sygymynyň kanuny 1919-njy ýylda fransuz alymlary P. L. Dýulong we A. Pti tarapyndan esaslandyryldy. Oňa Pti we *Dýulongiň düzgüni* diýilýär. Munuň özi gaty ýagdaýyndaky sada maddanyň udel ýylylyk sygymynyň (C) şol elementiň atom massasyna (A) bolan köpeltmek hasyly takyk bolmadyk hemişelik ululykdyr:

$$A \cdot C \approx 25,9 \cdot 10^3 \text{ J/K.} \quad 1.16.$$

Udel ýylylyk sygymyny sada maddanyň bir molyny 1°C gyzdyrmak üçin gerek bolan ýylylyk mukdary bilen aňladýarlar. Bu düzgün boýunça $25,9 \cdot 10^3$ sada maddanyň udel ýylylyk sygymyna bölüp, atomyň massasyny aňsatlyk bilen tapmak bolar. Emma ol elementiň atom massasynyň ýakynlaşan bahasydyr. Massalaryň gatnaşygy we udel ýylylyk sygymy kanunlarynyň açylmagy atom teoriýasynyň ösüşinde örän uly orna eýe boldy. Şeýle hem stehiometriýanyň kanunlary himiki reaksiýalarda maddalaryň balansyny düzmekde giň gerim aldy.

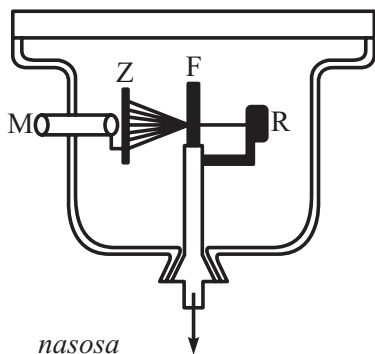


IIбap

ATOMYŇ GURLUŞ TEORIÝASY

2.1. ATOMYŇ GURLUŞY

Atom özboluşly elementar bölejik bolup, ol islendik himiki maddanyň esasyňy düzýär. Ilki başda atom gutarnykly, mundan beýläk bölünmeýän elementar bölejik hasap edilen hem bolsa tebigy radioaktiwligiň, katod şöhleleriniň, elektronlaryň açylmagy onuň örän çylşyrymly sistemadygyny doly subut etdi. Atomyň gurluşynyň ilkinji modelini inlis alymy Tomson (1904) hödürledi. Onuň pikirine görä, atom diametri takmynan 0,1 mm deň bolan we göwrüminiň islendik nokadynda birsydyrgyn položitel zarýad saklaýan şar şekilli sistemadyr. Onuň elektroneýtrallygy bolsa, sistemada «ýüzüp» ýören elektronlaryň şol položitel zarýadlary bitaraplaşdyrýandygy bilen düşündirilýär.



2.1-nji surat. Rezerfordyň guralynyň shemasy.

Elektronlaryň yrgyldyly hereketleri bolsa giňişlikde elektromagnit tolkunyny döredýär. Tomsonyň gipotezasyny onuň beýik ildeşi Rezerforda eksperimental ýol arkaly barlamak başartdy (1907). Rezerfordyň guralynyň shemasy 2.1-nji suratda görkezilendir.

Radioaktiw maddanyň goýberýän α -bölejikleri diafragma (D) arkaly ýygnaýyp, inçejik şöhle görnüşinde galyňlygy örän ýuka

(0,001 mm) altyn (A) folgasyna tarap gönükdirilýär. Folgadan geçen bölejikler bolsa fotoplastinkada (F) registrirlenýär.

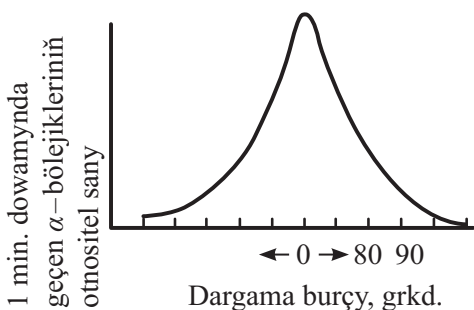
Eger-de Tomsonyň atom modeli hakykatdan-da dogry bolsa, onda α – bölejikleri altyn folgasyndan geçip bilmezler, sebäbi bu teoriýa boýunça atomyň bitin göwrümi položitel zarýaddan ybaratdyr. Şeýlelikde, α – bölejikleri öz energiýalaryny we impulslaryny folga berip togtamalydyr. Emma Rezerfordyň tejribesiniň netijesi uçýan α – bölejikleriniň köpüsiniň altyn folgasy tarapyndan hiç hili garşylyga sezewar bolman, ilkişadaky hereketini üýtgetmän onuň üstünden geçýändigini we olaryň dürli burçlar (θ) arkaly dargaýandyklaryny görkezdi (θ ulalmagy bilen α – bölejikleriniň dargamagy peselýär, 2.2-nji surat). Örän az mukdardaky bölejikler bolsa (10 000-den biri) altyn folganyň üstünden gös-göni yza serpigýärler ($\theta = 180^\circ$). Enegiýasy birnäçe MeW deň uçýan α – bölejikleri diňe massasy örän uly bolan položitel zarýadlara duçar bolan halatynda yza serpikdirilip bilner.

α – bölejikleriň sanyny hasaplamak položitel zarýadlanan massanyň ölçegini kesgitlemäge mümkinçilik berdi (10^{-13} sm).

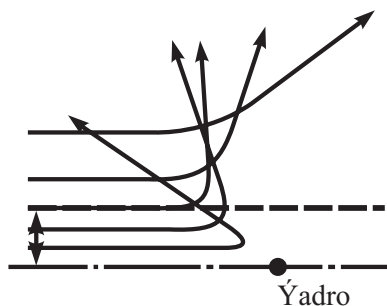
Bu meşhur tejribäniň netijesinde Rezerford (1911) özüniň planetar gurluşly atom modelini öňe sürdi.

Bu teoriýanyň esasynda atom mikro görnüşinde (örän kiçi) Gün sistemasyny ýatladýar:

a) atomyň merkezinde Ze položitel zarýadlanan ýadro bolup, onuň massasy atomyň massasynyň 99 %-den hem köpdür.



2.2-nji surat. Folgadan 1 min. dowamynda geçen α – bölejikleriniň otnositel sanlarynyň dargama burçuna (θ) baglylygy.



2.3-nji surat. Rezerfordyň tejribesiniň düşündirilişi.

b) ýadronyň daşyndan orbitalar boýunça Ze otrisetel zarýadlanan elektronlar hereket edýärler.

s) ýadronyň ölçegi (10^{-13} sm) örän kiçi bolup, munuň özi ýadro bilen elektronyň arasynda uly boşlugyň barlygyny aňladýar.

Altyn folganyň uçýan α – bölejiklerine garşylyk görkezmeýändigini hem edil şunuň bilen, ýagny ýadro hem-de elektronlaryň arasynda uly boşlugyň barlygy bilen düşündirmek bolar.

Planetar modeliniň esasynda α – bölejikleriniň dargaýşy aşakdaky ýaly düşündirilýär.

Eger-de Rezerfordyň tejribesi boýunça α – bölejik ýadro bilen täsir edişmese, ol ondan nyşana aralygy diýlip atlandyrylýan (H) daşlykdan geçerdi (punktir çyzyk, 2.3-nji surat).

Emma zarýadlarynyň birmeňzeş bolanlygy sebäpli ýadro α – bölejigini itekleýär. Netijede, ol ilki başdaky ugrundan (θ) burça gyşaryp giperbola arkaly hereket etmäge başlaýar (Bu ýerde gyşarma burçuna (θ) elektronyň täsiri göz önünde tutulmaýar, sebäbi onuň massasy θ – bölejigiň massasyndan has azdyr).

Gyşarma burçy (θ) ýadronyň zarýady näçe uly, nyşana aralygy (H) we α – bölejigiň kinetiki energiýasy näçe kiçi boldugyça şonça hem uludyr.

α – bölejikleriniň dargaýşynyň üsti bilen Rezerford dürli elementleriň ýadrolarynyň položitel zarýadlarynyň Ze -takmynan bahalaryny kesgitledi. Şol bir element üçin ol takmynan onuň atom massasynyň ýarysyna deňdir. Rezerfordyň okuwçysy Çedwik (1920) dürli atomlaryň ýadrolarynyň üsti bilen α -bölejikleriň dargaýş tejribesini has kämilleşdirdi. Ol misiň, kümüşüň, platinanyň atomlarynyň mysalynda ýadronyň zarýadynyň Ze san bahasynyň periodik sistemada elementleriň tertip belgisine deňdigini subut etdi.

2.2. BORYŇ ATOMYŇ GURLUŞ TEORIÝASY

Rezerfordyň planetar modeli α – bölejikleriniň dargaýşyny düşündirýän hem bolsa, ol atomyň näme üçin durnukly sistemadygyny düşündirip bilmeýär. Sebäbi, orbita boýunça elektronlar tizlenme bi-

len hereket edýärler, belli bolşy ýaly munuň özi üýtgeýän tokdyr. Üýtgeýän tok bolsa giňişlikde elektromagnit meýdanyny emele getirýär. Elektromagnit meýdanyny emele getirmek üçin bolsa elektronyň ýadro bilen elektrostatiği özara täsir edişme energiýasy sarp edilýär. Diýmek, elektron üznüksiz hereketiň netijesinde özüniň energiýasyny kemeldip, radiusy kiçelýän spiral görnüşli orbita boýunça hereket edip, ýadronyň üstüne düşmeli bolýar. Munuň özi bolsa atomyň dargamagy diýilidigidir. Eger şeýle bolýan bolsa, onda atom 10^{-8} köp ýaşap bilmezdi. Hakykatda bolsa atom örän durnukly sistemadyr.

Mundan başga-da, planetar modeliň esasynda atomyň energiýasy üznüksiz kemelip, netijede emele gelýän atom spektri hem üznüksiz bolmalydyr. Hakykatda bolsa atom spektrleriniň ählisi üznükli (liniýa görnüşli) spektrlerdir. Spektr maddany häsiýetlendirýän esasy ululyk bolup, onuň içki gurluşy barasynda maglumat berýär. Diýmek, planetar model diňe bir atom spektrleriniň üznüklidigini düşündirip bilmän, eýsem oňa garşy hem çykýar.

Ýokarda getirilen faktlar klassiki fizikanyň kanunlarynyň atomyň gurluşyny düşündirip bilmeýändigini subut edýär. Beýik daniýaly fizik Nils Boryň, Plankyň energiýanyň bölünip çykmagynyň kwant teoriýasyna, Eýnşteýniň ýagtylyk kwantlary barasyndaky ylmyna we Rezerfordyň planetar modeline esaslanyp hödürlän teoriýasy emele gelen ýagdaýdan çykmaga mümkinçilik döredýär. Bor özüniň teoriýasynyň esasy postulatlar görnüşinde beýan etdi. Bu postulatlar hereketiň klassiki fizika tarapyndan rugsat berilýän görnüşlerini çäklendirýär. Boryň birinji postulaty:

atomda elektron diňe stasionar ýagdaýda bolup, energiýanyň belli bir (diskret) mukdaryna E_n eýe bolup biler. Stasionar ýagdaýda atom energiýany kabul hem etmeýär, bölüp hem çykarmaýar.

Bu ýagdaýda elektronyň hereket mukdarynyň momenti Plankyň hemişeliginiň belli bir gutarnykly bitewi bölegine deňdir:

$$h = h/2\pi, \quad \text{ýagny} \quad M = nh = n(h/2\pi), \quad 2.1$$

bu ýerde: h – Plankyň hemişeligi. Orbitanyň kwantlaşmagynyň şerti hasaplanylýan Boryň birinji postulaty klassiki fizika gös-göni garşy

çykýar, sebäbi klassiki fizikanyň esasynda hereket edýän elektronýň energiýasy islendik baha eýe bolup biler.

Boryň ikinji postulyaty:

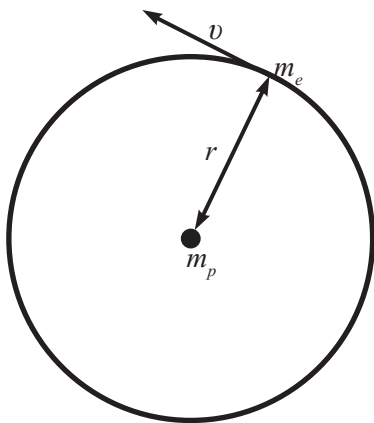
atomda elektron bir stasionar ýagdaýdan başga bir stasionar ýagdaýa geçende ýagtylyk kwantyny kabul edýär ýa-da bölüp çykarýar. Ýagtylyk kwantynyň ýygylgy

$$E_m - E_n = h\nu \quad 2.2.$$

deňdir. E – kwantlaşan elektromagnit şöhlesiniň energiýasy bolup, ol yrgyldynyň ýygylgyna ν proporsionaldyr.

$$E = h\nu. \quad 2.3.$$

Eger-de $m > n$ bolsa elektron ýokary energiýaly stasionar ýagdaýdan pes energiýaly stasionar ýagdaýa geçýär, atom energiýa bölüp çykarýar. Emma $m < n$ bolanda tersine, elektron pes energiýaly stasionar ýagdaýdan ýokary energiýaly stasionar ýagdaýa geçýär we atom energiýa kabul edýär. Atom kadaly ýagdaýda diňe energiýa kabul edýär we «oýandyrylan» ýagdaýa geçýär. Oýandyrylan ýagdaýyndaky atom bolsa energiýany bölüp çykarmaga we kabul etmäge ukyplydyr. Boryň pikirine görä e ýadronyň daşyndan diňe rugsat berlen töwerek şekilli orbitalar boýunça hereket edýändir (2.4-nji surat).



2.4-nji surat. Boryň teoriýasy boýunça wodorod atomynyň gurluşy.

m_e – elektronýň massasy, m_p – protonyň massasy, r – orbitanyň radiusy, v – elektronýň gönüçyzykly hereketiniň tizligi. Orbitanyň durnukly bolmagy üçin merkezden daşlaşýan güýç $\frac{m_e v^2}{r}$ elektrostatiği täsir edişmäniň netijesinde ýüze çykýan merkeze ymtylýan güýje e^2/r^2 deň bolmalydyr.

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad \text{ýa-da}$$

$$m_e v^2 = \frac{e^2}{r}. \quad 2.4$$

Elektronyň doly energiýasy E onuň kinetiki K we potensial P energiýasynyň jemine deňdir.

$$E = K + P; \quad K = \frac{m_e v^2}{2}; \quad P = -\frac{e^2}{r}. \quad 2.5$$

Diýmek,
$$E = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{e^2}{r}. \quad 2.6$$

2.4-nji we 2.6-njy deňlemäni bilelikde işläp alarys:

$$E = -\frac{e^2}{2r}. \quad 2.7$$

Eger orbitanyň radiusyny kesgitlemek başartsa, onda onuň energiýasyny hasaplamak bolar.

Boryň birinji postulatynyň esasynda hereket mukdarynyň momenti $m_e v r$ gutarnykly bitewi kwant bahasyna eýe bolup biler.

Ýagny
$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi},$$

bu ýerde $n = 1, 2, 3 \dots$ bitin sanlaryň hatary.

Onda:
$$v = n \frac{h}{2\pi m_e r}. \quad 2.8$$

Her haýsy bir näbelli v -li iki sany deňleme orbitanyň radiusyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär.

Tizligiň v bahasyny orbitanyň durnuklylyk şertini aňladýan deňlemä $m_e v^2 = e^2/r$ goýup alarys:

$$\frac{m_e n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2} = \frac{e^2}{r}; \quad \text{ýa-da} \quad r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e e^2}. \quad 2.9$$

Bu deňleme wodorod atomynda rugsat berlen elektron orbitalarynyň radiusyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Her bir şunuň ýaly orbitanyň energiýasy bolsa

$$E = -\frac{2\pi m_e e^2}{n^2 h^2} = -\frac{13,6}{n^2} [eW].$$

deňdir. Radiusyň matematiki deňlemesinden (2.9) elektronlar üçin rugsat berlen orbitalaryň radiuslarynyň özara bitin sanlaryň kwadrat-lary ýaly gatnaşýandyklaryny $1^2:2^2:3^2:4^2:\dots:n^2$ görmek kyn däldir.

n atomda elektronyň energetiki derejesini häsiýetlendirýär we ol baş kwant san diýlip atlandyrylýar.

Eger-de $n=1$ deň bolsa onda $r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e e^2}$ deňlemä h , m_e , e ba-

halaryny goýup, ýadro iň golaý ýerleşen orbitanyň (H atomy üçin) radiusynyň bahasynyň $0,53A^0$ deňdigini göreris. Bu orbitada aýlanýan elektronyň tizligini hem hasaplamak bolar. Ol $2,19 \cdot 10^8$ sm/s deňdir.

Ýokarda getirilen formulalar wodorod atomyny we wodorod görnüşli atomlary, ýagny ýeke-täk elektron saklaýan atomlary mukdar taýdan häsiýetlendirmäge mümkinçilik berýär. Bir elektron saklaýan wodorod görnüşli atomlary mukdar taýdan häsiýetlendirmek üçin bolsa olaryň ýadrolarynyň zaryadlary z göz önünde tutulmalydyr.

Onda, diýmek, merkeze ymtylýan güýç Ze^2/r^2 bolup, orbitanyň radiusy deňdir:

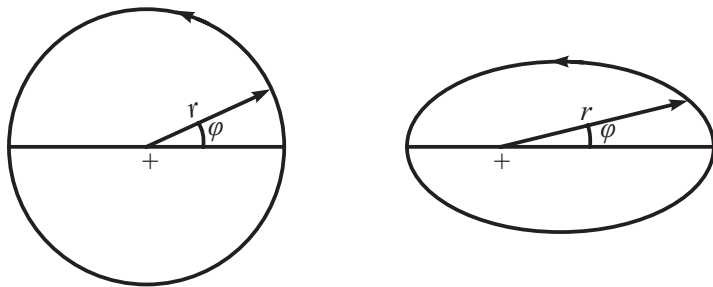
$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e Ze^2}.$$

Elektronyň ýadro bilen baglanyşma energiýasy bolsa getirilen aşakdaky formula arkaly aňladylýar:

$$E = \frac{-2\pi^2 m_e e^2 Z^2}{n^2 h^2}.$$

2.3. ATOMYŇ GURLUŞ TEORIÝASYNYŇ ÖSDÜRILMEGI

Spektral analizde ulanylýan enjamlaryň kämilleşmegi atom spektrlerindäki aýratyn liniýalaryň biri-birine örän golaý ýerleşen has inçejik liniýalaryň toplumyndan durýandygyny görkezdi. Bu bolsa her bir n kwant sana birnäçe energetiki dereje degişlidir diýen netijä gelmäge mejbur etdi. Emele gelen kynçylykdan, Zommerfeldiň (1916), elektronlar elliptiki orbitalar boýunça hem hereket edip bilerler diýen tassyklamasy çykalga getirdi (2.5-nji surat).



2.5-nji surat. Elliptiki görnüşli orbita.

Töwerek şekilli orbitalar üçin ýeke-täk üýtgeýän koordinata onuň aýlanma burçydyr, Elliptiki orbitalarda bolsa φ bilen bir hatarda radius – wektor hem üýtgeýän ululykdyr. Şeýlelikde, elektronyň erkinlik derejesi ikä deň bolup, iki kwant sanyň bardygyna şaýatlyk edýär.

Boryň teoriýasy boýunça kwantlaşma şerti $mvr = n \frac{h}{2\pi}$ deňleme bilen aňladylýar. Zommerfeld bu kwantlaşma şertini umumylaşdyryp ikinji üýtgeýän ululyk bolan radius – wektory ulanmaga mümkinçilik dörettdi. Ellipsiň kiçi ýarym okunyň ululygy goşmaça kwant sana ℓ bagly bolup, onuň uly ýarym okunyň bahasy $\alpha = n^2 r$, kiçi ýarym okunyň bahasy bolsa $b = n \cdot e \cdot r$ gatnaşyk bilen kesgitlenýär.

Bu ýerde $r = 0,53 \text{ } ^\circ A$ deň bolan kadaly ýagdaýdaky wodorod atomynyň radiusy.

Goşmaça kwant sany yzygiderli bitin san bahalaryna eýe bolup ol hiç wagt baş kwant sandan uly bolup bilmez.

Diýmek, baş kwant sana (n) deň bolan her bir energetiki derejede birnäçe goşmaça dereje bardyr. Şol bir baş energetiki derejedäki islendik goşmaça derejäniň energiýasy, esasy derejäniň energiýasyndan pesdir we ol diňe predel ýagdaýda oňa deň bolup biler:

Töwerek we ellips görnüşli orbitalaryň energiýalary örän golaý bolup, ol baş energetiki derejäniň biri-birine örän golaý ýerleşen goşmaça energetiki derejeler toplumyna dargaýandygyny düşündirýär. Ýene-de magnit meýdanynyň täsiri astynda atom spektrlerindäki goşmaça liniýalaryň mundan beýläk hem dargaýandygy aýdyň boldy. Bu fakt ylymda Zeemanyň effekti ady bilen bellidir.

Zeemanyň effekti elektrony häsiýetlendirmek üçin ýene bir kwant sanyň, ýagny magnit sanynyň m gerekdigini talap edýär. Üçünji kwantlaşma şerti aşakdaky ýaly aňladylýar:

$$p = m \cdot \frac{h}{2\pi}. \quad 2.10$$

Hatda üç kwant sanyň kömegi bilen hem köp elektronly atomlaryň spektrlerini doly düşündirip bolmaýar. Atom gurluşynyň meselesine täzeden çemeleşmek, tolkun mehanikasynyň döremegi bilen mümkin boldy.

2.4. MATERIAL BÖLEJIKLERIŇ TOLKUN HÄSIÝETI

Fizikada XIX asyryň ahyrynda we XX asyryň başlarynda edilen açyşlar ýagtylygyň şol bir wagtyň özünde tolkun we hereketiň mehaniki häsiýetine (massa, energiýa, impuls) eýe bolan material bölejikler toplumydygyny (fotonlardygyny) subut etdi.

M. Plank (1900) atomlar dyngysyz şöhlelenmän, eýsem bölekleyin (porsiýalar), kwantlar görnüşinde şöhlelenýändirler diýen gipotezany öňe sürdi. Bu gipoteza boýunça atomyň ýagtylyk şöhlisiniň kwantynyň energiýasy onuň bölünip çykma ýygtylygyna baglydyr:

$$E = h\nu. \quad 2.11$$

Biraz soňra bolsa A. Eýnşteýn, (1905) jisimiň massasynyň onuň energiýasyna baglydygyny $E = mc^2$ görkezdi.

Plankyň we Eýnşteýniň deňlemesi fotonyň massasynyň, ýagtylygyň tolkun uzynlygyna (ýa-da ýagtylygyň tolkun ýygtylygyna) bolan arabaglanyşygyny tapmaga mümkinçilik berýär:

$$E = h\nu = mc^2; \quad mc = p.$$

Lui de Broýl (1924) tolkun-korpuskulýar tebigaty diňe bir ýagtylyga mahsus bolman, eýsem islendik jisime hem mahsusdyr diýen çaklamany öňe sürdi. Şol bir jisime degişli tolkunyny uzynlygy:

$$n\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad 2.12$$

formula bilen aňladylyr. $\lambda = \frac{h}{p}$ deňleme elektron tolkunynyň uzynlygyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Wodorod atomynda, elektronyň töwerek şekilli orbita bilen hereket edip dik tolkuny emele getirmegi üçin, şol töweregiň uzynlygynda ($2\pi r$) onuň tolkunlarynyň gutarnykly bitin sany ýerleşmelidir:

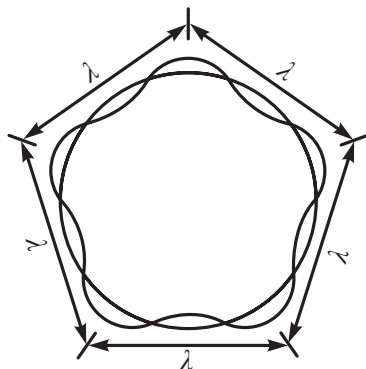
$$n\lambda = 2\pi r. \quad 2.13$$

2.13-nji deňlemä $\lambda = \frac{h}{p}$ goýup alarys:

$$\text{ýagny} \quad n \cdot \frac{h}{2\pi} = mvr. \quad 2.14$$

Bu bolsa elektronyň hereket mukdarynyň momentidir. Şeýlelikde, Broýlyň tolkuný Boryň hereket mukdarynyň momentini kwantlaşdyrmak baradaky postulatyny teoretik taýdan esaslandyrmaga mümkinçilik döretdi (2.6-njy surat).

Massasy we tizligi belli bolan islendik jisim üçin de Broýlyň tolkunynyň uzynlygyny kesgitlemek bolar. Meselem, energiýasy $1,6 \cdot 10^{-10}$ erg. bolan elektron tolkunynyň uzynlygy $\lambda = 1,2$ deň bolup, ol kristal gözeneklerindäki atomlaryň arauzaklygyna deňdir.



2.6-njy surat. Elektronyň emele getirýän dik tolkuný.

Dewisson we Jermer (1927) nikelde elektronlaryň difraksiýasyny öwrenmek bilen ýagtylygyň kristal gözenegindäki difraksiýasyna meňzeş şekili gördüler. Bu hadysa elektronlaryň difraksiýasy adyny aldy. Elektronlaryň difraksiýasy de Broýlyň tolkunlarynyň tebigydygynyň ýa-da elektronlara tolkun-korpuskulýar häsiýetiniň mahsusdygynyň eksperimental subutnamasydyr. Biraz gijiräk bolsa neýtronlar, wodorod we geliý atomlary üçin hem tolkun häsiýetiniň mahsusdygy subut edildi. Tolkun mehanikasy iki sany esasy ýörel-

geden ugur alýandyr. Olaryň birinjisi elektronlara tolkun häsiýetiniň mahsuslygy, ikinjisi bolsa Geýzenbergiň (1925) näbellilik düzgünidir. Mehanikada tutuş sredanyň periodik yrgyldyly prosesine gözegçilik etmek, onuň tolkun uzynlygyny we ýaýraýyş tizligini kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Emma mikrosistemada bu ýagdaýlar düýbünden başgaça diýen ýalydyr. Geýzenberg (1925) orbitada elektronyň belli bir wagtdaky ýagdaýyny we tizligini takyk kesgitlep bolmaýandygyny subut etdi. Näbellilik ýagdaýynyň tizlige bolan köpeltmek hasyly hiç haçan h/m_e -den kiçi bolup bilmez.

Diýmek,

$$\Delta x \Delta v_x \geq \frac{h}{m_e}, \quad 2.15$$

bu ýerde h – Plankyň hemişeligi; m_e – elektronyň massasy.

Şeýlelikde, elektronlary takyk belli bolan orbitally atomlar barasyndaky düşünje, tolkun mehanikasynda atomyň şol bir ýa-da başga böleginde elektronyň bolaýmagy ähtimaldyr diýen düşünje bilen çalşyrylýar.

Atomda elektronyň bolup biläýjek ýeriniň mümkinçiligini Şredingeriň deňlemesini çözmek arkaly kesgitlemek bolar.

Ol doly deňleme tolkun funksiýasyny ψ elektronyň potensialy U we doly energiýasy E bilen arabaglanyşdyrýar:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - U) \psi = 0, \quad 2.16$$

bu ýerde ψ giňişlikdäki koordinatalaryň (x, y, z) funksiýasydyr. Tolkun hereketiniň belli bir wagtynda τ jisimiň deňagramlylyk ýagdaýyndan gyşarmagy ψ şu aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$\psi = A \sin(2\pi v \tau). \quad 2.17$$

Jisimi deňagramlylyk ýagdaýyna getirmek üçin täsir edýän güýç şol gyşarma ψ proporsionaldyr.

Belli bolşy ýaly, güýç tizlenmäniň massa köpeltmek hasylyna deňdir. Şeýlelikde, tizlenme hem şol gyşarma proporsionaldyr. Diýmek, tizlenme gyşarmanyň geçen ýolunyň wagta bolan gatnaşygynyň

ikinji önümine $\frac{\partial^2 \psi}{\partial \tau^2}$ deňdir. Elektronynyň hereketini häsiýetlendirmek üçin (2.17) deňlemedäki üýtgeýän τ ululygyň ornuny onuň bahasy bilen çalşyralyň. Ýagny:

$$\tau = \frac{x}{v},$$

bu ýerde x – geçilen ýol, tolkunynyň X okunyň ugry boýunça gyşarmasy; v – elektron tolkunynyň tizligi.

Onda x okunyň ugry boýunça gyşarma üçin alarys:

$$\psi = A \sin\left(2\pi v \frac{x}{v}\right). \quad 2.18$$

2.18-nji deňlemäni iki gezek differensirläp we oňa $\lambda = \frac{V}{v}$ goýup alarys:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \psi_x. \quad 2.19$$

Hereketi energetiki taýdan häsiýetlendirmek üçin (2.19) deňlemä elektronynyň doly energiýasyny girizmek hökmandyr.

$$E = P + \frac{m_e v^2}{2}. \quad 2.20$$

2.20-nji deňlemäniň sag tarapyny m_e köpeldip we bölüp alarys:

$$2m_e(E - P) = m_e^2 v^2.$$

Deňligiň iki tarapyny h^2 bölýäris:

$$\frac{2m_e(E - P)}{h^2} = \frac{m_e^2 v^2}{h^2}. \quad 2.21$$

Islendik material jisimiň tolkuny, massasy we tizligi özara aşakdaky ýaly aragatnaşykdaýrlar.

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}. \quad 2.22$$

2.21 we 2.22 deňlemäniň esasynda alarys, ýagny:

$$\frac{2m_e(E - P)}{h^2} = \frac{m_e^2 v^2}{h^2} = \frac{1}{\lambda^2}. \quad 2.23$$

2.23-nji deňlemäniň çep tarapyny 2.19 deňlemä goýup alarys:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \psi_x = -\frac{4\pi^2 m_e (E - P)}{h^2} \cdot \psi_x = \\ &= -\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \cdot (E - P) \cdot \psi_x.\end{aligned}$$

Şeýlelikde, Şredingeriň elektron tolkunynyň X okunyň ugry boýunça ýaýraýyş deňlemesini gutarnykly görnüşde alarys:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - P) \cdot \psi_x = 0. \quad 2.24$$

Elektronyň tolkun hereketi atomyň tutuş göwrümi üçin aşakdaky ýaly aňladylýar:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - P) \cdot \psi_x \cdot \psi_y \cdot \psi_z = 0, \quad 2.25$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{-ny} \quad \nabla^2 \text{-- arkaly belläp alarys:}$$

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - P) \cdot \psi = 0. \quad 2.26$$

Diýmek, Şredingeriň deňlemesiniň mümkin bolan çözüdi diňe diskret energiýaly elektronlar üçin mümkindir. Tolkun funksiýalary $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ bolsa deňlemäniň çözüdidir. Her bir tolkun funksiýasyna $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ degişlilikde energiýanyň belli mukdary $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ degişlidir.

Şeýlelikde, mikrosistemanyň kwant energiýasy deňlemäniň çözüdi netijesinde belli bolýar. Şredingeriň deňlemesiniň çözüdi bolan tolkun funksiýalaryna ($\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$) orbitallar diýlip at berýärler.

Tolkun funksiýasynyň kwadraty (ψ^2) atomda ýadronyň töwereginde elektron dykzlygynyň ýerleşişiniň mümkin bolan çäginı görkezýär.

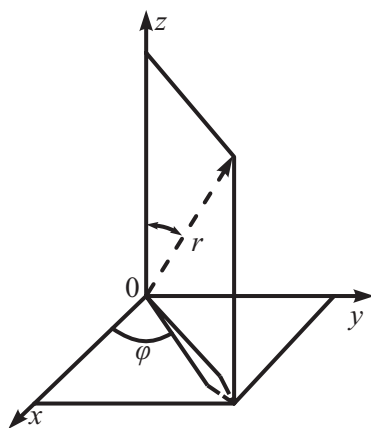
2.5. ATOMYŇ GURLUŞYNYŇ KWANT MEHANIKAŞY BOÝUNÇA DÜŞINDIRILIŞY

2.5.1. Wodorod atomyň gurluşy

Wodorod in sada gurluşly atom bolup, onuň ýadrosynyň meýdanyna diňe ýeke-täk elektron hereket edýändir. Munuň ýaly sistema üçin Şredingeriň deňlemesine girýän potensial energiýasynyň funksiýasy aşakdaky görnüşde aňladylýar:

$$P = -en^2/r. \quad 2.27$$

Bu ýagdaý üçin Şredingeriň deňlemesini çözmekde merkezi atomyň ýadrosyna gabat gelýän polýar koordinatalar sistemasyndan peýdalanylýar (2.7-nji surat). Gönüburçly dekart sistemasynda jisimiň giňişlikdäki orny x , y , z koordinatalar okunyň kömegi bilen tapylýan bolsa, onda polýar sistemada onuň ýagdaýy radius-wektor (jisimiň koordinatalar sistemasynyň merkezi bilen aralygy) we Θ (giňişlik burçy) hem-de φ (uzaklyk burçy) burçlary arkaly kesgitlenýär.



2.7-nji surat. Koordinatlaryň polýar sistemasy: punktir strelka radius-wektoryň xy tekizligine bolan proýeksiýasyny görkezýär.

2.26-njy deňlemäniň çözgüdiniň netijesinde her haýsy bir näbelli saklaýan üç funksiýanyň köpeltmek hasyly görnüşinde tolkun funksiýasy alynýar:

$$\psi(r, \Theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi). \quad 2.28$$

$R(r)$ -i tolkun funksiýasynyň radial bölegi, $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ köpeltmek hasylyny bolsa onuň burç bölegi diýip atlandyryýarlar. Erkinlik derejesiniň üçe deň bolanlygy sebäpli Şredingeriň deňlemesiniň çözgüdi (2.26) diňe bitin sanlara eýe bolup bilýän üç sany ululygyň – kwant sanlaryň emele gelmegine getirýär. Ol kwant sanlary n , l we m_e

harplary bilen belgileýärler. Bu ululyklar tolkun funksiýasynyň radial we burç düzüjilerini aňladýan deňlemelere girýärler.

Wodorod atomy üçin Şredingeriň deňlemesini has umumy görnüşde aşakdaky ýaly aňlatmak bolar:

$$R(r) = f_1(n, l); \Theta(\theta) = f_2(l, m_e); \Phi(\varphi); f_3(m_e). \quad 2.29$$

n, l we m_e kwant sanlary aşakdaky bahalara eýe bolup bilerler:

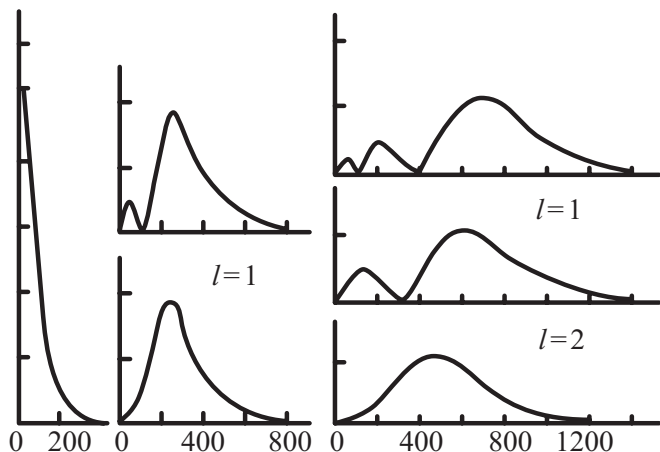
$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, 5 \dots \infty, \\ l &= 0, 1, 2, 3 \dots (n-1), \\ m_e &= -l, \dots 0, \dots +l; \Sigma(2l+1). \end{aligned}$$

2.29-njy deňlemeden görnüşi ýaly, n we l R funksiýasynyň aňlatmasyna girýän ululyklardyr. Şonuň üçin hem olar atomda elektronlaryň bolup biljek ýerleriniň mümkinçilikleriniň radial ýerleşiş funksiýalaryny kesgitleýärler. Wodorod atomy üçin bu funksiýanyň grafigi 2.8-nji suratda görkezilendir. Ordinatalar okunda $R^2(r)$ -iň $4\pi r^2$ bolan köpeltmek hasylynyň bahasy goýulandyr. Bu köpeldijiniň girizilmegi netijesinde meselä polýar koordinatalaryň sistemasynda seredilende, göwrüm elementine dv , galyňlygy dr bolan, şar gatlagynyň göwrümi hökmünde seretmek bolar, ýagny $dv = 4\pi^2 dr$.

ψ^2 -y $4\pi^2 r$ -a köpeltmek bilen biz mümkinçiligiň göwrüm birligine bolan gatnaşygyny alman, eýsem onuň aralyk birligine (jisimiň ýadro bilen aralyk birligine) bolan gatnaşygyny, ýagny elektron dykzlygynyň radikal ýerleşiş funksiýasyny alarys. 2.8-nji suratda Bor-Zommerfeldiň teorýasyndan tapawutlylykda kwant mehanikasy elektronyň atomyň islendik nokadynda bolup biljekdigini, ýöne onuň giňişligiň dürli ýerlerinde ýerleşiş mümkinçiliginiň birmeňzeş däl-digini görkezýär.

Atomda elektronyň hereketi barasyndaky häzirki zaman düşüňjä, atom giňişliginiň dürli nokatlarynda dykzlygy ψ^2 bahasy bilen kesgitlenýän «elektron bulutjagazlary» diýen düşüňje gabat gelýär.

Häzirki wagtda «orbita» diýen düşüňjä derek «orbital» diýen termin ulanylyp, ol kwant mehanikasynyň kanunyna laýyklykda degişli ψ^2 - funksiya bilen kesgitlenilýän, elektronyň giňişlikde orun tutup bi-



2.8-nji surat. Dürli ýagdaýdaky wodorod atomynda elektronyň bolup biljek mümkinçiliginiň radial ýerleşdirilişi.

lijilik mümkinçiliginiň ýerleşişini görkezýär. Orbitaly häsiýetlendirýän tolkun funksiýasyny gysgaça orbital diýip atlandyrýarlar.

Atomda elektronyň ýagdaýyny ýazgy üsti bilen häsiýetlendirmek maksady bilen n -kwant sany sifrlar, l – bolsa harp ýa-da sanlar arkaly belgileýärler:

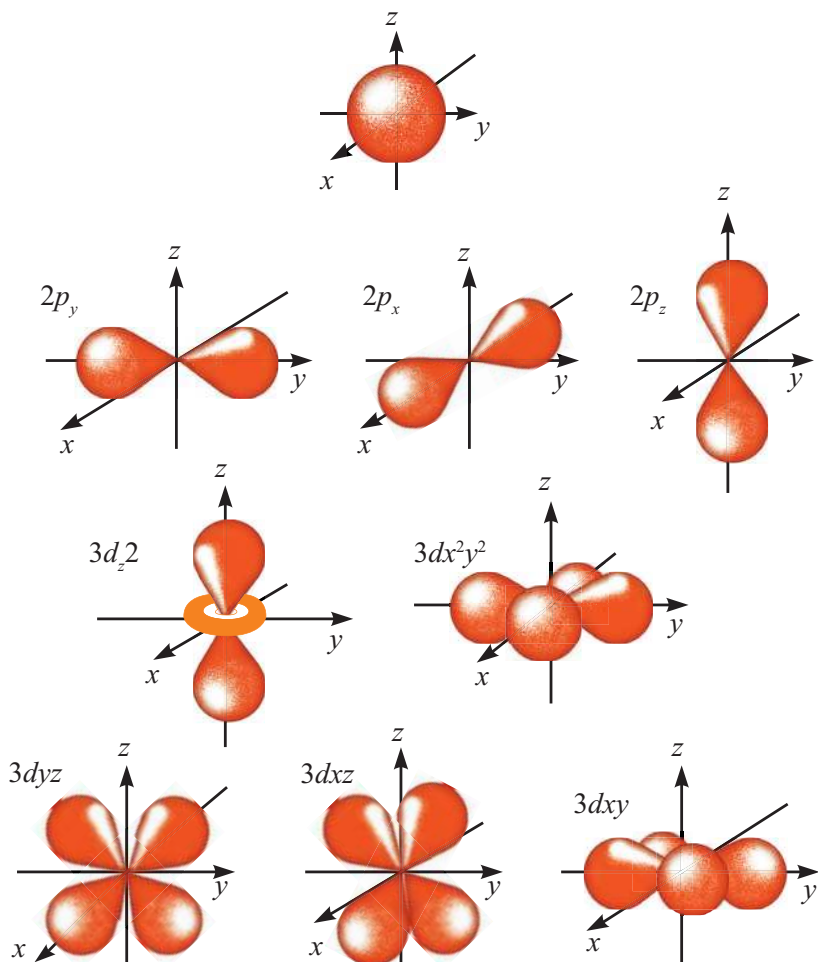
$$l \ 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5,$$

$$s \ p \ d \ f \ g \ h.$$

$1s^1$ diýen ýazgy «bir es bir» diýip okalýar we ol atomda n we l kwant sanlarynyň bahasyna deňişlilikde 1 we 0 deň bolan bir elektronyň bardygyny aňladýar. $2p^2$ diýen ýazgy atomda $n=2$ we $l=1$ deň bolan iki sany elektron bar diýmekdir.

Elektron bulutjagazlarynyň görnüşini esasan tolkun funksiýasynyň burç düzijileri $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ kesgitleýär. Olary şekillendirmek üçin polýar diagrammalary ulanylýar.

Eger-de polýar sistemanyň merkezinden (atom ýadrosyndan) islendik burçlar arkaly çykýan we $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ proporsional bolan tükeniksiz kesimleriň köplügin gursak, onda kesimleriň gutarýan nokatlary orbitalyň şekilini häsiýetlendirýän belli bir üsti emele getirer. Polýar diagrammasy diýmek, şol üstleri şekillendirmek diýmekdir.



2. 9-njy surat. Atomda dürli ýagdaýdaky elektronlar üçin olaryň bulutjagazlarynyň şekili (ψ^2 polýar diagrammalary).

Köp halatlarda $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ polýar diagrammasyna derek onuň kwadratynyň polýar diagrammasy ulanylýar. 2.9-njy suratda elektroňyň käbir ýagdaýy üçin onuň bulutjagazynyň şekilini görkezýän ψ^2 polýar diagrammalary getirilendir.

Orbitallaryň görnüşleri himiki baglanyşygy öwrenmekde örän uly ähmiýete eýedir. Olary shemalarda, köplenç görnüşleri we proporsionalary boýunça ýoýulan, stillesdirilen ýagdaýda şekillendirýärler.

2.5.2. Kwant sanlar. Pauliniň prinsipi

Himiki baglanşygy we maddalaryň häsiýetini öwrenmekde kwant sanlarynyň ähmiýeti örän uludyr.

Olar (n, l, m_l) elektron bulutjagazlarynyň geometriki we hereket aýratynlyklaryny häsiýetlendirýärler. Belli bolşy ýaly, kwant mehanikasy elektrona atom ýadrosyndan islendik daşlykda ýerleşmäge rugsat berýär, emma muňa garamazdan, atomyň dürli nokatlarynda onuň ýerleşiş mümkinçiligi birmeňzeş däldir. Atomda elektron dykzlygynyň ýerleşişini anyklamak elektronyň ýadrodan ortaça daşlygyny (orbitalyň ölçegini häsiýetlendirýän) r_{ort} ululygy hasaplamaga mümkinçilik berýär. Bu ululygyň r_{ort} bahasy n we l baglydyr.

Wodorod atomyndaky we wodorod görnüşli ionlardaky (He^+ , Li^{2+} ...) elektron üçin r_{ort} aşakdaky gatnaşyk ýaly aňladylýar:

$$r_{\text{ort}} = \frac{a_0 n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}, \quad 2.31$$

bu ýerde: Z – ýadronyň zarýady; a_0 – birinji Bor orbitasynyň radiusy. 2.31-nji deňlemeden görnüşi ýaly r_{ort} takmynan n^2 proporsionaldyr. Şeýlelikde, n kwant sany elektron orbitalynyň ölçegini kesgitleýär diýip aýtmak bolar.

Wodorod atomynda elektronyň energiýasy diňe n -e bagly bolmak bilen, Şredingeriň deňlemesiniň çözgüdi aşakdaky arabaglanyşyga getirýär:

$$E = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2}. \quad 2.32$$

Bu aňlatma Boryň teoriýasyndan gelip çykýan aňlatma ýalydyr. Ýöne ondan tapawutlylykda kwant mehanikasy, bu netijä Şredingeriň deňlemesini çözmek arkaly gelýär.

Elektronyň esasy häsiýeti bolan onuň energiýasyny kesgitleýänligi üçin n baş kwant sany adyny aldy.

n –kwant sany atom orbitallarynyň esasy üstleriniň sanyna deňdir.

Esasy üst diýip $\phi=0$ we $\phi^2=0$ deň bolan nokatlaryň geometriki ýerine aýdylýar. Olar merkezi ýadro bilen gabat gelýän sferalar we

ýadronyň üstünden geçýän tekizlikler görnüşinde bolup bilerler. Tekizlik ýagdaýyndaky üstleriň sany l -e deň bolup, olaryň predel mukdary $(n-1)$ deňdir, sebäbi sferiki görnüşli esasy tekizlikleriň biri ýadrodan tükeniksiz daşlykda ýerleşendir. Netijede, ýagny $0 \leq l \leq (n-1)$.

l -i orbital kwant sany diýip atlandyryşlar we ol elektronyň orbital hereket momentiniň sanyny kesgitleýär.

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{1(l+1)} \quad 2.33$$

Impuls momenti wektor ululygy bolup, onuň ugry m_e kwant sanynyň kömegi bilen tapylýar. Bu ugur koordinatalar okunyň proeksiýasyna berilmek bilen, onuň diňe bir oka bolan proeksiýasyny tapmaga mümkinçilik berýär.

Eger-de moment wektoryň hemme üç proeksiýasy kesgitlenilse, onda elektronyň traektoriýasy takyk belli bolardy. Belli bolşy ýaly, munuň özi Geýzenbergiň näbellilik düzgünine garşy gelyär.

Hereket mukdarynyň momentiniň proeksiýasy kwantlaşan bahalara eýe bolup biler.

$$M = \frac{h}{2\pi} m_e \quad 2.34$$

m_e – magnit kwant sany adyny aldy. Eelektronyň bar bolan erkinlik derejelerini (olar üç sanydyr) häsiýetlendirýän n , l , m_e kwant sanlary onuň hereketini suratlandyrmaga doly mümkinçilik bermeýär. Elektron aýene bir dördünji erkinlik derejesi, ýagny öz hususy okunyň daşyndan dürli tarapa aýlanmak hereketi mahsusdyr. Bu hereket spin diýlip atlandyrylýar we ol elektronyň hususy hereket mukdarynyň momentini häsiýetlendirýär.

Hususy hereket mukdarynyň momentiniň proeksiýasy diňe iki baha eýe bolup biler:

$$+ \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}; \quad - \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$$

Spin kwant sany s diňe $+\frac{1}{2}$ we $-\frac{1}{2}$ bahalaryna eýe bolup, elektronyň hususy okunyň daşynda aýlanýandygyny görkezýär.

Şeýlelikde, n , l , m we s kwant sanlary atomda elektronýň hereketini doly häsiýetlendirýärler. Köp elektronly atomda hemme dört kwant sanlary birmeňzeş bolan, hatda iki sany elektron hem bolup bilmez. Bu hadysa Pauliniň gadagan edijilik düzgüni diýip aýdylýar.

2.6. KÖP ELEKTRONLY ATOMLAR

Şredingeriň deňlemesi diňe bir elektronly atomlar we ionlar (H , He^+ , $Li^{+2}...$) hem-de H_2^+ üçin takyk çözülýär. Köp elektronly atomlarda elektron diňe bir ýadronyň meýdanynda hereket etmän, eýsem ol başga elektronlaryň meýdanynda hem hereket edýär.

Bu görnüşli sistemalarda köp elektronly atomda elektronlaryň ýagdaýy bir elektronly golaýlaşdyrylan atom gurluş sistemasynyň üsti bilen beýan edilýär.

Bu usulyň manysy şundan ybaratdyr, ýagny, meselem, Be atomynyň gurluşy beýan edilende ilki bilen Be^{+4} ionyndaky ($Z=+4$ we elektronynyň sany 1-e deň bolan sistemadaky) ýeke-täk elektron häsiýetlendirilýär, soňra bu sistemada (Be^{3+} -de) ýene bir elektron ýerleşdirilip onuň Be^{2+} ionyndaky ýagdaýy kesgitlenilýär we ş.m. (sistemada her täze elektron ýerleşdirilende atomyň energiýasy minimal bolmalydyr.)

Şeýlelikde, atomyň elektron gurluşy barada maglumat alýarlar. Atomda elektronýň ýerleşiş ýagdaýyny bilmeklik, atomlaryň häsiýetini we periodik kanunyň manysyny düşündirmäge mümkinçilik berýär.

Köp elektronly atomlarda elektron beýleki elektronlaryň meýdanynda hereket edýär. Munuň özi elektronýň energiýasynyň bir wagtyň özünde baş (n) hem-de goşmaça (l) kwant sanlara bagly bolmagyna getirýär. n we l bahasynyň ýokarlanmagy bilen energiýa artýar. Köp elektronly atomlarda elektronlaryň mukdary näçe köp boldugyça l -iň energiýa bolan täsiri şonça güýçlüdir.

Natriý atomynyň $n=3$, $l=0$ ($3s$) we $n=3$, $l=1$ ($3p$) deň bolan walent elektronlary üçin $3s$ we $3p$ ýagdaýlarynyň energetiki aratapawudy $2,1\text{ en}$ deňdir. Bu tapawut $3,1\text{ en}$ bolan $3s$ we $4s$ ýagdaýlaryň energetiki aratapawudyna örän golaýdyr. Belli bir n üçin l -iň bahasynyň

ulalmagy bilen elektronynyň energiýasy ns , np , nd hatary boýunça çepden saga artýar. Atomda n elektronynyň esasy energetiki derejesini, l —bolsa şol derejäniň (n) çäginde ýerleşen energetiki taýdan birmeňzeş goşmaça elektron derjeleriniň toplumyny (podurowenleri) häsiýetlendirýär. Elektrik ýa-da elektromagnit meýdanlarynda goşmaça derejeler toplumynyň energiýalary birmeňzeş däldir. Sebäbi ol meýdanlaryň täsiri netijesinde hereket mukdarynyň momentiniň wektorlary giňişlikde dürli ugurlar boýunça ýerleşendirler.

Energetiki derejeler energiýasynyň artmagy aşakdaky hatar boýunça ýerleşýärler:

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

Pauliniň düzgüni atomda şol bir n -e degişli elektronlaryň mukdaryny çäklendirýär. Meselem, $n=1$ üçin, $l=0$ we $m=0$ deň bolup, ol derejede spinleri boýunça tapawutlanýan diňe iki sany elektron bolup biler. $n=2$ derejede elektronlaryň sany 8-e deňdir we ş.m.

| n | l | m | s | n | l | m | s |
|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|
| 2 | 0 | 0 | +1/2 | 2 | 1 | 1 | +1/2 |
| 2 | 0 | 0 | -1/2 | 2 | 1 | 1 | -1/2 |
| 2 | 1 | 0 | +1/2 | 2 | 1 | -1 | +1/2 |
| 2 | 1 | 0 | -1/2 | 2 | 1 | -1 | -1/2 |

Umuman, atomda islendik n derejedäki elektronlaryň maksimal sany $2n^2$ deňdir. n —elektronlaryň ýadrodan ortaça daşlygyny kesgitleýär, şonuň üçin hem ýadrodan birmeňzeş daşlykda ýerleşen elektronlar toplumyna *elektron gatlagy* diýip at berýärler. Gatlaklar harplar arkaly belgilenýär:

$$\begin{array}{cccccc} n = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ & K & L & M & N & O \end{array}$$

l —kwant sany birmeňzeş bolan elektronlar toplumyny bolsa elektron bardasy diýip atlandyrýarlar. Bardanyň elektron sygymy $2(2l+1)$ deňdir we s -, p -, d -elektron bardalaryny tapawutlandyrýarlar. Elektron bardalary (s -, p -, d -) doldurylanda atomda spinleriň

jemi maksimal bolmalydyr (Hundyn düzgüni). Meselem, $1s^2 2s^2 2p^3$ elektron konfigurasiýaly azot atomy üçin bardalarda elektronlaryň iki görnüşde ýerleşdirilmegi mümkindir.



Atom spektleriniň analizi we kwant mehanikasy kwant ýa-çeýkalarynyň ilki bilen magnit kwant sanlary bilen tapawutlanýan elektronlar bilen doldurulanlygyny, diňe şondan soňra ýa-çeýkalarda jübütleşen elektronlaryň bolup biljekdigini subut edýär. Şeýle hem Pauliniň düzgüniň esasynda şol bir ýa-çeýkada spinleri boýunça tapawutlanýan diňe iki sany elektron ýerleşip biler.

2.7. ATOMLARYŇ IONLAŞMA ENERGIÝASY WE OLARYŇ ELEKTRONY BIRLEŞDIRIP BILIJILIK UKYBY

Atomyň himiki aktiwligi onuň özünde elektron saklap bilijilik ukybyna baglydyr. Kadaly ýagdaýdaky atomdan elektrony aýyrmak üçin sarp edilýan energiýa ionlaşma energiýasy J diýlip, ol atom spektrleriniň üsti bilen kesgitlenilýär. Köp elektronly atomlar üçin olaryň ionlaşma energiýasy iki we ondan hem köp bolup biler. Birinji elektronyň ionlaşma energiýasy J_1 ikinji elektronyň ionlaşma energiýasyndan J_2 birnäçe esse kiçidir we ş.m.

$$J_1 < J_2 < J_3 \dots < J_i$$

2.1-nji tablisada elektron-woltda käbir atomlaryň ionlaşma bahalary getirilendir.

Iň pes bahaly, ionlaşma energiýasy daşky elektronlaryny ýeňillik bilen giderýän aşgar metallaryna degişlidir. Şol bir element üçin bir ionlaşma basgançagyndan başga ionlaşma basgançagyna geçilende onuň ionlaşma energiýasy birden has ulalýar, sebäbi emele gelýän položitel ionyň zaryady artyp, ol özüne elektrony has güýçli dartyp

başlaýar. Himiki reaksiýalaryň energetiki efektlerine düşünmeklik üçin birinji ionlaşma potensiyalaryň ähmiýetiniň örän möhümdigini bellemek gerek. Hakykatdan-da diňe şol ululyklaryň bahasy (5–10 eB) reaksiýalaryň ýylylyk efektlerine has golaýdyr.

2.1-nji tablisa

Ionlaşmanyň dürli basgançaklary üçin ionlaşma energiýasy

| Elementler | $J \quad EW_e$ | | | | |
|------------|----------------|--------|---------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| H | 13,595 | | | | |
| He | 24,581 | 54,403 | | | |
| Li | 5,390 | 75,619 | 122,419 | | |
| Be | 9,310 | 18,205 | 153,850 | 217,656 | |
| B | 8,296 | 25,149 | 37,920 | 259,298 | 340,127 |
| C | 11. 256 | 24,376 | 47,871 | 64,48 | 392,000 |
| N | 14,53 | 29,593 | 47,426 | 77,450 | 97,863 |
| O | 13,6114 | 35,146 | 54,934 | 77,394 | 113,873 |
| F | 117,418 | 34,980 | 62,646 | 87,230 | 114,214 |
| Ne | 21,559 | 41,07 | 63,500 | 97,16 | 126,400 |
| Na | 5,138 | 47,290 | 71,650 | 98,830 | 138,600 |

Atomyň möhüm energetiki häsiýetleriniň biri hem onuň özüne erkin elektrony dartyp bilijilik ukybydyr. Teoretiki we eksperimental işler köp atomlar üçin olaryň ýadrosynyň, erkin elektron bilen dartýşma energiýasynyň, şol erkin elektronyň atom bardasyndaky elektronlar bilen itekleşme energiýasyndan uludygyny görkezýär. Şeýleleikde, neýtral atoma goşmaça elektronyň birleşmegi otrisatel zarýadly ionyň emele gelmegine getirýär. Otrisatel iondan elektrony aýyrmak üçin sarp edilýän energiýa E bolsa atomyň elektron birleşdirip bilijilik ukyby diýilýär. Kwant mehanikasynyň esasynda edilen hasaplamalar atoma iki we ondan köp elektron birleşende itekleşme energiýasynyň elmydama dartýşma energiýasyndan uludygyny, şeýleleikde, atomyň iki we ondan köp elektrony birleşdirip bilijilik ukybynyň ýokdugyny görkezdi. Şonuň üçin hem otrisatel zarýady iki we ondan uly bolan bir atomly ionlar (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-}) erkin görnüşinde duş gelip bilmezler.

Termodinamiki hasaplamalar bu görnüşli ionlaryň diňe bir erkin ýagdaýda däl, eýsem molekulalarda, ionlarda hem bolup bilmejekdigi subut edýär. Elektron birleşdirip bilijilik ukyby diňe käbir atomlar üçin bellidir (2.2-nji tablisa).

2.2-nji tablisa

Käbir atomlaryň elektron birleşdirip bilijilik ukyby

| Atom | E, eB | Atom | E, eB | Atom | E, eW | Atom | E, eW |
|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|
| H | 0,754 | C | 1,27 | Na | 0,34 | S | 2,077 |
| He | -0,22 | N | -0,21 | Mg | 0,22 | Cl | 3,614 |
| Li | 0,59 | O | 1,467 | Al | | Br | 3,37 |
| Be | 0,38 | F | 3,448 | Si | 1,84 | S | 3,08 |
| B | 0,30 | Ne | -0,22 | P | 0,84 | Se | 2,02 |

Iň ýokary elektron birleşdirip bilijilik ukyby galogenlere mahsusdyr. Atomyň ionlaşma energiýasy we elektrony birleşdirip bilijilik ukyby barasyndaky düşünje ion görnüşli himiki baglanyşygy düşündirmäge mümkinçilik berýär. Goý A we B atomlaryň arasynda baglanyşyk, elektronyň bir atomdan başga atoma tarap süýşmegi bilen geçýan bolsun.

Eger elektron B atomdan A atoma geçýan bolsa, onda bu proses energiýanyň bölünip çykmagy $E_A - J_B$ bilen baglydyr.

$E_A - A$ atomyň elektron birleşdirip bilijilik ukyby; $J_B - B$ -nyň ionlaşma energiýasy. Proses ters taraplaýyn geçse onda $E_B - J_A$ deň bolan energiýa bölünip çykardy. Elektronyň B -den A atoma geçýänligi sebäpli A^- we B^+ ionlary emele gelýär. Diýmek,

$$E_A - J_B > E_B - J_A \quad 2.35$$

bolup, proses energiýanyň bölünip çykýan ugry boýunça geçýär.

Bu deňsizligi aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$E_A + J_A > E_B + J_B. \quad 2.36$$

$E = 1/2(E + J)$ ululyga atomyň *elektrootrisatelligi* diýip at berilýär.

Baglanyşyk emele getirýan atomlaryň arasynda elektron hemişe elektrootrisatelligi ýokary bolan atoma tarap süýşýär. Diýmek, elektrootrisatellige himiki baglanyşyga gatnaşýan atomyň elektron bir-

leşdirip bilijilik ukybyny häsiýetlendirýän ululyk diýip düşünmek bolar.

Atomyň elektrootrisatelligi üýtgeýän ululykdyr. Ol elektrootrisatelligi kesgitlenilýän atomyň daşyny gurşap alan atomlaryň häsiýetine baglydyr.

Meselem, erkin ýagdaýyndaky hloryň elektrootrisatelligi onuň galogenidleriň (KCl , NaCl , TiCl_4) düzümindäki atomlarynyň elektrootrisatelligi bilen birmeňzeş däldir. Şeýle hem bolsa, bu düşünje köp birleşmelerde himiki baglanyşygy düşündirmek we häsiýetlendirmek üçin örän peýdalydyr.



III **бap**

PERIODIK KANUN WE PERIODIK SISTEMA

3.1. ATOMLARYŇ ELEKTRON GURLUŞY

Periodik kanun 1869-njy ýylda açylyp, ol aşakdaky ýaly kesgitleýär.

Elementleriň häsiýetleri, olaryň sada hem çylşyrymly maddalarynyň häsiýetleri we görnüşleri, atom agyrlyklaryna bagly periodiki üýtgeýärlər. Periodik kanun özüniň beýanyny elementleriň periodik sistemasyndan tapdy.

Häzirki wagta çenli elementleriň periodik sistemasynyň ýüzlerçe warianty teklipl edilip, olaryň içinde gysga we uzyn görnüşli wariantlar has giňden ulanylýar.

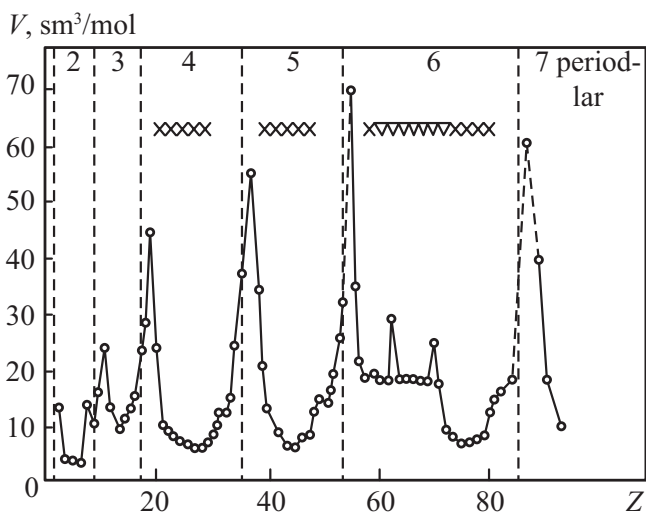
Atom gurluşynyň öwrenilmegi, periodiki sistemany, elementleriň atom gurluşlaryna laýyklykda, belli bir tertipde ýerleşdirilen, tablisa görnüşinde bolup biljekdigini görkezdi. Kadaly (oýandyrylmadyk) ýagdaýyndaky atomyň elektron gurluşy onuň elektronynyň sanyna baglydyr.

Atomda elektronyň sany onuň položitel zarýadynyň sanyna deňdir. Şeýlelikde, ýadronyň zarýady atomyň gurluşyny kesgitleýän, ýagny elementleri häsiýetlendirýän ululukdyr. Şonuň üçin hem häzirki wagtda periodik kanun aşakdaky ýaly kesgitlenilýär:

Elementleriň häsiýetleri atomlarynyň zarýadyna bagly periodiki üýtgeýändirler. Ýadronyň zarýady periodiki sistemada elementleriň ornuny we olaryň ýagdaýyny kesgitleýär. Periodiki sistemada elementleriň tertip belgisi atomyň ýadrosynyň položitel zarýadyna deňdir.

Örän köp halatlarda ýadronyň zarýadynyň artmagy (protonlaryň sanynyň köpelmegi) elementi emele getirýän izotoplaryň ortaça massasynyň (elementiň atom massasynyň) ulalmagyna getirýär. Bu ýagdaý elementleri atom massalarynyň artmaklygyna laýyklykda ýerleşdirip, periodik sistemany düzmäge mümkinçilik berdi. Bu düzgüne diňe elementleriň üç jübtüniň Ar we K, Co we Ni, Te we J ýerleşşi gabat gelmeýär. Ýadrosynyň zarýadynyň kiçiligine garamazdan her bir jübütdäki birinji elementiň atom massasy ikinji elementiňkiden az-kem ýokarydyr. Tablisada bu elementleriň ýerleşdirilişi olaryň atom massasynyň artmak tertibine bagly dälidir.

Periodik kanunyň häzirki zaman kesgitlemesi göräýmäge düzgüne gabat gelmeýän bu ýagdaýy doly düşündirýar. Periodik kanun elementleriň häsiýetiniň ýadronyň zarýadyna funksional baglylykda periodik üýtgeýändigini görkezýar. 3.1-nji we 3.2-nji suratlarda atom göwrüminiň (sada maddanyň molunyň göwrümi) we atomyň birinji ionlaşma energiýasynyň, elementiň tertip belgisine bagly periodiki üýtgeýşi görkezilendir. Bular ýaly baglanyşyk elementleriň beýleki häsiýetleri üçin hem mahsusdyr. (Gysylma we giňelme koeffisiýentleri, ereme we gaýnama temperaturalary, ion radiýuslary we ş.m.).

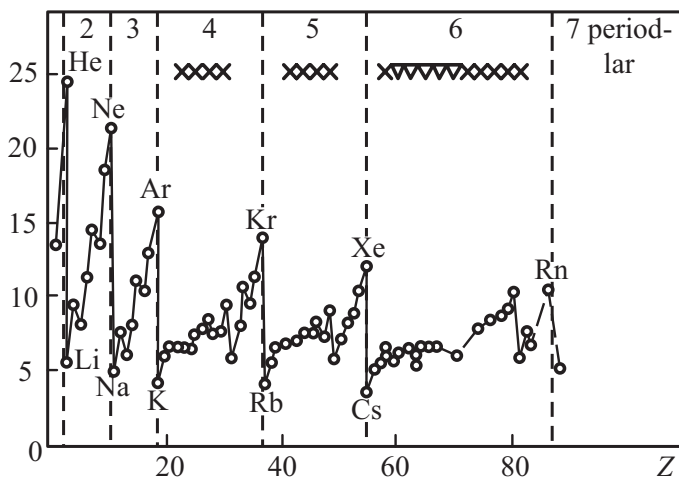


3.1-nji surat. Sada maddalaryň atom göwrüminiň elementiň tertip belgisine baglylygy.

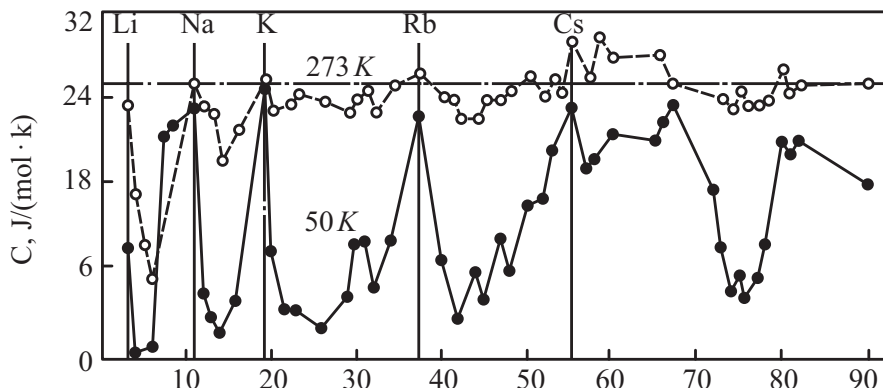
Goşmaça toparçanyň elementleri X – bilen, lantanoidler bolsa Y – bilen belgilenilýär.

Elementiň tertip belgisine bagly periodik üýtgemeyän häsiýeti ýok diýen ýalydyr. Göräýmäge sada maddalaryň udel ýylylyk sygymy tertip belgä bagly periodik üýtgemeyän ýalydyr. Hakykatda udel ýylylyk sygymynyň (c) we atom massasynyň (A) köpeltmek hasyly Ptiniň we Dýulongyň düzgünine laýyklykda takmynan hemişelik ululykdyr (1.16 deňlemä ser.).

Ol deňleme atom massasynyň artmagy bilen udel ýylylyk sygymynyň kem-kemden peselýändigini görkezýär. Şeýlelikde, elementiň bu häsiýeti onuň atom belgisine bagly periodik üýtgemeyän ýaly bolup görünýär. 3.3.-nji suratda 273°K getirilen grafikden has ýeňil elementleriň eksperimental bahalary aýrylsa, onda galan nokatlar üçin $C \approx 26 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ deň bolup olaryň hemmesi gorizonta çyzygyň ugry boýunça ýerleşerler. Bu bolsa atomyň ýylylyk sygymynyň tertip belgä bagly periodik üýtgemeyändigine şaýatlyk edýär. Emma 50°K $C=f(Z)$ üçin alnan grafik bolsa ýylylyk sygymynyň, elementiň tertip belgisine bagly periodiki üýtgeýändigini görkezýär. Şeýlelikde, 273°K üçin gurlan grafik 1.16-njy deňlemäniň takmynanlygyny



3.2-nji surat. Birinji ionlaşma energiýasynyň elementiň tertip belgisine baglylygy.



3.3-nji surat. Atom ýylylyk sygymynyň elementiň tertip belgisine baglylygy.

görkezmän, eýsem temperaturanyň ýokarlanmagy bilen periodiki üýtgemäniň gowşaýandygyny görkezýär. Rentgen spektriniň liniýasynyň ýygylgyny hem periodik üýtgeýän häsiýet hasap etmek bolar. Aşakdaky deňlemäniň esasynda elementiň tertip belgisiniň artmagy bilen ol birsydyrgyn ulalýar.

$$\sqrt{\nu} = A(Z - B). \quad 3.1$$

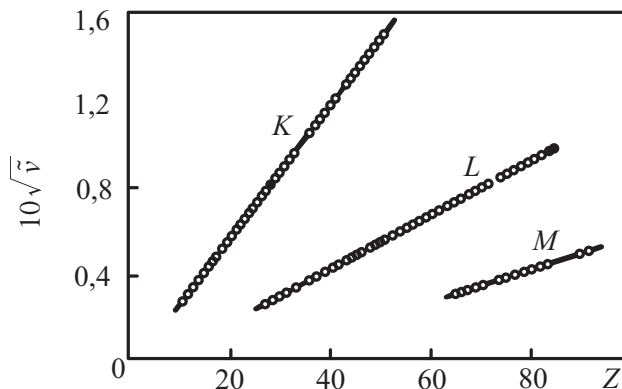
Bu baglanyşma Mozli tarapyndan (1913) eksperimental usul bilen kesgitlenip, onuň adalatlydygyny 3.4-nji surat görkezýär. Mozli atom ýadrosyndaky zarýadyň san taýdan elementiň tertip belgisine deňdigini we elemntleriň periodik sistemada dogry ýerleşdirlendiklerini subut etdi.

Mozliniň deňlemesi (3.1) elementiň terip nomerini eksperimental subut etmäge mümkinçilik berýär. 3.1-nji deňlemäni teoretiki ýol bilen almak bolar. Belli bolşy ýaly rentgen şöhlesi atomda, elektronlar bir içki goşmaça energetiki derejeden başga bir içki energetiki derejä geçenlerinde ýüze çykýar.

Bir elektronly atomlar we ionlar üçin term aşakdaky formula bilen aňladylýar:

$$T = RZ^2/n^2, \quad 3.2$$

bu ýerde: R —Ridbergiň hemişeligi; $n-1$ -den ∞ çenli üýtgeýän bütün san.



3.4-nji surat. Rentgen spektriniň K , L , M seriýalarynyň liniýalary üçin $\sqrt{\tilde{\nu}}$ -iň elementiň tertip belgisine baglylygy.

3.2-nji deňlemäni atomda içki goşmaça energetiki derejäniň birindäki elektron üçin ulanar ýaly üýtgedip ýazmak bolar.

Seredilýan elektrona garanyňda, ýadrodan has daşda ýerleşýän elektronlaryň, ýadro bilen gowşak baglanyşykda bolanlygy sebäpli, olaryň elektronýň energiýasyna bolan täsiri örän azdyr. Şonuň üçin hem olaryň seredilýän elektrona bolan täsiri hasap edilmeýär.

Seredilýän elektron bilen ýadro aralygynda ýerleşýän elektronlar bolsa, ol elektronýň ýadro bilen dartyşma güýjüne täsir edip, onuň peselmegine getirýär. Formal taýdan bu effekte, ýadronyň zarýadynyň elektrona bolan täsiriniň haýsy hem bolsa bir ululyga (b) kemelmegi hökmünde seretmek bolar.

(b —ekranirleýji hemişeligi). Onda 3.2-nji deňlemäni:

$T = R[(Z-b)^2/n^2]$ görnüşinde ýazmak bolar. Onuň kömegi bilen tolkun sanyny kesgitlemek bolar:

$$\tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2) = (z - b)^2 R[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]. \quad 3.3$$

Eger-de dürli atomlarda elektronlar şol bir energetiki derejeleri geçýän bolsa, onda $R[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$ hemişelik ululykdyr. Goý, muny (B^2) diýip belgiläliň onda Mozliniň formulasyna (3.1) meňzeş bolan, $\tilde{\nu} = B^2(Z-b)^2$ — deňlemäni alarys.

3.2. ELEMENTLERİN PERIODİK SISTEMASYNYŇ STRUKTURASY

Periodik sistema elementleriň häsiýetleriniň periodiki üýtgeýşine laýyklykda ýedi perioddan ybaratdyr.

Alty periodyň her biri 1, 2, 3, 4, 5, 6 degişlilikde 2, 8, 8, 18, 18, 32 element saklaýar.

Ýedinji gutarmadyk perioddyr.

1, 2 we 3-nji periodlary *kіçi*, galanlary bolsa *uly* periodlar diýlip atlandyrylýar.

Periodlar uzynlygy we beýleki alamatlary boýunça tapawutly bolandyklary sebäpli, olary tablisada otnositel ýerleşdirmegiň köp görnüşi bolup biler. Şu wagta çenli periodik sistemanyň 400-e golaý warianty mälimdir. Häzirki wagtda perodiki sistemanyň gysgaça we uzyn periodly wariantlary giňden ulanylýar. Periodiki sistemanyň gysga wariantynda her bir period (birinji perioddan başgasy) tipiki metallar (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) bilen başlap inert gazlary (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) bilen hem gutarýarlar. Li-den F-a, Na-dan Cl-a we ş.m. geçilende elementleriň metallik häsiýetleri gowşap, metal dällik häsiýetleri bolsa güýçlenýär.

Inert gazy şol bir periodyň tipiki metal däl elementi bilen täze başlanýan periodyň tipiki metal elementiniň arasyny bölýar.

Birinji periodda wodoroddan başga diňe bir element He bardyr. Diýmek, wodorodyň metallyk we metal dällik häsiýetlerini ýüze çykarmagyna garaşmak bolar.

Ikinji we üçünji periodlardan tapawutlylykda dördünji we bäşinji periodlar elementleriň sokulma dekadasyňy saklaýar. Meselem, dördünji periodyň ikinji elementiniň (Ca) yzyndan 10 sany *d*-element (Sc–Zn dekadasy) ýerleşip, olardan soňra bolsa periodyň esasy 6-sany *p*-elementi (Ga–Kr) ýerleşendir. 5-nji period hem edil şuna meňzeş gurlandyr.

6 we 7-nji periodlaryň her birinde elementleriň iki sany sokulma topary ýerleşýär. 6-njy periodyň ikinji elementi (Ba) yzyndan sokulma (La–Lu) ýerleşýär. Soňra *d*-elementleriň sokulma dekadasy (Hf–Hg) ýerleşip, periodyň yzyny onuň alty sany esasy elementi (Tl–Rn)

jemleýär. Gutarmadyk ýedinji period hem altynjy perioda meňzeş gurlandyr. Onda sokulma toparyň birinji elementi (Ac) yzyndan 14 sany element ýerleşendir. Soňky döwürde La we Ac degişlilikde elementleriň lantanidler we aktinidler toparyna goşýarlar. Wertikal boýunça periodik sistema 8 topara bölünýär. Öz gezeginde her topar baş we goşmaça toparçalara bölünýär.

Baş toparçalar 1 we 2-nji periodyň elementlerinden başlaýarlar. Goşmaça toparça bolsa sokulma elementlerinden ybaratdyr.

8-nji topar özboluşly aýratynlykly bolup, demriň (Fe, Co, Ni) we platina metallarynyň maşgalasyna (Ru, Rh, Pd, Os, Jr, Pt) degişli elementleriň «triadasyny» saklaýar. Lantanidler we aktinidleriň hataryndaky bir wertikalda ýerleşen her bir iki sany elemente lantanid-aktinid toparyny düzýän goşmaça toparçalar görnüşinde seretmek bolar.

Periodiki kanun sada maddalaryň, şeýle hem himiki birleşmeleriň häsiýetlerini kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Bu kanunyň esasynda Mendeleyew heniz näbelli açylmadyk elementleriň häsiýetlerini doly hasaplady. Belli bolşy ýaly, bu ýagdaý soňra doly tassyk boldy.

Mendeleyew näbelli sada maddalaryň we birleşmeleriň häsiýetlerini kesgitlemek üçin aşakdaky usuly ulandy. Ýagny ol näbelli häsiýetleri, periodik sistemada elementi dört tarapdan gurşap alan goňşy elementleriň häsiýetleriniň ortaça arifmetiki jemi görnüşinde kesgitledi. Meselem, Seleniň çep we sag tarapky goňşulary wodorodly birleşmeleri (H_3As , HBr) emele getirýän mysýak we bromdyr. Diýmek, selen hem wodorodly birleşme emele getirip H_2Se , ol birleşmäniň häsiýeti (ereme we gaýnama temperaturasy, suwda ereýjiligi, gaty we ergin ýagdaýyndaky dykzykzygy we ş.m.) H_3As we HBr häsiýetleriniň ortaça arifmetiki jemine golaýdyr. Şeýle hem H_2Se häsiýetini seleniň ýokarsynda we aşagynda ýerleşen elementleriň (kükürdiň we telluryň) bir atly birleşmeleriniň, H_2S we H_2Te , häsiýetleriniň ortaça arifmetiki jemi görnüşinde kesgitlemek bolar. Diýmek, H_2Se häsiýeti H_3As , HBr we H_2Te H_2S häsiýetleriniň ortaça arifmetiki jemi görnüşinde kesgitlenilse, onda ol has hem takyk we doly bolar. Bu usul häzirki wagtda hem öwrenilmedik maddalaryň häsiýetlerini kesgitlemek üçin giňden ulanylýar.

3.3. ELEMENTLERIŇ PERIODIK SISTEMASY. ATOMLARYŇ GURLUŞY WE HÄSIÝETLERI

Periodiki sistemanyň iň ajaýyp häsiýeti onuň islendik elementi-niň atomyny doly suratlandyranlygyndadyr. Elementleriň sistema-daky (periodlardaky, toparlardaky we goşmaça toparçalardaky) orny, olaryň energetiki derejelerinde elektronlaryň ýerleşişine baglydyr.

Atomyň gurluşyndan belli bolşy ýaly energetiki derejeleriň elek-tronlar bilen doldurylyşy esasan, Pauliniň we elektronlaryň iň az ener-giýaly ýagdaýynda bolmaga ymtylma düzgünine baglydyr. Muňa mysal edip 3.1-nji tablisada atomlaryň energetiki derejelerindäki we goşmaça derejelerindäki elektronlaryň maksimal mukdary getirilendir.

3.3.1. Kiçi periodlaryň elementleri

Periodik sistemanyň birinji elementi wodorod bolup, onuň ýad-rosyndaky:

$$\begin{array}{c} \ell=0 \\ m=0 \\ n=1 \quad \boxed{\uparrow} \quad {}_1\text{H } 1s^1, \\ s \end{array}$$

položitel zarýad bire deňdir we ýadronyň meýdanynda diňe bir elek-tron hereket edýändir. Oýandyrylmadyk ýagdaýyndaky atomda elek-tron birinji energetiki derejede bolup (3.1-nji tablisa) onuň hereketi $n=1$, $l=0$, $m=0$ we $s=1/2$ kwant sanlarynyň toplumy bilen häsiýet-lendirilýär.

Tertip belgisi boýunça sistemada ikinji element geliýdir.

$$\begin{array}{c} \ell=0 \\ m=0 \\ n=1 \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad {}_2\text{He } 1s^2. \\ s \end{array}$$

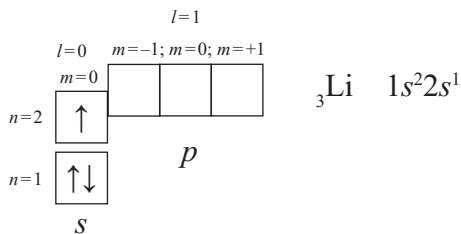
Geliýniň ýadrosynyň položitel zarýady ikä deňdir we onuň ýadro meýdanynda 2 elektron hereket edýändir.

Kadaly ýagdaýyndaky atomda birinji energetiki derejede diňe bir goşmaça dereje bolanlygy sebäpli elektronlaryň ikisi hem birinji energetiki derejede ýerleşendir. Şeýlelikde, ol elektronlar birmeňzeş kwant sanlar ($n=1$, $l=0$, $m=0$) bilen häsiýetlendirilip, özara spinleri ($s=+1/2$ we $-1/2$) bilen tapawutlanýarlar. Bu ýerden görnüşi ýaly, atomda dört kwant sany birmeňzeş bolan, hatda iki sany elektron hem bolup bilmez diýen Pauliniň gadagan edijilik düzgüniniň talaby ýerine ýetirilýär. Ikinji period tertip belgisi üçe deň bolan litiý elementinden başlanýar.

3.1-nji tablisa

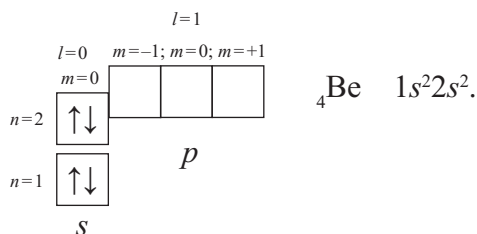
Dürli ýagdaýdaky elektronlar üçin kwant sanlar

| Energetiki dereje n | Energetiki goşmaça dereje l | Orbitallar, m | Her bir n üçin s | Elektronlaryň maksimal sany | |
|-----------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------|
| | | | | Energetiki goş. derejede l | energetiki derejede n |
| 1 | 0(s) | 0 | $\pm 1/2$ | 2 | 2 |
| 2 | 0(s) | 0 | $\pm 1/2$ | 2 | 8 |
| | 1(p) | +1, 0, -1 | $\pm 1/2$ | 6 | |
| 3 | 0(s) | 0 | +1/2 | 2 | 18 |
| | 1(p) | +1, 0, -1 | +1/2 | 6 | |
| | 2(d) | +2, +1, 0, -1, -2 | +1/2 | 10 | |
| 4 | 0(s) | 0 | +1/2 | 2 | 32 |
| | 1(p) | +1, 0, -1 | +1/2 | 6 | |
| | 2(d) | +2, +1, 0, -1, -2 | +1/2 | 10 | |
| | 3(f) | +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 | +1/2 | 14 | |

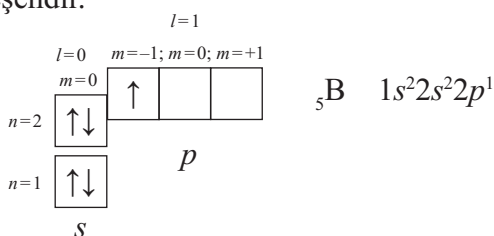


Onuň ýadrosynyň zaryady üçe deň bolup, kadaly ýagdaýyndaky litiý atomynyň ýadrosynyň meýdanynda üç sany elektron here-

ket edýändir. Olardan iki elektron edil geliý atomyndaky ýaly birinji energetiki derejede ýerleşip, şol bir kwant sanlar ($n=1, l=0, m=0, s=$) bilen häsiýetlendirilýär. Kwant sanlaryň mümkin bolan bahalarynyň diňe ilkinji iki elektrony häsiýetlendirmäge mümkinçilik berýänligi sebäpli Pauliniň düzgünine laýyklykda – üçünji elektron birinji elektron derejede ýerleşip bilmeýär. Diýmek, Pauliniň düzgüni üçünji elektronyň ikinji energetiki derejede ýerleşip, onuň $2s$ elektron bolmagyny talap edýär. Şeýlelikde, litiýniň elektron gurluşy $1s^2 2s^1$ görnüşde aňladylyp, $1s^2$ geliýniň elektron formulasyna gabat gelýär. Dördünji elementiň atomy berilliý $1s$ we $2s$ bardalarynda 4 sany elektron saklap, $1s^2 2s^2$ elektron konfigurasiýasyny emele getirýär:

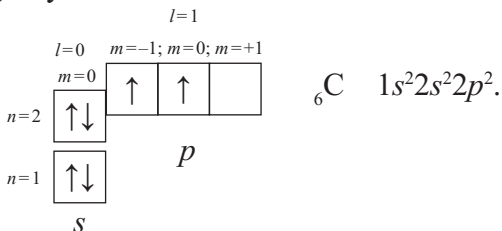


Tertip belgisi boýunça başinji element bolan boruň atomynda ilkinji 4 elektron edil berilliýniň atomyndaky ýaly $1s$ we $2s$ bardalaryny eýeläp, $n=2, l=1, m=-1, s=+1/2$ kwant sanlary bilen häsiýetlendirilýän başinji elektron bolsa p goşmaça derejäniň birinji (P_x) orbitalynda ýerleşendir.

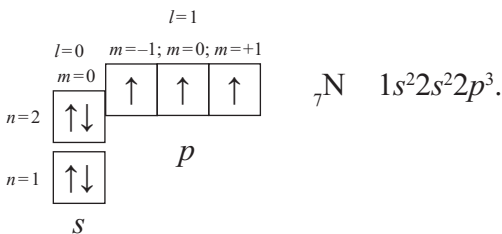


l –kwant sanynyň bahasyna baglylykda $2p$ goşmaça derejäniň üç sany orbitaly p_x, p_y, p_z bardyr. Pauliniň düzgünine laýyklykda olaryň her birinde iki sany elektron ýerleşip, $2p$ orbital maksimal 6 sany elektron saklap biler. Şeýlelikde, $2p$ orbitallar kem-kemden elektronlar bilen doldurylsa, onda hataryň bordan neona çenli bolan 6 sany

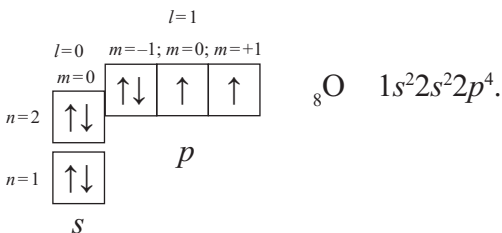
atomynyň elektron konfigurasiýasyny almak bolar. (3.2-nji tablisa). Uglerodda ikinji p elektron Hunduň düzgünine laýyklykda p_y orbitalynda ýerleşip iki sany ták elektron gurluşly uglerod atomynyň emele gelmegine getirýär:



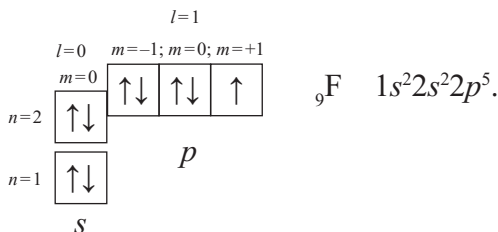
Hunduň düzgünine laýyklykda ugleroddan soňky atom azot üç sany táklaşan (her bir $2p$ orbitalda bir-birden ýerleşen) elektron saklaýar:



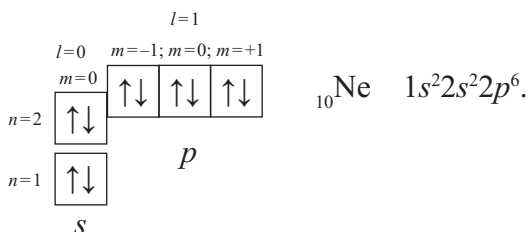
Kislorodda Pauliniň we Hunduň düzgünlerine laýyklykda 8-nji elektron p_x orbitalda ýerleşip $2p$ goşmaça energetiki derejesiniň ilkinji elektron jübütini emele getirýär.



Netijede, kislorod atomynda iki sany ták elektron galýar. Ftor atomynda $2p$ goşmaça derejesinde iki sany jübüt elektron saklaýan orbital ($2p_x$, $2p_y$) bolup, onda diňe ýeke ták jübütleşmedik elektron bardyr:

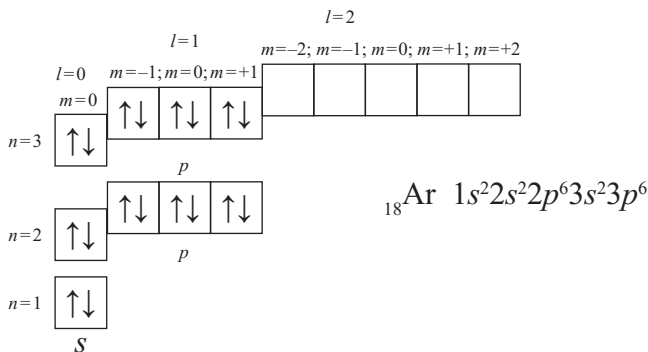


Ftordan soňky element neonyň atomynda hemme $3p$ orbital jübütleşen elektron saklap, $2p$ barda özüniň maksimal elektron sygym mümkinçiligine deň bolan 6 sany elektron saklaýar:



Litrden neona çenli atomlarda elektronlaryň ýerleşşi 3.2-nji tablisada görkezilendir. Period s goşmaça energetiki derejesinde nobatdaky elektrony ýerleşdirýän litiý atomyndan başlap, $2p$ goşmaça derejäniň doldurylmagy bilen tamamlanýar. Neondan soňky element natriýdan üçünji period başlanýar. Ol atomynda 11 sany elektron saklap, onuň 10-sy edil neon atomyndaky ýaly birinji we ikinji energetiki derejelerinde ýerleşendir. 11-nji elektron bolsa üçünji energetiki derejede ýerleşip kadaly ýagdaýyndaky atomlar üçin kwant sanlary $n=3$, $l=0$ -a deň bolan $3s$ elektrondyr.

Edil berilliý – neon atomlarynda ikinji energetiki derejäniň s , p goşmaça derejeleriniň doldurylyşy ýaly natriýden soňky Mg, Al, Si, P, S, Cl we Ar atomlarynda hem Pauliniň we Hunduň düzgünlerine laýyklykda üçünji derejäniň s we p goşmaça derejeleri kem-kemden elektronlar bilen doldurylýar. Eger üns berseňiz siz atomlarda üçünji energetiki derejäniň doly peýdalanylmadygyna göz ýetirersiňiz.



Argon atomynyň üçünji energetiki derejesinde bolmaly $2 \cdot 3^2 = 18$ elektrona derek bary-ýogy $8(3s^2 3p^6)$ elektron ýerleşendir. Diýmek, 10 elektrony ýerleşdirmäge mümkinçiligi bolan üçünji derejäniň 5 orbitally d-goşmaça derejesi doldurylman boş galýar. Indi, mundan beýläk periodlaryň elementler bilen doldurylyşy, şol periodlaryň belgilerine deň bolan energetiki derejeleriň elektronlar bilen doldurylyşyndan çalt gider.

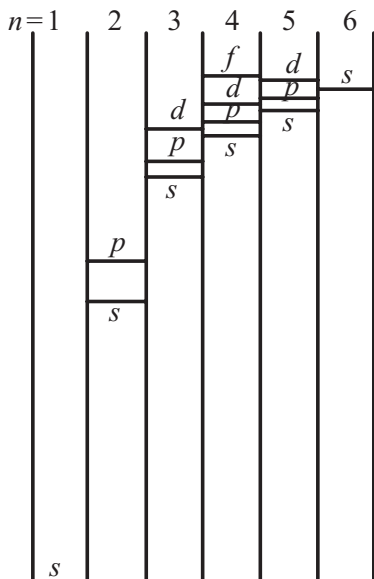
Periodik sistemanyň ilkinji 18 elementi üçin olaryň elektron energetiki derejeleriniň doly kwantlaşma shemasyna laýyklykda doldurylyşyny bellemek gerek (3.1-nji tablisa).

$$3d \rightarrow 4s \rightarrow 4p \rightarrow 4d \rightarrow 4f \rightarrow 5s \quad (1)$$

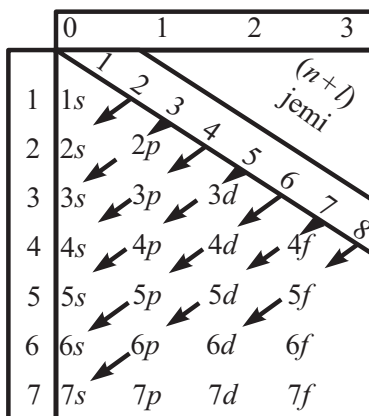
$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p$$

$$4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \quad (2)$$

Emma uly periodlaryň elementleri üçin, energetiki derejeleriň kwantlaşma shemasyna laýyklykda doldurylyşy bozulyp, tebigy dowam etmegiň deregine (1-nji hatar) olaryň doldurylyş tertibi has çylşyrymlaşýar (2-nji hatar). Munuň özi energetiki derejelerde elektronlaryň mukdarynyň artmagy bilen, olaryň ýadro meýdanynyň täze elektronlara bolan täsirini gowşatmagynyň netijesidir. Täze elektronlar ýadro tarapyndan gowşak dartylmak bilen wagtlaýynça ýadro golaý ýerleşen derejedäki orbitallary taşlap, ýadrodan daşlaşan energetiki derejäniň ýaçeýkalarynda ýerleşýärler.



3.5-nji surat. Köp elektronly atomlaryň energetiki derejeleriniň shemasy.



3.6-njy surat. Atomda elektronlaryň energetiki bardalarynyň doldurylýş tertibiniň shemasy.

Boş orbitalar bolsa «gijigip» soňky elementleriň atomlarynda doldurylýar. Emma muňa garamazdan energiýanyň minimallyk düzgüni bozulmaýar. (3.5-nji surat). Sebäbi köp elektronly atomlarda derejäniň energiýasy $(n+l)$ ulalmagy bilen kem-kemden artýar.

Hakykatdan hem edil şol çylşyrymly tertipde (2-nji hatar) energetiki derejelerini doldurylmagy, $n+l$ ulalmagy bilen elektronlaryň energiýasynyň hem kem-kemden artýandygyny görkezýär. (Kleçkowskiniň düzgüni). W.M.Kleçkowskiý tarapyndan $n+l$ jemiň artmagyna laýyklykda energetiki derejeleriň elektronlar bilen doldurylmagynyň hakyky düzgüni kesgitlenildi. Eger-de, iki sany elektron üçin $n+l$ birmeňzeş bolsa, onda ilki bilen n -i kiçi bahaly, soňra bolsa n -i uly bahaly bolan goşmaça derejeler doldurylýar (ýa-da l -i uly bolan, soňra bolsa l -i kiçi bolan goşmaça derejeler doldurylýar). Munuň özi energiýanyň minimallyk düzgünine laýyk gelýär (3.6-njy surat).

3.2-nji tablisanyň dowamy

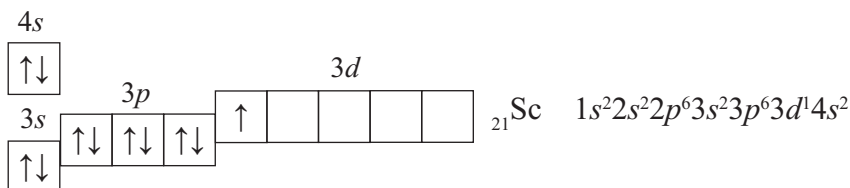
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----|----|-------------------|-----|----|--------------------------|
| 29. | Cu | $4s^23d^9$ | 59. | Pr | $6s^24f^3$ |
| 30. | Zn | $4s^23d^{10}$ | 60. | Nd | $6s^24f^4$ |
| 31. | Ga | $4s^23d^{10}4p^1$ | 61. | Pm | $6s^24f^5$ |
| 32. | Ge | $4s^23d^{10}4p^2$ | 62. | Sm | $6s^24f^6$ |
| 33. | As | $4s^23d^{10}4p^3$ | 63. | Eu | $6s^24f^7$ |
| 34. | Se | $4s^23d^{10}4p^4$ | 64. | Gd | $6s^25d^14f^7$ |
| 35. | Br | $4s^23d^{10}4p^5$ | 65. | Tb | $6s^24f^9$ |
| 36. | Kr | $4s^23d^{10}4p^6$ | 66. | Dy | $6s^24f^{10}$ |
| 37. | Rb | $[Kr] 5s^1$ | 67. | Ho | $6s^24f^{11}$ |
| 38. | Sr | $5s^2$ | 68. | Er | $6s^24f^{12}$ |
| 39. | Y | $5s^24d^1$ | 69. | Tm | $6s^24f^{13}$ |
| 40. | Zr | $5s^4d^2$ | 70. | Yb | $6s^24f^{14}$ |
| 41. | Nb | $5s^14d^4$ | 71. | Lu | $6s^25d^14f^{14}$ |
| 42. | Mo | $5s^14d^5$ | 72. | Hf | $6s^25d^24f^{14}$ |
| 43. | Tc | $5s^24d^6$ | 73. | Ta | $6s^25d^34f^{14}$ |
| 44. | Ru | $5s^14d^7$ | 74. | W | $6s^25d^44f^{14}$ |
| 45. | Rh | $5s^14d^8$ | 75. | Re | $6s^25d^54f^{14}$ |
| 46. | Pd | $4d^{10}$ | 76. | Os | $6s^25d^64f^{14}$ |
| 47. | Ag | $5s^14d^{10}$ | 77. | Ir | $6s^25d^74f^{14}$ |
| 48. | Cd | $5s^24d^{10}$ | 78. | Pt | $6s^25d^84f^{14}$ |
| 49. | In | $5s^24d^{10}5p^1$ | 79. | Au | $6s^15d^94f^{14}$ |
| 50. | Sn | $5s^24d^{10}5p^2$ | 80. | Hg | $6s^15d^{10}4f^{14}$ |
| 51. | Sb | $5s^24d^{10}5p^3$ | 81. | Tl | $6s^15d^{10}4f^{14}6p^1$ |
| 52. | Te | $5s^24d^{10}5p^4$ | 82. | Pb | $6s^15d^{10}4f^{14}6p^2$ |
| 53. | I | $5s^24d^{10}5p^5$ | 83. | Bi | $6s^15d^{10}4f^{14}6p^3$ |
| 54. | Xe | $5s^24d^{10}5p^6$ | 84. | Po | $6s^15d^{10}4f^{14}6p^4$ |
| 55. | Cs | $[Xe] 6s^1$ | 85. | At | $6s^15d^{10}4f^{14}6p^5$ |
| 56. | Ba | $6s^2$ | 86. | Rn | $6s^15d^{10}4f^{14}6p^6$ |
| 57. | La | $6s^25d^1$ | 87. | Fr | $[Rn] 7s^1$ |
| 58. | Ce | $6s^24f^2$ | 88. | Ra | $7s^2$ |

3.2-nji tablisanyň dowamy

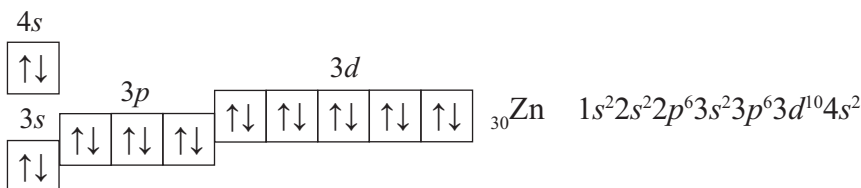
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----|----|------------------|------|------|---------------------|
| 89. | Ac | $7s^2 6d^1$ | 98. | Cf | $7s^2 6d^0 5f^{10}$ |
| 90. | Th | $7s^2 6d^2$ | 99. | Es | $7s^2 6d^0 5f^{11}$ |
| 91. | Pa | $7s^2 6d^1 5f^2$ | 100. | Fm | $7s^2 6d^0 5f^{12}$ |
| 92. | U | $7s^2 6d^1 5f^3$ | 101. | Md | $7s^2 6d^0 5f^{13}$ |
| 93. | Np | $7s^2 6d^0 5f^5$ | 102. | (No) | $7s^2 6d^0 5f^{14}$ |
| 94. | Pu | $7s^2 6d^0 5f^6$ | 103. | Lr | $7s^2 6d^0 5f^{14}$ |
| 95. | Am | $7s^2 6d^0 5f^7$ | 104. | Ku | $7s^2 6d^0 5f^{14}$ |
| 96. | Cm | $7s^2 6d^0 5f^8$ | 105. | Ns | $7s^2 6d^0 5f^{14}$ |
| 97. | Bk | $7s^2 6d^0 5f^9$ | | | |

nobatdaky elektronlar energetiki taýdan amatly bolan $4s$ goşmaça derejede ýerleşýärler. $3d$ barda üçin $n+1$ bahasy 5-e, $4s$ üçin bolsa 4-e deň. Şonuň üçin hem kaliniň we kalsiniň elektron strukturasy, degişlilikde (Ar) $4s^1$ we (Ar) $4s^2$ bilen aňladylýar.

Periodyň 21-nji elementinden (Sc),



30-njy elementine çenli (Zn)



nobatdaky 10 sany elektron üçin $3d$ orbital $4p$ goşmaça derejeden energetiki taýdan amatly bolup, elektronlar $3d$ goşmaça derejäniň orbitalarynda ýerleşýärler. $3d$ we $4p$ goşmaça derejeler üçin hem $n+l$ 5-e deňdir. Emma Kleçkowskiň düzgüni boýunça $n-i$ kiçi bolan we

ýadro golaý ýerleşen derejäniň goşmaça energetiki derejesi ($3d$) elektronlar üçin energetiki taýdan has amatlydyr. ($3d$) goşmaça derejäniň orbitalarynda elektronlar Hunduň düzgünine laýyklykda ilki bilen Sc-dan (21) Mn-e (25) çenli bir-birden, soňra Fe-den (26) Zn-e (30) çenli bolsa jübütleşen görnüşde ýerleşýärler (3.2-nji tablisa seret). Hrom we mis atomlarynda elektronlaryň $4s$ bardadan $3d$ barda «gaçýanlygyna» üns beriň.

IV periodyň 5-nji hatarynda Ga(31) – Kr(36) çenli nobatdaky 6 elektron $4p$ goşmaça derejäniň orbitalaryny eýeleýär. Şeýlelikde, periodyň soňky elementi Kr $1s^2 | 2s^2 2p^6 | 3s^2 3p^6 3d^{10} | 4s^2 4p^6 |$ [(gysgaça 2(8) 18(8)] elektron formulasy bilen aňladylýar. V periodyň 18 sany elementi hem edil IV periodyň elementleri ýaly doldurylýar. Ýöne V periodyň elementleriniň atomlarynda elektronlar $4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p$ derek $5s - 4d \rightarrow 5p$ goşmaça derejelerinde ýerleşýärler. VI periodyň elementleri bolan Cs(55) we Ba(56) atomlarynda nobatdaky elektronlar s goşmaça derejäni eýeleýärler. Lantandan başlap bolsa $5d$ goşmaça derejäniň orbitallary doldurylyp başlanýar $6s^2 5d^1$. Lantandan soňky 14 element [Ce(58) – Lu(71)] üçin ýadronyň zarýadynyň ulalmagy bilen $4f$ barda $5d$ bardadan amatly bolup, bu elementleriň $4f$ orbitalary doldurylýar.

Hf(72) – Hg(80) çenli ýene-de $5d$ goşmaça derejäni doldurmaklyk dowam edýär. Altynjy periodda jemi 32 element bolup, ol hem $6p$ goşmaça derejäniň doldurylmagy bilen tamamlanýar [Tl(81) – Rn(86)]. Ýedinji period gutarylmadyk period bolup, gurluşy boýunça ol VI perioda meňzeş bolmalydyr. Nobatdaky elektron bilen doldurylýan goşmaça energetiki derejesine görä elementler s , p , d , f maşgalalar toparyna bölünýärler. Atomlaryň elektron strukturasyny, elementleriň sistemasynyň, atomyň gurluşy bilen arabaglanyşykdaýygyny aýdyň görkezýär. Energetiki derejeleriň elektronlar bilen doldurylmagynyň kanunylygyny göz önünde tutup, we atomlarda elektronlaryň goşmaça energetiki derejelerde ýerleşişlerine esaslanyp, periodik, sistemanyň elektron konfigurasiýaly strukturasynyň shemasyny gurmak bolar.

| | | | | Elektronlaryň sany | |
|---|-------|-------|-----------------|--------------------|---|
| 1 | s^1 | s^2 | | $1s^2$ | 2 |
| 2 | s^1 | s^2 | $p^1 \dots p^6$ | $2s^2 2p^6$ | 8 |
| 3 | s^1 | s^2 | $p^1 \dots p^6$ | $3s^2 3p^6$ | 8 |

3d we 4d goşmaça derejeleriň sokulmagy

| | | | | | | |
|---|-------|-------|--------------------|-----------------|---------------------|----|
| 4 | s^1 | s^2 | $d^1 \dots d^{10}$ | $p^1 \dots p^6$ | $4s^2 3d^{10} 4p^6$ | 18 |
| 5 | s^1 | s^2 | $d^1 \dots d^{10}$ | $p^1 \dots p^6$ | $5s^2 4d^{10} 5p^6$ | 18 |

4f we 4d goşmaça derejeleriň sokulmagy

| | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------------------|----|
| 6 | s^1 | s^2 | d^1 | $f^1 \dots f^{14}$ | $d^2 \dots d^{10}$ | $p^1 \dots p^6$ | $6s^2 5d^{10} 4f^{14} 6p^6$ | 32 |
| 7 | s^1 | s^2 | d^1 | $f^1 \dots f^{14}$ | $d^2 \dots d^{10}$ | $p^1 \dots p^6$ | $6s^2 5d^{10} 5f^{14} 7p^6$ | 32 |

Diýmek, atomlaryň elektron derejeleri doldurylanda şu aşakdaky kanunylyklar göz önünde tutulmalydyr:

a) periodyň belgisiniň daşky derejäniň baş kwant sanynyň bahasyna gabat gelýänligini;

b) periodyň belgisiniň hemişe şol periodyň doldurylýan energetiki derejeleriniň sanyna gabat gelýänligini. Bu düzgüne ýeke-täk gabat gelmeýän V periodyň elementi palladiý bolup, onuň atomynyň doldurylýan derejesiniň sany dörde deňdir;

w) periodlarda elementleriň, şonuň ýaly-da kwant derejelerde elektronlaryň mümkin bolan maksimal sanlary – 2, 8, 18, 32-ä deň bolup, olaryň $2n^2$ formula bilen kesgitlenilýän ergini: (n -baş kwant sany). Meselem, 1 periodda $n=1$ -e deň bolsa, onda elementleriň we elektronlaryň sany $2 \cdot 1^2 = 2$ -ä deňdir we ş.m.

g) her bir periodyň täze kwant derejäniň s -goşmaça derejesini doldurmak bilen başlanýandygyny we şol derejäniň p goşmaça derejesini doldurmak bilen tamamlanýandygyny;

d) IV perioddan başlap, her bir uly periodda üçünji toparyň elementlerinde (Sc, V, La, Ac) daşyndan sanalanda ikinji energetiki derejäniň d -goşmaça derejesiniň doldurylýandygyny;

e) lantanoidleriň we aktinoidleriň toparlarynda elementleriň daşyndan sanalanda üçünji energetiki derejesiniň f -goşmaça derejesiniň elektronlar bilen doldurylýandygyny;

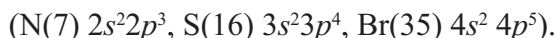
j) I–III periodlaryň elementleriniň atomlarynyň, daşky energetiki derejelerinde s we p goşmaça gatlaklarynda, toparlarynyň belgilerine deň bolan elektron saklaýandygyny. (Olary *walent elektronlary* diýip atlandyryýarlar);

z) uly periodlaryň täk hatarlarynyň 3, 5, 7, 9 elementleriniň atomlarynyň hem daşky derejeleriniň s we p goşmaça derejelerinde, toparlarynyň belgisine deň bolan sanda *walent elektronyny* saklaýandygyny;

i) uly periodlaryň jübüt hatarlarynyň 4, 6, 8, 10 elementleriniň atomlarynyň (hromdan, niobidan, molibdenden, palladiden özgesi) iki s elektrondan artyk elektron saklamaýandygyny. Bular metalliki häsiýetli elementlerdir.

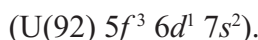
k) inert gazlarynyň atomlarynyň daşky derejelerinde $8 (ns^2 np^6)$ elektron saklaýanlygyny. Munuň bolsa olaryň periodlaryň soňunda ýerleşmeginiň sebäbidigini (VIII toparda);

l) baş toparçalaryň elementleriniň daşky energetiki derejeleriniň s we p goşmaça derejeleriniň elektronlar bilen doldurylýandygyny. (*walent elektronlary* bilen);



m) goşmaça toparçalaryň elementleriniň daşyndan sanalanda ikinji derejesiniň, d -goşmaça derejesiniň doldurylýandygyny. Şol sebäpli d -elektronlar bilen bir hatarda daşky energetiki derejäniň elektronlary hem *walent elektronlary* bolup bilerler ($Ti(22) 3d^2 4s^2$).

Lantanoid-aktinoid goşmaça toparçalarynyň elementlerinde daşyndan sanalanda üçünji f -goşmaça derejesi doldurylýar. Bu elementlerde $(n-2) f$ -goşmaça derejäniň elektronlarynyň belli bir bölegi bilen bilelikde ns we $(n-1) d$ -elektronlary *walent elektronlarydyr*:



Şeýlelikde, biziň önümizde elementleriň periodik sistemasy islendik atomyň gurluşynyň strukturogrammasy bolup çykyş edýär.

Periodik tablisanyň esasynda islendik atomyň elektron gurluşyny kesgitlemek bolar. Onuň üçin berlen elemente çenli yzygiderli elementden-elemente geçip, atomyň periodik sistemadaky ýagdaýyna baglylykda elektronlar bilen doldurylýan derejeleri we goşmaça derejeleri kesgitlenilýär.

Derejeler we goşmaça derejeler doldurylanda ýokarda görkezilen kanunylyklar we aýratynlyklar hökmany suratda göz önünde tutulmalydyr. Kwant mehanikasynyň elektron derejeleriniň gurluşy barasyndaky teoriýasy, olaryň gurluşynda periodik gaýtalanmalaryň bardygyny subut etmäge mümkinçilik berýär:

- a) atomlarda ýadrolaryň zarýadlarynyň ulalmagy bilen, olarda täze energetiki derejeler elektronlar bilen periodik doldurmağa başlanýar we goşmaça derejeleriň yzygiderli doldurylmagy periodik gaýtalanýar.
- b) atomlarda ýadrolaryň zarýadlarynyň ulalmagy bilen olaryň elektron strukturalary periodiki gaýtalanýar.
- w) periodik sistemada kanuny taýdan peýda bolýan meňzeş elementleriň daşky elektron derejeleriniň gurluşlary birmeňzeşdirler. Şeýlelikde, elementleriň häsiýetleriniň periodik üýtgemeginiň sebäbi elektron derejeleriň gurluşynyň periodik gaýtalanmagydyr.

Elementleriň häsiýetleriniň periodik üýtgemegi, has ýokary energetiki derejede birmeňzeş elektron strukturaly atomlaryň periodik täzedan gaýtalanmagyna bagly bolup, ol periodik kanunyň fiziki manysydyr. Sistemada atomlaryň elektron gurluşynyň kanuny üýtgemegi bilen olaryň himiki we fiziki häsiýetler hem kanuny üýtgeýär. Meselem, atomlaryň elektron strukturalaryna baglylykda sistemada birmeňzeş häsiýetli elementlerden ybarat bolan goşmaça toparçalar, ýagny wertikal hatarlar emele gelýär:

$$\text{N} - 1s^2 2s^2 2p^3,$$

$$\text{P} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3,$$

$$\text{As} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3.$$

Eýsem, goşmaça toparçalardaky elementleriň häsiýetleriniň golaýlygynyň sebäbi, hut olaryň atomlarynyň daşky elektron dere-

jeleriniň gurluşynyň birmeňzeşligindedir. Ýöne, birmeňzeş elektron strukturalaryň periodiki ýüze çykmagy, öz gezeginde has ýokary içki ýadro derejelerinde nuklon strukturalarynyň periodik gaýtalanmagynyň funksiýasydyr diýlip çaklanylýar. Diýmek, periodikligiň köküni atomlaryň ýadrosynyň gurluşyndan gözlemek gerek.

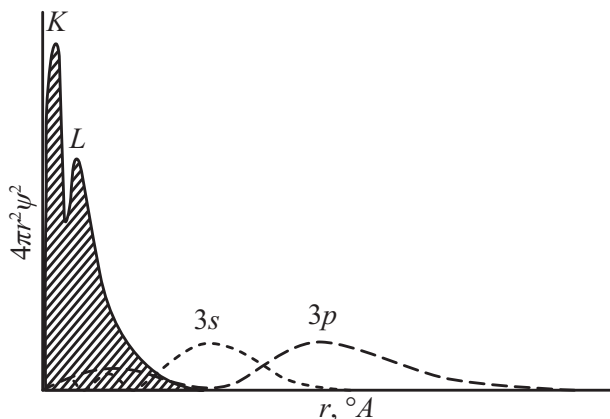
3.4. IONLAŞMA ENERGIÝASYNYŇ ÜÝTGEMEGINDÄKI KANUNYLYK

Elementiň tertip belgisine baglylykda onuň atomyndan birinji elektrony aýyrmak üçin sarp edilýän energiýanyň aýdyň periodik häsiýetli üýtgeýşi 3.2-nji suratda görkezilendir. Iň az ionlaşma energiýasy ($\sim 5eV$) I toparyň *s*-elementlerine mahsus bolup, onuň iň uly bahasy bolsa VIII toparyň *p*-elementlerine degişlidir. Ionlaşma energiýasynyň I toparyň *s*-elementlerinden VIII toparyň *p*-elementlerine geçilende ulalmagy, ýadronyň täsir edýän (effektiw) zarýadynyň artmagyna baglydyr.

Ionlaşma energiýasynyň grafiginde, aýdyň görünýän maksimumlar we minimumlar bilen bir hatarda olaryň örän gowşak bildirýän görnüşleri hem bardyr. Bu bir-birine bagly bolan ýagdaýy ýadronyň zarýadynyň ekranirlenmegi we elektronlaryň ýadro giňişligine aralaşmagy bilen düşündirmek bolar. Atom ýadrosynyň zarýadyny ekranirleme effekti, bellenen elektron bilen, ýadronyň arasynda beýleki elektronlaryň ýerleşmegine baglydyr.

Ol elektronlar seredilýän elektrony ýadrodan ekranirläp, onuň ýadro bilen arasyndaky çekişme güýjüni peseldýär. Daşky elektron üçin ekranirlemäniň täsiri içki elektron derejeleriniň köpelmegi bilen has hem artýar. Elektronlaryň ýadro giňişligine aralaşma effekti, kwant mehanikasynyň esasynda ähli (hatda daşky) elektronlaryň wagtlarynyň belli bir bölegini ýadronyň golaýynda geçirýändigini bilen düşündirilýär.

Şonuň üçin hem daşky elektronlar ýadro giňişligine içki elektron gatlaklarynyň üsti bilen aralaşýarlar diýip aýtmak bolar. Muňa 3.7-nji suratda getirilen natriý atomynyň elektron dykzlygynyň ra-



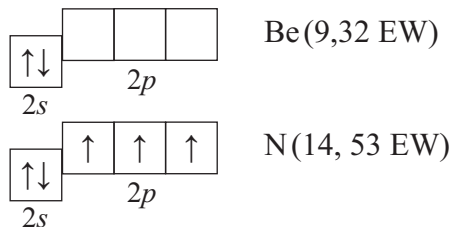
3.7-nji surat. Natriýniň atomynda elektron dykzlygynyň radial ýerleşşi.

dial ýerleşme grafigi şaýatlyk edýär. Suratdan görnüşine görä natriý atomynyň daşky $3s$ elektronynyň, ýadronyň golaýyndaky içki K we L elektron gatlaklarynyň çäginde ýerleşmäge örän uly mümkinçiligi bardyr. Şol bir baş kwant san üçin ýadronyň golaýyndaky elektron dykzlygynyň konsentrasiýasy (elektronlaryň aralaşma derejesi) s -elektron üçin maksimal bolup p -den d -e we beýleki görnüşdäki elektronlara geçilende kem-kemden peselýär.

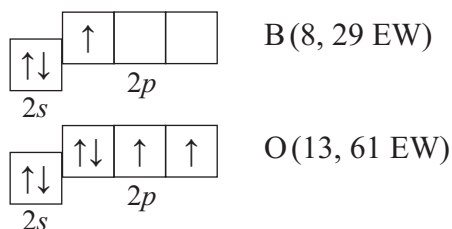
Meselem, $n=3$ bolanda elektronlaryň ýadro giňişligine aralaşma derejesi aşakdaky hatar boýunça kemelýär $3s > 3p > 3d$. Bu ýerde aralaşma effektiniň ýadro bilen daşky elektronyň arasyndaky baglanyşygy berkleşdirýändigi düşnüklidir. Käbir ýagdaýlarda şol bir n üçin elektron derejeleriniň (s, p, d, f) doldurylyş tertibini aralaşma effektiniň üsti bilen düşündirýärler.

s -elektronlaryň ýadro giňişligine has golaý aralaşýanlygy sebäpli, olaryň ýadrony ekranlaşdyryş derejesiniň p -elektronyňka garanyňda, p -elektronlaryň ekranlaşdyryş derejesiniň bolsa d -elektronyňka garanyňda we ş.m. güýçlüdigi barasynda netijä gelmek bolar. Elektronlaryň ýadro bilen baglanyşygynyň berkligine şol bir goşmaça derejede has-da şol bir orbitalda ýerleşen elektronlaryň hem ýeterlik derejede täsiri bardyr. Ýokarda aýdylanlary 3.2-nji suraty düşündirmek üçin peýdalanalyň. Birinji ionlaşma energiýasynyň

grafiginden görnüşi ýaly içki maksimumlar daşky elektron derejeleri doly (s^2 – Be, Mg, Zn) ýa-da ýarym doldurylan (p^3 – N, P, As) elementlere gabat gelip, bular ýaly konfigurasiýalaryň aýratyn durnuklygyna şaýatlyk edýär. Edil maksimumlaryň yzyndan gelýän minimumlar s^2 konfigurasiýaly elektron bulutjagazlary bilen ekranirlenen ýadrodan has daşda ýerleşen p -goşmaça derejelerde (B, Al, Ca) elektronlaryň barmagy ýa-da p -goşmaça derejäniň şol bir



orbitalyndaky jübüt elektronlaryň özara itekleşmegi bilen düşündirilýär (O, S, Se).



Elektron strukturalarynyň aýratynlyklaryna baglylykda $d(f)$ elementleriň ionlaşma energiýalary bir-birlerine örän golaýdyrlar. Grafiğiň Sc–Zn böleginde $3d$ goşmaça derejäniň orbitalarynyň ýarym we doly doldurylan ýagdaýyna gabat gelýän, iki sany meýdança örän aýdyň görünüýär. Bu ýagdaý meselem, marganesde $3d$ orbitalaryň elektronlar bilen bir-birden doldurylyp [$\text{Mn}(3d^5 4s^2)$] gutarmagy $3d^5$ konfigurasiýaly ekranyň aşagyna aralaşan $4s^2$ konfigurasiýanyň otnositel durnuklylygynyň birneme artmagyna gabat gelýär. Ionlaşma energiýasynyň iň uly bahasy Zn ($3d^{10} 4s^2$) degişli bolup, muny $3d$ goşmaça derejäniň elektronlar bilen doly doldurylyp gutarylmagy we $3d^{10}$ konfigurasiýaly ekranyň aşagyna aralaşan elektron jübtüniň stabilleşmegi bilen düşündirmek bolar. Üçünji ionlaşma energiýasy

hem (2.1-nji tablisa) d^5 (Mn) we d^{10} (Zn) konfigurasiýalaryň durnukly sistemadygyny subut edýär.

3.3-nji tablisa

**V-toparyň elementleriniň goşmaça toparçalar boýunça
ionlaşma energiýasynyň üýtgeýşi**

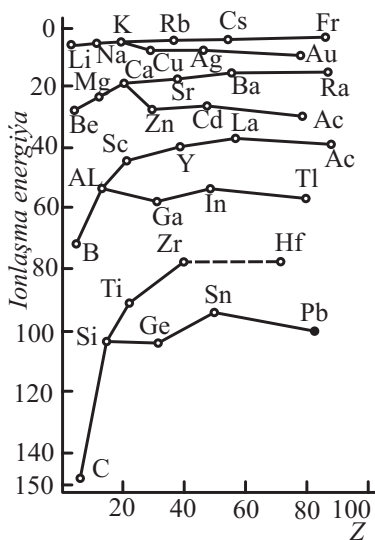
| <i>p</i> -elementler | | | <i>d</i> -elementler | | |
|----------------------|----|-----------|----------------------|----|-----------|
| atomlar | Z | J_1, eW | atomlar | Z | J_1, eW |
| As | 33 | 9,81 | V | 23 | 6,74 |
| Sb | 51 | 8,64 | Nb | 41 | 6,88 |
| Bi | 83 | 7,29 | Ta | 73 | 7,88 |

s- we *p*-elementleriň goşmaça toparlarynda elementiň tertip belgisiniň ulalmagy bilen ionlaşma energiýasy peselip, *d*-elementleriň goşmaça toparlarynda bolsa $3d$ -den $5d$ elemente geçilende ol ulalýar. Bu ýagdaý V toparyň elementleriniň mysalynda has aýdyň görünýär (3.3-nji tablisa).

s- we *p*-elementleriň goşmaça toparlarynda ionlaşma energiýasynyň peselmegini, energetiki derejelerde elektronlaryň köpelişip, ýadronyň daşky elektrona bolan täsirini gowşadýandygy bilen düşündirmek bolar. *d*-elementleriň goşmaça toparlarynda ionlaşma energiýasynyň ulalmagyny bolsa elektronlaryň ýadro giňişligine aralaşma effekti bilen düşündirse bolar. Meselem, eger-de IV periodyň *d*-elementleriniň $4s$ -elektronlary $3d^{10}$ -elektron ekranynyň aşagyna düşýän bolsa, onda VI periodyň elementlerinde $6s$ elektron, eýýäm goşa ekranyň ($5d^{10}$ we $4f^{14}$) aşagyna düşýär. Netijede, IV perioddan VI perioda geçilende daşky *s*-elektronlaryň ýadro bilen baglanyşygy güýçlenýär, şonuň üçin hem *d*-elementleriň ionlaşma energiýasy goşmaça toparçalarda ýokardan aşak ulalýar.

3.5. IKILENJI WE IÇKI PERIODIKLIK

Elementleriň häsiýetleriniň meňzeşliginiň öwrenilmegi, goşmaça periodikligiň görnüşleriniň, ýagny ikilenji we içki periodikligiň açylmagyna getirdi. Ikilenji (wertikal) periodiklik diýip, goşmaça topar-



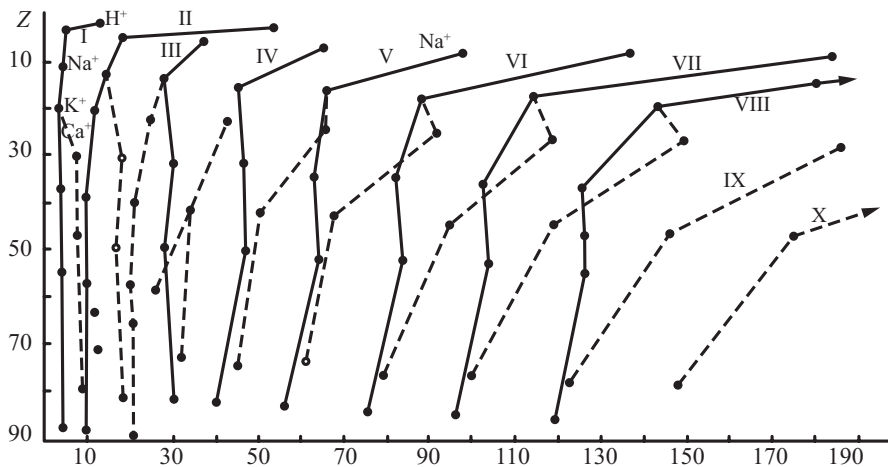
3.8-nji surat. Ionlaşma energiýasynyň ýadronyň zarýadyna baglylygy (ikilenji periodiklik).

çalarda (has hem baş goşmaça toparlarda) ýokardan aşak elementleriň we olaryň birleşmeleriniň häsiýetleriniň birsydyrgyn üýtgemeyändigleri göz önünde tutulýan hadysa aýdylýar. Bu hadysany ilkinji bolup S.A. Şukarew we L.I. Biron belledi. Munuň sebäbi, içki has çuňňur *d*- we *f*- goşmaça derejeleriň elektronlar bilen doldurylyp, ýadrolary ýapmaklarynyň netijesinde atomlaryň gysylmagydyr. Bu ýagdaý lantanid gysylmasyny, ýagny seriden lýtetiýa çenli atom radiusynyň kiçelmegini düşündirýär.

Ikilenji periodiklik elementleriň ionlaşma potensiallarynyň üýtgemeginiň mysalynda aýdyň görünýär (3.8-nji surat).

Hakykatdan-da dördünji toparýň baş toparçasynda ugleroddan kremnä geçilende $r_{si} > r_c$ bolanlygy sebäpli, olaryň daşky elektronlarynyň jemleýji ionlaşma potensialy kiçelýär. Kremniden germana geçilende bolsa ($r_{Ge} \approx r_{Si}$) ol potensial takmynan üýtgemän galýar. Soňra germaniden galaýa geçilende bolsa, jemleýji potensial ýene-de kiçelýär: $r_{Ce} < r_{Sn}$ we ş.m.

Metallaryň, splawlaryň, birleşmeleriniň häsiýetleri we gurluşlary üçin içki walent bardalary bilen tapawutlanýan (daşky walent energetiki derejeleri birmenşeş) analog elementleriň häsiýetlerini bilmeklik aýratyn ähmiýetlidir. Walent energetiki derejeleri bilen tapawutlanýan we ýadronyň zarýadyny dürli derejelerde ekranirleýän elektron konfigurasiýaly element analoglaryň ionlaşma potensiallarynyň üýtgeýşi hem birsydyrgyn däl (3.9-njy surat). Toparlarda ýokardan aşak geçilende häsiýetleriň birsydyrgyn üýtgemeginiň bozulmagy element analoglaryň atom radiuslaryna, elektrootrisatelliklerine hem degişlidir. Bular ýaly kanuny bozulmaklyk baş goşmaça toparçalaryň



3.9-nyj surat. Analoglaryň ionizasion potentsiallarynyň ikenlenji periodikligi.

bölünmegine, netijede, d , f – elementleriň goşmaça toparynyň emele gelmegine getirýär we periodik sistemanyň her bir toparynda goşmaça toparçanyň özara ýerleşişini kesgitleýär. Ýene-de ol bir meňzeş konfigurasiýaly we içki elektron derejeli dürli gurluşly ýeňil analogdan agyr analoga (B-dan Tl-a, ugleroddan gurşuna, misden altyna, wana-diden we hromdan tantala we wolframa we ş.m.) geçilende element – analoglaryň we olaryň birleşmeleriniň fiziko-himiki häsiýetleriniň birsydyrgyn üýtgemeyänligini hem düşündirýär.

Has uly aratapawut iň ýeňil analoglardan (Li, Be, B, C, N, O, F) has agyr analoglara (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl we ş.m.) ýene-de şonuň ýaly $3d$ metallardan (Sc–Ni) $4d$ we $5d$ – metallara (Y–Pd we La–Pt) geçilende has aýdyň ýüze çykýar. Bular ýaly birsydyrgynlykdan gyşarmalar diagonal izomorfizimini, ýagny goňşy toparlaryň elementleriniň we olaryň birleşmeleriniň fiziko-himiki häsiýetleriniň golaýlygyny (meselem: Li bilen Mg, Be bilen Si, B bilen Al, Ti bilen Nb, V bilen Mn) düşündirýär. Daşky elektron derejeleriň gurluşynyň meňzeşligi element analoglaryň häsiýetleriniň golaýlygyny, içki walent derejeleriň dürlüligi bolsa olaryň aýratynlyklaryny kesgitleýär. Içki ýa-da «gorizontal» periodiklik munuň özi p -, d -, f -elementleriň gorizontel hatarlaryndaky goşmaça periodiklikdir. Bu görnüşdäki

periodiklik p -, d -, f -orbitalaryň elektronlar bilen iki etaply (Hundun düzgünine laýyklykda ilki täk, soňra bolsa jübüt elektronlar bilen) doldurylmagy bilen kesgitlenilýär. (3.2-nji tablisa).

Bu lantanidleriň walentliliginiň gaýtalanmagyna şonuň ýaly-da atom we ion radiuslarynyň ölçegleriniň, d - elementleriň oksidleriniň, birleşmeleriniň emele gelme entalpiýalarynyň we şunuň ýaly başga birnäçe häsiýetleriniň kanuny iki etaply üýtgemegine getirýär.



IVbap

ATOM ÝADROSY

4.1. ATOM ÝADROSYNYŇ GURLUŞY

Proton – neýtron teoriýasyna görä atomyň ýadrosy *nuklonlar* diýlip atlandyrylýan protonlardan we neýtronlardan ybaratdyr.

Ýadronyň massasynyň dykzlygy örän uly bolup (takmynan, 10^{14} g/sm^3), nuklonlaryň arasynda olary ýadroda saklaýan adatdan daşary güýjüň bardygyna şaýatlyk edýär. Ýadro güýçleri diňe gysga aralyklarda ýüze çykýar (takmynan 10^{-13} sm ; $10^{-13} \text{ sm} = 1 \text{ fermi}$).

Ýadro güýjüniň meýdanynyň kwantlary π –mezonlar (–dynçlyk massasy elektronyň 270 massasyna deň bolan $\pi^+ \cdot \pi^0 \cdot \pi^-$ –zarýadly elementar bölejikleridir) diýlip çak edilýär. Ýadroda nuklonlaryň arasynda π –mezonlary çalyşmak arkaly hemişelik özara proton \rightleftharpoons neýtron öwrülişmeleri geçip durýar. Nuklonlaryň biri π –mezony giderýär, beýlekisi bolsa ony kabul edýär:

$$\begin{aligned}n + p &\Leftrightarrow p + \pi^- + p \Leftrightarrow p + n, \\p + n &\Leftrightarrow n + \pi^+ + n \Leftrightarrow n + p.\end{aligned}$$

Ýadrolaryň häsiýetleri, esasan, olaryň düzümleri, ýagny protonlaryň we neýtronlaryň sany boýunça kesgittenilýär. Belli bolşy ýaly, ýadrodayky protonlaryň sany onuň zarýadyny we atomyň haýsy himiki elemente degişlidigini görkezýär. Ýadronyň esasy häsiýetleriniň ýene biri hem protonlaryň Z we neýtronlaryň N umumy mukdaryna deň bolan onuň massa sanydyr – A :

$$A = Z + N.$$

Protonlarynyň (Z) we neýtronlarynyň (N) sanlary boýunça bir-birinden tapawutly, emma nuklonlarynyň (A) sany deň bolan atomlara *izobarlar* diýilýär.

Protonlarynyň (Z) sanlary deň bolan atomlara *izotoplar*, neýtronlarynyň (N) sany deň bolan atomlara bolsa *izotonlar* diýilýär.

Aşakda izotop-, izobar- we izoton- ýadrolaryna mysallar getirilendir.

| Izotoplar | Izobarlar | Izotonlar |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| $^{40}_{20}\text{Ca}$ | $^{40}_{18}\text{Ar}$ | $^{136}_{54}\text{Xe}$ |
| (20p, 20n) | (18p, 22n) | (54p, 82n) |
| $^{42}_{20}\text{Ca}$ | $^{40}_{19}\text{K}$ | $^{138}_{56}\text{Ba}$ |
| (20p, 22n) | (19p, 21n) | (56p, 82n) |
| $^{43}_{20}\text{Ca}$ | $^{40}_{20}\text{Ca}$ | $^{139}_{57}\text{La}$ |
| (20p, 23n) | (20p, 20n) | (57p, 82n) |

Deňeşdirme ýadronyň massasynyň onuň nuklonlarynyň massasynyň arifmetiki jeminden hemişe kiçidigini görkezýär. Ýadronyň we nuklonlaryň massalarynyň aratapawudyna *massanyň kemçiligi* (deffekti) diýip at berilýär. Meselem, geliý izotopynyň ^4_2He (2p, 2n) ýadrosynyň massasy 4,0015 atom massasynyň birligine (a.m.b.) iki sany protonyň we iki sany neýtronyň massalarynyň jemi bolsa 4,0319 a.m.b. deň bolup onuň kemçilik massasy 0,0304-e deňdir.

Kemçilik massasy, atom ýadrolarynyň durnuklylygyny we ýadro rodaky nuklonlaryň baglanyşma energiýalaryny häsiýetlendirýär.

Kemçilik massasy erkin protonlardan we neýtronlardan ýadro emele gelende bölünip çykýan energiýa deň bolup, onuň bahasy Eýnşteýniň deňlemesi boýunça tapylýar (1.3-nji deňlemä seret).

1.3-nji deňlemäniň esasynda iki protondan we iki neýtrondan geliýniň ýadrosy emele gelende, massanyň 0,0304 a.m.b. kemelmegi 28,2 Mew-e deň bolan ($1 \text{ Mew} = 10^6 \text{ eW}$) energiýanyň bölünip çykmagyna gabat gelýär.

Diýmek, ýadroda bir nuklona düşýän ortaça baglanyşma energiýasynyň mukdary takmynan 7 Mew-e deňdir.

Ýadrodaky nuklonlaryň baglanyşma energiýasy, molekuladaky atomlaryň baglanyşma energiýasyndan millionlarça esse köpdür. Şonuň üçin hem, maddalarda bolup geçýän himiki öwrülişiklerde atom ýadrolary üýtgemän galýar. Häzirki zaman teoriýasyna laýyklykda atom ýadrolary gatlaklaýyn gurluşlydyr diýlip çaklanylýar.

Şol teoriýanyň esasynda elektronlaryň elektron gatlaklarynda ýerleşişleri ýaly protonlar we neýtronlar bir-birine baglanyşyksyz ýadro gatlaklaryny doldurýarlar.

Häzire çenli 300-e golaý durnukly we 1400-den gowrak radiaktiw ýadrolary mälimdir.

4.2. RADIOAKTIWLIK HADYSASY

Radioaktiw elementleriň atomlarynyň ýadrolary dürli görnüşli öwrülişmelere sezewar bolup durýarlar.

Bu öwrülişmeleriň käbir görnüşine seredip geçeliň.

Ýadro α -dargama prosesinde α -bölejikleri (iki protondan we iki neýtrondan ybarat bolan geliýniň ${}^4_2\text{He}$ ýadrosyny) goýberýär. Netijede, emele gelýän täze ýadro ilkibaşdaky ýadrodan iki protony we iki neýtrony az saklaýar, meselem:



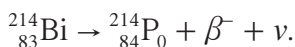
Ýadrolar örän ýygdyan β -dargama sezewar bolup durýarlar. β -dargama prosesinde ýadrodan bir neýtronyň protona öwrülmeği netijesinde aşakdaky shema boýunça elektron (β^-) bölünip çykýar:

$$n \rightarrow p + \beta^- + \nu,$$

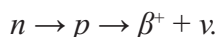
β^- -dargamada bölünip çykýan energiýanyň belli bir bölegini antineýtrino ν özi bilen alyp gidýär.

Neýtrino ν we antineýtrino ν_1 zarýadsyz hem-de dynçlyk ýagdaýyndaky massalary bolmadyk, bir-birinden diňe spinleri boýunça tapawutlanýan elementar bölejiklerdir.

β^- -dargamanyň netijesinde ýadrodaky protonlaryň sany artyp, onuň zarýady bir san ýokarlanýar:



Neýtronlaryň sany protonlaryň sanyndan az bolan ýadrolar üçin β^- dargama (pozitron- β^+) häsiýetlidir. Pozitron (β^+) položitel zarýadly we massasy elektronyň massasyna deň bolan elementar bölejikdir. β^+ -dargama bir protonyň neýtrona öwrülmeginiň netijesidir:

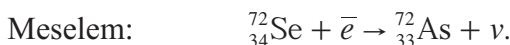
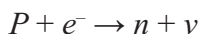


Pozitron dargama prosesinde ýadronyň zarýady bir san kemelýär, massa sany bolsa üýtgemän galýar:

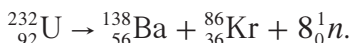


Ýadroda pozitron dargama prosesindäki ýaly üýtgame elektron tutmak hadysasynyň netijesinde hem bolup bilýär.

Bu hadysanyň esasynda ýadro has golaý ýerleşen gatlaklardaky elektronlaryň ýadro tarapyndan tutulmak prosesi ýatandyr. Şeýlelikde, ýadronyň bir protony neýtrona öwrülýär.



Agyr elementler üçin ($Z > 90$), α^- we β^- dargama bilen bir hatarda ýadrolaryň öz-özünden ikä bölünmek hadysasy hem mahsusdyr. Ýadrolaryň öz-özünden (spontanlaýyn) bölünmegi transuran elementleri üçin häsiýetlidir:



Radioaktiw dargamanyň netijesinde oýandyrylan ýagdaýyndaky ýadrolar emele gelýär. Ýadrolar ägirt uly tizlikdäki bölejikler bilen bombalanarlarynda hem oýandyrylan ýadrolaryň emele gelmegi mümkin.

γ -kwanty bölüp çykarmak bilen ýadro öz-özünden oýandyrylan ýagdaýdan kadaly ýagdaýa geçýär.

4.3. RADIOAKTIW DARGAMANYŇ TIZLIGI

Radioaktiw dargama ýadrolardaky içki prosesleriň netijesi bolup, dürli ýadrolaryň özara täsir edişmegine bagly dälendir. Şonuň üçin hem radioaktiw dargamanyň reaksiýasy birinji tertipli kinetiki deňleme bilen aňladylýar:

$$-\frac{dN}{d\tau} = \lambda N. \quad 4.1$$

Şeýlelikde, dargamanyň tizligi ýa-da dargamanyň wagt birligin-däki mukdary, bar bolan radioaktiw ýadrolaryň (N) mukdaryna göni proporsionaldyr.

Birinji tertipli reaksiýanyň tizliginiň konstantasynyň (K) many-syny berýän proporsionallyk koeffisiýentini (λ) *dargamanyň hemişe-ligi* diýip atlandyýarlar we ol ululyk her bir radioaktiw element üçin belli bir baha deňdir.

Ýokardaky deňlemäni aşakdaky görnüşe getirip, alarys:

$$\frac{dN}{N} = -\lambda d\tau. \quad 4.2$$

0-dan τ -wagta çenli hem-de N_0 -dan N -aralygynda integrirläp alarys:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^\tau d\varepsilon, \quad 4.3$$

$\ln N \Big|_{N_0}^\tau = -\lambda \tau \Big|_0^\tau$ göz önünde tutmak bilen, deňlemäni gutarnykly görnüşde alarys:

$$N = N_0 e^{-\lambda \tau}. \quad 4.4$$

N , τ – wagta çenli dargan ýadrolaryň mukdary, N_0 – olaryň ilki-başdaky umumy mukdaryna deňdir.

Dargama prosesi netijesinde ýadrolaryň ilkibaşdaky mukdary-nyň göni iki esse azalýan wagty $\tau = T$ tapyp hem-de

$$N = 1/2 N_0 \quad 4.5$$

deňdigini göz önünde tutup 4.4 we 4.5-nji deňlemelerden

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda \tau} \quad \ln \frac{1}{2} = -\lambda T,$$

$\ln 1 - \ln 2 = -\lambda T$ arabaglanyşygy taparys we $\ln 1 = 0$ deňdigini göz önünde tutup alarys:

$$\ln 2 = \lambda T. \quad 4.6$$

Şeýlelikde, (4.6) deňlemeden görnüşi ýaly dargamanyň hemişeligi λ ýarym dargama periody diýlip atlandyrylýan ululyk T bilen arabaglanyşkydadyr.

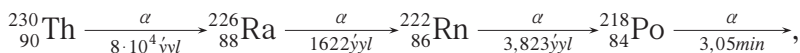
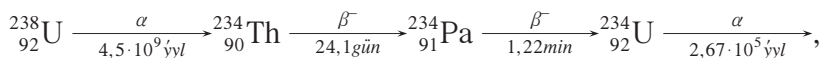
Ýarym dargama periodynyň T ululygy atom ýadrosynyň durnuklylygyny häsiýetlendirýär we örän giň predellerde üýtgeýär. Mysal hökmünde tebigy uranyň yzygiderli radioaktiw öwrülişmeleriniň shemasy getirilendir.

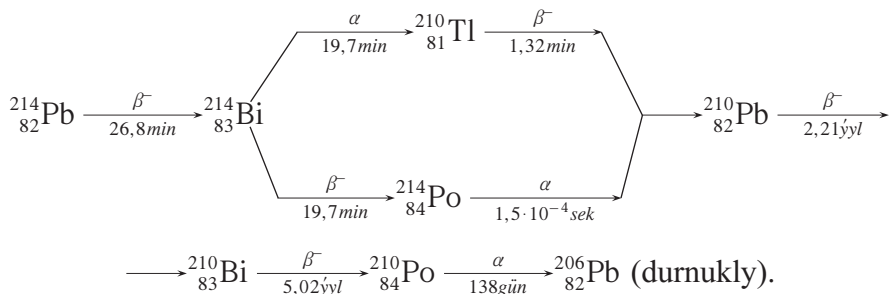
Strelkanyň ýokarsynda dargamanyň görnüşi, aşagynda bolsa ýarym dargama periody görkezilendir. Şahalanma belli bir dargama görnüşi boýunça dargaýan ýadrolaryň mukdaryny görkezýär.

Uranyň radioaktiwlik hatary. Radioaktiw dargamanyň kanunýndan radioaktiwlik hataryň aýratyn elementleriniň özara mukdar taýdan gatnaşyklaryna degişli bolan netije gelip çykýar. Hakykatdan-da, goý, arassa radiniň belli bir mukdary bar diýeliň. Onuň dargamagyndan radon emele gelip, ol hem öz gezeginde dargaýsa sezewar bolýar.

Radiniň we radonyň dargama tizligi olaryň başlangyç mukdaryna baglydyr. Şoňa görä-de, ilki başda, radon atomlarynyň azlygy sebäpli, onuň emele gelme prosesi dargama prosesinden agdyklyk edýär. Emma radonyň mukdarynyň artmagy netijesinde onuň dargamagy ýokarlanyp belli bir wagt geçenden soň, emele gelme we dargama prosesleri özara deňleşýär.

Bu prosesleriň özara deňleşen ýagdaýynda, belli bir wagt aralygynda näçe radon atomy emele gelyän bolsa onuň şonça atomy hem dargaýar. (Bu deňagramlylyk takmynan, iki aýdan emele gelyär). Emma emele gelyän radon atomlarynyň sany, dargaýan radiý atomlarynyň sanyna deňdir. Şeýlelikde, deňagramlylyk ýagdaýynda şol bir wagt aralygynda, radiniň we radonyň dargaýan atomlarynyň sany deň bolup, olaryň dargama tizlikleri hem bir meňzeşdir:





Diýmek, bu ýagdaý, şol bir radioaktiwlik hatarynyň yzygiderlilikde ýerleşen elementleriniň islendik jübütine hem doly degişlidir. Netijede wagtyň geçmegi bilen radioaktiw hatarynyň elementleriniň tizlikleri deňleşip, olaryň arasynda deňagramlylyk ýagdaýy ýüze çykýar, ýagny (4.1) deňlemäniň esasynda

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \dots \lambda_n N_n, \quad 4.7$$

ýa-da (4.6) – deňlemäni peýdalanyp alarys:

$$\frac{N_1}{T_1} = \frac{N_2}{T_2} \dots = \frac{N_n}{T_n}. \quad 4.8$$

Bu deňlemeden (4.8) görnüşi ýaly ýarym dargama periodlary (T) dürlüdür. Diýmek, radioaktiw deňagramlylyk ýagdaýyndaky atomlaryň oňnositel mukdary hem dürlüdür.

Aşakdaky tablisada (4.1) mysal görnüşinde tebigy uranyň dargamagynda radioaktiw deňagramlylyk ýagdaýynda bolan dürli elementleriň mukdary görkezilendir.

4.1-nji tablisa

| Izotop | $^{238}_{92}\text{U}$ | $^{234}_{90}\text{Th}$ | $^{234}_{92}\text{U}$ | $^{226}_{88}\text{Ra}$ | $^{218}_{86}\text{Rn}$ |
|----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| T | $4,5 \cdot 10^9$ ýyl | 24,1 gün | $2,3 \cdot 10^5$ ýyl | 1590 ýyl | 0,02 sek |
| maddanyň mukdary, g. | $9,93 \cdot 10^5$ | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | 50,1 | 0,33 | $1 \cdot 10^{-18}$ |

Diýmek, hataryň haýsy hem bolsa bir elementiniň ýarym dargama периоды T we olaryň radioaktiw deňagramlylyk ýagdaýyndaky

mukdar gatnaşyklary belli bolsa, onda galan elementiň hemmesiniň ýarym dargama periodyny hasaplamak bolar. Edil şu usul bilen, radiniň ýarym dargama periodynyň esasynda uranyň ýarym dargama periody kesgitlenildi. (Uranyň ýarym dargama periodyny onuň örän haýal dargaýanlygy sebäpli, göni ölçemek başartmaýar).

λ -nyň, şeýle hem ýarym dargama periodynyň T hemişelik bolmagy we T daşky faktorlara garaşsyzlygy, (meselem α -dargamada aktiwleşme energiýasyna), radioaktiw dargamanyň tizliginiň ölçegini, minerallaryň we dürli maddalaryň ýaşyny kesgitlemek üçin ulanmaga mümkinçilik berýär.

Şol usullaryň biri hem $^{238}\text{U} | ^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U} | ^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th} | ^{208}\text{Pb}$, $^{40}\text{K} | ^{40}\text{Ar}$ we $^{87}\text{Rb} | ^{87}\text{Sr}$ -jübütleriniň mukdar gatnaşyklaryny kesgitlemek arkaly dag jynslarynyň ýaşyny anyklap bolýanlygydyr.

Radioaktiw usuly uglerod saklaýan materiallaryň ýaşyny kesgitlemek üçin hem giňden ulanylýar. Bu usul uglerodyň radioaktiw ^{14}C we durnukly ^{12}C izotoplarynyň, janly organizmlerdäki (howanyň CO_2 gazyndan dem alýan ösümliklerde we şol ösümlikler bilen ýmitlenýän janly organizmlerde) mukdar gatnaşyklary, olaryň atmosferadaky wagt aralygynda üýtgemeyän özara gatnaşyklaryna (10^{-12}) deňdir diýlen çaklama esaslanandyr.

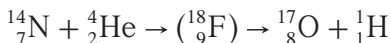
Ýaşayşyň togtamagy, ýagny daşky sreda bilen alyş-çalşyň kesilmegi netijesinde ýokarda görkezilen gatnaşyk hökman azalmalydyr. Diýmek, ^{14}C ýarym dargama periody belli bolsa (5760 ýyl) onda janly organizmiň ýaşayşynyň togtan wagtyny kesgitlemek bolar.

4.4. ÝADRO REAKSIÝALARY

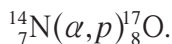
Elementar bölejikleriň (neýtronlar, protonlar, α -bölejikler we ş.m.) himiki elementleriň ýadrolary bilen täsir edişmeklerine *ýadro reaksiýalary* diýilýär. Aşakda has ýönekeý ýadro reaksiýalarynyň mehanizmleri getirilendir.

Bombalaýjy bölejikleriň biri ýadro-nyşany tarapyndan saklanyp, aralyk durnuksyz ýadro öwrülýär (ýaşayş wagty – 10^{-7} sek), soňra bolsa ol elementar bölejigi ýa-da ýeňil ýadrony goýbermek bilen täze

ýadro emele getirýär. Şeýle reaksiýalaryň ilkinjisi Rezerford tarypandan 1919-njy ýylda amala aşyryldy.

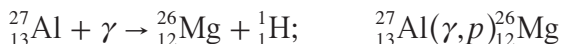
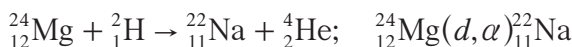
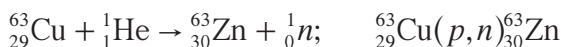
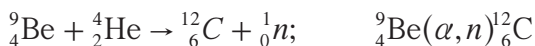


ýa-da gysgaça



Kulonyň itekleşme güýjüni ýeňip geçmek üçin, bombalaýjy bölejikleriň ýeterlik kinetiki energiýasy bolmalydyr. Häzirki wagtda eksperimental fizikanyň kömegi bilen energiýasy birnäçe milliard elektron wolta (~ 10 Bew) deň bolan elementar bölejikleri almak başartdy.

Ýadro reaksiýalaryna dürli elementar bölejikleriň täsiri astynda geçýän reaksiýalary mysal getirmek bolar:



Ýadro himiýasynyň ösmeginde ýylylyk neýtronlarynyň täsiri astynda uran ýadrosynda bolup geçýän bölünme prosesiniň açylmagy esasy rol oýnady.



Bölünme reaksiýalarynda U ýadro massalary deň bolmadyk iki sany örän güýçli täze radioaktiv ýadrolara dargaýar. Ýadrolaryň bölünme reaksiýasy örän köp mukdarda energiýanyň bölünip çykmagy bilen geçýär. Meselem, ${}^{235}_{92}\text{U}$ ýadrosynyň bölünme reaksiýasynda 200 Mew-e golaý energiýa bölünip çykýar (ýadronyň bölünmeginiň hasabyna 165 Mew we önümleriň radioaktiv dargamalarynyň hasabyna bolsa 35 Mew). Bu bolsa 2 mln. kg ýokary kaloriýaly daş kömrüniň ýakylmagyndan alynýan ýylylyk energiýasyna barabar diýiligidir.

Bölünme reaksiýasynda her bir sarp edilýän neýtronyň hasabyna 2–3 sany täze neýtron emele gelip, olar hem öz gezeginde ýadronyň bölünme reaksiýasyny emele getirmäge ukyplydyr. Netijede, zynjyr görnüşli reaksiýa boýunça dargaýan ýadrolaryň sany örän çalt köpelýär. Eger-de, zynjyryň ösmegi sazlanylmasa, onda reaksiýa adatdan daşary çalt geçip, proses partlama bilen gutarýar. Atom bombasynyň işleýşi hem şuna esaslanandyr.

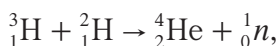
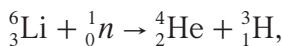
Ýadro reaktorlarynyň işleýşiniň esasynda ýadro bölünmesiniň (uranyň, plutoniýniň) dolandyrylýan reaksiýasy ýatandyr. Atom reaktorlarynda ýadrolaryň dargamaklary energiýa öndürmek transuran elementlerini we başga elementleriň izotoplaryny almak we ş.m. üçin ulanylýar.

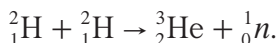
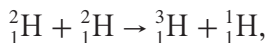
Ýadro reaksiýalarynyň esasy görnüşleriniň biri hem **termoýader** reaksiýasydyr. Bu reaksiýa ýadrolaryň birleşip täze çylşyrymly ýadrolary emele getirmegine esaslanandyr. Termoýader reaksiýasyna geliýniň ýadrosynyň wodorod ýadrolaryndan emele gelmeginiň jemleýji deňlemesini mysal getirmek bolar:



Termoýader reaksiýalary adatdan daşary köp energiýanyň bölünip çykmagy bilen geçýär. Meselem, ýokardaky mysal getirilen reaksiýada 1 g wodorodyň hasabyna 6,87 Mew (154 mln. kkal) energiýa bölünip çykýar.

Termoýader reaksiýalarynyň geçmegi üçin örän ýokary temperatura gerek bolup, ol onlarça million gradusa deňdir. Çaknysýan böljeklere termoýader sintezine gatnaşmak üçin gerek bolan energiýany olary ýyldyzlaryň merkezinde millionlarça gradusa çenli gyzdymak we atom partlamalarynyň kömegi arkaly bermek bolar. Häzirki wagta çenli diňe termoýader partlamalarynda sazlap bolmaýan termoýader reaksiýalary amala aşyryldy (wodorod bombasy). Termoýader (wodorod) bombasyndaky reaksiýalaryň shemasy:





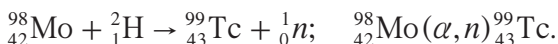
Bu reaksiýalaryň geçmegi üçin hökmany bolan şert temperatura ($\sim 10^7$ K) we neýtronlar, atom «kükürdiniň» ýarylmagy ýagny ${}^{235}\text{U}$ we ${}^{239}\text{Pu}$ -yň ýadrolarynyň zynjyr görnüşli reaksiýalar boýunça bölünmegi arkaly döredilýär.

Güýçli termoyäder (wodorod) bombasy ýarylanda bölünip çykýan energiýa ($\sim 10^{24}$ erg) ýer ýüzi boýunça bir hepdäniň dowamynynda öndürilýän elektroenergiýadan hem köp bolup, ony meselem, ýer yranmasynyň energiýasy bilen deňeşdirmek bolar.

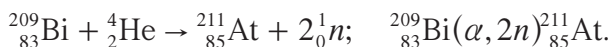
Häzirki wagtda alymlar dolandyrylýan termoyäder reaksiýalaryny amala aşyrmak meselesiniň üstünde işleýärler. Bu meseläniň üstünlikli çözülmegi ýadronyň praktiki taýdan tükeniksiz içki energiýasynyň doly ulanylmagyna getirer.

Ýadro öwrülişmeleriniň esasynda ýatan kanunlaryň öwrenilmegi, olaryň häsiýetlerini, ýadro güýçleriniň tebigatyny kesgitlemekde we ýadro gurluşynyň teoriýasyny döretmekde örän uly ähmiýete eýedir. Ýadro reaksiýalarynyň öwrenilmegi praktiki taýdan hem örän ähmiýetlidir. Ilki bilen muňa ýadro energiýasynyň praktiki maksat üçin ulanylmagy, emeli usul bilen täze himiki elementleriň we dürli-dürli radioaktiw izotoplaryň alynmagy we ş.m. degişlidir. Neýronlaryň örän güýçli çeşmesi bolup hyzmat edýän ýadro reaktorlary, emeli usul bilen radioaktiw elementleri sintezlemäge mümkinçilik döretdi.

Birinji sintezlenen element tehnesiý $\text{Tc}(Z=43)$ aşakdaky reaksiýa boýunça alyndy:



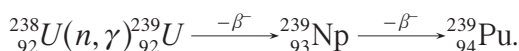
1940-njy ýylda wismuty α -bölejikleri bilen şöhlelendirip astat ($Z=85$) sintezlendi.



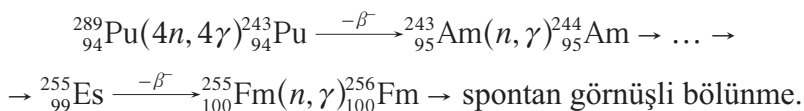
Uran ýadrosynyň dargamagyndan emele gelýän önümlerden bolsa prometiý $\text{Pm}(61)$ we fransiý $\text{Fr}(87)$ tapyldy.

Transuran elementlerini sintezlemekde energiýasy 30–40 mew bolan α -bölejikler, neýtronlar, deýtronlar we energiýasy 130 mew-a çenli bolan köp zaryadly ionlar ($^{10}\text{B}^{+3}$, $^{12}\text{C}^{+4}$, $^{14}\text{N}^{+5}$, $^{16}\text{O}^{+6}$, $^{22}\text{Ne}^{+10}$) ulanylýar.

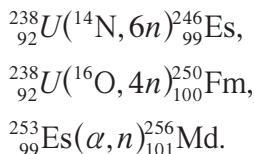
Ýadro reaktorynda $^{238}_{92}\text{U}$ uzak wagtyň dowamynda neýtron akymlyary bilen şöhlendirmek arkaly, fermä $\text{Fm}(100)$ çenli bolan ähli transuran elementleriniň izotoplaryny almak bolar. Reaksiýanyň başynda $^{239}_{92}\text{U}$ emele gelip, ol β -dargamanyň hasabyna $^{239}_{92}\text{Np}$ öwrülýär. Neptuniý hem beta-dargama sebäpli $^{239}_{94}\text{Pu}$ izotopyna geçýär:



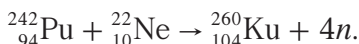
Plutoniniň izotoplary hem öz gezeginde neýtronlary özüne siňdirýär we zynjyr (n, γ) görnüşli reaksiýalar hem-de β -dargamalar arkaly $^{256}_{100}\text{Fm}$ emele gelyänçä dowam edýär.



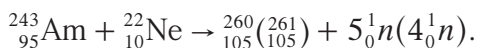
Has agyr elementler örän güýçli ýadro reaktorlarynda, reaksiýa α -bölejikleriniň we köp zaryadly ionlaryň gatnaşmagynda alynýar:



1964-nji ýylda Dubnada güýçli tizlendirijide $^{242}_{94}\text{Pu}$ -ni, $^{22}_{10}\text{Ne}$ -yň ýadrolary bilen şöhlendirip 104-nji elementiň izotopy alyndy:



Kurçatowyy – 260 alnandan üç ýyl soň bolsa alymlar $^{243}_{95}\text{Am}$ -i, energiýasy 120 mew-e barabar bolan $^{22}_{10}\text{Ne}$ -yň ýadrolary bilen şöhlendirmek arkaly 105-nji elementiň ilkinji izotopyny sintezlediler.



Transuran elementleriniň hatarynda ýadronyň zaryadynyň artmagy bilen ýarym dargama peridy T kiçelýär (4.2-nji tablisa).

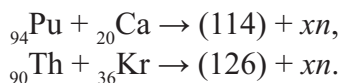
4.2-nji tablisa

| | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
| $^{237}_{93}\text{Np}$ | $^{244}_{95}\text{Pu}$ | $^{243}_{95}\text{Am}$ | $^{247}_{96}\text{Cm}$ | $^{247}_{97}\text{Bk}$ | $^{251}_{98}\text{Cf}$ | $^{254}_{99}\text{Es}$ | $^{257}_{100}\text{Fm}$ | $^{258}_{101}\text{Md}$ | $^{255}_{102}\text{No}$ | $^{256}_{103}\text{Lr}$ | $^{261}_{104}\text{Ku}$ | $^{260}_{105}$ |
| $2 \cdot 10^6$ ýyl | $8 \cdot 10^7$ ýyl | $8 \cdot 10^3$ ýyl | $2 \cdot 10^7$ ýyl | $1 \cdot 10^3$ ýyl | $1 \cdot 10^3$ ýyl | 276 gün | 80 gün | 54 gün | 91 gün | 24 | 70 | 1,6 |

Tablisadan görnüşine görä, tertip belgisi 105-den ýokary bolan elementleriň ýarym dargama (T) has-da gysgalyp, periodik sistemanyň ahyrky çägi 206–208-nji elementler bilen gutarmaly ýaly periody bolup görünýär. Şonuň bilen bir wagtda bolsa, ýadronyň halkalaýyn modeliniň (ýapyk nuklon gatlakly) esasynda edilen hasaplamalar, käbir ýadrolaryň ýeterlik derejede durnukly bolmagynyň mümkindigini görkezýär. Meselem, hasaplamalara görä, $^{298}_{114}\text{E}$ – ýarym dargama periody 10^8 ýyla deň bolup biler. Element – 310-yň (126) hem ýeterlik derejede durnukly bolmagy ähtimaldyr.

Bular ýaly ýadrolar iki sany agyr ýadronyň täsir edişmegi netijesinde – meselem, uran ýadrosynyň özara birleşmeginden emele gelip biler. Aralyk ýagdaýyndaky agyr ýadro bölünmek bilen deň bolmadyk iki sany ýadro dargaýar. Ýadrolaryň biriniň massasy uranyň massasyndan hökman uly bolmalydyr. Bu görnüşli sintezi amala aşyrmak örän kyndyr.

Munuň esasy sebäbi, uran ýadrosynyň energiýasynyň 1600 Mew-e deň bolar ýaly oňa gerek bolan tizlenmäni bermegiň kynlygydyr. Şeýle hem bölünme netijesinde emele gelýän bölekleriň oýandyrylma energiýasy 30–40 Mew-dan köp bolmaly däl. $^{298}_{114}\text{E}$ we $^{310}_{126}\text{E}$ elementleri sintezlemegiň ýene bir usuly hem ýadrolaryň agyr ionlar bilen täsir edişme reaksiýasydyr:



4.5.ÝADRO BÖLEJIKLERI TEBIGATDA

Tebigy we emeli radioaktiw dargamanyň esasynda emele gelýän ýadro bölejikleri maddalaryň içinden päsgelsiz geçmek bilen, olary peýdaly, şeýle hem zyýanly himiki öwrülişmelere sezewar edýär.

Ýadro bölejikleri atomlaryň ýadrolary bilen täsir edişmeýär. Bu ýagdaý giňişlikde atomlaryň ýadrosynyň örän az göwrüm ($\sim 10^{-13}$ sm) tutýanlygy bilen esaslandyrylýar.

Ýadro bölejikleriniň maddalar bilen täsir edişmeginiň esasy netijesi molekulalaryň oýandyrylmagy ýa-da olaryň ionlaşdyrylmagydyr. Şonuň üçin hem, γ -şöhlelerine, ýokary tizlikli elektronlara, protonlara, neýtronlara, deýtronlara, α -bölejiklere, köp zarýadly tizlendirilen ionlaryň akymlaryna ionlaşdyryjy şöhleler diýip at berýärler.

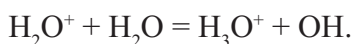
Mümkin bolan radiasion-himiki reaksiýalar baradaky düşüňjä ionlaşdyryjy şöhleleriň suwa bolan täsiriniň mysalynda garap geçeliň. Meselem, suwuň radioliziniň netijesinde H atomlary, OH we HO_2 radikallary, O_2 we H_2O_2 molekulalary hem-de, gidratlaşan elektronlar $e\cdot\text{aq}$ emele gelýär.

Suwda erkin radikallar onuň üstünden ionlaşdyryjy bölejikleriň geçmegi bilen birnäçe fiziko-himiki proseslerden soňra peýda bolýar.

Bu prosesler geçýän wagtlary boýunça aşakdaky ýaly häsiýetlendirilýär. Ionlaşdyryjy şöhläniň suwa energiýa bermegi netijesinde ($10^{-16} - 10^{-13}$ sek. dowamynda) suwda oýandyrylan molekulalar, ionlar H_2O^+ we erkin elektronlar emele gelýär. Elektronlar hem öz gezeginde ýene-de suwuň birnäçe molekulasyny oýandyryr we ionlaşdyrýar.

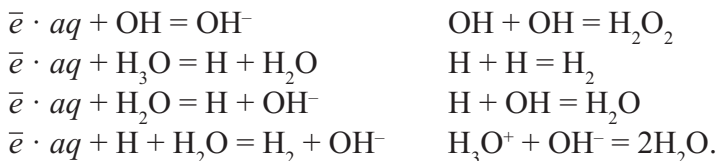
Şeýlelikde, gamma-, rentgen ýa-da elektron şöhlelendirmeleriň netijesinde, ionlaşan we oýandyrylan molekulalaryň aýratyn izolirlenen toparlary emele gelip, sistemada ionlaşdyryjy şöhläniň himiki täsiriniň ilkinji aktlary başlanýar.

Eger-de, ionlaşdyryjy şöhle agyr bölejiklerden durýan bolsa, onda izolirlenen toparlar bir-birlerine has golaý ýerleşmek bilen emele gelen wagtynda özara garyşyp bitewi silindriki kolonka görnüşli sistema öwürülýär we takmynan $10^{-13} - 10^{-14}$ sek., soňra aşakdaky reaksiýa geçýär:



$10^{-10} - 10^{-11}$ sek. soňra molekulanyň orbitalaryndan aýrylan elektron sreda bilen täsir edişmek netijesinde «tutulýar», ýagny gidratlaşýar.

Şeýlelikde, $10^{-10} - 10^{-11}$ sek. geçenden soň ionlaşdyryjy bölejikleriň täsir edýän sistemasynda gidratlaşan elektronlar $e \cdot aq$, OH radikallar, H_3O^+ ionlary we suwuň oýandyrylan molekulalary ýüze çykýar. Olaryň konsentrasiýasy ýeterlik derejede ýokary bolup ($0,1 - 1,0 M$), özara aşakdaky ýaly täsir edişýärler:



Bu reaksiýalar sistemanyň üstünden ionlaşdyryjy bölejikler geçenden $10^{-8} - 10^{-10}$ sek., soňra amala aşýar. 10^{-8} sek. golaý wagtyň içinde izolirlenen toparlar has giňelip, olardaky ionlaşan bölejikleriň konsentrasiýasy bolsa örän pese düşýär, netijede suwda erän maddalar bilen olaryň himiki reaksiýalary ýüze çykyp başlaýar.

Gidratlaşan elektron:



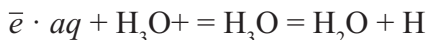
birleşme



gaýtarylma



dissosiativ birleşme

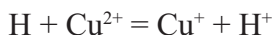


reaksiýalaryna gatnaşyp biler.

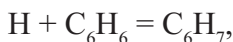
Gidratlaşan elektron adaty himiki gaýtaryjylardan has güýçlüdir. Ol organiki maddalar bilen reaksiýalarda güýçli nukleofil reagent bolup çykyş etmek bilen, molekulanyň položitel merkezine täsir edýär.

Wodorod atomy:

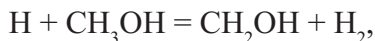
ýönekeý gaýtarylma



birleşme

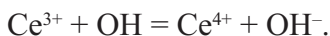


wodorod molekulasyňyň H_2 emele gelmegi bilen geçýän bölünme:

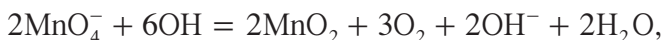


reaksiýalaryna gatnaşýar. Oňa gaýtaryjylyk häsiýeti mahsusdyr. Ha-kykatdan-da onuň okislenme-gaýtarylma potensialy – 2,1 bolup, ato-mar wodorod ýeterlik derejede güýçli gaýtaryjydyr. Käbir organiki maddalar üçin atomar-wodorod gidratlaşan elektronlardan hem güýçli reaksiýa ukyply taýdyr. Onuň gatnaşmagynda geçýän reaksiýalaryň aktiwleşme energiýasy pes bolup, olar örän uly tizlik bilen geçýärler.

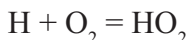
OH radikaly örän güýçli bir elektronly okislendirijidir:



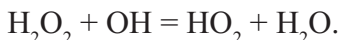
Käbir halatlarda ol güýçli okislendirijileriň garşysyna gaýtaryjy bolup çykyş edýär. Meselem, muňa kaliý permanganatynyň radiolizinde göz ýetirmek kyn däldir:



Kislorod saklaýan erginleriň radiolizinde HO_2 radikaly emele gelýär. Meselem:



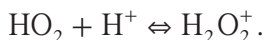
ýa-da,



Bu radikal amfolitdir. Neýtral we aşgar sredalarda ol özünden proton giderýär:



Reaksiýanyň deňagramlylyk hemişeligi $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ -e deňdir. Güýçli turşy sredada OH_2 radikal özüne proton birleşdirýär:



Reaksiýanyň konstantasy $\sim 1 \cdot 10^{-1}$. Erän madda baglylykda gidroperekis radikaly okislendiriji (H_2O_2 -ä çenli gaýtarylýar), şeýle hem gaýtaryjy (H_3O^+ we O_2 -ä çenli okislenýär) bolup biler.

Käbir maddalara we olaryň garyndylaryna ionlaşdyryjy şöhleleriň täsir etmegi netijesinde, sistemada tehniki taýdan peýdaly önümleri emele getirýän reaksiýalar geçýärler. Häzirki wagta çenli radiation-himiki polimerleşme, nebitiň aşak temperaturadaky krekingi, ammiakdan gidraziniň sintezlenmegi, howadan azot oksidleriniň alnyş prosesleri we başgalar düýpli öwrenildi. Ionlaşdyryjy şöhläniň täsiri astynda geçýän zynjyr reaksiýalary aýratyn üns berilmäge mynasypdyr. Bular ýaly reaksiýalara uglewodorodlaryň okislenmegi, galogenleşdirilmegi, sulfohlordanmagy, sulfookislenmegi, polimerleşmegi we başgalar degişlidir.

Hemme janly organizmler şonuň bilen bir hatarda adam hem ionlaşdyryjy şöhleleriň täsirine sezewar bolup durýar. Ionlaşdyryjy şöhleleriň çeşmesi daşky sreda ýa-da organizme haýsy hem bolsa belli bir ýol bilen düşýän radioaktiw izotoplardyr.



V
bap

HIMIKI BAGLANYŞYK

Himiki baglanyşyk baradaky ylym teoretiki himiýanyň esasy we baş meselesidir. Maddada atomlaryň özara täsirleşmeleriniň tebigatyny bilmezden, himiki birleşmeleriň köp dürlüliginiň sebäbine, olaryň emele gelşiniň mehanizmine, gurluşyna, düzümine we himiki aktiwligine düşünmek mümkin däl. Atomlaryň we molekulalaryň gurluşyny, olaryň arasyndaky güýçleriň tebigatyny düşündirýän ynamdar modeliň döredilmegi himiki eksperimenti geçirmezden, onuň netijelerini hasaplamalar arkaly kesgitlemäge mümkinçilik berer.

Himiki baglanyşykly atomlaryň toplumu (meselem, kristal, molekula), atom ýadrolaryndan we elektronlardan durýan örän çylşyrymly sistemadyr. Olaryň arasynda himiki baglanyşygyň emele gelmeginde, tebigatda belli bolan ähli güýçleriň içinden, diňe elektrostatiği güýçler esasy rol oýnaýar. Häzirki zaman barlag usullary maddada atom ýadrolarynyň giňişlikdäki ýagdaýyny tejribeleriň üsti bilen kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Ýokarda kwant mehanikasynyň teoriýasyna laýyklykda atom ýadrosynyň meýdanında elektronlaryň belli bir ýerde ýerleşmän, eýsem olaryň diňe ýerleşip bilijilik mümkinçilikleriniň bardygy görkezilipdi. Atom ýadrolarynyň şol bir giňişlikdäki ýagdaýyna elektron dykzlyklarynyň belli bir görnüşde ýerleşişleri gabat gelýär. Elektron dykzlygynyň ýerleşiş ýagdaýyny kesgitlemekligiň özi aslyýetinde maddada himiki baglanyşygy beýan etmek diýiligidir. Emma, munuň üçin belli bolşy ýaly, Şredingeriň deňlemesini takyk çözmek hökmanydyr. Şredingeriň deňlemesi bolsa, häzirki wagta çenli diňe bir elektrondan we iki sany protondan durýan

sistema bolan H_2^+ molekulýar iony üçin çözüldir. Düzüminde iki we ondan köp elektron saklaýan sistema üçin bu deňlemäniň takmynan çözügüdini ulanmaly bolýar. Takmynan hasaplamalaryň takyklygy olaryň maddanyň gurluşy we häsiýetleri baradaky tejribeleriň üsti bilen alnan maglumatlara gabat gelşi bilen ölçenilýär. Suwuň molekulasy üçin hasaplamalaryň bir görnüşi 5.1-nji suratda görkezilendir. Sudur çyzyklary, elektron dykzlyklary birmeňzeş bolan ýerleri birikdirýärler.

Maddada elektron dykzlygynyň ýerleşişine laýyklykda himiki baglanyşygyň üç görnüşini (kowalent, ion, metal baglanyşyklaryny) tapawutlandyryýarlar.

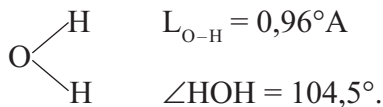
Bu baglanyşyklar «arassa» görnüşinde örän seýrek bolup, köplenç «bilelikde» duş gelýärler.

Molekulanyň fiziko-himiki häsiýetleri onuň düzümine we gurluşyna baglydyr.

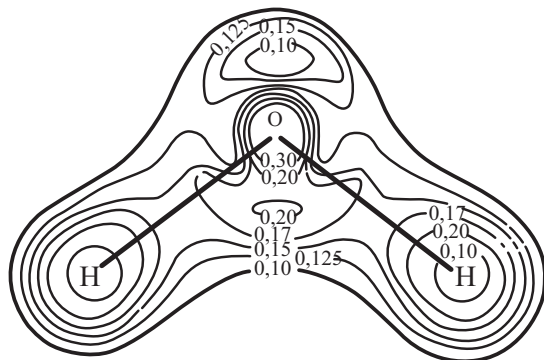
Maddanyň gurluşy barasyndaky maglumat onuň fizika-himiki häsiýetlerini barlamak arkaly alynýar. Meselem: fiziki usullaryň kömegi bilen onuň esasy parametrleri bolan walent burçlaryny, molekulanyň geometriýasyny we ýadrolaryň arauzaklygyny kesgitleýärler.

Suwuň (H_2O) molekulasynda tejribäniň üsti bilen tapylan ýadrolaryň (kislorodyň we wodorodyň) ara uzaklygy $0,96 \text{ \AA}$ -a deňdir. Himiki baglanyşykda durýan atomlaryň ýadrolarynyň ara uzaklygyna *baglanyşygyň uzynlygy* diýilýär.

Molekulada atomlaryň ýadrolaryny birikdirýän göni çyzyklary emele getirýän burçlaryna *walent burçy* diýilýär. Suwuň molekulasynda walent burçy $104,5^\circ$ barabardyr. Diýmek, suwuň molekulasy burç görnüşlidir (5.1-nji surat). Suwuň molekulasynyň gurluşyny aşakdaky formula arkaly şekillendirmek bolar:



Molekulany häsiýetlendirýän esasy ululyklaryň biri onuň baglanyşygynyň berkligini kesgitleýän baglanyşma energiýasydyr.



5.1-nji surat. Suwuň molekulasynda elektron dykzylygynyň ýerleşşi.

Baglanyşma energiýasy molekulany emele getirýän bölejikleri dargatmak üçin sarp edilýän iş mukdary bilen ölçenilýär. Iki atomly molekulalar üçin baglanyşma energiýasy onuň atomlara dargatmak üçin sarp edýän energiýasyna deňdir. Meselem, wodorodyň molekulasyň dissosirlenme energiýasy, diýmek onuň baglanyşma energiýasy (E) 435 kJ/mol, ftoryň F_2 molekulasynda ol 151 kJ/mol, azodyň molekulasynda bolsa 941 kJ/mol-a deňdir. MmN görnüşli, köp atomly molekulalar üçin E_{MN} ortaça baglanyşma energiýasy birleşmäni atomlara dargatmak üçin sarp edilýän energiýanyň I/m bölegine deňdir:

$$M_m N = mM + N$$

$$E_{MN} = D/m.$$

Meselem: suwuň molekulasyň dargatmaga ($H_2O = 2H + O$) sarp edilýän energiýa 928 kJ/mol-a deňdir, emma onuň molekulasynda O–H baglanyşyklarynyň ikisiniň hem birmeňzeş bolanlygy sebäpli, O–H baglanyşygyň ortaça energiýasyna deňdir:

$$E_{O-H} = D/2 = 928/2 = 464 \text{ kJ/mol.}$$

Baglanyşmalaryň uzynlyklary, energiýalary, walent burçlary, şeýle hem maddalaryň eksperimental ýol bilen kesgitlenilýän magnit, optiki, elektrik we başga birnäçe häsiýetleri, molekulada elektron dyklyklarynyň ýerleşiş häsiýetlerine göni baglydyr.

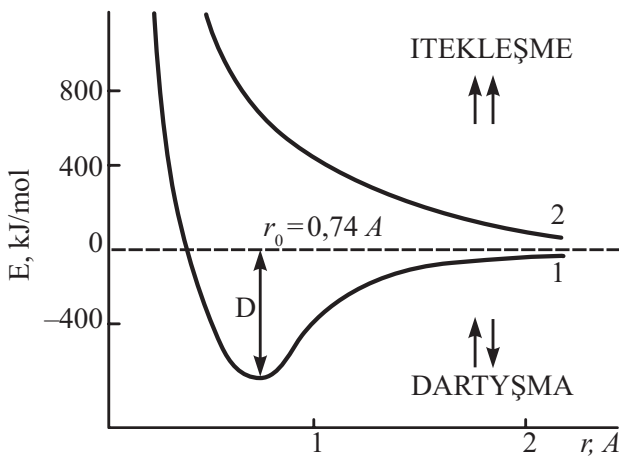
Maddanyň gurluşy barada dürli fizika-himiki barlag usullaryň üsti bilen alnan maglumatlary deňeşdirmek arkaly belli bir netijä gelinýär. Himiki baglanyşyk esasan walent elektronlary diýlip atlandyrylýan elektronlaryň gatnaşmagyndan emele gelýär. Meselem, s we p -elementler üçin daşky gatlakdaky, d -elementler üçin bolsa ns we $(n-1)d$ elektronlary walent elektronlardyr. Eksperimental barlaglaryň netijesi (meselem, molekulalaryň rentgen spektrleri) himiki baglanyşyga gatnaşýan atomlarda içki gatlaklardaky elektronlaryň energiýalarynyň üýtgemeyändiglerini görkezýär.

5.1. ESASY DÜŞÜNJELER

Himiki baglanyşyk diňe atomlar (iki we ondan köp) özara ýakynlaşanlarynda sistemanyň doly energiýasynyň (potensial we kinetiki energiýalarynyň jeminiň) kemelýän halatynda emele gelýär.

Sistemanyň potensial energiýasynyň ol sistemany düzýän atomlaryň arauzaklygyna bolan baglylygyny öwrenmeklik molekulanyň gurluşy barasyndaky esasy maglumatlary berýär.

5.2-nji suratda iki wodorod atomyndan ybarat sistemanyň potensial energiýasynyň egri çyzygy getirilendir. Absissalar okunyň ugry



5.2-nji surat. Iki wodorod atomyndan ybarat bolan sistemada potensial energiýanyň ýadrolaryň ara uzaklygyna baglylykda üýtgeýşi.

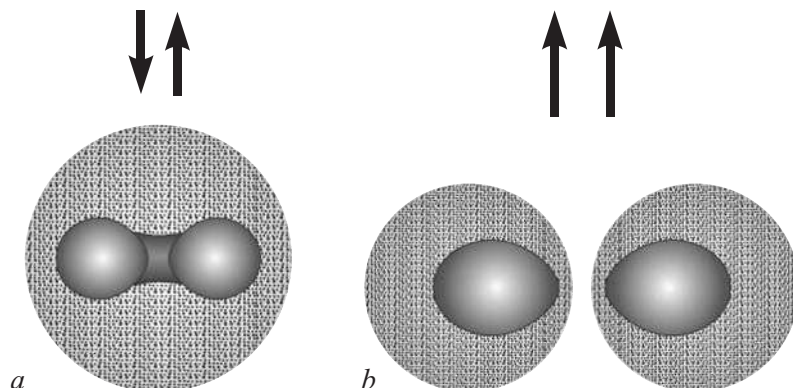
boýunça ýadrolaryň arauzaklygy r , ordinatalar okunyň ugry boýunça bolsa, sistemanyň potensial energiýasynyň E – bahasy ýerleşdirilendir. Egri çyzygyň üýtgeýiş häsiýetini aşakdaky ýaly düşündirmek bolar. Wodorod atomlarynyň özara golaýlaşmagy bilen olaryň arasynda elektrostatiği güýçleriň iki görnüşi, ýagny birinjiden, bir atomyň elektronlary bilen beýleki atomyň ýadrosynyň arasynda dartýşma, ikinjiden bolsa, dürli atomlaryň ýadrolarynyň şonuň ýaly hem elektronlarynyň arasynda itekleşme güýji ýüze çykýar.

Ilkibaşda dartýşma güýji, soňra bolsa itekleşme güýji agdyklyk edýär. Şonuň üçin hem ilki sistemanyň potensial energiýasy kem-kemden peselip, minimal ýagdaýa ýetenden soňra bolsa birden gaty güýçli ýokarlanyp başlaýar. Potensial energiýasynyň egri çyzygyndaky minimum iki wodorod atomyndan ybarat bolan sistemanyň iň durnukly, ýagdaýyna gabat gelýär. Ýadrolaryň deňagramlylyk ýagdaýyndaky arauzaklygy (r_0 , 0,74 Å) wodorodyň molekulasyň emele gelendigi ni görkezýär. Wodorodyň molekulasyň H_2 emele gelmegini atomlardaky elektron bulutjagazlaryň özara garyşyp položitel zarýadlanan ýadrolaryň daşyny gurşap alýan molekulýar bulutjagazlaryň emele gelmegi bilen düşündirmek bolar.

Elektron bulutjagazlaryň garyşýan ýerinde (ýadrolaryň arasyndaky giňişlikde) baglandyryjy elektron bulutjagazynyň dykzlylygy maksimaldyr. Başgaça aýdylanda, sistemanyň beýleki ýerlerine garanyňda ýadrolaryň arasyndaky giňişlikde elektronlaryň bolup biläýjek mümkinçiligi has ýokarydyr (5.3-nji a surat). Bu bolsa, ýadronyň položitel we elektronlaryň otrisatel zarýadlarynyň arasyndaky dartýşma güýjüniň artyp, ýadrolaryň bir-birlerine golaýlaşmagyna getirýär. Meselem, H_2 molekulasynda ýadrolaryň arauzaklygy (0,74 Å) deň bolup, erkin wodorod atomlarynyň radiuslarynyň jeminden ($1,06 \cdot A^\circ$) ep-esli kiçidir.

Täsir edişýän atomlaryň elektron dykzlylyklarynyň umumylaşmagynyň netijesinde emele gelýän baglanyşma kowalent baglanyşygy adyny aldy.

Kwant mehanikasynyň teoriýasyna laýyklykda atomlaryň özara täsir edişip molekulany emele getirmegi, diňe özara golaýlaşýan



5.3-nji surat. Iki wodorod atomyndan durýan sistemada elektron dykzlyklaryň ýerleşşi:

a) spinleri antiparallel we b) spinleri parallel elektronly sistemalar.

atomlaryň elektronlary antiparallel bolan mahalynda mümkindir. Elektronlarynyň spinleri parallel bolan atomlar golaýlaşanlarynda bolsa, diňe itekleşme güýji ýüze çykyp molecula emele gelmeýär (5.2-nji, 5.3-nji surat 2 *egri çyzyk*).

5.2. VALENT BAGLANYŞYGY METODY (WBM)

Walent baglanyşygy metody şu aşakdaky ýagdaýlara esaslanandyr:

1) Molekuladaky atomlaryň her bir jübüti bilelikde bir ýada birnäçe umymy elektron jübütiniň kömegi bilen saklanýarlar.

2) Umumylaşan elektron jübütiniň elektron dykzlyklary baglanyşyga gatnaşýan atom jübütleriniň ýadro meýdanlarynyň arasynda lokallaşan görnüşde ýerleşendirler. Şol atomy beýleki atom bilen baglanyşdyrýan elektron jübütleri mukdary, onuň himiki baglanyşygynyň mukdaryny, ýagny, ol atomyň walentligini kesgitleýär.

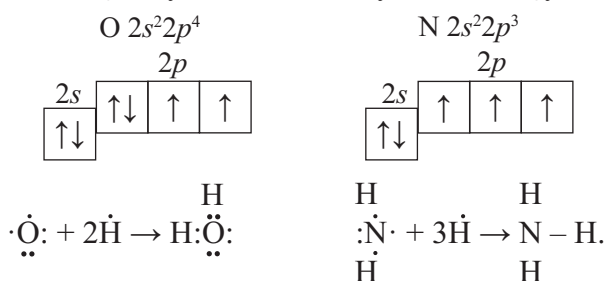
3) Elektron jübütlerini emele getirmäge diňe elektron konfigurasiýasy ták elektrony bolan atomlar ukyplydyr.

4) Umumy elektron jübütini emele getirýän her bir iki sany atomyň ták elektronlary hökmany ýagdaýda alamatlary boýunça tapawutlanmalydyrlar, ýagny, olar antiparallel spinli bolmalydyrlar.

Şeýlelikde, walent baglanyşygy metodynyň teoriýasy boýunça himiki baglanyşyk diňe iki atomyň arasynda ýüze çykyar we lokallaşandyr. Bu teoriýanyň esasynda garalýan kowalent baglanyşygy – doýgunlyk ugrukdyrylma we polýarlaşma ýaly aýratynlyklary bilen häsiýetlendirilýär.

5.2.1. Baglanyşygyň doýgunlylygy

Haçanda himiki baglanyşyk doýgun ýagdaýynda bolanda molekula belli düzümlü we strukturaly erkin ýaşap bilýän bitewi bölejige öwrülýär. Molekulany emele getirýän elementler walentlilikleri bilen häsiýetlendirilýär. Himiki elementiň walentliliği diýip onuň himiki baglanyşyk emele getirip bilijilik ukybyna aýdylýar. Walent baglanyşygy teoriýasynyň esasynda atomyň walentliliği onuň emele getirýän kowalent baglanyşygynyň sanyna deňdir. Baglanyşygy emele getirmäge gatnaşýan elektron jübütleriniň, iki ýadronyň täsir ediş meýdanynda bolmagy, olaryň aýratynlykda öz ýadrolarynyň meýdanynda bolmagyndan energetiki taýdan amatly bolanlygy sebäpli, kowalent baglanyşygy emele getirmäge atomda bar bolan ähli täk elektron bulutjagazlary gatnaşýarlar. Meselem: H_2O we NH_3 emele gelende kislorod hem-de azot atomlary degişlilikde walentliliği bire deň bolan iki we üç sany wodorod atomy bilen birleşýärler.



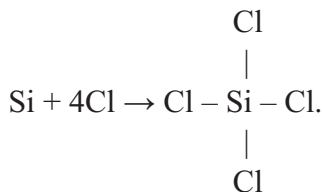
Käbir halatlarda atomlar oýandyrylanlarynda jübütleşen elektron bulutjagazlaryň dargamagy netijesinde olaryň täk elektron bulutjagazlarynyň sany artýar.

Meselem, kremniý atomy oýandyrylanda ($3s^2 3p^2$) ýagdaýdan ($3s^1 3p^3$) elektron strukturaly ýagdaýa geçýär, netijede bolsa onuň täk

elektron bulutjagazlarynyň sany köpeliär we Si – atomynyň walentligi 2-den 4-e çenli artýar:



Meselem, kremniý atomy her biri täk elektronly dört sany hlor atomy bilen birleşip biler:



Atomlary täze walentlilik ýagdaýyna, ýagny oýandyrylan ýagdaýa geçirmek üçin belli bir mukdarda energiýa sarp etmeli bolýar. Şonuň üçin hem jübüt elektronlary täk elektronlara dargatmak diňe şu maksat üçin sarp edilýän energiýa, baglanyşma emele gelende bölünip çykýan energiýa bilen kompensirlenýän halatynda mümkindir.

Ýokarda täk elektronlaryň jübütleşmegi netijesinde H_2 emele gelşine seredilipdi. Wodorodyň molekulasyň emele gelmeginiň başga mehanizmi hem mümkindir. Meselem, dürli zarýadly wodorod ionlarynyň (položitel H^+ we otrisatel H^- – zarýadlanan) täsir edişmegi hem H_2 emele gelmegine getirip biler:



Wodorodyň položitel zarýadly ionynyň H^+ $1s$ – orbitaly boş bolup, onuň elektron konfigurasiýasy $1s^0$ görnüşindedir. Gidrid – ionynyň iki sany elektrony bolup ol $1s^2$ elektron konfigurasiýalydyr. Başgaça aýdylanda H^- ionynyň ýadrosy antiparallel spinli jübütleşen elektron bulutjagazlary tarapyndan gurşalandyr.

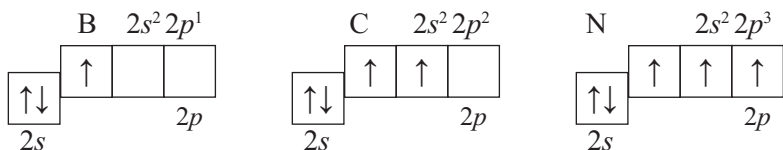
Ionlar özara golaýlaşanlarynda gidrid-ionyň goşa elektronly bulutjagazy proton tarapyndan dartylýar we netijede ýadrolaryň ikisi üçin hem umumy bolan ýagdaýa geçýär, ýagny iki elektronly molekulýar bulutjagaza öwrülýär.

Wodorodnyň molekulasynynda ýadrolaryň arasynda elektron dykzlyklaryň ýerleşişleriniň birmeňzeşdigi we onuň baglanyşygyň emele gelşiniň mehanizmine bagly dälidiği düşnükliidir.

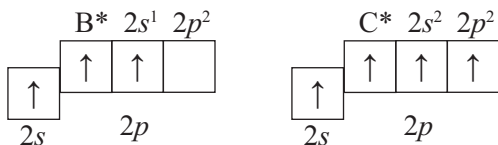
Baglanyşyk emele getirmek üçin goşa elektronly bulutjagazy hödürleýän bölejigi **donor**, elektron jübtüni kabul edýän boş orbitally bölejigi bolsa **akseptor** diýip atlandyrýarlar. Getirilen mysalda gidrid-ion H^- donar, H^+ ion bolsa akseptordyr. Goşa elektron bulutjagazly we boş orbitally atomlaryň hasabyna kowalent baglanyşygynyň emele geliş mehanizmine *donor-akseptor mehanizmi* diýip at berýärler.

5.2.2. Elementleriň walentlilik mümkinçilikleri

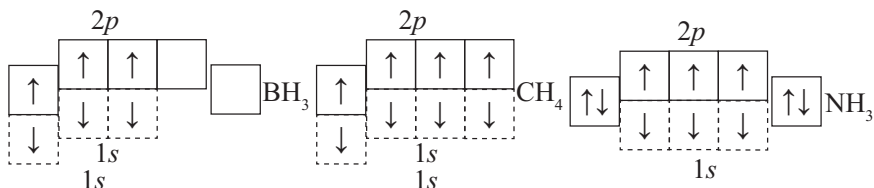
Kowalent baglanyşygynyň emele gelmeginiň ýokarda seredilip geçilen iki mehanizmini göz önünde tutmak bilen bor, uglerod we azot atomlarynyň walentlilik mümkinçiliklerine seredeliň. Belli bolşy ýaly kadaly ýagdaýda bor, uglerod we azot atomlarynyň walent elektronlary olaryň daşky gatlagynyň $2s$ we $2p$ orbitalarynda ýerleşendirler:



Bor we uglerod atomlarynda energetiki taýdan golaý boş $2p$ orbitallaryň bolanlygy sebäpli, olar oýandyrylanda täze elektron konfigurasiýaly ýagdaýa geçýärler:



Meselem, ták elektronlaryň sanyna laýyklykda B, C we N atomlary wodorod atomlary bilen degişlilikde üç, dört we üç kowalent baglanyşygy emele getirip bilerler:

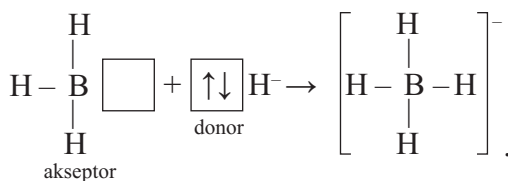


Mysallardan görnüşi ýaly, BH_3 bilen molekulasynda boş, NH_3 molekulasynda bolsa baglanyşyga gatnaşmaýan doly orbital bolup birleşmelere gatnaşyp degişlilikde BH_3 molekulasy akseptor NH_3 molekulasy bolsa, donor bolup çykyş etmäge ukyplydyr.

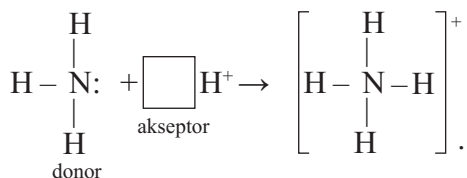
Şeýlelikde, bu molekulalaryň merkezi atomlarynyň donor-akseptor mehanizmi boýunça ýene-de bir kowalent baglanyşygy emele getirmäge bolan mümkinçiligi döreýär:

Elektron jübütleriniň iň ýönekeý donory H^- – gidrid-iondyr.

Gidrid-ionyň BH_3 birleşmegi otrisatel zaryady bolan çylşyrymly kompleks ionyň emele gelmegine getirýär.



Elektron jübütleriniň iň ýönekeý akseptory proton (H^+) bolup, onuň NH_3 molekulasynda birleşmegi hem çylşyrymly (kompleks), položitel zaryadly ionyň emele gelmegine getirýär:



CH_4 molekulasyň we BH_4^- , NH_4^+ ionlarynyň deňeşdirilmegi bu birleşmelerde uglerod, bor, azot atomlarynyň dört walentlidigini görkezýär. BH_4^- we NH_4^+ ionlarynda hemme dört baglanyşygyň birmeňzeşdigini, olary özara tapawutlandyryp bolmaýandygyny bel-

lemek gerek. Diýmek, bu ionlaryň zaryadlary lokallaşan dälidirler, ýagny, kompleksň göwrümüne deň degişlidirler. Seredilen mysallar atomlaryň kowalent baglanyşygy emele getirijilik ukyplarynyň diňe bir täk elektronly orbitallara bagly bolman, eýsem boş we jübüt elektronly orbitallara hem baglydygyny görkezýär.

Şeýlelikde, umumy görnüşde elementiň walentligi himiki baglanyşygy emele getirmek üçin ulanylýan orbitallaryň sany bilen kesgitlenilýär. Ikinji periodyň elementleriniň 4 sany walent orbitaly bardyr. Şonuň üçin hem olaryň maksimal kowalent baglanyşygy emele getirijilik mümkinçilikleri dörde deňdir.

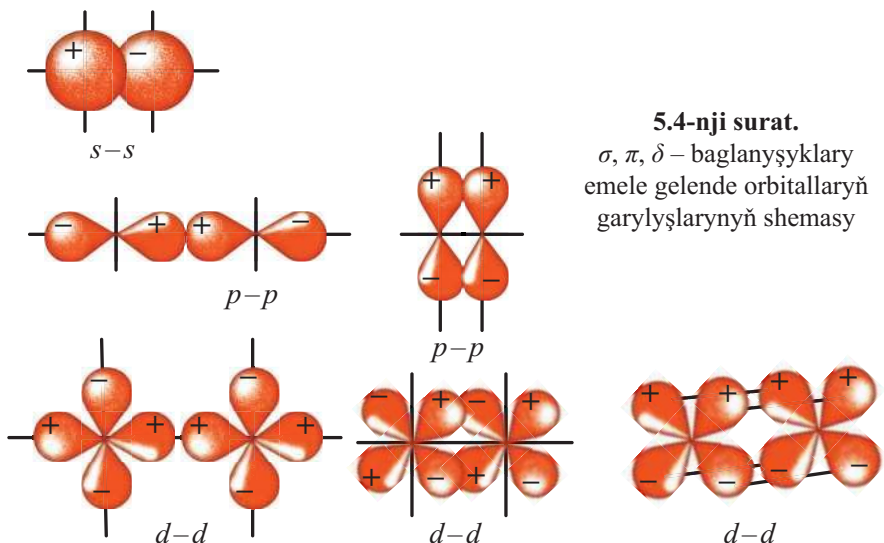
Üçünji we dördünji periodyň elementleri üçin d - başynji we soňky periodlaryň elementleri üçin bolsa hat-da f orbitallary hem walent orbitallary bolup bilerler.

d - elementlerde himiki baglanyşygy emele getirmäge baş sany $(n-1)$ d -, bir ns - we üç sany np - orbital gatnaşýar. Muňa garamazdan birleşmelerde elementleriň maksimal walentligini kesgitläp bolmaýan wagtlary hem az däl. Bu meselede 2-nji periodyň elementleri üçin alymlaryň pikiri bir hem bolsa, beýleki periodlaryň elementleri üçin ol örän dürlüdür.

5.2.3. Baglanyşygyň giňişlikde ugrukdyrylyşy

Atomlarda elektron bulutjagazlaryň görnüşleriniň dürli bolanlygy sebäpli, olaryň özara garyşmak usuly hem dürli görnüşlerde bolup biler. Orbitallaryň garyşma usulyna we emele gelýän bulutjagazlaryň simmetriýasyna baglylykda σ -(sigma), π -(pi), δ -(delta) baglanyşyklary tapawutlandyryrlar.

Sigma-baglanyşyk, elektron bulutjagazlarynyň atomlaryň merkezlerini birleşdirýän liniýalaryň ugry boýunça garyşmagy netijesinde ýüze çykýar. *Pi*-baglanyşyk, baglanyşyga gatnaşýan bulutjagazlar atomlaryň merkezlerini birleşdirýän liniýalara perpendikulýar bolan tekizlikde garyşanlarynda emele gelýär. *Delta*-baglanyşyk bolsa parallel tekizliklerde ýerleşen d -elektron bulutjagazlaryň hemme dört ýapyraýyklary garyşanlarynda ýüze çykýar. (5.4-nji surat).

**5.4-nji surat.**

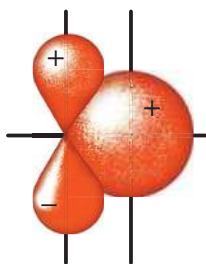
σ , π , δ – baglanyşyklary
emele gelende orbitallaryň
garylyşlarynyň shemasy

Himiki baglanyşyk, diňe garyşýan orbitallar baglanyşyk liniýasy-na otnositel birmeňzeş simmetriýaly bolanlarynda emele gelýär. Munuň özi orbitallaryň garyşýan bölekleriniň tolkun funksiýalarynyň alamatlary hökman birmeňzeş bolmaly diýiligidir. Simmetriýanyň şertlerinden ugur alynsa 5.5-nji suratdaky ýaly kombinirleşen orbital-lar baglanyşygyň emele gelmegine getirmeyär; sebäbi bu ýagdaýda garyşma nola deňdir, ýagny položitel garyşma otrisatel garyşma tараpyndan doly kompensirlenendir.

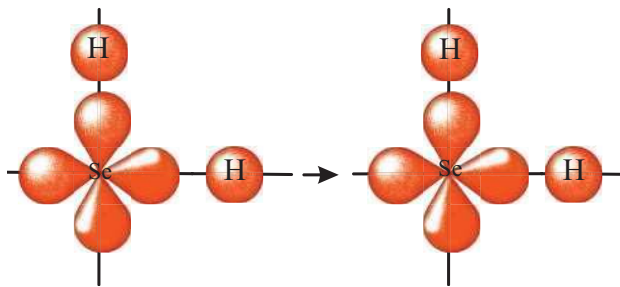
Simmetriýanyň şertlerinden ugur alyp s – orbitallaryň σ – baglanyşygy, p – elektronlaryň eýýäm σ we π , d – orbitallaryň bolsa σ , π hem-de δ – baglanyşyklary emele getirmäge gatnaşyp biljekdigini subut etmek bolar. f – elektronlaryň garyşma görnüşleri köp taraply we has çylşyrymlydyr.

Baglanyşyga gatnaşýan orbitallaryň maksimal derejede garyşmagy atom ýadrolaryny birikdirýän liniýalaryň ugruna gabat gelende, ýagny σ – baglanyşygy emele gelende ýüze çykýar.

Elektron bulutjagazlary (s – elektrondan başgasy) giňişlikde ugrukdyrylan bolup, olaryň gatnaşmaklaryndan emele gelýän himiki baglanyşyklar hem giňişlikde ugrukdyrylandyrlar. Meselem, atom-



5.5-nji surat. Dürli simmetriýaly orbitalaryň kombinirlenmegi.



5.6-njy surat. MmN (H_2Se) görnüşli molekula emele gelende elektron bulutjagazlaryň garylýş shemasy ($m=2$).

da gantel görnüşli p – orbitallar özara perpendikulýar ýerleşendirler. Diýmek, p – elektronlaryň gatnaşmagyndan emele gelýän baglanyşyklaryň arasyndaky burç 90° bolmalydyr (5.6-njy surat). Şeýlelikde, σ –baglanyşyklaryň giňişlikde ýerleşişleri molekulalaryň giňişlikdäki konfigurasiýasyny kesgitleýär.

Köplenç halatlarda atom baglanyşygy özüniň energetiki taýdan aratapawutly orbitalarynyň hasabyna emele getirýär. Meselem, bir wagtyň özünde baglanyşygy emele getirmäge berilliniň ($2s^1 2p^1$) boruň ($2s^1 2p^2$) we uglerodyň ($2s^1 2p^3$) s – hem-de p –elektronlary gatnaşýarlar. Emma baglanyşygy emele getirýän orbitalaryň energetiki ýagdaýlarynyň dürli bolmagyna garamazdan emele gelýän baglanyşyklar energetiki taýdan birmeňzeşdirler we özara simmetriki ýerleşendirler. Meselem, BeHal_2 , BHal_3 , CHal_4 molekulalarynda $\angle \text{Hal E Hal}$ walent burçy degişlilikde 180° , 120° we $109^\circ 28'$ -e deňdir.

Bu ýerde kanuny sorag ýüze çykýar. Näme üçin baglanyşygy emele getirmäge dürli energetiki ýagdaýdaky orbitallar gatnaşýan hem bolsalar, netijede, energetiki taýdan birmeňzeş bolan himiki baglanyşyklar emele gelýär? Bu soraga walent orbitalaryň gibridleşmegi diýen düşüňjäniň esasynda jogap bermek bolar.

Bu düşüňjä laýyklykda himiki baglanyşygy emele getirmäge «arassa» atom orbitallar gatnaşman eýsem «özara garyşan», ýagny gibridleşen orbitallar gatnaşýarlar. Gibridleşme «arassa» atom orbitalaryň özara garyşmagynyň netijesidir. Başgaça aýdylanda, özara

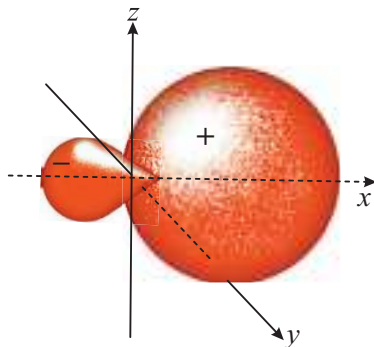
garyşmanyň netijesinde ilki başdaky orbitallaryň formalary we energiýalary üýtgän görnüşleri hem-de energetiki derejeleri boýunça birmeňzeş bolan we simmetriki ýerleşen täze orbitallar emele gelýär.

5.7-nji suratda s we p – orbitallaryň gatnaşmagyndan emele gelýän gibrid orbitaly şekillendirilendir.

Gibridleşen elektron orbitaly ýadronyň haýsy hem bolsa bir tarapy-na süýşendir. Diýmek, gibrid orbitallaryň gatnaşmagyndan emele gelýän baglanyşyk «arassa» (s we p) orbitallaryň gatnaşmagyndan emele gelýän baglanyşykdan has berk bolmalydyr.

Şeýlelikde, gibridleşme has berk baglanyşyklaryň emele gelmeginiň we molekulada elektron dykzlyklarynyň has simmetriki ýerleşişleriniň hasabyna energetiki utuş bilen baglydyr. Gibrid orbitallaryň sany olary emele getirmäge gatnaşýan «arassa» orbitallaryň sanyna deň boljakdygy düşnükli.

5.1-nji tablisada käbir atomlaryň emele getirýän birleşmelerinde olaryň oýandyrylmadyk we gibridleşen orbitallarynyň shemasy getirilendir.

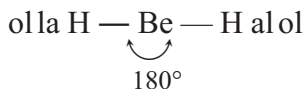


5.7-nji surat. sp – gibrid orbitalynyň görnüşi.

5.2.4. Gibrid orbitallaryň ýerleşişleri, molekulalaryň strukturasy

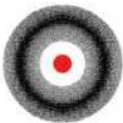

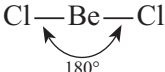


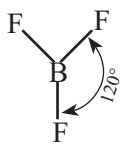


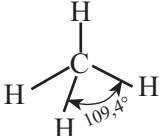
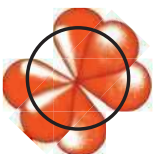

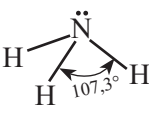
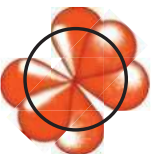
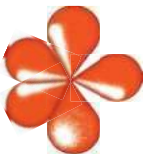
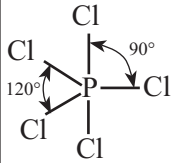
Merkezi atomyň walent orbitallarynyň gibridleşme häsiýetleri we olaryň giňişlikde ýerleşişleri molekulanyň (kompleks ionlaryň) giňişlikdäki konfigurasiýasyny kesgitleýär. Meselem, her haýsy bir s – we p – orbitallaryň kombinirleşmeginden bir-birine 180° burç bilen simmetriki ýerleşen iki sany sp gibrid orbitaly emele gelýär (5.1-nji tablisa). Bu orbitallaryň gatnaşmagyndan emele gelýän baglanyşyklar hem 180° burç boýunça ýerleşýändirler. Meselem, berilliy atomynyň

sp görünüşinde gibridleşen orbitallary BeHal_2 molekularynda ýüzge çykýar.

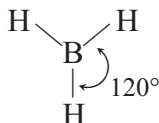


5.1-nji tablisa

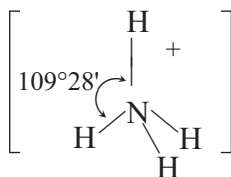
**Käbir köp atomly molekularlarda oýandyrylmadyk
we gibridleşen orbitallaryň görnüşi**

| Э | Oýandyrylmadyk ýagdaýyndaky atom | Gibridleşen ýagdaýyndaky atom | Gibrid baglanyşykly molekula | Molekulanyň struktura for- mulasy |
|----|--|--|------------------------------------|---|
| Be |  $2s \ 2p^0$ |  q^2-sp | BeCl_2 |  180° |
| B |  $2s^2 \ 2p^1$ |  q^3-sp^2 | BF_3 |  120° |
| C |  $2s^2 \ 2p^2$ |  q^4-sp^3 | CH_4 |  109,4° |
| N |  $2s^2 \ 2p^3$ |  q^4-sp^3 | NH_3 |  107,3° |
| P |  $3s \ 3p^3 \ d^0$ |  q^5-dsp^3 | PCl_5 |  90° 120° |

Üç sany (bir s - we iki p -) orbitallaryň garyşmagy bir-birlerine 120° burç boýunça ýerleşen üç sany sp^2 gibrid orbitallaryň emele gelmegine getirýär. Bu orbitallaryň gatnaşmagyndan emele gelýän baglanyşyklar hem 120° boýunça ýerleşendirler. Muňa mysal edip, BH_3 , BH_3 birleşmelerinde B atom orbitalarynyň sp^2 görnüşinde gibridleşip ýasy üçburçluk görnüşli molekulalary emele getirişini görkezmek bolar:



Dört (bir s - we üç p -) orbitallaryň kombinirleşmeginden giňişlikde simmetriki ýerleşen we tetraedriň depesine gönükdirilen dört sany sp^3 gibrid orbitaly emele gelýär. Tetraedr gurluşly molekulalara we ionlara mysal edip NH_4^+ , BH_4^- , CH_4 , CH_4 we ş.m. görkezmek bolar:

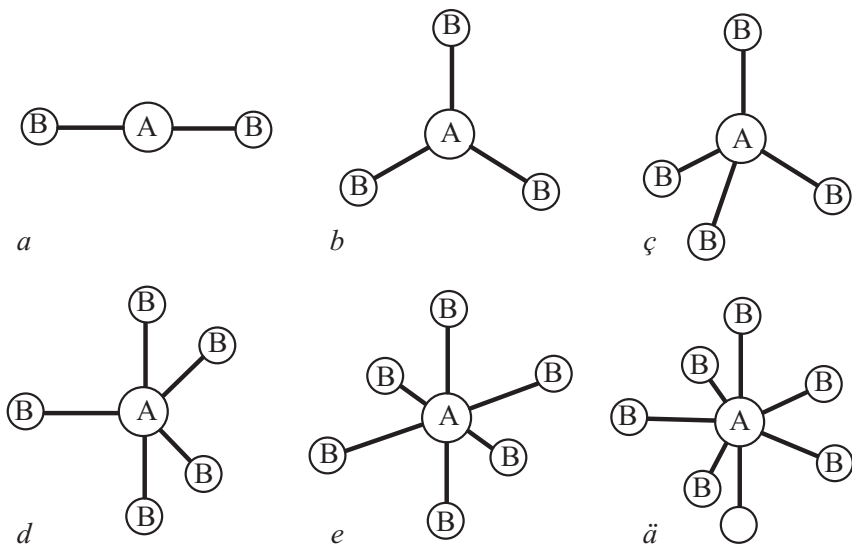


d we f – orbitallaryň gibridleşmä gatnaşmagy giňişlikde konfigurasiýasy has çylşyrymly bolan molekulalaryň emele gelmegine getirýär. Meselem, baş (bir s – üç p – we bir d) orbitallaryň garyşmagy sp^3d görnüşli gibrid orbitallarynyň emele gelmegine getirýär. Bu bolsa giňişlikde trigonal bipiramidanyň depelerine gönükdirilen baş sany sp^3d görnüşinde gibridleşen orbitallara gabat gelýär. (5.8-nji g surat). sp^2d^2 gibridleşme oktaedriň depelerine ugrukdyrylan alty sany gibridleşen orbitallary emele getirýär (5.8-nji e surat). Ýedi sany orbitalyň pentagonal bipiramidanyň depelerine oriýentirlenmegi molekulanyň merkezi atomynyň walent orbitallarynyň sp^3d^3 görnüşinde gibridleşmegine gabat gelýär (5.8-nji ä surat). Ýokarda walent burçlary 180° , 120° , $109^\circ 28'$ bolan dogry geometriki formalý molekulalaryň (kompleksleriň) gurluşlaryny gördüňiz. Emma eksperimental işleriň netijesine laýyklykda üýtgän (dogry däl) geometri-

ki formaly molekular we kompleksler has ýygydan duş gelýärler. Meselem, NH_3 we H_2O molekularynda walent burçlary deňişlilikde $107,3^\circ$ we $104,5^\circ$ -a deňdir. Walent baglanyşygy teoriýasyna laýyklykda munuň esasy sebäpleriniň biri merkezi atomda baglanyşyga gatnaşmaýan elektron jübütleriniň bolmagydyr.

Walent burçlaryň üýtgemegi merkezi atomyň baglandyryjy we baglanyşyga gatnaşmaýan elektron jübütleriniň özara itekleşmeginiň netijesidir. Baglanyşyga gatnaşýan elektronlar baglanyşyga gatnaşmaýan elektronlara garanynda giňişlikde az orun tutýarlar. Şonuň üçin hem has güýçli itekleşme güýji baglanyşyga gatnaşmaýan elektron jübütleriniň, birneme pesrāk itekleşme effekti baglandyryjy we baglandyryjy däl jübütleriň, iň pes itekleşme güýji bolsa, baglandyryjy elektron dykzlyklarynyň arasynda ýüze çykýar.

Ýokarda aýdylanlara suwuň, ammiagyň, we metanyň molekularynyň mysalynda seredip geçeliň. Bu molekularyň merkezi atomlary himiki baglanyşygy sp^3 gibrid orbitallaryň hasabyna emele getirýärler.



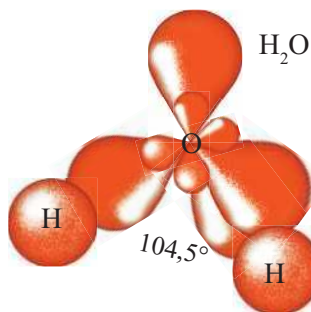
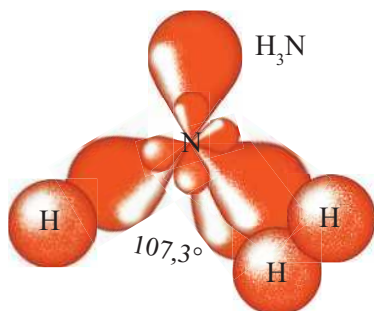
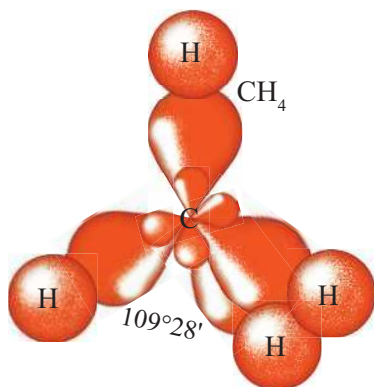
5.8-nji surat. Baglanyşyklaryň giňişlikde ýerleşişleri we molekularyň konfigurasiýasy:

- a) liniýalaýyn, b) üçburçluk, c) tetraedr, d) trigonal bipiramida, e) oktaedr, ä) pentagonal bipiramida.

5.2-nji tablissa

Merkezi atomyň walent (AO) we molekulalarynyň strukturasý

| № | Molekulalaryň formulasy | Merkezi atom we onuň walent AO gibritleşmeginiň görnüşü | Walent AO sany | Baglanyşygyň birleşmeli AO sany | AO ýerleşişleri | Molekulanyň strukturasý |
|----|-------------------------|---|----------------|---------------------------------|-----------------|-------------------------|
| 1 | NO_3^- | N, sp^2 | 3 | 0 | | |
| 2 | PbCl_2 | Pb, sp^2 | 3 | 1 | | |
| 3 | SO_4^{2-} | S, sp^3 | 4 | 0 | | |
| 4 | NH_3 | N, sp^3 | 4 | 1 | | |
| 5 | H_2O | O, sp^3 | 4 | 2 | | |
| 6 | PCl_5 | P, sp^3d | 5 | 0 | | |
| 7 | ClF_5 | Cl, sp^3d | 5 | 2 | | |
| 8 | ICl_5 | I, sp^3d | 5 | 3 | | |
| 9 | SF_8 | S, sp^3d^2 | 6 | 0 | | |
| 10 | IF_7 | I, sp^3d^3 | 7 | 0 | | |



Uglerodyň dört sany sp^3 gibril orbitalynyň her birinde bir elektron bardyr. Bu ýagdaý uglerodyň atomynda dört sany C–H baglanyşygyň emele gelmegini we CH_4 molekulasyndaky wodorod atomlarynyň tetraedriň depelerinde ýerleşişlerini kesgitleýär.

Azodyň dört sp^3 gibril orbitalynda baş elektron bolup, elektron jübütleriniň biri tetraedriň depesine ugrukdyrylan, baglanyşyga gatnaşmaýan sp^3 orbitallaryň birinde ýerleşýär. Bu elektron jübtiniň, beýleki elektron jübtleri bilen (baglanyşyga gatnaşýan) özara itekleşmegi $\angle \text{HNH}$ walent burçlary $109^\circ 28'$ -dan $107,3^\circ$ -a çenli üýtgedýär.

Kislorod atomyň dört sany sp^3 – gibril orbitalynda bolsa alty sany elektron bardyr.

Kislorod atomynda eýýäm iki sp^3 gibril orbitalyny baglanyşyga gatnaşmaýan elektron jübütler eýeleýärler. Bu elektron jübütleriniň özara täsir edişmesi tetraedr burçuny has güýçli üýtgedýär. Hakykatdan-da

suwuň molekulasynda tetraedr burçy $104,5^\circ$ -a çenli üýtgeýär.

Merkezi atomyň baglanyşyga gatnaşmaýan elektronlarynyň sanynyň artmagy bilen hem molekulanyň giňişlikdäki konfigurasiýasy üýtgeýär.

Meselem, CH_4 merkezinde, kükürt atomy ýerleşen dogry tetraedr gurluşly iondyr. Ammiagy (NH_3) tetraedriň depesiniň birini baglanyşyga gatnaşmaýan elektron saklaýan molekula hasap etmek

bolar. Şonuň üçin hem ol trigonal piramida görnüşlidir. Suwuň molekulasynda tetraedriň depesiniň ikisi baglanyşyga gatnaşmaýan elektronlar tarapyndan eýelenip, molekula burç ($<$) görnüşli struktura geçýär.

Ýokarda getirilen mysallara meňzeşlikde, molekulalaryň, merkezi atomyň, beýleki görnüşlerde gibridleşen (sp^3d , sp^3d^2) baglandyryjy we baglandyryjy däl elektronlarynyň mukdaryna baglylykda konfigurasiýalaryň üýtgeýişlerini hem görkezmek bolar. (5.2-nji tablisa)

5.2.5. Birli, ikili we üçli baglanyşyklar

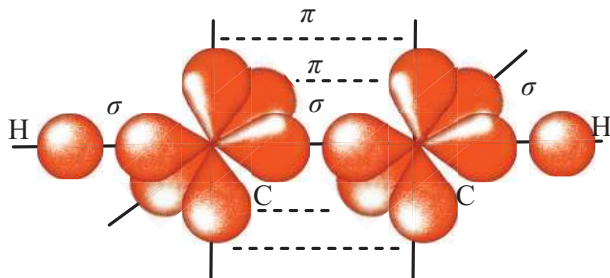
Şu wagta çenli biz baglanyşygyň sany bire deň bolan, ýagny diňe bir π – baglanyşykly molekulalara seretdik. Birleşmelerde baglanyşygyň mukdarynyň artmagy olarda δ – baglanyşygy bilen bir hatarda π – we δ – baglanyşyklaryň emele gelmeginiň netijesidir.

Meselem, asetiliniň C_2H_2 molekulasynda – $C \equiv C$ – uglerod atomlarynyň arasyndaky üçli baglanyşygyň biri σ – beýleki ikisi bolsa $p\pi - p\pi$ garyşmagyň netijesinde emele gelýän π – görnüşli baglanyşmadyr (5.9-njy surat).

Kömürturşy gazynyň CO_2 liniýalaýyn gurluşly molekulasynda her bir kislorod atomy uglerodyň atomy bilen iki sany (σ we $p\pi - p\pi$ görnüşli π –) baglanyşygy emele getirýär:



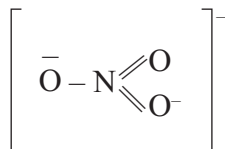
Baglanyşygyň mukdarynyň artmagy atomlaryň arasyndaky baglanyşmanyň berkleşmegine we ýadrolaryň arauzaklygynyň (baglanyşygyň uzynlygynyň) gysgalmagyna getirýär. Mysal üçin, $F_2 (:F - F:)$ we $N_2 (:N \equiv N:)$ molekulalarynyň dissosirlenme energiýalary degişlilikde 151 kJ/mol we 940 kJ/mol-a deňdir. Baglanyşyklarynyň sany dürli bolan uglewodorod ($H_3C - CH_3$, $H_2C = CH_2$, $HC \equiv CH$) molekulalarynyň mysalynda baglanyşygyň mukdarynyň artmagy bilen uglerod atomlarynyň arauzaklygynyň üýtgeýändigini aýdyň görmek bolar. Meselem, etanyň, etileniň we asitileniň molekulalarynda (baglanyşygyň sanyna laýyklykda) uglerod atomlarynyň arauzaklygy etan-



5.9-njy surat. Assetileniň molekulasyňyň gurluşy.

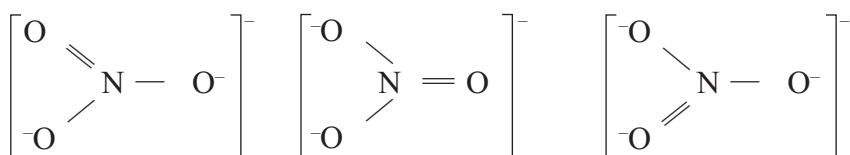
dan asetilene geçilende gysgalyp deňişlilikde 1,543, 1,353, 1,205 Å-a deňdir.

Ikinji periodyň elementleriniň arasynda diňe $p\pi - p\pi$ görnüşli garyşma mümkindir. Üçünji we soňky periodlaryň elementlerine bolsa bu görnüşli garyşma mahsus däl. Bu ýagdaý şunuň ýaly düşündirilýär, ýagny atom radiuslarynyň ulalmagy bilen gantel görnüşli p – orbitallaryň gapdal üstleri bilen özara garyşmaklary kynlaşýar. Üçünji we soňky periodlaryň elementleri üçin $d\pi - p\pi$ we $d\pi - d\pi$ görnüşli π – garyşma häsiýetlidir. Emele gelýän π –baglanyşmalar atomlaryň arasynda lokallaşan däl. Muňa nitrat NO_3^- ionynyň gurluşynda seredip geçeliň., NO_3^- – ýasy üçburçluk gurluşy bolan iondyr. Azot atomy sp^2 – gibril orbitallardaky elektronlaryň hasabyna tekizlikde özara 120° burç boýunça ýerleşen üç sany σ – baglanyşygyny emele getirýär. Azodyň dördünji elektrony bolsa π – baglanyşygy emele getirmäge gatnaşýar. Kislorod atomlarynyň ikisi özleriniň walentligini π – baglanyşygy emele getirmegiň hasabyna beýleki biri bolsa elektron kabul etmegiň hasabyna kanagatlandyrýarlar.

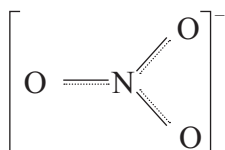


Bu görnüşli şekillendirmäniň ýetmezçiliginiň sebäbi, π –baglanyşygyň lokallaşanlygydyr. Netijede, eksperimental taýdan birmeňzeşligi subut edilen N–O baglanyşyklary birmeňzeş däl ýaly bolup

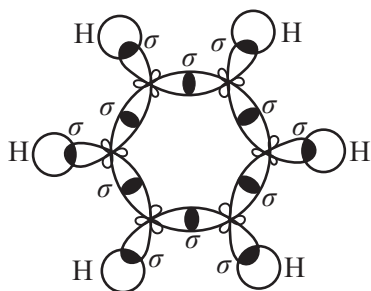
görünýär. Şonuň üçin hem walent baglanyşygy metodynda NO_3^- guruşynyň üç sany birmeňzeş shemanyň kömegi bilen aňladýarlar.



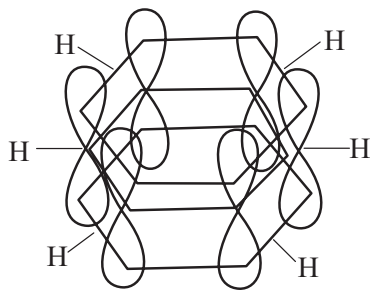
Baglanyşyklaryň hemmesiniň birmeňzeşdigini görkezmek üçin π – baglanyşygy we otrisatel zarýadlary bir wagtyň özünde hemme kislorod atomlaryna deň degişlidir, ýagny, lokallaşan däldir diýip çaklamak gerek. Eger şeýle diýip çak edilse, onda NO_2^- häsiýetlendirýän üç shema derek diňe bir shema ulansa bolar.



Punktir çyzyk lokallaşmadyk π – elektron bulutjagazlaryny aňladýar. Hakykatdan-da nitrat-ionynda π – baglanyşygyň we zarýadlaryň deň ýaýrandygy sebäpli, kislorod atomlarynyň ýagdaýlary birmeňzeşdirler. Diýmek, hemme üç NO baglanyşygyň uzynlygy d_{NO} $1,21 \text{ \AA}$ -a deňdir. Azot kislotasynyň molekulasynda bolsa bir NO baglanyşygyň uzynlygy $1,41 \text{ \AA}$, beýleki iki NO baglanyşygy birmeňzeş bolup olaryň uzynlygy bolsa $1,21 \text{ \AA}$ deňdir. Edil şunuň ýaly CO_3^{2-} – ionynda hem CO baglanyşyklaryň birmeňzeşdiklerini we hemme üç CO üçin baglanyşyk uzynlyklarynyň deňdigini we olaryň ikili baglanyşyga ($d_{\text{CO}} - 1,29 \text{ \AA}$), golaýdygyny subut etmek bolar. Lokallaşmadyk π –baglanyşykly sistema ýene-de bir mysal görnüşinde benzolyň molekulasynda seredeliň. Benzol ýasy altyburçlyk bolup, uglerodyň her bir atomyna sp^2 gibridleşen görnüşinde seretmek bolar. Adaty benzolda C atomy üç (walentlilik burçy $\angle \text{CCH} 120^\circ$ bolan) sany τ –baglanyşygy (H hem-de goňşy C atomlary bilen) emele getirýär diýip güman edilýär. Bu τ – baglanyşyklary emele getirmek üçin her bir uglerod atomy oňa özüniň dört walent elektronynyň üçüsini sarp edýär (5.10-njy surat). Ýene-de alty uglerod atomynyň her birinde bir



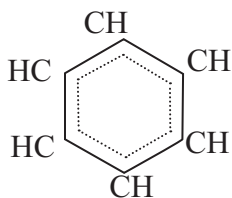
5.10-njy surat. Benzolyň molekulasyndaky sp^2 orbitallar.



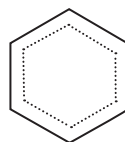
5.11-nji surat. Benzolyň molekulasyndaky π – baglanyşyklar.

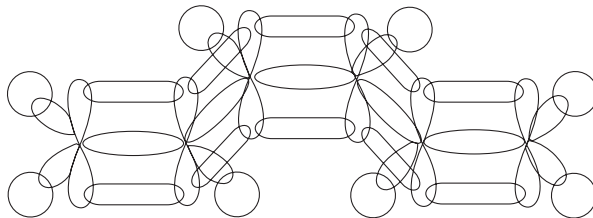
p – orbital bolup, olar benzol halkasynyň tekizligine perpendikulýar ýerleşendirler. Iki sany goňşy P_z elektron bulutjagazlary özara garyşyp uglerod atomlarynyň arasynda π – baglanyşygy emele getirýärler. Her bir P_z elektron orbitaly şol bir wagtyň özünde sag we çep tarapynda ýerleşen P_z – orbitalary bilen deň görnüşde garyşmaga ukyplydyr.

Diýmek, ortada ýerleşen her bir uglerod atomy çep we sag tarapyndaky atomlar bilen gezekli-gezegine baglanyşyga gatnaşýar diýip hasap etmek bolar. Durşuna alanyňda munuň özi, üç sany elektron jübtüniň gatnaşmagynda benzol halkasynyň ähli uglerod atomlaryna deňişli bitewi baglanyşygyň emele gelmegine getirýär. π –baglanyşygyň tekizligiň ýokarsynda we aşagynda ýokarlandyrylan dykzyzlykly elektron bulutjagazlarynyň ýaýrawy emele gelýär (5.11-nji surat). Bu baglanyşyk benzolyň molekulasynda hemme uglerod atomlarynyň birmeňzeşdigini subut edýär. Diýmek, bu lokal däl baglanyşykly sistema, uglerod atomlarynyň arasynda emele gelýän (üç sany lokallaşan) ikili baglanyşykly sistemadan has durnuklydyr. Şeýlelikde, C_6H_6 molekulasynda benzol halkasynyň tekizligindäki himiki baglanyşyk lokallaşan, halkanyň tekizligine perpendikulýar ýerleşen π –baglanyşyk bolsa lokallaşan däldir.



ýa-da





5.12-nji surat. C_6H_8 molekulasynda σ – we π – baglanyşyklaryň shemasy.

Lokal däl baglanyşyk benzolyň molekulasynda uglerod atomlarynyň arasynda baglanyşygyň sanynyň artmagyna, netijede ýadrolaryň arauzaklygynyň gysgalmagyna getirýär. Meselem, $C_6H_6 d_{CC} = 1,39^\circ A$ -a deňdir ($d_{CC} = 1,543^\circ A$, $d_{C=C} = 1,353^\circ A$). Benzolyň molekulasyňa meňzeşlikde ikili we üçli baglanyşygy bolan uglewodorodlarda hem π –baglanyşyklaryň lokallaşan dældiklerini subut etmek bolar. Meselem, 5.12-nji suratda getirilen C_6H_8 molekulasynda her bir uglerod atomynyň üç sany sp^2 gibrid orbitaly bardyr.

C_6H_8 molekulasynda gibridleşmedik p – orbitalar özlerini edil benzolyň molekulasyndaky «arassa» p – orbitallar ýaly alyp barmak bilen ähli uglerod atomlaryna deň degişli bolan lokallaşmadyk elektron bulutjagazlaryny emele getirýärler. π – lokal däl baglanyşygyň netijesinde C_6H_8 hemme uglerod atomlary birmeňzeşdir we $C-C$ baglanyşygyň sany ikili we birli baglanyşyklaryň arasynda ýatandyr, ýagny:

$$d_{C=C} > d_{CC} > d_{C-C}.$$

5.3. KOWALENT MOLEKULALARYŇ GÖRNÜŞLERI

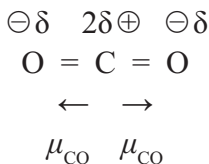
Molekulada elektron dykzylyklarynyň ýerleşiş ýagdaýyna baglylykda polýar we polýar däl birleşmeleri tapawutlandyrýarlar. Polýar däl molekulalarda položitel we otrisatel zaryadlaryň agyrylyk merkezleri özara gabat gelyärler. Polýar molekulalar dipollardyr, ýagny ululyklary boýunça birmeňzeş, alamatlary boýunça gapma-garşy ($-q$; $+q$) bolan we bir-birlerinden belli bir aralykda (l) ýerleşen zaryadlardan durýan sistemalarydyr.

Zarýadlaryň agyrlyk merkezleriniň ara uzaklygyny dipolyň uzynlygy diýip atlandyrýarlar. Molekulalaryň polýarlygy hem edil himiki baglanyşygyň polýarlygy ýaly, dipol momentiniň μ ululygy bilen ölçenilýär. Molekulanyň dipol momenti dipolyň uzynlygynyň onuň elektrik zarýadynyň ululygyna bolan köpeltmek hasylyna deňdir.

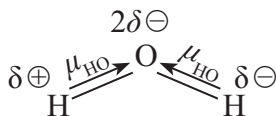
$$\mu = l \cdot q \quad 5.1$$

Eger-de atomyň diametrini 10^{-8} sm-e deň diýip alsak we elektronyň zarýadynyň $4,8 \cdot 10^{-10}$ el.st.br. deňligi göz önünde tutulsa, onda μ takmynan 10^{-18} el.st.br. sm-e deň bolar. Bu ululygy *Debaý* (D) diýip atlandyrýarlar. Kowalent we ion görnüşli molekulalaryň dipol momentleri degişlilikde, O–4D; 4–11D deňdirler. Molekulanyň dipol momenti ähli baglanyşyklaryň we baglanyşyga gatnaşmaýan elektron jübütleriniň dipol momentleriniň wektorlarynyň jemine deňdir.

Wektorlaryň goşulmagynyň netijesi molekulanyň strukturasy-na baglydyr. Meselem, uglerodyň atom orbitallarynyň *sp* – görnüşde gibritleşmeginiň hasabyna CO₂ molekulasyň liniýalaýyn simmetriki gurluşy bardyr:



Şonuň üçin hem C=O baglanyşyklaryň güýçli polýar häsiýetli bolmagyna garamazdan ($\mu=2,7\text{D}$) dipol momentleriniň bir-birlerini kompensirlemeginiň netijesinde umumylykda alanyňda CO₂ molekulasy polýar däldir ($\mu=0$). Şu sebäplere görä, ýokary simmetriýaly tetraedr (CH₄, CF₄) we oktaedr (SF₆) gurluşly molekulalar hem polýar däldirler. Tersine, suwuň burç görnüşli molekulasynda O–H polýar baglanyşyklary özara 104,5° burç boýunça ýerleşendirler. Şonuň üçin hem olaryň dipol momentleri bir-birlerini kompensirlemeýärler we netijede H₂O polýarlaşan molekulalara degişlidir ($\mu=1,84 \text{ D}$):



Kükürdiň ikili oksidiniň (SO_2) burç görnüşli, NH_3 , NF_3 piramida gurluşly molekulalarynyň hem dipol momentleri bardyr. Birleşmele-riň dipol momentiniň bolmazlygy molekulanyň ýokary simmetriki strukturalydygyna, tersine molekulanyň dipol momentli bolmagy we dipol momentiniň derejesi bolsa molekulanyň simmetriki däldigine şaýatlyk edýär.

Dipol momentiniň ululygyna baglandyryjy däl elektron jübütleri örän güýçli täsir edýär. Meselem, NH_3 we NF_3 molekulalary birmeňzeş trigonal-piramida gurluşly bolup, olaryň baglanyşyklarynyň N–H, N–F polýarlygy hem takmynan birmeňzeşdir. Emma NH_3 di-pol momenti 1,48 D, NF_3 bolsa bary-ýogy 0,2D deňdir. Bu hadysa NH_3 molekulasynda N–H baglanyşygyň dipol momentiniň we baglandyryjy däl elektron jübütiniň ugurlarynyň gabat gelýändigini we wektorlaryň goşulmagy netijesinde, ammiagyň has uly dipol momen-te eýe bolýandygy bilen düşündirilýär. Tersine NF_3 molekulasynda N–F baglanyşygyň we baglanyşyga gatnaşmaýan elektron jübütiniň momentleri gapma-garşy taraplara ugrukdyrylandyrlar, şonuň üçin hem olar goşulanlarynda bir-birlerini azda-kände kompensirleýärler (5.13-nji surat).

5.3-nji tablisa

Molekulalaryň gurluşlary we olaryň garaşylýan polýarlygy

| Molekulalaryň formulasý | Molekulanyň giňişlikdäki konfigurasiýasy | Garaşylýan polýarlyk | Molekulanyň görnüşü |
|--|--|-------------------------|------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| H_2 , Cl_2 , N_2 | gantel görnüşli | polýar däl | M_2 |
| HCl , ClF | gantel görnüşli | polýar | MN |
| CO_2 , Cs_2 , BeCl_2 (g) | Liniýalaýyn | polýar däl | MN_2 |
| H_2O , SO_2 , NO_2 | burç görnüşli | polýar | MN_2 |
| SOC , HCN | Liniýalaýyn | polýar | MNL |
| BCl_3 | ýasy üçburçluk | polýar däl | MN_3 |
| NH_3 , PCl_3 , NF_3 | trigonal piramida | polýar | MN_3 |
| ClF_3 , BrF_3 | T- görnüşli | polýar | MN_3 |

5.3-nji tablisanyň dowamy

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----------------------|------------|---------------|
| $\text{CH}_4, \text{CCl}_4, \text{SiF}_4$ | Dogry tetraedr | polýar däl | MN_4 |
| XeF_4 | ýasy kwadrat | polýar däl | MN_4 |
| $\text{SF}_4, \text{TeCl}_4$ | Dogry däl tetraedr | polýar | MN_4 |
| $\text{PF}_5, \text{PCl}_5$ | Trigonal bipiramida | polýar däl | MN_5 |
| IF_5 | Kwadrat piramida | polýar | MN_5 |
| SFe, WF_6 | Dogry oktaedr | Polýar däl | MN_6 |
| IF_7 | Pentagonal bipiramida | Polýar däl | MN_7 |

Dipol momentleriň eksperimental ýol bilen tapylan bahalaryndan ugur almak bilen baglanyşygyň polýarlygyny we atomlaryň molekulalardaky effektiv zarýadlaryny kesgitlemek bolar.

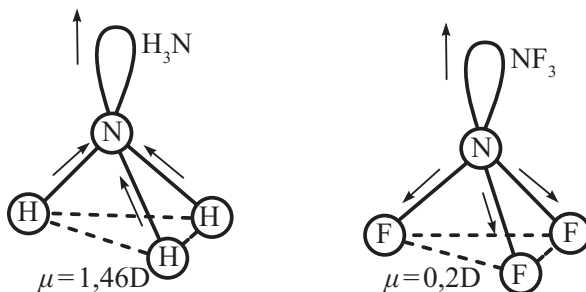
Has ýönekeýleşdirilende iki atomly molekulalarda zarýadlaryň agyrylyk merkezi takmynan ýadrolara gabat gelýär diýip hasap etmek bolar, ýagny ℓ ýadrolaryň ara uzaklygyna ýa-da baglanyşygyň uzynlygyna deňdir. Meselem, HCl molekulasynda

$$d_{\text{HCl}} = 1,27 \text{ \AA}.$$

Eger-de, HCl «arassa» ion görnüşli birleşme bolan bolsady (q – elektronyň zarýadyna deň) onda onuň dipol momenti:

$$\mu = 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,27 \cdot 10^{-8} = 6,1 \cdot 10^{-18} \text{ el. st. br. sm},$$

ýagny 6,1 D-e deň bolardy.



5.13-nji surat. NH_3 we NF_3 molekulalarynda baglandyryjy we baglandyryjy däl elektron jübütleriniň dipol momentleriniň goşulýşy.

Hakykatda bolsa gaz halyndaky HCl dipol momenti 1,08 D-e deň bolup, ol baglanyşyk ion häsiýetlidir diýip çak edilip hasaplanan dipol momentiň takmynan 18%-e deňdir. Şeýlelikde, HCl molekulasynda H we Cl atomlaryndaky effektiw zarýadlar $\pm 0,18$ -e deň bolup ol zarýadlaryň eksperimental ýol bilen tapylan bahalaryna ($\pm 0,20$) golaýdyr.

5.4. MOLEKULÝAR ORBITALLAR METODY (MOM)

Walent baglanyşygy teoriýasy diňe özara täsir edişýän atom ýadrosynyň meýdanlarynyň täsirine düşen walent elektronlaryň tolkun funksiýasyny hasap edýär. Netijede, ýadrolary birleşdirýän liniýanyň ugrunda lokallaşan iki merkezli kowalent baglanyşygy ýüze çykyar.

Bu metotdan tapawutlylykda molekulýar orbitallar teoriýasy baglanyşygy emele getirmäge gatnaşýan her bir elektronyň tolkun funksiýasyny hasap edýär. Molekulýar orbitallar teoriýasy, molekulalaryň ýadrolardan we olara deň degişli bolan elektronlardan ybarat bolan bitewi sistema hökmünde garaýar. Ol atomlar üçin degişli bolan kwant mehanikasynyň kanunlaryny has çylşyrymly bolan maddalar, molekulalara ýaýradýar. Molekulýar orbitallar teoriýasy molekulalara atomlar ýaly orbital gurluşly sistema görnüşinde garaýar, ýagny, bu teoriýanyň esasynda atomlardaky ýaly molekulalarda hem elektronlar degişli orbitallarda ýerleşen bolmalydyrlar. Molekulada her bir orbital kwant sanlaryň toplumy bilen häsiýetlendirilip ol elektronyň energetiki derejesini görkezýär. Bir merkezli atom orbitalaryndan tapawutlylykda molekulýar orbitallar köp merkezlidirler. Atom orbitallaryna (*s*, *p*, *d*, *f*) meňzeşlikde molekulýar orbitallary σ , π , δ , φ ... harplary bilen belgilenýär.

Molekulýar orbitallar metody boýunça molekulanyň gurluşyny suratlandyrmak ondaky orbitallaryň görnüşini, energiýasyny tapmaklyga we orbitallar boýunça elektronlaryň ýerleşiş häsiýetlerini kesgitlemeklige syrykdyrylýar. Bu orbitallarda elektronlary ýerleşdirmeklik Pauliniň we Hunduň düzgünleri esasynda geçirilýär. Molekulýar orbitallar köp merkezli bolanlygy sebäpli atom orbitallaryndan

has çylşyrymlydyr. Has ýönekeý görnüşde molekulýar orbitallara liniýalaryň ugry boýunça garyşýan atom orbitallarynyň kombina-siýalary hökmünde garamak bolar. Başgaça aýdylanda, molekulýar orbitallaryň emele gelmegini kombinirleşýän atom orbitallarynyň goşulmagynyň ýa-da aýrylmagynyň netijesi görnüşinde göz önüne getirmek bolar. Eger-de, atom orbitallary φ_A , φ_B diýip belgilense, onda olaryň liniýalaýyn kombinirleşmeginiň netijesinde (goşulmagy, aýrylmagy) iki görnüşli ψ_+ , ψ_- molekulýar orbitallary emele gelýär. AO goşulanda ψ_+ aýrylanda bolsa ψ_- MO emele gelýär:

$$\psi_+ = C_1\varphi_A + C_2\varphi_B, \quad 5.2$$

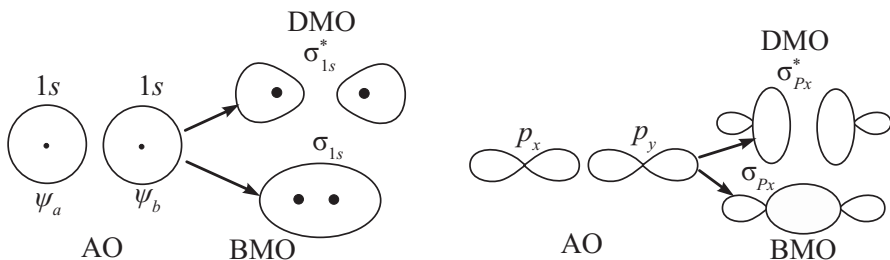
$$\psi_- = C_3\varphi_A - C_4\varphi_B.$$

C AO-nyň molekulýar orbitallary emele getirmek üçin edýän goşandyny häsiýetlendirýän koeffisiýent. Bu hasaplanylş usulyny atom orbitallarynyň liniýalaýyn kombinirleşmek usuly diýip atlandyrýarlar we AOLK – MO görnüşinde belgileýärler (AOLK – munuň özi atom orbitallarynyň liniýalaýyn kombinirleşmeginiň esasynda molekulýar orbitallary emele gelýär diýilidigidir).

M – sany kombinirleşýän atom orbitalaryndan; M – sany molekulýar orbitallary emele gelýär. Bu teoriýanyň esasynda molekulýar orbitaly emele getirmäge atomyň walent elektronlarynyň tolkun funks-iýalary uly goşant goşýarlar, sebäbi bu elektronlar öz ýadrolaryndan has daşda ýerleşendirler. Eger-de, molekulýar tolkun funksiýasy, ýadronyň golaýyndaky elektronyň ýagdaýyny häsiýetlendirýän bol-sa, onda ol elektronyň atom tolkun funksiýasyna deňdir. Bu häsiýet ýadro has ýakyn bolan elektronlaryň gatnaşmagyndan emele gelýän molekulýar orbitallara degişlidir.

5.4.1. Baglandyryjy we dargadyjy molekulýar orbitallary

1s atom orbitallarynyň göni çyzykly kombinirleşmeginiň netije-sinde emele gelýän iki merkezli molekulýar orbitallaryň görnüşlerine we olaryň otnositel energiýasyna seredeliň. Birmeňzeş ýadroly



5.14-nji surat.

a) AO σ_{1s} BMO we σ_{1s}^* DMO emele gelmeginiň shemasy

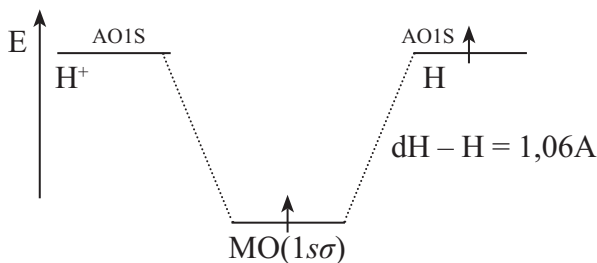
b) AO σ_{p_x} BMO we $\sigma_{p_x}^*$ DMO emele gelmeginiň shemasy

iki atomly molekulada üçin molekulýar orbitallary emele getirmäge gatnaşýan atom orbitallarynyň goşant paýy meňzeş bolup,

$$C_1 = C_2 \quad \text{we} \quad C_3 = C_4.$$

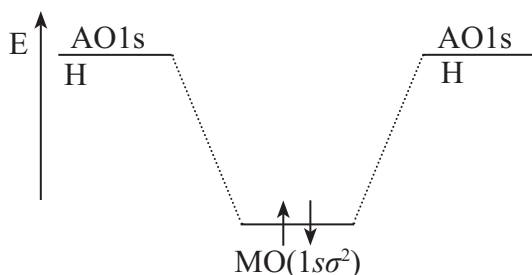
5.14-nji suratda iki atomly birmeňzeş ýadroly molekulalarda orbitallaryň goşulma we aýrylma prosesiniň grafiki şekillendirilendir.

Has ýönekeý molekulýar orbitala H_2^+ ionyndaky molekulýar orbitaly mysal getirmek bolar. Wodorod atomynyň $1s$ orbitalyndaky ýeke-täk elektrony iki ýadronyň daşyny gurşap alýan orbitala düşmek bilen ýadrolaryň ikisi üçin hem umumy bolan elektrona öwürülýär. Netijede, özara täsir edişýän ýadrolaryň arasyndaky elektron bulutjagazlarynyň dykzlygy artyp ýadrolar bir-birleri bilen çekişýärler. Sistemanyň energiýasy peselýär we sigma (σ) baglanyşyk ýüze çykýar (5.14-nji sur.). H_2^+ ionynda σ – baglanyşygynyň emele gelmegini energetiki diagrammada aşakdaky ýaly aňlatmak bolar:



Diagrammadan görnüşi ýaly, molekulýar orbitalyň energetiki derejesi atom orbitallarynyňka garanyňda ep-esli pesdir. Pauliniň

düzgüniniň esasynda her bir molekulýar orbitalda elektronlaryň maksimal sany ikä deňdir. Şeýlelikde, H_2 molekulasynda doýgun sigma molekulýar orbitaly ýüze çykýar.



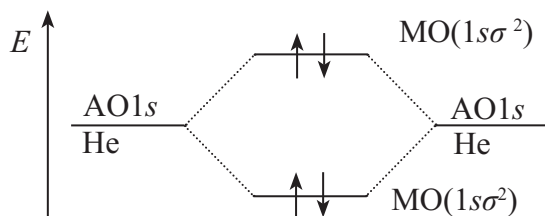
Molekulýar orbitallary teoriýasynyň esasynda orbitala düşýän elektronlaryň energetiki derejesi atom orbitalyndaky elektronlaryň energetiki derejesinden ýokary hem bolup bilerler.

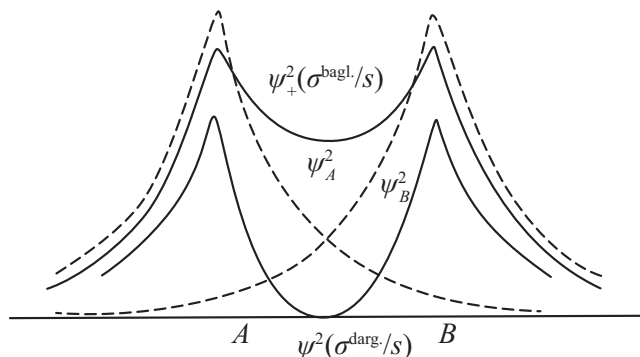
Mysal üçin, He_2 molekulasynda elektronlar atom orbitallaryndaky energetiki derejelerinden energetiki taýdan has ýokary bolan molekulýar orbitallarda hem ýerleşdirler.

Bular ýaly molekulýar orbitallarda baglanyşma liniýasynyň ugrunda ýerleşen ýadrolaryň arasyndaky elektron bulutjagazlarynyň dykzlygy nola deňdir. Eger-de molekulýar orbitalyň energetiki derejesi atom orbitalynyň energetiki derejesinden pes bolsa, onda oňa *baglandyryjy molekulýar orbitaly* diýilýär. $E_{MO} < \sum E_{AO}$. Energetiki derejesi baglanyşyga gatnaşýan atom orbitallarynyňkydan

$$E_{MO} > \sum E_{AO}$$

ýokary bolan molekulýar orbitallara bolsa dargadyjy molekulýar orbitallar diýilýär.





5.15-nji surat. H_2^+ üçin ýadrolaryň arasyndaky uzaklyga baglylykda atom (punktir) we molekulýar (üz-nüksiz) orbitallarynda elektronyň ýerleşme mümkinçiliginiň egri çyzygy.

5.15-nji suratda ilki başdaky atom we emele gelen molekulýar orbitallarynda elektron dykzyzlyklaryň ýerleşşi görkezilendir.

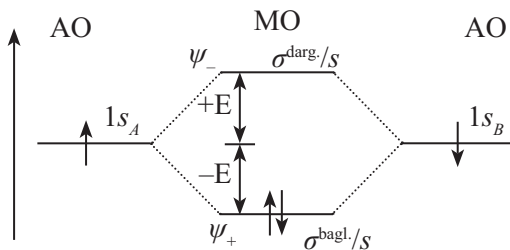
Molekulýar orbitallaryň atom orbitallaryndan emele gelşini adaty energetiki daiagramma boýunça şekillendirýärler. Bu diagrammada wertikal boýunça energiýanyň shematiki bahasy ýerleşdirilýär. Elektronlaryň molekulanyň energetiki derejelerinde we orbitallarynda ýerleşişleri onuň köp häsiýetlerini düşündirmäge mümkinçilik berýär.

5.4.2. Birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalar

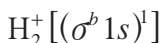
5.4.2.1. Birinji periodyň elementleriniň birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalary

Birinji periodyň elementlerinde 1s walent orbitallarydyr. Şonuň üçin hem 5.16-njy suratda getirilen molekulýar orbitallarynyň energetiki diagrammasy iki ýadroly H_2^+ , H_2 , He_2^+ we He_2 molekulalaryna deň degişlidir.

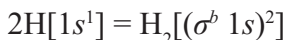
Ýokarda görşümiz ýaly H_2^+ – iony iki ýadrodan we bir elektrondan durýar. Şonuň üçin hem onuň ýeke-täk elektrony energetiki taýdan has amatly σ^b 1s orbitalda ýerleşer. Şeýlelikde, kadaly ýagdaýdaky H_2^+ ionyň elektron formulasy aşakdaky görnüşde aňladylyar:



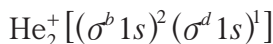
5.16-njy surat. Wodorodyň molekulasynnda atom we molekulýar orbitallaryň energetiki derejesiniň diagrammasy.



Belli bolşy ýaly, H₂ molekulasynnda iki elektron bardyr. Pauliniň we energiýanyň minimallyk düzgünine laýyklykda, antiparallel elektronlaryň ikisi hem $\sigma^b 1s$ orbitalda ýerleşer. Molekulýar orbitallary metody boýunça wodorod atomlaryndan onuň molekulasynyň emele geliş reaksiýasyny aşakdaky ýazgy arkaly görkezmek bolar:



1s elektronyň $\sigma^b 1s$ orbitala geçmegi – 435 kJ/mola deň bolan energiýanyň bölünip çykmagyna gabat gelýär. Molekulýar digeliý ionynnda He₂⁺ üç elektron bolup, olaryň ikisi baglandyryjy üçünjisi bolsa dargadyjy orbitalda ýerleşendir:



Geliýniň iki atomyndan ybarat bolan sistemada He₂ dört elektron bolup baglandyryjy $\sigma^b 1s$ we dargadyjy $\sigma^d 1s$ orbitallaryň her birinde iki elektron ýerleşendir. Elektronlaryň molekulýar orbitallarda ýerleşişleri himiki baglanyşygyň energiýasyny, uzynlygyny we onuň berkligini kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Baglandyryjy orbitalda ýerleşen elektron dykzlygynyň ýadrolaryň arasynda konsentririlenip olaryň ara uzaklygyny gysgaldýandygyny, tersine dargadyjy orbitallardaky elektronlaryň bolsa, ýadrolaryň ýeňsesinde ýerleşýändiglerini we olaryň ara uzaklygynyň artmagyna (baglanyşma energiýasynyň kemelmegine) getirýändigini bellemek gerek.

5.4-nji tablisa

 $H_2^+ - H_2 - H_2^+$ hatarda baglandyryjy orbitallaryň doldurylyşy

| | | H_2^+ | H_2 | He_2^+ | He_2 |
|--|------------|------------|-----------|------------|--------|
| elektronlaryň sany | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| artykmaç baglandyryjy elektronlaryň sany | | 1 | 2 | 1 | 0 |
| elektronlaryň ýagdaýy | a_{1s}^* | — | — | ↑ | ↑↓ |
| | b_{1s}^* | ↑ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| Baglanyşygyň energiýasy, eW | | 2,65 | 4,48 | 3,1 | 0 |
| Baglanyşygyň uzynlygy, nm | | 0,106 | 0,074 | 0,108 | ∞ |
| Magnit häsiýeti | | Paramagnit | Diamagnit | Paramagnit | — |

5.4. – nji tablisadan görnüşi ýaly, $H_2^+ - H_2 - He_2^+$ hatarynda baglandyryjy orbitallaryň doldurylmagy bilen molekulanyň dissosirlenme energiýasy artyp, elektronlaryň dargadyjy MO ýerleşdirilmegi bilen bolsa ol kemelýär. Şeýle hem ýadrolaryň ara uzaklygy ilki bilen kemelip, soňra bolsa artýar.

Oýandyrylmadyk ýagdaýyndaky geliýniň molekulasy durnuksyzdyr we ýaşamaga ukyply däl, sebäbi onda baglandyryjy we dargadyjy orbitallarda elektronlaryň mukdary deň bolup, r molekulanyň baglanyşygynyň sany nola deňdir. Şuňa meňzeşlikde spinleri parallel bolan wodorod molekulasyň hem ýokdygyny subut etmek bolar. Molekulýar orbitallar metodynyň çäginde 5.2-nji suratda getirilen 1-nji egri çyzyk elektronlaryň ikisiniň hem baglandyryjy or-

bitalda 2-nji egri çyzyk bolsa olaryň bir-birden σ^b $1s$ we σ^d $1s$ MO ýerleşendiklerine gabat gelýär.

Molekulýar orbitallar metodyna laýyklykda baglanyşygyň sany baglandyryjy we dargadyjy elektronlaryň umumy mukdarynyň ýarym jemine deňdir. Baglanyşygyň mukdary n bilen belgilense onda:

$$n = \frac{\Sigma e^b - \Sigma e^d}{2}$$

deň bolar.

Şeýlelikde, ýokarda getirilen molekulýar ionlar we molekulalar üçin baglanyşygyň sanynyň $H_2^+(0,5)$, $H_2(1)$, $He_2^+(0,5)$, $He_2(0)$ deňdigini görmek kyn däldir.

5.4.2.2. Ikinji periodyň elementlerinin birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalary

Ikinji periodyň elementlerinde, olaryň $1s$ orbitallary bilen bir hatarda $2s$ we $2p$ orbitallary hem molekulýar orbitallary emele getirmäge gatnaşýarlar.

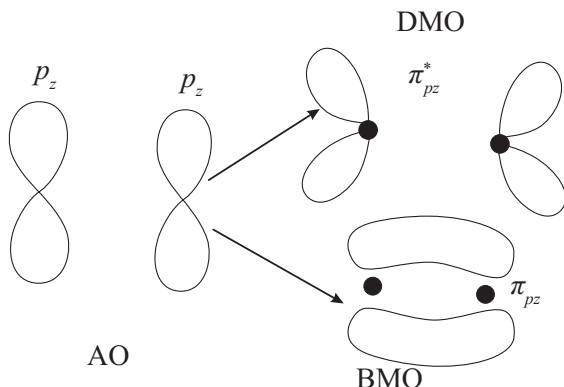
Atom orbitallarynyň kombinirleşip molekulýar orbitallary emele getirmekleri üçin şu aşakdaky şertler gerek:

- kombinirleşýän AO energiýasy özara golaý bolmagy;
- olaryň ýeterlik derejede garyşmaklary;
- molekulanyň baglanyşyk liniýasyna oňnositel birmeňzeş simmetriýaly bolmagy.

Eger-de $2s$ we $2p$ orbitallaryň energiýasynyň aratapawudy ýeterlik derejede uly bolsa, onda olar energetiki taýdan garyşmaga ukyply däldirler. Walent orbitallaryň energiýasy oňnositel özara golaý bolsa, onda kombinirleşmäniň netijesinde aşakdaky molekulýar orbitallary emele geler.

Edil $1s$ atom orbitallary ýaly $2s$ orbitallaryň kombinirleşmegi iki sany σ^b $2s$ we σ^d $2s$ MO emele gelmegine getirer (5.14-nji a surat).

p – görnüşli AO kombinirleşmegi başgaçadyr. Eger-de baglanyşyk liniýasy X okunyň ugry boýunça ýerleşendir diýip alsak, onda $2p_x$ orbitallaryň garyşma häsiýeti $2p_y$ we $2p_z$ orbitallarynyňkydan has



5.17-nji surat. π_z – baglandyryjy we dargadyjy molekulýar orbitallaryň emele gelşiniň shemasy.

üýtgeşik bolar. X okunyň ugry boýunça ýatan $2p_x$ orbitallaryň garyşmagy netijesinde σ MO ($\sigma^b 2p_x$ we $\sigma^d 2p_x$) emele geler (5.14-nji surat).

$2p_z$ orbitallaryň kombinirleşmegi bolsa π_z ($\pi^b 2p_z$ we $\pi^d 2p_z$) orbitallaryň emele gelmegine getirer (5.17-nji surat).

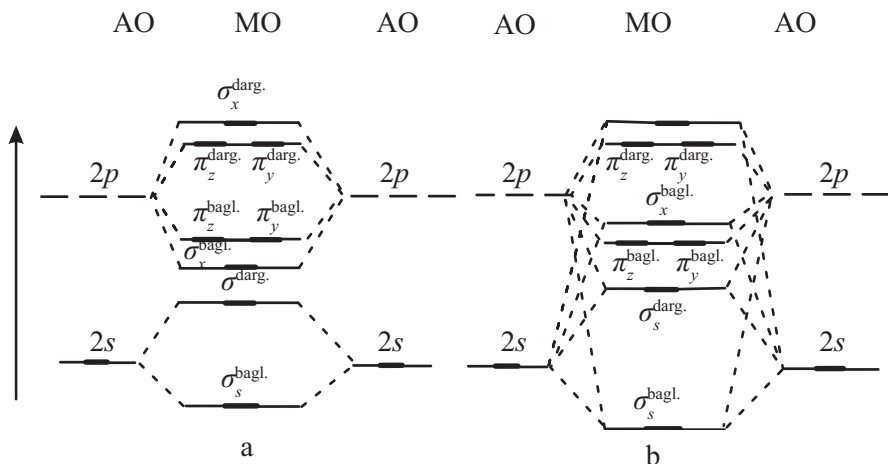
Eger-de $2p_z$ derek $2p_y$ orbitallary kombinirleşýän bolsa, onda π_z orbitallaryna meňzeş, emma olara perpendikulýar ýerleşen π_y ($\pi^b 2p_y$ we $\pi^d 2p_y$) MO ýüze çykar. $2p_y$ we $2p_z$ orbitallaryň energiýasynyň deň bolanlygy we birmeňzeş görnüşde garyşýanlygy sebäpli emele gelýän $\pi^b 2p_y$ hem-de $\pi^b 2p_z$ molekulýar orbitallary hem energiýalary we görnüşleri boýunça birmeňzeşdirler.

Bu aýdylanlara $\pi^d 2p_y$ we $\pi^d 2p_z$ orbitallary hem degişlidir, ýagny:

$$E_{\pi}^d 2p_y \approx E_{\pi}^d 2p_z.$$

Periodyň soňunda ýerleşen elementleriň iki atomly molekulalarynyň spektroskopiki häsiýetlerine laýyklykda $1s$, $2s$, $2p$ atom orbitallarynyň kombinirlenmeklerinden ($1s-1s$; $2s-2s$; $2p-2p$) emele gelýän molekulýar orbitallary energiýalarynyň artmagy boýunça aşakdaky ýaly ýerleşendirler.

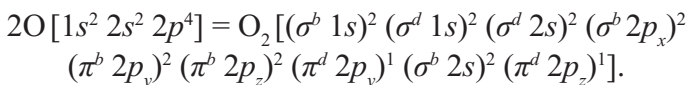
$$\begin{aligned} \sigma^b 1s < \sigma^d 1s < \sigma^b 2s < \sigma^d 2s < \sigma^b 2p_x < \pi^b 2p_y \approx \\ &\approx \pi^b 2p_z < \pi^d 2p_y \approx 2p_z < \pi^d 2p_x \end{aligned}$$



5.18-nji surat. Ilkinji periodyň elementleriniň iki atomly molekularlarynyň AO we MO energetiki derejesiniň diagrammasy

- a) 2s we 2p atom orbitallarynyň energiýasy has aratapawutly bolanda;
 b) 2s we 2p AO energiýasynyň aratapawudy has golaý bolanda
 (shemada 1s–AO we σ 1s–MO görkezilen dälär).

Ikinji periodyň elementleriniň iki atomly molekularlarynyň atom we molekulýar orbitallarynyň energetiki derejesiniň diagrammasy 5.18-nji suratda getirilendir. Pauliniň, Hunduň düzgünine we orbitallaryň energetiki derejesine esaslanyp, molekularlaryň orbitallarynda elektronlaryň ýerleşişlerini kesgitlemek üçin diagrammadan peýdalanmak bolar. Molekulýar orbitallar metodynyň belgileniş sistemasy boýunça O_2 atomlardan emele geliş reaksiýasyny aşakdaky ýaly ýazmak bolar:



Daşky walent gatlaklaryň orbitallaryna garanyňda 1s orbitallaryň garyşma derejesiniň örän pes bolanlygy sebäpli, olaryň baglanyşyga bolan goşandyny hasap etmese hem bolar. Bular ýaly elektronlar (1s) baglanyşyga gatnaşmaýarlar (molekulada 1s elektronyň energiýasy takmynan onuň ilki başdaky, ýagny atomdaky energiýasyna deňdir). Şonuň üçin hem olary *baglanyşyga gatnaşmaýan* elektronlar diýip atlandyrylar.

Onda kislorodyň molekulasynyň elektron gurluşyny aşakdaky formula bilen aňlatmak bolar:

$$\text{O}_2 \left[\text{KK}(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^d)^2 (\sigma_x^b)^2 (\pi_y^b)^2 (\pi_z^b)^2 (\pi_y^d)^1 (\pi_z^d)^1 \right]$$

bu ýerde: K – geliý atomynyň elektron konfigurasiýasy. $2s$ we $2p$ orbitallaryň energiýasy golaý bolan halatynda $\sigma 2s$ we $\sigma 2p_x$ orbitaldaky elektronlar özara itekleşýärler. Şonuň üçin hem $\pi^b 2p_y$ we $\pi^b 2p_z$ orbitallary $\pi^b 2p_x$ orbitala garanynda energetiki taýdan has amatly ýagdaýa geçýärler. Bular ýaly ýagdaý üçin molekulýar orbitallaryň elektronlar bilen doldurylyş tertibi aşakdaky yzygiderlikde amala aşyrylýar:

$$\begin{aligned} \sigma^b 1s < \sigma^d 1s < \sigma^b 2s < \sigma^d 2s < \pi^b 2p_y = \pi^b 2p_z < \sigma^b 2p_x < \pi^d 2p_y = \pi^d 2p_z < \sigma^d 2p_x \end{aligned}$$

Molekulýar orbitallaryň bu görnüşli energetiki yzgiderligi ikinji periodyň başyndaky (N çenli) elementleriň iki atomly molekularyna mahsusdyr. Meselem, oýandyrylmadyk ýagdaýyndaky uglerod C_2 molekulasynyň elektron konfigurasiýasy aşakdaky ýaly aňladylýar:

$$\text{C}_2 [(\sigma^b 1s)^2 (\sigma^d 1s)^2 (\sigma^b 2s)^2 (\sigma^d 2s)^2 (\pi^b 2p_y)^2 (\pi^b 2p_z)^2]$$

ýa-da

$$\text{C}_2 \left[\text{KK}(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^d)^2 (\pi_y^b)^2 (\pi_z^b)^2 \right]$$

5.5-nji tablisada ikinji periodyň (başyndaky we ahyryndaky) elementleriň birmeňzeş ýadroly iki atomly molekularynyň baglanyşyk energiýasy, baglanyşygynyň uzynlygy we sany barasyndaky maglumatlar getirilendir.

Şeýlelikde, B_2 –, C_2 –, N_2 hatarynda baglandyryjy orbitallaryň doldurylmagy bilen bordan azoda geçilende, çepden saga ýadrolaryň ara uzaklygy kiçelýär we molekularynyň dissosirlenme energiýasy artýar. N_2 – O_2 – F_2 hatarynda bolsa tersine, dargadyjy molekulýar orbitallaryň doldurylmagy bilen çepden saga ýadrolaryň ara uzaklygy artýar we molekularynyň dissosirlenme energiýasy peselýär.

5.5-nji tablisa

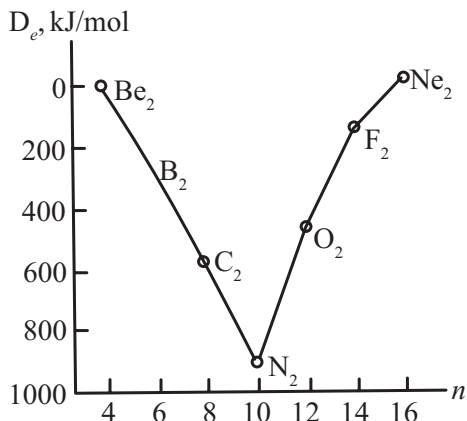
Walent elektronlaryň sany

| | Li ₂ | Be ₂ | B ₂ | C ₂ | N ₂ | N ₂ ⁺ | O ₂ | F ₂ | Ne ₂ | N ₂ ⁺ , O ₂ , F ₂ , Ne ₂ molekulalarda- ky elektronlaryň ýagdaýy |
|--|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|
| Elektronlaryň sany | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 13 | 16 | 18 | 20 | |
| Artykmaç baglanyşdyryjy elektronlaryň sany | 2 | 0 | 2 | 4 | 6 | 5 | 4 | 2 | 0 | |
| Li ₂ , Be ₂ , B ₂ , C ₂ , N ₂ molekulalarydaky elektronlaryň ýagdaýy | σ_{2px}^* | — | — | — | — | — | — | — | $\uparrow\downarrow$ | σ_{2px}^* |
| | π_{2py}^*, π_{2pz}^* | — | — | — | — | — | \uparrow | \uparrow | $\uparrow\downarrow$ | π_{2py}^*, π_{2pz}^* |
| | σ_{2px} | — | — | — | $\uparrow\downarrow$ | \uparrow | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | π_{2py}, π_{2pz} |
| | σ_{2s}^* | — | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | σ_{2px} |
| | σ_{2s} | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | σ_{2s}^* |
| | σ_{1s}^* | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | σ_{2s} |
| | σ_{1s} | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | σ_{1s}^* |
| | | | | | | | | | | σ_{1s} |
| Baglanyşygyň energiýasy, eW | 1,08 | 0 | 3,0 | 6,51 | 9,75 | 8,28 | 5,14 | 1,54 | 0 | |
| Baglanyşygyň energiýasy, A | 2,61 | ∞ | 1,59 | 1,31 | 1,1 | 1,12 | 1,21 | 1,42 | ∞ | |
| Magnit häsiýeti | Diamagnit | | Paramagnit | Diamagnit | Diamagnit | Paramagnit | Paramagnit | Diamagnit | | |

Geliýniň molekulasý bolsa baglandyryjy we dargadyjy orbitallarynda elektronlaryň deň bolanlygy sebäpli düýbünden durnuksyzdyr. Beýleki inert gazlaryň molekularlarynyň durnuksyzlygyny hem şunuň ýaly düşündirmek bolar.

Molekulalaryň dissosirlenme energiýasynyň walent elektronlaryň sanyna bolan baglylygyny 5.19-njy suratdaky grafikden görmek bolýar.

Dargadyjy MO elektronlaryň gitmegi dissosirlenme energiýasynyň artmagyna we ýadrolaryň ara uzaklygynyň kiçelmegine getirýär. Muňa O₂ we O₂⁺ molekularlarynyň konstantalarynyň



5.19-njy surat. Molekulalaryň dissosirlenme energiýasynyň walent elektronlaryň sanyna baglylygy.

deňeşdirmegi şaýatlyk edýär. Tersine, baglandyryjy MO elektronlaryň gitmegi dissosirlenme energiýasynyň peselmegine we ýadrolaryň ara uzaklygynyň artmagyna getirýär. Munuň şeýledigine N_2 we N_2^+ molekulalaryň konstantalary şaýatlyk edýär.

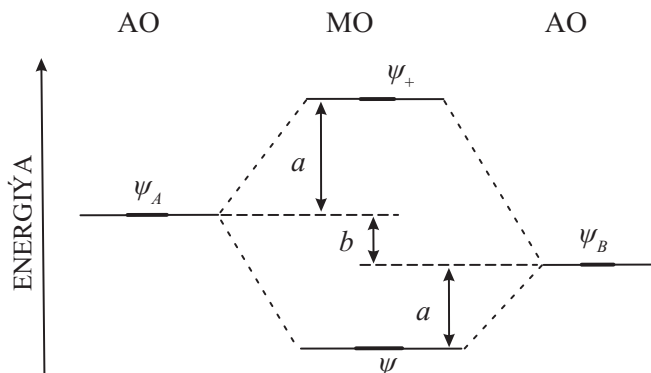
5.4.3. Iki atomly dürli ýadroly molekulalar

Molekulýar orbitallar metody, iki atomly dürli ýadroly molekulalaryň gurluşyny hem edil iki atomly birmeňzeş ýadroly molekulalaryň gurluşyny düşündirişi ýaly düşündirýär. Emma molekulalaryň dürli atomlardan durýanlygy sebäpli, bular ýaly molekulalarda atom orbitallaryň molekulýar orbitallary emele getirmäge edýän goşantlarynyň birmeňzeş dälidigini göz önünde tutmak gerek:

$$\begin{aligned}\psi_+ &= C_1\varphi_A + C_2\varphi_B \\ \psi_- &= C_3\varphi_A - C_4\varphi_B\end{aligned}\quad 5.3$$

Baglandyryjy orbitallary emele getirmäge has elektrootrisatel atomlaryň AO goşandy uly bolup, dargadyjy orbitallary emele getirmäge bolsa elektropoložitel atomlaryň AO goşandy has uludyr.

Goý, A atom B atoma garanynda has elektrootrisatel diýeliň. Onda: $C_1 > C_2$ – bu koeffisiýent şeýle hem $C_4 > C_3$.



5.20-nji surat. Dürli ýadroly iki atomly molekulalaryň molekulýar orbitallarynyň energetiki diagrammasy.

Baglandyryjy orbitallar energiýasy boýunça has elektrootrisatel atomlaryň orbitallaryna golaý bolup, dargadyjy orbitallar bolsa energiýasy boýunça has elektropoložitel atomlaryň orbitallaryna golaýdyrlar (5.20-nji surat).

Obrazlaýyn aýdylanda, baglandyryjy orbitaldaky elektron özüniň wagtyň köp bölegini has elektrootrisatel atomyň ýadrosynyň daşynda, dargadyjy orbitaldaky elektron bolsa has elektropoložitel atomyň ýadrosynyň daşynda geçirýär diýip düşünmek bolar.

Başdaky atom orbitallarynyň energiýasynyň aratapawudy baglanyşygyň polýarlygyny kesgitleýär. 5.20-nji suratda b molekulanyň ionlaşma derejesiniň ölçegi bolup, a bolsa baglanyşygyň kowalentlik derejesiniň ölçegidir. Ikinji periodyň elementleriniň dürli ýadroly iki atomly molekulalarynyň energetiki derejeleriniň diagrammasy, şol periodyň başynda ýerleşen elementleriň birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalarynyň energetiki derejeleriniň diagrammasyna meňzeşdir. Aşakda CO molekulasyň we CN^- , NO^+ ionlarynyň molekulýar orbitallarynda elektronlaryň ýerleşişi görkezilendir.

Molekulýar orbitallar

CN^-

CO

NO^+

$\sigma_x^{\text{darg.}}$

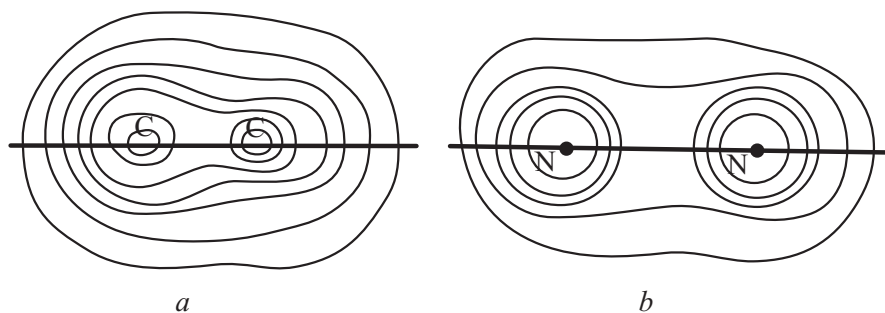
$\pi_y^{\text{darg.}}, \pi_z^{\text{darg.}}$

| | | | |
|--|---|---|---|
| $\sigma_x^{\text{bagl.}}$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ |
| $\pi_y^{\text{darg.}}, \pi_z^{\text{darg.}}$ | $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ |
| $\sigma_s^{\text{darg.}}$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ |
| $\sigma_s^{\text{darg.}}$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ |
| Baglanyşygyň sany, n | 3 | 3 | 3 |
| Ýadrolaryň ara uzaklygy °A | 1,14 | 1,2 | 1,06 |
| Dissosirlenme energiýasy kJ/mol | 940 | 106 | 1048 |

CO molekulasyndaky we CN^- , NO^+ ionlaryndaky elektronlaryň sany N_2 molekulasyndaky elektronlaryň (10 sany walent elektrony) sanyna deňdir. Bular ýaly molekullara we ionlara izoelektron molekullar we ionlar diýilýär. Olaryň oýandyrylmadyk ýagdaýda N_2 , CN^- , CO , NO^+ elektron gurluşlary birmeňzeş bolup aşakdaky ýaly aňladylýar:

$$(\sigma_s^b)^2, (\sigma_s^d)^2, (\pi_y^b)^2, (\pi_x^b)^2, (\sigma_s^b)^2.$$

Bu molekullarda baglandyryjy elektronlaryň sany dargadyjy elektronlardan has köp bolup, olara ýokary dissosirlenme energiýasy we gysga ýadro ara uzaklygy mahsusdyr.



5.21-nji surat. CO (a) we N_2 (b) molekulalarynda elektron dykzylyklarynyň ýerleşişiniň kontur diagrammasy.

Edil azodyň molekulasyndaky ýaly bularyň (CN^- , NO^+ , CO) molekulasynda hem baglanyşygyň sany üçe deňdir.

Dürli ýadroly CO molekulasynda elektron dykzlyklarynyň ýerleşişine 5.21-nji a surat boýunça baha bermek bolar.

N_2 we CO molekulýar orbitallarynda elektronlaryň ýerleşişiniň birmeňzeşligi olaryň fiziki häsiýetleriniň golaýlygyny kesgitleýär. Meselem, bu meňzeşlik olaryň spektrleriniň gurluşynda ýüze çykýar. N_2 we CO molekulalarynyň meňzeşligi olaryň käbir himiki häsiýetlerinde hem duýulýar.

5.4.4. Köp ýadroly molekulalar

Biz ýokarda AOLK metodynyň üsti bilen dürli ýadroly iki atomly molekulalaryň elektron gurluşyna seredip geçdik. Bu metod üç ýadroly molekulalaryň elektron strukturalaryny hem kesgitlemäge mümkinçilik berýär.

Her bir çylşyrymly molekulalar üçin, olaryň elektron konfigurasiýalary aýratynlykda kesgitlenilýär.

Şol bir molekulanyň molekulýar orbitallary kesgitlenende, molekulanyň ýadro skletiniň strukturasyndan we AO simmetriýasyndan ugur alyp, bir wagtyň özünde molekulany emele getirmäge gatnaşýan atomlaryň ähli AO garyşmak mümkinçiliginiň bardygyny göz önünde tutmaly.

Bir wagtyň özünde garyşmaga ukyply AO mukdary, molekulada MO energiýasyny we simmetriýasyny kesgitleýär.

5.4.4.1. π – baglanyşyksyz molekulalar

Üç atomly BeH_2 -iň liniýalaýyn, suwuň (H_2O) burçlaýyn we tetraedr gurluşly birleşmeleriň mysallarynda çylşyrymly molekulalarda MO kesgitleniş prinsipine seredeliň. BeH_2 molekulasyň daşky gatlagyndaky molekulýar orbitallary emele getirmek üçin jemi 6 sany walent atom orbitaly gatnaşýar. (Her bir wodorod atomyndan $1s_a$, $1s_b$ orbital we Be atomyň 4 sany $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ walent orbitallary).

BeH_2 ýadro skletinde molekulary emele getirmäge gatnaşýan atom ýadrolarynyň hemmesi göni çyzygyň ugrunda ýatandyr. Bu molekulada wodorod atomlarynyň ýadrosynyň biri Be ýadrosynyň sag, beýlekisi onuň çep tarapynda ýerleşendir (5.22-nji a surat).

H we Be atomlary özara go-laýlaşanlarynda BeH_2 ýadro skletiniň gurluşyna we AO simmetriýasyna laýyklykda bir wagtyň özünde wodorod atomynyň $1s$ orbitaly Be atomynyň $2s$ orbitaly bilen (5.22-nji b surat) ýa-da bolmasa H atomynyň $1s$ orbitaly berilliniň haýsy hem bolsa bir $2p$ orbitaly bilen garyşyp biler (5.22-nji ç surat). AO şol garyşma mümkinçilikleriniň iki warianty hem σ -MO emele gelmegine getirýär.

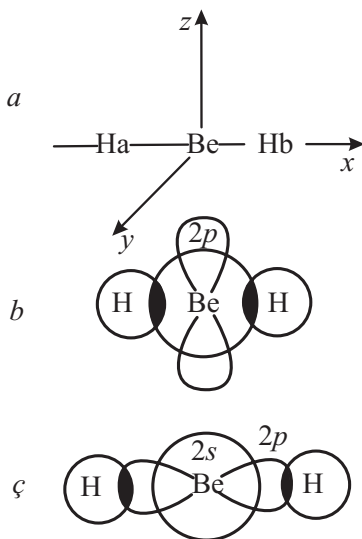
Wodorod atomlarynyň iki sany $1s$ -AO berilliniň $2s$ AO bilen garyşanlarynda AO – tolkun funksiýalarynyň alamatlarynyň gatnaşygyna baglylykda baglandyryjy σ_1^b -MO ýa-da dargadyjy σ_1^d -MO – emele gelmegi mümkindir. Baglandyryjy σ_1^b -MO emele gelmegi bir meňzeş alamatly AO liniýalaýyn kombinirleşmegine gabat gelýär:

$$\psi_+ \sigma_1^b = C_1 \varphi_{2s} + C_2 \varphi_{1sa} + C_2 \varphi_{1sb}. \quad 5.4.$$

(Birmeňzeş atomlar üçin φ – funksiýanyň öňündäki koeffisiýentler özara deňdirler).

σ_1^b -MO görnüşi 5.23-nji 1a suratda görkezilendir. Dargadyjy σ_1^d -MO dürli alamatly AO liniýalaýyn kombinirleşmegi netijesinde emele gelýär.

$$\psi_- \sigma_1^d = C_3 \varphi_{2s} - C_4 \varphi_{1sa} + C_4 \varphi_{1sb}. \quad 5.4$$



5.22-nji surat. BeH_2 molekulasynda Be we H atomlarynyň walent AO garyşmak mümkinçilikleriniň görnüşleri:

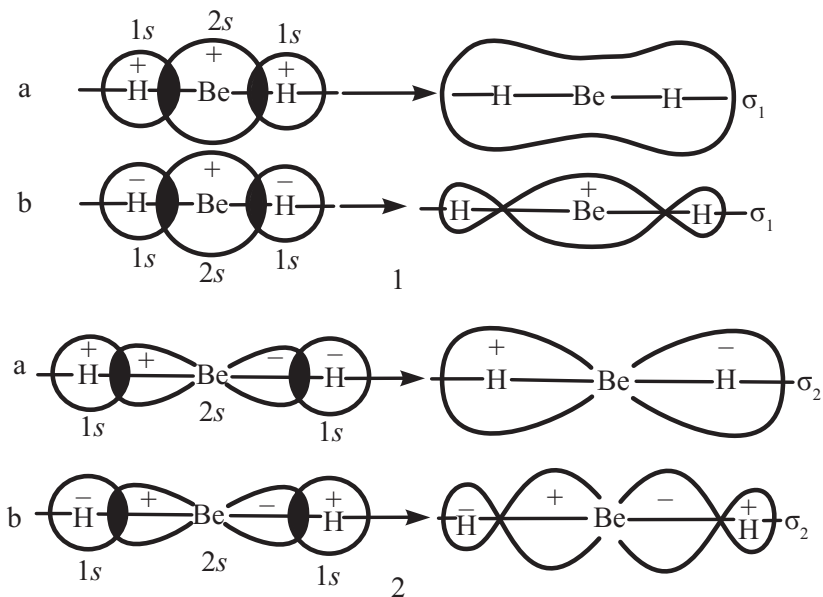
a) Molekulalarda Be we H atomlarynyň ýadrolarynyň ýerleşişleri; b) Be atomynyň $2s$ AO we H atomynyň $1s$ -AO garyşma shemasy. ç) Be $2p_x$ -AO we H $1s$ -AO garyşma shemasy;

5.23-nji 1 b suratdan σ_1^d MO-da H we Be atomlarynyň ýadrolarynyň arasyndaky elektron dykzylygynyň belli bir zonalarynyň nola çenli peselýändigini görnür.

2H we Be atomlarynyň walent AO garyşmagynyň mümkin bolan ikinji warianty, şol atom orbitallaryň, (ýagny $1s$ AO we $2p_x$ -AO) garyşmagyndan dargadyjy we baglandyryjy σ_2 -MO orbitallaryň emele gelmegine getirýär.

Baglandyryjy σ_2^b -MO AO birmeňzeş alamatly bölekleriniň garyşmagyndan emele gelýär. (5.23-nji 2a surat) Dargadyjy σ_2^d molekulyar orbital bolsa $1s$ -AO we $2p_x$ -AO garyşýan bölekleriniň tolkun funksiýalarynyň alamatlary dürli bolan halatda emele gelip biler. σ_2^b we σ_2^d -MO degişli ψ - funksiýalary aşakdaky deňlemelerden tapýarlar:

$$\begin{aligned}\psi_+ \sigma_2^b &= C_5 \varphi_{2px} + C_6 \varphi_{1sa} - C_6 \varphi_{1sb} \\ \psi_- \sigma_2^d &= C_7 \varphi_{2px} - C_6 \varphi_{1sa} - C_8 \varphi_{1sb}\end{aligned}$$



5.23-nji surat. BeH₂ molekulasynyň MO emele gelşiniň shemasy.

1 – σ_1 -MO emele gelşi; 2 – σ_2 -MO emele gelşi.

a) – baglandyryjy, b) – dargadyjy MO.

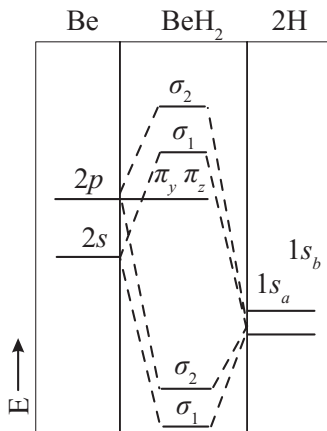
Biz ýokarda H AO, berilliniň $2s$ we $2p$ walent atom orbitallary bilen nähili garyşyandyklaryna seretdik. Emma Be atomynda ýene iki sany walent orbitaly ($2p_y$ we $2p_z$) bardyr. Belli bolşy ýaly, p we s -orbitallaryň garyşyp π -MO emele getirmegini simmetriýanyň düzgüni gadagan edýär. Şonuň üçin hem Be $2p_y$ we $2p_z$ AO energiýalaryny üýtgetmän BeH_2 molekulasynda geçýär. Molekulada bular ýaly orbitallary baglanyşyga gatnaşmaýan molekulýar orbitallary diýip atlandyryrlar. Berilliniň gidridindäki baglanyşyga gatnaşmaýan MO $\pi_y^{b.d.}$ we $\pi_z^{b.d.}$ orbitallardyr.

Şeýlelikde, BeH_2 molekulasynda alty sany molekulýar orbital bar diýip çak etmek bolar. Olar σ_1^b , σ_2^b , $\pi_z^{b.d.}$, $\pi_y^{b.d.}$, σ_1^d , σ_2^d orbitallardyr. Bu orbitallaryň görnüşini degişli φ -funksiýalaryň kwadratlary kesgitleýär. Hasaplamalar BeH_2 molekulasynda MO energiýasynyň aşakda getirilen görnüşde artýandygyny görkezdi.

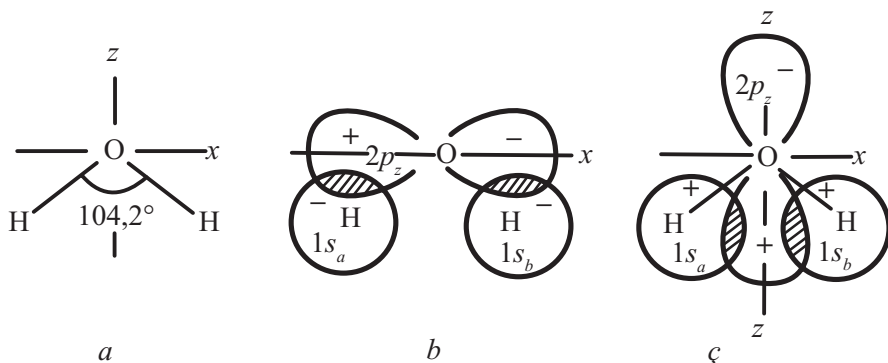
$$E\sigma_1^b < E\sigma_2^b < E\pi_y^{b.d.} = E\pi_z^{b.d.} < E\sigma_1^d < E\sigma_2^d.$$

BeH_2 molekulasyň MO energetiki diagrammasy 5.24-nji suratda getirilendir. Diagrammadan H atomynyň Be garanynda elektrotrisetel elementdigi görünýär. Berilliý gibridiniň elektron formulasy $(\sigma_1^b)^2, (\sigma_2^b)^2$ walent elektronlaryň diňe baglandyryjy orbitallarda ýerleşendigini görkezýär. Baglandyryjy π -MO elektronlaryň bolmazlygy molekulada π -baglanyşygyň ýokdugyny görkezýär.

BeH_2 molekulasy üçin getirilen mysala meňzeşlikde AOLK metody bilen beýleki çylşyrymly molekulalaryň hem elektron gurluş konfigurasiýalaryny kesgitleýärler. Molekulalaryň elektron konfigurasiýalary kesgitlenende olaryň geometriki strukturasyndan, izolirlenen atomlaryň elektron konfigurasiýasyndan we simmetriýanyň kanun-



5.24-nji surat. BeH_2 molekulasynda MO energetiki derejeleriniň shematiki diagrammasy.

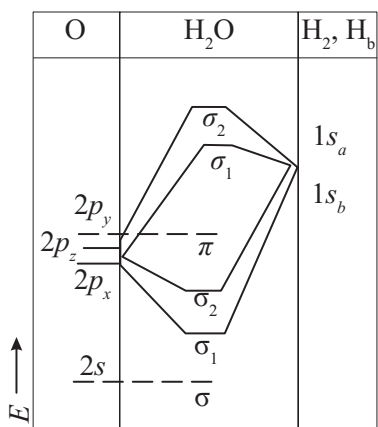


5.25-nji surat. Suwuň molekulasynda kislorodyň we wodorodyň AO garyşma shemasy

a) molekulada ýadrolaryň ýerleşişleri; b) kislorodyň $2p_x$ we wodorod atomlarynyň garyşmagynyň shemasy; c) O-ýň $2p_z$ we wodorod atomlarynyň $1s-1s$ orbitallaryň AO garyşmasynyň shemasy.

laryndan ugur alynýar. Molekulýar orbitallaryň tolkun funksiýalaryny kesgitläp, soňra olaryň energiýasyny hasaplaýarlar.

Suwuň geometriki strukturasy 5.25-nji a suratda görkezilendir. Kislorodyň walent elektronlarynyň konfigurasiýasy $2s^2 2p^4$. Wodorod atomynyň elektron formulasy $1s^1$. Kislorodyň $2s$ AO orbitally energiýasy wodorodyň $1s$ -AO energiýasyndan has ýokary bolup, bu atom



5.26-njy surat. Suwuň molekulasynda MO energetiki derejeleriniň diagrammasy.

orbitallary garyşmaýar diýen ýalydyr, şonuň üçin hem kislorod atomynyň $2s$ -AO suwuň molekulasynda baglandyryjy däl $\sigma^{b,\bar{o}}-\text{MO}$ görnüşinde geçýär diýip hasap etmek bolar (5.26-njy surat).

Kislorod atomynyň $2p_x$ -AO wodorod atomlarynyň $1s$ -AO bilen garyşmagynyň netijesinde iki sany üç merkezli baglandyryjy σ_1^b - we dargadyjy σ_1^d - molekulýar orbitallary emele gelýär (5.25-nji b surat).

$$\sigma_1^b = p_x + (s_a - s_b),$$

$$\sigma_1^d = p_x - (s_a - s_b). \quad 56$$

Kislorodyň $2p_z$ -AO wodorod atomlarynyň $1s$ -AO bilen garyşmagy ýene-de iki sany molekulýar orbitalyň emele gelmegine getirýär (5.25-nji ç surat):

$$\begin{aligned} \sigma_2^b &= p_z + (s_a + s_b) \\ \sigma_2^d &= p_z - (s_a + s_b). \end{aligned} \quad 57$$

Kislorodyň $2p_y$ -AO simmetriýasy boýunça wodorodyň $1s$ -AO gabat gelmeýär. Ol suwuň molekulasynda baglandyryjy däl $\pi^{b,\partial}$ molekulýar orbital görnüşinde geçýär (5.26-njy surat). Kadaly ýagdaýyndaky suwuň molekulasyň elektron formulasy:

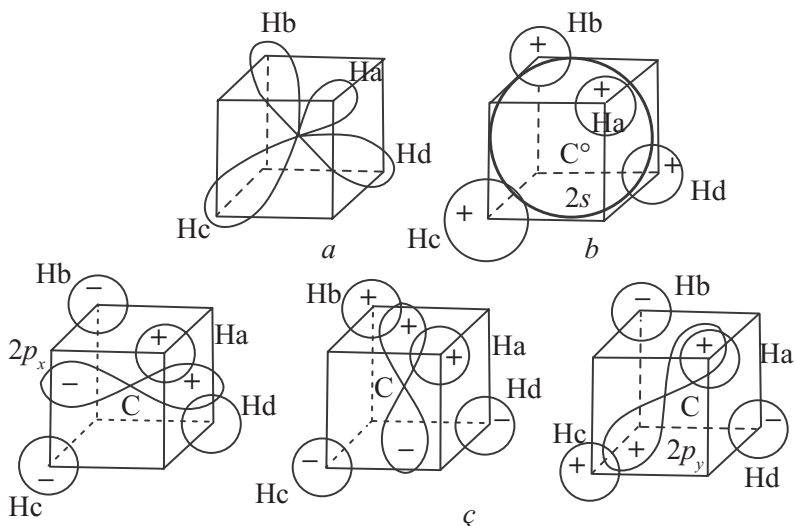
$$(\sigma_1^{b,d})^2 (\sigma_1^b)^2 (\sigma_2^b)^2 (\pi^{b,d})^2.$$

Bu formulanyň dogrulygyny $\pi^{b,\partial}$, σ_2^b we σ_1^b molekulýar orbitallaryndan elektronlary aýyrmak üçin sarp edilýän energiýalaryň, ýagny suwuň molekulasy üçin eksperimental ýol bilen tapylan üç sany ionlaşma potensialynyň (12,6 eW, 13,7 eW, 17,22 eW) bahasy subut edýär.

Suwuň molekulasynda hem BeH_2 molekulasyndaky ýaly baglandyryjy π -MO elektron ýokdur. Diýmek, H_2O π -baglanyşyksyz molekulalara degişlidir. Suwuň molekulasynda BeH_2 molekulasynda garanynda baglandyryjy elektronlaryň mukdary ýokarydyr. Bu ýagdaý berilliý gibridine garanynda suwuň molekulasyň berkligine, şonuň ýaly hem Be-H baglanyşygyna garanynda O-H baglanyşygynyň gysgalmagyna getirýär.

Metanyň CH_4 molekulasynda uglerod atomynyň (5.27-nji a surat) walent orbitallary S_a, S_b, S_c, S_d ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$), dört sany wodorod atomynyň atom orbitallary ($1s_a, 1s_b, 1s_c, 1s_d$) bilen kombinirleşip sekiz sany (4 sany baglandyryjy we 4 sany dargadyjy) MO emele getirýärler:

$$\begin{aligned} \sigma_1^b \sigma_1^d &= s \pm (s_a + s_b + s_c + s_d), \\ \sigma_x^b \sigma_x^d &= p_x \pm (s_a + s_d - s_b + s_c), \\ \sigma_y^b \sigma_y^d &= p_y \pm (s_a + s_c - s_b - s_d), \\ \sigma_z^b \sigma_z^d &= p_z \pm (s_a + s_b - s_c - s_d). \end{aligned} \quad 5.8$$



5.27-nji surat. CH_4 molekulasynda uglerodyň we wodorodyň AO garyşmagynyň shemasy:

a) CH_4 molekulasynda ýadrolaryň ýerleşişleri; b) C $2s$ –AO we wodorod atomlarynyň $1s$ –AO garyşmagynyň shemasy; ç) uglerodyň $2p$ –AO we wodorod atomlarynyň $1s$ –AO-garyşmaklarynyň mümkin bolan görnüşleri.

Ýaýyň önündäki «+» alamy baglandyryjy, «-» alamy bolsa dargadyjy molekulýar orbitallara degişlidir. 5.27-nji b suratdan görnüşi ýaly metanda σ_1 –MO uglerodyň $2s$ –AO we 4 sany wodorodyň $1s$ –AO garyşmagyndan emele gelyändigini görnür. σ_x , σ_y we σ_z –MO uglerodyň $2p_x$, $2p_y$ we $2p_z$ AO deňşililikde wodorod atomlarynyň $1s$ –AO bilen garyşmaklaryndan emele gelyärler. Uglerodyň atomynda $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ atom orbitallarynyň energiýalarynyň deň bolanlygy sebäpli, olaryň gatnaşmaklaryndan emele gelyän baglandyryjy molekulýar orbitallaryň energiýalary deň bolup, olara deňşil dargadyjy (σ_x^d , σ_y^d , σ_z^d)–MO hem özara energetiki taýdan birmeňzeşdirler. Metanyň molekulasyň MO energetiki derejeleriniň diagrammasy 5.28-nji suratda görkezilendir. Molekulada 8 sany walent elektronlary bolup, olar diňe baglandyryjy (σ_1^b , σ_x^b , σ_y^b , σ_z^b) orbitallarda ýerleşendirler. Bu bolsa molekulada baglanyşyklaryň örän berk bolmaklygyna getirýär. Metanyň molekulasynda hem π –baglanyşyk ýokdur.

CH_4 elektron formulasyny aşakdaky ýaly aňlatmak bolar:

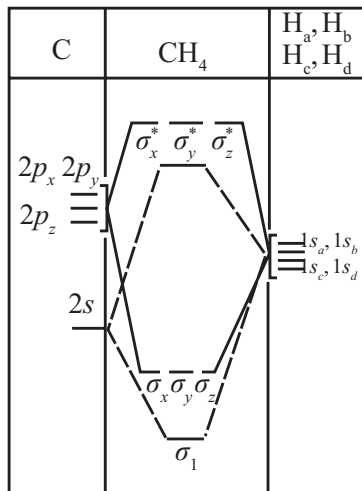
$$(\sigma_1^b)^2 (\sigma_x^b)^2 (\sigma_y^b)^2 (\sigma_z^b)^2.$$

Biz AOLK-MO metodyny köp ýadroly dürli geometriki strukturaly molekulalaryň (BeH_2 , H_2O , CH_4) gurluşyny düşündirmek üçin ulandyk. Bu metodyň esasynda molekulalaryň energetiki derejelerinde elektronlaryň ýerleşişini we elektron konfigurasiýanyň himiki baglanyşyga bolan täsirini gördük.

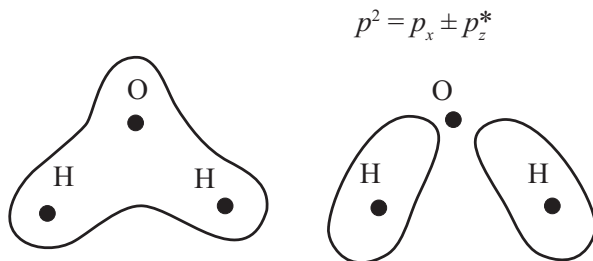
Bu molekulalarda elektron dykzlyklaryň ýerleşişlerini hasaplamak, bular ýaly, (ýagny π -baglanyşygy bolmadyk) molekulalarda elektron dykzlygynyň giňişlikdäki ýagdaýynyň takmynan iki merkezli lokallaşan MO golaýdygyny görkezdi. Meselem, CH_4 molekulasynda elektron zarýadlary C atomynyň dört tarapynda ýerleşen tetraedriň depelerine gönükdirilen ugurlar boýunça – konsentirlenendir (5.27-nji a surat). Diýmek, bu molekulada elektron zarýadlaryna her bir wodorod we uglerod atom jübütleriniň arasynda lokallaşan görnüşde seretmek bolar.

Eger-de molekulanyň, atom jübütleriniň arasynda lokallaşan elektronly radikal, başga has çylşyrymly molekulanyň düzümine girse, onda bu molekulanyň degişli böleginde elektron dykzlyklaryň ýerleşiş häsiýetleriniň edil ilki başdaky ýaly galýandygyny bellemek gerek. Şeýlelikde, şol bir gomologik hataryň dürli molekulalarynda berlen atomlaryň arasynda σ -baglanyşygyň häsiýetiniň additiwligi düşündirilýär. Molekulalaryň σ -baglanyşykly tolkun funksiýalaryny (AOLK MO metody bilen tapylan) matematiki usul bilen, atom jübütleriniň arasyndaky elektron dykzlyklaryň konsentraziýasyny kesgitlemäge mümkinçilik berýän görnüşe geçirmek bolar.

Meselem, suwuň molekulasynda üç merkezli baglandyryjy 2 MO tolkun funksiýalaryny (σ_1 we σ_2 5.29-njy b surat).



5.28-nji surat. Metanyň molekulasynda MO energetiki derejeleriniň diagramması



5.29-njy surat. H_2O molekulasynda elektron dykzyzlyklaryň ýerleşişleriniň shemasy.

Molekula: a) üç merkezli; b) iki merkezli (MO) görünüşinde seredilende

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= p_x + (s_a - s_b) \\ \sigma_2 &= p_z + (s_a + s_b).\end{aligned}\tag{5.9}$$

Iki ýadronyň (O we H atomynyň biriniň) meýdanynda ýerleşen elektron dykzyzlyklary iki sany iki merkezli tolkun funksiýalaryna ψ_a we ψ_b öwürmek bolar. (5.29-njy a, b surat).

Iki merkezli molekulýar orbitallaryň ψ_a we ψ_b tolkun funksiýalarynyň takmynan hasaplamasyny üç merkezli MO emele getirmäge gatnaşýan AO (O-yň $2p_x$ we $2p_z = \text{AO}$ hem-de H atomlarynyň $1s_a$ - we $1s_b = \text{AO}$) liniýalaýyn kombinirleşmeginiň belli bir sistemasynyň kömegi bilen amala aşyryrlar (5.25-nji surat). Ilki bilen liniýalaýyn kombinirleşmegiň kömegi bilen kislorod atomynyň iki sany gibridleşen p^2 -funksiýasyny tapýarlar:

$$p^2 = p_x \pm p_z.\tag{5.10}$$

Funksiýalaryň biri (p_a^2) elektron dykzyzlyklaryň H_a , beýlekisi (p_b^2) bolsa H_b wodorod atomlaryna gönükdirilen ugur boýunça konsentririlenendiklerini görkezýär. Soňra kislorod atomynyň her bir p^2 -AO degişli wodorod atomynyň $1s$ -AO bilen liniýalaýyn kombinirleşýärler.

$$\begin{aligned}\psi_a &= p_a^2 + s_a \\ \psi_b &= p_b^2 + s_b,\end{aligned}\tag{5.11}$$

bu ýerde: ψ_a we ψ_b funksiýalary suwuň molekulasynda gözlenilýän iki merkezli baglandyryjy MO kesgitleýändir. Bu funksiýalar σ_1 we

σ_2 funksiýalarynyň matematiki ekwiwalentidir ($\psi_a + \psi_b = \sigma_1 + \sigma_2$). Suwuň molekulasyndaky ýaly molekulýar orbitallary (ψ_a, ψ_b) *lokallaşan ekwiwalent molekulýar orbitallary* diýip atlandyryýarlar (LEMO). LEMO kömegi bilen molekulada σ -MO gabat gelýän elektron dykzlyklaryň ýerleşişini kesgitleýärler.

Meselem, ýokarda seredilen CH_4 molekulasy σ_s -, σ_x -, σ_y - we σ_z -MO ekwiwalent bolan dört sany LEMO bilen ($\psi_a, \psi_b, \psi_c, \psi_d$) örän gowy düşündirilýär (5.28-nji surat). Bu LEMO edil suwuň molekulasyň LEMO hasaplanyşy ýaly hasaplanylýar. Uglerod atomy dört sany walent gibritleşen sp^3 -AO emele getirýär. Soňra gibril AO her biri degişli wodorod atomynyň $1s$ -AO bilen kombinirleşip LEMO emele getirýärler:

$$\begin{aligned}\psi_a &= sp_a^3 + s_a & \psi_b &= sp_b^3 + s_b, \\ \psi_c &= sp_c^3 + s_c & \psi_d &= sp_d^3 + s_d.\end{aligned}\tag{5.12}$$

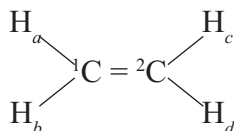
Molekulalaryň LEMO kömegi bilen düşündirilişi, olaryň umumy elektron dykzlyklarynyň ýerleşişlerine bagly bolan birnäçe häsiýetlerini kesgitlemäge mümkinçilik berýär (molekulanyň berkligini, baglanyşygyň uzynlygyny, giňişlikdäki strukturasyny we ş.m.). Şeýle hem elmydama LEMO şertleýin, diňe köp merkezli lokallaşmadyk MO jemine ekwiwalent bolan molekulýar orbitallardygyny göz önünde tutmak gerek.

Molekuladaky birleşmeleriň elektronlaryň ýagdaýyna bagly bolan häsiýetlerini (ionlaşma potensiallary, magnit häsiýetleri we ş.m.), diňe lokallaşmadyk MO nukdaý nazaryndan düşündirmek bolar. Meselem, H_2O we CH_4 molekulalarynda diňe lokallaşmadyk MO bolmagy olaryň birinji ionlaşma potensiallarynyň degişlilikde üçe we ikä deň bolan san bahalarynyň bardygyny düşündirýär.

5.4.4.2. π – baglanyşykly molekulalar

Molekulada baglandyryjy elektronlar agdyklyk edýän bolsa, onda olar diňe bir σ -MO ýerleşmän eýsem başga π -MO hem ýerleşýärler. Eger-de molekulada π -baglanyşyk bar bolsa, onda LEMO kömegi bilen diňe σ -MO umumy elektron dykzlyklaryny kanagatlanarly

häsiýetlendirmek bolar. π -baglanyşygy emele getirýän π -MO elektron dykzlygynyň häsiýetini diňe lokallaşmadyk MO kömegi bilen kesgitlemek mümkindir. Bu nukdaý nazardan organiki birleşmeleriň üç toparynyň tipiki wekilleri bolan etileniň C_2H_4 , asetileniň C_2H_2 we benzolyň C_6H_6 elektron strukturalaryna seredeliň.



Etileniň molekulasynda baglandyryjy σ -MO iki sany uglerod atomynyň $2s, 2p_x, 2p_z$ AO her biriniň wodorod atomynyň $1s$ -AO bilen kombinirlenmeginden emele gelyär. Praktiki taýdan bu lokallaşmadyk σ -MO on sany elektron ýerleşip, olar molekulada σ -baglanyşyklary üpjün edýärler. Bu görnüşli organiki birleşmeleriň molekulalaryny uglerod atomynyň gibridleşen sp^2 we H $1s$ -AO emele gelen baş sany LEMO arkaly häsiýetlendirmek bolar:

$$\begin{aligned} sp_1^2 + s_a; sp_2^2 + s_b; sp_2^2 + s_c; sp_2^2 + s_d \text{ (C-H LEMO)} \\ \text{we } sp_1^2 + sp_2^2 \text{ (C-C LEMO),} \end{aligned}$$

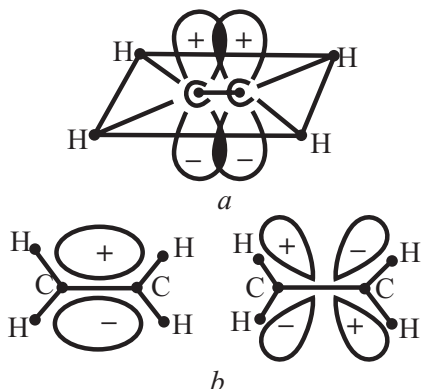
bu ýerde: a, b, c, \dots şol LEMO haýsy H atomyna degişlidigini görkezýän indeksler.

1 we 2 C – gibridleşen AO tertip belgisi.

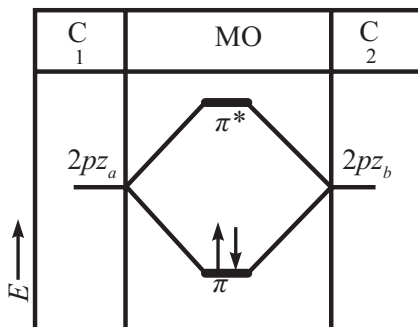
Uglerod atomlarynyň gibridleşmä gatnaşman galan $2p$ «arasas» orbitallary bolsa, özara liniýalaýyn kombinirleşip iki sany lokallaşmadyk π -MO emele getirýärler (5.30-njy 5.31-nji suratlar). Artykmaç elektronlar diňe baglandyryjy π -MO ýerleşip, (5.31-nji surat) molekulany π -baglanyşyk bilen üpjün edýärler. Asetileniň $Ha-C\equiv C-Hb$ molekulasynda σ -baglanyşyklar üç sany LEMO kömegi bilen häsiýetlendirilýär:

$$\begin{aligned} sp_1 + s_a; sp_2 - s_b \text{ (C-H LEMO),} \\ \text{we } sp_1 - sp_2 \text{ (C-C LEMO).} \end{aligned}$$

Uglerod atomynyň gibridleşen sp -AO onuň $2s$ we $2p_x$ -AO kombinirleşmeginden emele gelendir. Her bir uglerod atomynyň



5.30-njy surat. C_2H_4 molekulasynda π -MO shemasy
a- C_2H_4 strukturasy we C atomynyň $2p_z$ AO ýerleşşi; b – baglandyryjy (çepde) we dargadyjy (sagda) π -MO.



5.31-nji surat. C_2H_4 molekulasynda π -MO energetiki derejeleriniň diagrammasy.

$2p_y$ -AO kombinirleşmeginden iki sany π -MO emele gelýär (5.32-nji surat)

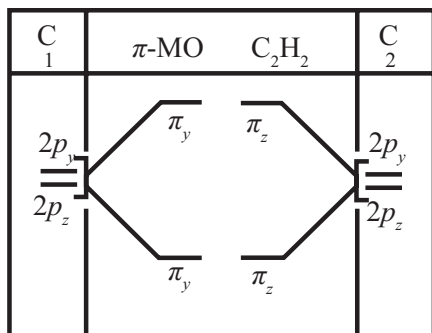
$$\pi_y^b = p_{y_1} + p_{y_2}; \quad \pi_y^d = p_{y_1} - p_{y_2},$$

$$\pi_z^b = p_{z_1} + p_{z_2}; \quad \pi_z^d = p_{z_1} - p_{z_2}.$$

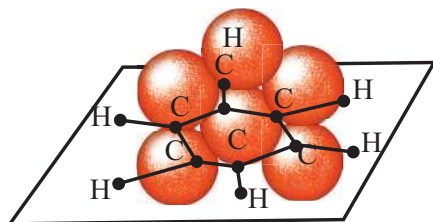
Uglerod atomynyň p_y – we p_z -AO energiýalarynyň deň bolanlygy sebäpli, asetileniň molekulasyndaky π_y – we π_z -MO hem energetiki derejeleri boýunça birmeňzeşdir.

Iki sany baglandyryjy π -MO-da dört sany elektron ýerleşendir (5.32-nji surat) munuň özi walent baglanyşygy teoriýasynyň nukdaý nazaryndan molekulada π -baglanyşygyň sany ikä deň diýiligidir. Asetileniň molekulasynda C–C baglanyşygyň energiýasy etileniňkä garanyňda has uly bolup, onuň uzynlygy bolsa $H_2C=CH_2$ garanyňda ep-esli gysgadyr. Benzolyň C_6H_6 molekulasynda σ -baglanyşyklar alty sany sp^2-s LEMO (6 C–H baglanyşygy) we ýene-de alty sany sp^2-sp^2 LEMO (6 C–C baglanyşygy) komegi bilen häsiýetlendirilýär.

Molekulada π -baglanyşyklar p_z – AO garyşmagyndan emele gelýän lokallaşmadyk π -MO tarapyndan üpjün edilýär.



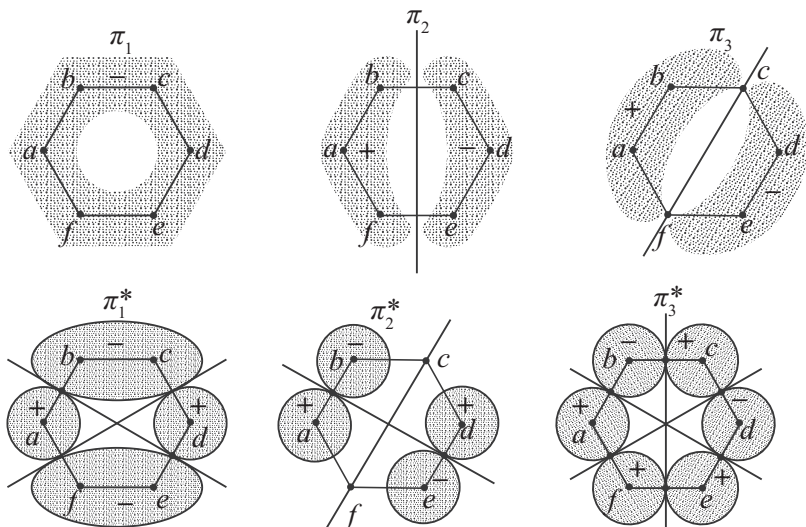
5.32-nji surat. C₂H₂ molekulasynda π -MO energetiki derejeleriniň diagrammasy.



5.33-nji surat. C₂H₆ molekulasyň shemasy. Üç uglerod atomynyň 2p_z-AO (*pa*, *pb*, *pc*) görkezilen.

Alty sany C atomynyň p_z -AO kombinirleşmeginden jemi 6π -MO emele gelip (5.33-nji surat) olaryň üçüsi dargadyjy, üçüsi hem baglandyryjy molekulýar orbitallardyr. AOLK – MO metodynyň kömegi bilen benzolda her bir altı π -MO-da tolkun funksiýalarynyň bahalaryny we energiýalaryny kesgitlemek başardy.

$$\pi_1^b = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_a + p_b + p_c + p_d + p_e + p_f)$$



5.34-nji surat. Benzolyň molekulasyň π -MO shemasy.

$$\pi_2^b = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2p_a + p_b - 2p_c - 2p_d - p_e + p_f)$$

$$\pi_3^b = \frac{1}{2}(p_a + p_b - p_d - p_e),$$

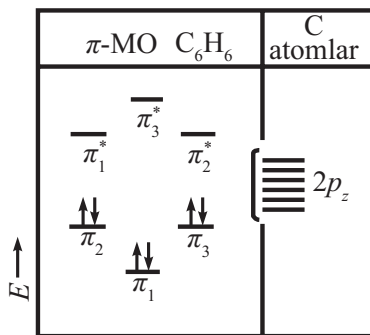
$$\pi_1^d = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2p_a - p_b - p_c + 2p_d - p_e - p_f)$$

$$\pi_2^d = \frac{1}{2}(p_a - p_b - p_d - p_e),$$

$$\pi_3^d = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_a - p_b + p_c - 2p_d + p_e - p_f).$$

Benzolyň π -MO şekilleri we olaryň energetiki derejeleriniň diagramması 5.34 we 5.35-nji suratlarda getirilendir. 5.34-nji suratdan görnüşi ýaly baglandyryjy π_1^b -MO energetiki tarapdan has amatly orbitaldyr. (onda elektron dykzlyklaryny bölýän tekizlik ýokdur). Baglandyryjy π_2^b – we π_3^b -MO energiýalary boýunça birmeňzeş bolup, olaryň her biriniň elektron dykzlygyny bölýän bir tekizlik bardyr. Bu orbitallaryň energetiki derejeleri π_1^d -MO-dan has pesdir. Dargadyjy π_1^d – we π_2^d -MO her birinde iki sany bölüji tekizlik bardyr. Dargadyjy π_3^d -MO energiýasy, alty π -MO içinde iň ýokarysydyr, sebäbi onuň elektron dykzlyklaryny bölýän tekizlikleriň sany üçe deňdir. Oýandyrylmadyk benzolyň molekulasynda hemme baglandyryjy π -MO elektronlar bilen doly doldurylandyr (5.35-nji surat). Şeýlelikde, atomlar benzolyň molekulasynda uglerod atomlarynyň arasyndaky π -baglanyşyk üç sany baglandyryjy π -MO ýerleşen lokallaşmadyk alty elektronyň kömegi bilen üpjün edilýär. Bu baglanyşyklar walent baglanyşygy teoriýasynyň nukdaýnazaryndan fiziki manysy bolmadyk (C_6H_6 üçin) üç sany lokallaşan π -baglanyşygyna gabat gelýär.

5.35-nji suratda getirilen benzo-lyň elektron strukturasy ähli C-C



5.35-nji surat. C_6H_6 molekulasynda π -MO energetiki derejeleriniň diagramması.

baglanyşyklaryň birmeňzeşdigini, ýagny, ol baglanyşyklaryň energiýalarynyň, uzynlyklarynyň deňdigini görkezýär. Ýapyk halka boýunça erkin hereket edýän 6 sany elektron benzolyň (we oňa meňzeş elektron strukturaly molekulalar üçin) eksperimental ýol bilen tapylan magnit häsiýetlerini düşündirýär.

5.5. DÜRLI GURLUŞLY MOLEKULALARYŇ ORBITALLARYNYŇ ENERGETIKI DIAGRAMMALARYNYŇ DEŇEŞDIRILMEGI

π –baglanyşygy bolmadyk liniýalaýyn, üçburçly, tetraedr, piramida we burç gurluşly molekulalaryň energetiki diagrammalarynyň deňeşdirilişi 5.6-njy tablisada getirilendir.

5.6-njy tablisa

π –baglanyşygy bolmadyk liniýalaýyn, üçburçly, tetraedr, piramida we burç görnüşli molekulalaryň energetiki diagrammalarynyň deňeşdirilişi

| | | | | | |
|----------------------|--|--|--|--|----------------------------------|
| Energetiki derejeler | $\sigma_x^{\text{darg.}}$ | $\sigma_x^{\text{darg.}}$ $\sigma_y^{\text{darg.}}$ | $\sigma_x^{\text{darg.}}$ $\sigma_y^{\text{darg.}}$ $\sigma_y^{\text{darg.}}$ | $\sigma_s^{\text{darg.}}$ | $\sigma_z^{\text{darg.}}$ |
| | $\sigma_s^{\text{darg.}}$ | $\sigma_s^{\text{darg.}}$ | $\sigma_s^{\text{darg.}}$ | $\sigma_x^{\text{darg.}}$ $\sigma_y^{\text{darg.}}$ | $\sigma_x^{\text{darg.}}$ |
| | $\pi_y^{b.d.}$ $\pi_z^{b.d.}$ | $\pi_z^{b.d.}$ | | $\sigma_z^{b.d.}$ | $\pi_y^{b.d.}$ $\pi_z^{b.d.}$ |
| | $\sigma_x^{\text{bagl.}}$ | $\sigma_x^{\text{bagl.}}$ $\sigma_y^{\text{bagl.}}$ | $\sigma_x^{\text{bagl.}}$ $\sigma_y^{\text{bagl.}}$ $\sigma_z^{\text{bagl.}}$ | $\sigma_x^{\text{bagl.}}$ $\sigma_y^{\text{bagl.}}$ | $\sigma_x^{\text{bagl.}}$ |
| | $\sigma_s^{\text{bagl.}}$ | $\sigma_s^{\text{bagl.}}$ | $\sigma_s^{\text{bagl.}}$ | $\sigma_s^{\text{bagl.}}$ | $\sigma_s^{\text{bagl.}}$ |
| | BeH ₂ <i>Liniýalaýyn</i> | BH ₃ <i>Üçburçly</i> | CH ₄ <i>Tetraedr</i> | H ₃ N <i>Piramida</i> | H ₂ O <i>Burç</i> |

5.6-njy tablisadan görnüşi ýaly liniýalaýyn molekuladan tetraedr görnüşli molekulada geçilende σ –MO sany köpelig π –MO sany bolsa azalýar. Trigonal-piramida görnüşli (NH₃) molekulada σ –MO sany

edil üçburçly molekuladaky ýaly bolup ýöne onda π -baglandyryjy däl MO derek τ -baglandyryjy däl orbital bardyr.

Suwuň molekulasyň MO kislorodyň dört AO ($2s$, $-2p_x$, $-2p_y$, $2p_z$) we wodorod atomlarynyň iki sany $1s$ AO kombinirleşmeginden emele gelýär. Iki sany σ^b -orbitallaryň (σ_s^b , σ_x^b) elektronlar bilen doldurylmagy suwuň molekulasynda iki σ -baglanyşygyň (O–H) bardygyny görkezýär. Baglandyryjy däl $\sigma_z^{b,d}$ we $\pi_y^{b,d}$ orbitallaryň doldurylmagy bolsa, kislorod atomynda iki sany baglandyryjy däl elektron jübütiniň bardygyna şaýatlyk edýär.

5.6. MOLEKULÝAR ORBITALLAR METODYNYŇ MOLEKULALARYŇ KÄBIR FIZIKI-HIMIKI HÄSIÝETLERINIŇ DÜŞÜNDIRIŞI

Elektronlaryň molekulýar orbitallarda ýerleşiş tertipleri molekulalaryň käbir fizika-himiki häsiýetlerini düşündirmäge mümkinçilik berýär. Meselem, molekulanyň ionlaşma energiýasy, elektronlaryň baglandyryjy we dargadyjy orbitalarda ýerleşişlerine göni baglydyr.

Biz ýokarda (5.5-nji tablisa) iki atomly molekulalarda baglandyryjy elektronlaryň has pes, dargadyjy elektronlaryň bolsa has ýokary energetiki derejelerde (kombinirleşýän AO energetiki derejelerine garanyňda) ýerleşýändiklerini gördük. Şonuň üçin hem molekulanyň, elektronlar tarapyndan eýelenen ýokarky energetiki derejesi baglandyryjy bolsa, onda onuň ionlaşma energiýasy erkin atomyň ionlaşma energiýasyna garanyňda ýokarydyr. (Meselem, N_2 ionlaşma energiýasy 15,13 eW bolup erkin azot atomynyňkydan 14,54 eW ulydyr, 5.5-nji tablisa). Eger-de molekulanyň eýelenen ýokarky energetiki derejesi dargadyjy bolsa, onda onuň ionlaşma energiýasy erkin atomyň ionlaşma energiýasyna garanyňda pes bolar. Muňa O atomyň ionlaşma energiýasyna (13,62 eW) garanyňda ionlaşma energiýasy pes bolan (12,2 eW) O_2 molekulasyň mysal getirmek bolar. (5.5-nji tablisa). Şeýle hem elektronlaryň MO ýerleşiş tertibi molekulalaryň magnit häsiýetlerini düşündirýär. Magnit häsiýetleri boýunça paramagnit we

diamagnit maddalary tapawutlandyrýarlar. (7-nji baba seret). Düzüminde täk elektronlary saklaýan maddalary **paramagnit**, düzüminde diňe jübüt elektronlary saklaýan maddalary bolsa **diamagnit** diýip atlandyrýarlar. Kislorodyň molekulasynda iki sany täk elektronyň bolanlygy sebäpli, ol paramagnitdir. Ftoryň molekulasynda täk elektronlar ýokdur. Diýmek, ol diamagnitdir. Şeýlelikde, B_2 molekulasy (5.5-nji tablisa) we H_2^+ , He_2^+ (5.4-nji tablisa) molekulýar ionlary paramagnitdirler. C_2 , N_2 (5.5-nji tablisa), H_2 (5.4-nji tablisa) molekulalary bolsa diamagnitlere degişlidir. Şu ýerde walent baglanyşygy metody bilen molekulýar kislorodyň paramagnit häsiýetini düşündirip bolmaýandygyny bellemek gerek. Molekulýar orbitallar teoriýasy birleşmeleriň reňkligini hem düşündirmäge mümkinçilik berýär. Reňk birleşme tarapyndan şöhläniň elektromagnit tolkunlarynyň belli bir böleklerini saýlap ýuwutmasynyň netijesidir.

Meselem, birleşme spektriň sary-ýaşyl reňkine gabat gelýän (tolkun uzynlygy 500–560 nm bolan) bölegini ýuwutsa ol melewşe reňki alar. Bu görnüşli reňk molekulýar ýoda mahsusdyr. Ýoduň MO energetiki derejeleriniň diagrammasy F_2 –MO energetiki diagrammasyna meňzeşdir. Ýoduň reňkiniň emele gelmegi, esasan molekula oýandyrylanda elektronlaryň dargadyjy π –orbitaldan boş σ^d –MO geçmegine baglydyr diýip hasap etmek bolar. Kwant teoriýasynyň fundamental deňlemesine laýyklykda,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

bu geçme uzynlygy 520 nm elektromagnit tolkuny, ýagny spektriň sary-ýaşyl bölegine gabat gelýän şöhlesi ýuwdulanda amala aşyrylýar.

5.7. MOLEKULÝAR ORBITALLAR WE WALENT BAGLANYŞGY METODLARANYŇ DEŇŞDIRILIŞI

Biz himiki baglanyşygyň häzirki zaman teoriýalary bolan walent baglanyşygy we molekulýar orbitallar metodlary bilen tanyş bolduk. Indi bu metodlary deňeşdirip göreliň.

Molekulýar orbitallar metody molekulada her bir elektronyň ýagdaýyny onuň elektron dykzlyklarynyň ýerleşişini we energiýasyny, ýagny, atom sistemasyna meňzeşlikde molekulanyň elektron strukturasyny öwrenmäge mümkinçilik berýär. Şu esasyda MO metodynyň çäginde, aýratyn elektronlaryň ýagdaýyna bagly bolan molekulalaryň häsiýetlerini düşündirmek we önünden görmek bolar. Ilki bilen aýratyn molekulanyň masşabynda, berlen ýadrolardan we elektronlardan durýan islendik göz önüne getirilýän howaýy molekulanyň durnuklylygyny (durnuksyzlygyny) düşündirmek ýa-da önünden aýtmak bolar. Sistemanyň durnuklylygy onuň düzüminde artykmaç baglandyryjy elektronlaryň bolmagy, durnuksyzlygy bolsa baglandyryjy elektronlaryň ýetmezçiligi ýa-da ýoklugy bilen düşündirilýär. Meselem, baglandyryjy elektrony artyk saklaýan H_2^+ , He_2^+ molekulýar ionlary ýeterlik derejede durnukly sistemadyr. Artykmaç baglandyryjy elektron saklaýan täk elektronly molekulalar hem durnukly sistemalara girýärler. Tersine käbir jübüt elektronly molekulalar bolsa (He_2 , Be_2 , Ne_2) durnuksyz sistemalarydyr. Sebäbi, bu sistemalar artykmaç baglandyryjy elektron saklamaýarlar. Ýokarda aýdylanlary walent baglanyşygy metody nukdaý nazardan düşündirip bolmaýar. Birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalaryň hatarynda (B_2 , C_2 , N_2 – 5.5-nji tablisa) baglanyşygyň durnuklylygynyň ýokarlanmagyny artykmaç baglandyryjy elektronlaryň sanynyň köpelmegi bilen düşündirilýär.

Molekulýar orbitallar metodynyň çäginde molekulalaryň magnit häsiýetlerini hem önünden aýtmak bolar (meselem, WBM tarypyndan düşündirip bolmaýan O_2 molekulasyň we käbir kompleks ionlaryň magnit häsiýetleri). Bu metod mukdar taýdan baglanyşygyň polýarlygyny we onuň ionlaşma potensiallarynyň bahalaryny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Molekulanyň oýandyrylan ýagdaýyny, walent baglanyşygy metodynyň çäginde düşündirip bolmaýar. Molekulýar orbitallar metody molekulany islendik derejedäki oýandyrylan ýagdaýyna geçirmek üçin sarp edilýän energiýany kesgitlemäge (molekulanyň elektron spektrini) we molekulanyň esasy parametrleri baglanyşyklaryň dissosirlenme energiýasyny, ýadrolaryň

deňagramlylyk ýagdaýyndaky ara uzaklygyny şeýle hem berlen sistemada molekulanyň himiki aktiwligini häsiýetlendirmäge ukyply teoriýadyr. Şeýlelikde, MO metodynyň, WB metodundan birnäçe düýpli artykmaçlygy bardyr. Ol dürli ýadroly iki atomly we käbir çylşyrymly molekulalaryň parametrlerini kesgitlemekde giňden ulanylýar. Emma MO metody bilen molekulalary hasaplamak örän kyn matematiki mesele bolup, hatda AOLK golaýlaşdyrylan ýagdaýda kesgitlemek üçin hem EHM kömegi bilen ýüz münlerçe matematiki operasiýalary geçirmeli bolýar. Bu hasaplamalaryň netijelerini düşündirmek hem örän çylşyrymlydyr. Matematiki kynçylyklar MO metodynyň giňden ulanylmagyny, netijede, himiýa ylymlarynyň MO teorýasynyň esasynda täzeden gurulmagyny çäklendirýär. Golaýdaky on ýyllyklaryň dowamynda bu ýagdaýlaryň düýpli özgerişliklere sezewar bolmazlygy ähtimaldyr. Munuň esasy sebäbi hem örän köp sanly molekulalarda, praktiki taýdan elektron dykzlyklarynyň goňşy atomlaryň arasynda lokallaşan ýagdaýda bolmagydyr. Bu meselede MO we WB metodlarynyň molekulalaryň esasy häsiýetlerine baha bermekde gelýän netijeleri birmeňzeşdirler. Bular ýaly ýagdaýlarda açyk, aýdyň WB metodynyň ulanylmagy has amatlydyr. Himiýa ylymlarynyň esasy ýagdaýlary düşündirilende bolsa, WBM hatda MO metodundan ilerde durýar diýseň hem bolar.

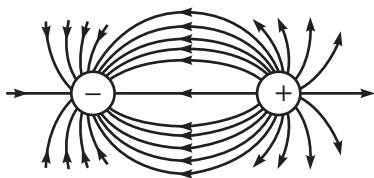
Molekulalaryň köp häsiýetleri öwrenilende MO metodynyň dilinden WB metodynyň diline ýeňillik bilen geçse bolýar. Walent baglanyşygy metodynyň nukdaý nazaryndan molekuladaky σ we π -baglanyşyklary MO metodynyň dilinde molekulada deňişlilikde σ we π -MO artykmaç baglandyryjy elektronlaryň bardygyny görkezýär. Molekulada iki atoma düşýän her bir artykmaç baglandyryjy elektron jübüti WB metodynyň dilinde himiki baglanyşygyň ölçeg birligi hasap edilýär, elektron jübütleriniň mukdary bolsa atomlaryň arasyndaky baglanyşygyň sanyny, ýagny elementleriň walentliligini aňladýar. Meselem, MOM dilinde H_2 we F_2 molekulalarynda baglanyşyk bir jübüt, C_2 – molekulasynda iki jübüt, N_2 molekulasynda bolsa üç jübüt baglandyryjy elektronlar bilen düşündirilýär. Bu WB metodynyň dilinde şol molekulalarda deňişlilikde bir, iki, üç

baglanyşyk birliginiň barlygyna gabat gelýär. Diýmek, WB metadynyň dilinde H, F walentliliginiň bire, O–2, N–3 deňdigi subut edilýär. Köp atomly molekulalarda MOM dilinden WB metodynyň diline geçilip himiki baglanyşyk düşündirilende molekulada artykmaç baglandyryjy elektron jübütleriniň sanyny baglanyşan atom jübütleriniň sanyna bölýärler (eger-de molekulada π –baglanyşyk ýok bolsa onda LEMO-sanyna). Meselem, MO metodyna laýyklykda H_2O molekulasyna artykmaç baglandyryjy elektronlaryň iki jübüti we elektron zarýady iki sany atom jübütleriniň (O–Hb) arasynda lokallaşýar (iki sany LEMO), bu bolsa WB metodynyň dilinde O–H atomlarynyň arasynda baglanyşygyň sanynyň bire deň diýilidigidir. Diýmek, suwuň molekulasynda deňşililikde H we O walentligi bire we ikä deňdir. Şeýlelikde, CH_4 molekulasyna hem atom jübüti (dört LEMO) gabat gelip, C bilen H arasyndaky baglanyşygyň sany bire deňdir. Munuň özi WB metodynyň dilinde C atomynyň walentliliginiň dörde, wodorodyň walentliliginiň bolsa bire deňdigini aňladýar.

5.8. ION BAGLANÝŞYGY

Ion baglanyşygyň tebigatyny, ionly birleşmeleriň häsiýetlerini we strukturasyny, himiki baglanyşygyň elektrostatik teoriýasynyň nukdaýnazaryndan düşündirmek bolar. Bu teoriýanyň çäginde himiki täsir edişmä, ionlaryň emele geliş we olaryň soňraky elektrostatiki täsir edişme prosesi görnüşinde seredilýär. Elementleriň sada ionlary emele getirijilik ukyby olaryň atomlarynyň elektron strukturalaryna baglydyr.

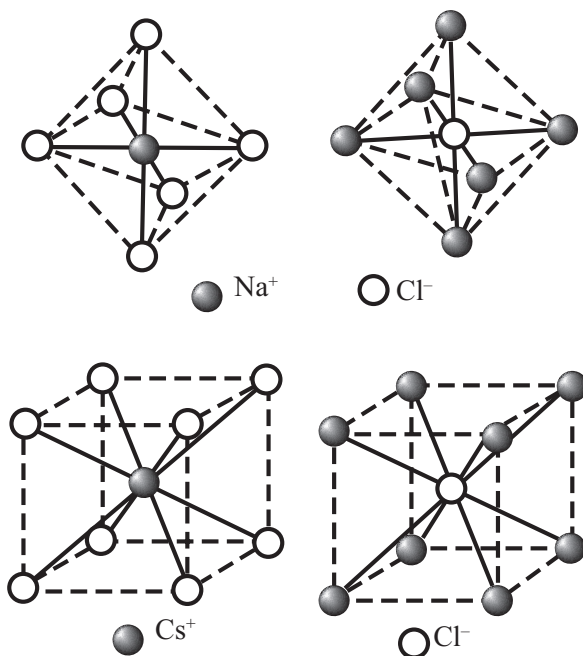
Bu ukyplylygy ionlaşma we atomlaryň elektronlary kabul edip bilijilik energiýalarynyň kömegi bilen kesgitlemek bolar. Ionlaşma energiýalary kiçi bolan elementleriň (aşgar we aşgar ýer metallary) ýeňillik bilen kationy emele getirip biljekdigi öz-özünden düşnükli. Adaty himiki reaksiýalarda ionlaşma energiýalary ýokary bolan elementleriň sada ionlary emele getirip bilijilik mümkinçilikleri örän pesdir, sebäbi atomlary ionlara öwürmek prosesi örän köp mukdarda energiýa talap edýär.



5.36-njy surat. Dürli zaryadly ionlaryň elektrostatistiki meýdanlarynyň güýç liniýalarynyň ýerleşişleri.

Ýönekeý anionlary, elektrony kabul etmäge has ukyply bolan galogenler we az sanly beýleki elementler emele getirýärler. Şonuň üçin hem sada ionlardan durýan birleşmeleriň sany köp däldir. Ion görnüşli birleşmeler aşgar we aşgar ýer metallarynyň galogenler bilen täsir edişmeginiň netijesinde has

ýeňillik bilen emele gelýärler. Belli bolşy ýaly, ion baglanyşygy alamatlary boýunça gapma-garşy zaryadlaryň arasynda ýüze çykýar. Ionlaryň elektrik zaryadlary olaryň arasyndaky itekleşme we çekişme güýçlerini, netijede bolsa birleşmäniň stehiometriki düzümini kesgitleýär. Ionlary, güýç meýdanlary giňişlikde ähli ugurlar boýunça deň ýaýran zaryadlanan şar görnüşinde göz önüne getirmek bolar. Şonuň üçin hem her bir ion, zaryadynyň alamaty ters bolan ionlary giňişlikde

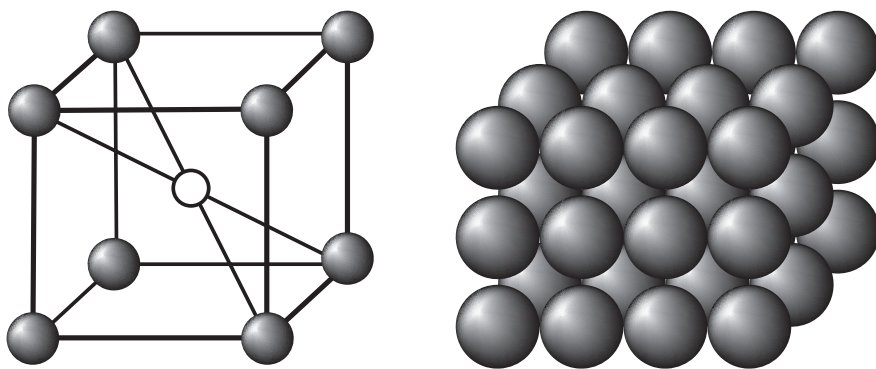


5.37-nji surat. NaCl we CsCl kristallarynda ionlaryň özara koordinirlenmegi.

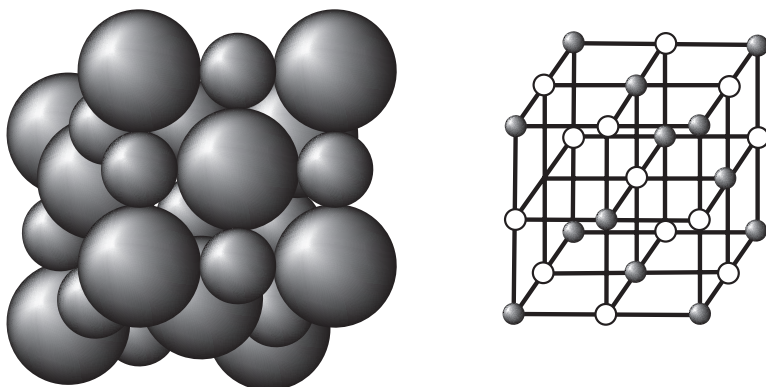
islendik ugur boýunça özüne çekmäge ukyplydyr. Başgaça aýdylanda, kowalent baglanyşygyndan tapawutlylykda ion baglanyşygy giňişlikde belli bir ugur boýunça ugrukdyrylan däldir.

Elbetde, zarýadlarynyň alamatlary gapma-garşy bolan ionlaryň täsir edişmegi, özara güýç meýdanlaryny doly kompensirläp bilmejegi düşnüklidir. Şonuň üçin hem olar alamaty ters bolan ionlary giňişligiň başga ugurlary boýunça hem özlerine çekmäge ukyplydyrlar. Diýmek, kowalent baglanyşygyndan tapawutlylykda ion baglanyşygyna doýgunsyzlyk häsiýeti hem mahsusdyr. Ion baglanyşygynyň doýgunsyzlygynyň we ugrukdyrylan dälliginiň netijesinde her bir ion diňe ters zarýadly ionlaryň maksimal mukdary bilen gurşalanda energetiki taýdan amatly ýagdaýda bolup bilerler.

Emma bir atly ionlaryň özara itekleşmegi sebäpli sistemanyň durnuklylygy diňe ionlaryň kesgitli mukdarynyň, özara koordinirlenmeginiň netijesinde ýüze çykýar. Kowalent birleşmelerinden tapawutlylykda «arassa» ion birleşmelerinde koordinasion san elementleriň elektron konfigurasiýalaryna bagly bolman, eýsem, ionlaryň ölçegleriniň gatnaşyklary bilen kesgitlenilýär. Mysal üçin, ion radiuslaryň gatnaşygy 0,41–0,73 aralygynda ionlar özara oktaedr, 0,73–1,37 aralygynda bolsa kub görnüşinde koordinirlenýärler we ş.m.



5.38-nji surat. CsCl-niň kristal gözenegi: agymtyl şar – Cs^+ iony;
garamtyl şar – Cl^- iony;
çepde elementar gözenek görkezilen.



5.39-njy surat. NaCl-niň kristal gözenegi: agymtyl şar – Na^+ iony; garamtyl şar – Cl^- iony; sagda elementar ýaçeýka görkezilen.

Meselem, Na^+ ($r_{\text{Na}^+}^+ = 0,98 \text{ \AA}$) we Cl^- ($r_{\text{Cl}^-}^+ = 1,81 \text{ \AA}$) ionlary täsir edişenlerinde ion radiuslarynyň gatnaşygy 0,54 deň bolup, oktaedr görnüşli koordinasiýa ýüze çykýar. Cs^+ ($r_{\text{Cs}^+}^+ = 1,65 \text{ \AA}$) we Cl^- ($r_{\text{Cl}^-}^+ = 1,81 \text{ \AA}$) ionlaryň radiuslarynyň gatnaşygy 0,91 deňdir. Bu bolsa kub görnüşli koordinasiýa gabat gelýär (5.37-nji surat).

Ionlaryň bular ýaly özara koordinirlenmegi, natriý hloridiniň (NaCl) merkezleşen kub göwrümlü görnüşindäki kristal gözeneklerinde amala aşyrylýar (5.39-njy surat).

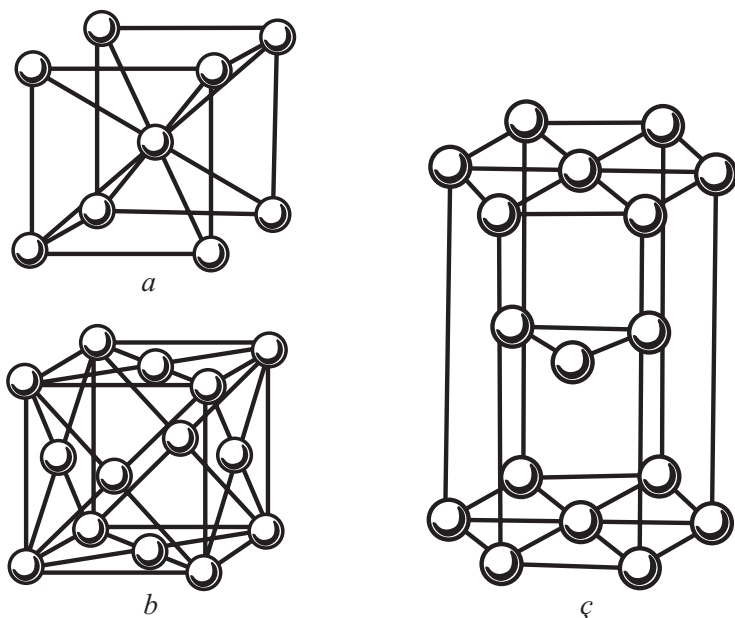
Şeýlelikde, adaty şertlerde ionly birleşmeler kristalliki maddalardyr. Şonuň üçin hem ionly birleşmelerde ýönekeý iki iondan durýan molekulalar KCl , NaCl , LiF , CsCl barasyndaky düşüňjäniň manysy ýitýär, sebäbi bütewi kristala münlerçe ionlardan ybarat bolan örän uly molekula görnüşinde seretmek bolar (K_mCl_m , Na_mCl_m , Li_mF_m , Cs_mCl_m we başg.).

5.9. METAL BAGLANYŞYGY

Metallarda himiki baglanyşygyň tebigaty barasyndaky maglumaty, kowalent we ionly birleşmeler bilen deňeşdirilende olaryň ýüze çykarýan iki sany häsiýetli aýratynlyklarynyň esasynda almak bolar. Birinjiden, metallar beýleki birleşmelerden elektrik we ýylylyk geçirijiligi bilen tapawutlanýarlar. Ikinjiden, olar adaty şertlerde struktu-

ralary ýokary koordinasion sanlar bilen häsiýetlendirilýän kristalliki maddalardyr (simapdan özgesi). Metallaryň birinji häsiýetinden elektronlaryň iň bolmanda onuň metal böleginiň bütün göwrümünde hereket edip biljekdigi gelip çykýar. Başga bir tarapdan, metallaryň kristalliki strukturalarynda, atamlaryň lokallaşan elektron jübütleri bilen baglanyşmaýandyklary bellidir. Sebäbi, atomyň walent elektronlarynyň sany goňşy atomlar bilen bu görnüşli baglanyşygy emele getirmek üçin ýeterlik däl. Meselem, natriý merkezleşen kub göwrümlü gözenek görnüşinde kristallaşýar. Kristalda onuň her bir atomynyň daşyny sekiz sany goňşy atom gurşap alýar (5.40-njy surat). Munuň ýaly strukturada iki elektronly baglanyşygy emele getirmek üçin natriý atomynyň sekiz sany walent elektrony bolmalydyr. Hakykatda bolsa onuň walent elektrony bire deňdir. Şonuň üçin hem ol hemme sekiz goňşy atomlar bilen lokallaşan elektron jübütli baglanyşygy emele getirip bilmez.

Şeýlelikde, kowalent we ion birleşmelerinden tapawutlylykda metallarda köp bolmadyk elektronlar bir wagtyň özünde örän köp

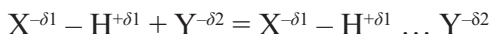


5.40-njy surat. Metallaryň kristallik gözenekleri: a) Na, b) Cu, w) Mg

ýadro merkezlerini birleşdirip, metalyň bütin göwrümünde hereket edýärler. Başgaça aýdylanda, metallara örän güýçli lokal däl himiki baglanyşyk mahsusdyr. Teoriýalaryň birine laýyklykda, metala biri-birleri bilen kollektivleşdirilen elektronlaryň (elektron gazlarynyň) hasabyna birleşen kationlaryň örän jebis (ýerleşen) strukturasy görünüşinde seretmek bolar.

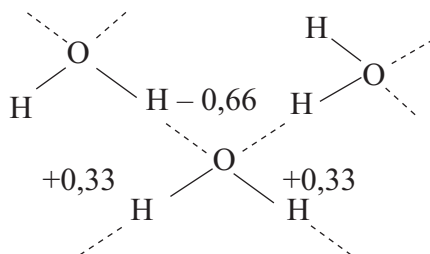
5.10. WODOROD BAGLANÝSYGY

Köp sanly eksperimental işler wodorod atomynyň bir wagtyň özünde iki sany atom bilen birleşip bilýändigine şaýatlyk edýär. Umumy görnüşde wodorod baglanyşygynyň emele gelmegini aşakdaky shema görünüşinde göz önüne getirmek bolar:

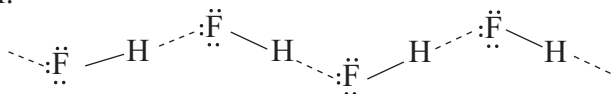


X we Y – elektrootrisatel elementleriň atomlary; δ – polýarlaşan atomlaryň effektiv zarýadlary; wodorod baglanyşygy. Wodorod baglanyşygy örän gowşak bolup, kowalent baglanyşygyndan bir degeje pesdir. Wodorod baglanyşygy has elektrootrisatel elementleriň birleşmelerine mahsusdyr. Ol özüniň emele gelmeginde položitel polýarlaşan wodorod atomynyň örän kiçi ölçegine we onuň otrisatel polýarlaşan atomyň elektron gatlagyna çuňňur ornaşyp bilijilik ukybyna borçlydyr.

Wodorod baglanyşygynyň emele gelmeginde elektrostastiki täsir edişme bilen bir hatarda donor-akseptor täsir edişme hem uly rol oýnaýar. Meselem, iki wodorod atomynyň we kislorodyň iki sany baglandyryjy däl elektron jübütleriniň hasabyna suwuň molekulasy dört sany wodorod baglanyşygyny emele getirip biler.

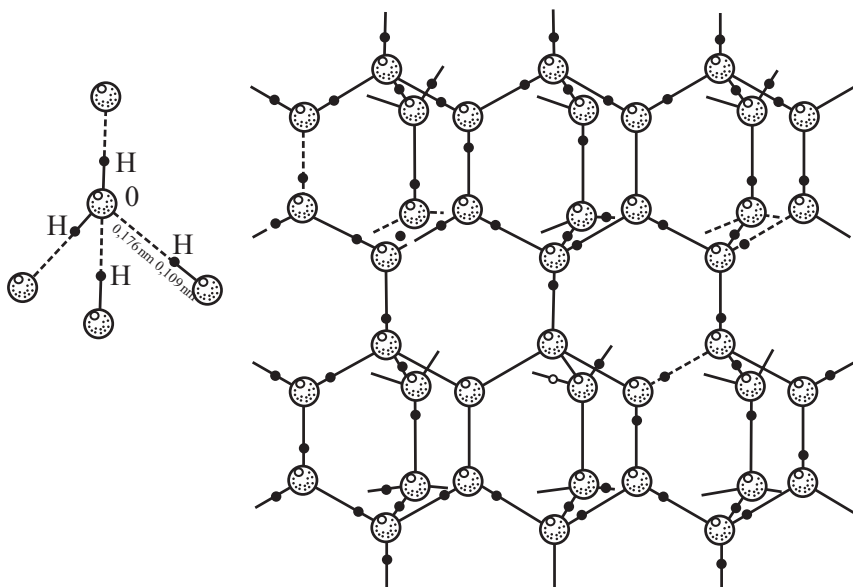


Wodorod baglanyşygy örän giňden ýaýrap, molekulalaryň assosirlenmeginde, eremek, kristallaşmak proseslerinde, kristallogidratlaryň emele gelmeginde, elektrolitiki dissosiasiýa we birnäçe beýleki fizika-himiki proseslerde uly rol oýnaýar. Meselem, wodorod baglanyşygynyň netijesinde wodorod fluoridiniň molekulasy gaty, suwuk hatda gaz ýagdaýynda hem egri-bugry zynjyr görnüşinde assosirlenýär.



Wodorod baglanyşygy suwuň, buzun gurluşyny hem häsiýetlendirýär. Mysal üçin, buzun kristalynda suwuň molekulalary tetraedr görnüşinde ýereleşendirler. Her bir kislorod atomy wodorodyň dört sany atomy bilen tetraedr görnüşinde baglanyşandyr, ýagny wodorod atomyň ikisi bilen polýar kowalent beýleki ikisi bilen bolsa, wodorod baglanyşygy arkaly birleşendir (5.41-nji surat).

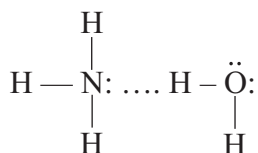
Öz gezeginde her bir wodorod atomy bir wagtyň özünde iki kislorod atomy bilen (bir kowalent we bir wodorod) baglanyşygy arkaly



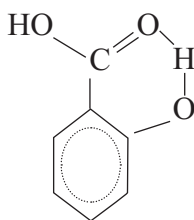
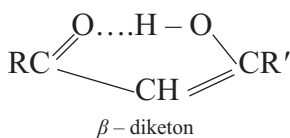
5.41-nji surat. Wodorod baglanyşykly buzun strukturasy.

birleşendir. Buz erände ondaky wodorod baglanyşyklarynyň 15%-e golaýy üzülýär. Netijede, suwuň molekulalary özara golaýlaşýarlar. Bu bolsa näme üçin suwuň dykzlygy buzun dykzlygyndan ýokary diýen sowala jogap berýär. Wodorod baglanyşygy, täze himiki birleşmeleriň emele gelmegine hem getirip biler.

Meselem, ammiagyň suwly ergini sowadylanda, erginden onuň kristallogidraty $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ bölünip çykýar. Bu ýerde suwyň we ammiagyň molekulasy özara wodorod baglanyşygynyň hasabyna birleşendir.

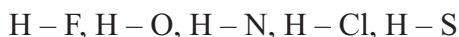


Molekulalarda wodorod baglanyşygyndan tapawutlylykda içki molekulýar wodorod baglanyşygy hem bolup biler. Muňa mysal edip β -diketonyň ýenol formasyny we beýlekileri mysal getirmek bolar.



ortooksobenzoý (salisil) kislotasy

Meselem, emele gelen wodorod baglanyşygy elektron jübütleriniň belli bir ugur boýunça süýşmegi netijesinde karboksil toparyndaky O–H baglanyşygyň polýarlygynyň artmagyna getirýär. Netijede, benzoý kislotasy bilen deňeşdirilende ($K_{25} = 6,0 \cdot 10^{-5}$) salisil kislotasynyň kislota häsiýeti güýçlenýär: ($K_{25} = 1,06 \cdot 10^{-3}$)



hatarynda çepden saga baglanyşygyň polýarlygy gowşap, olaryň wodorod baglanyşygy emele getirip bilijilik ukyplary hem peselýär.

Wodorod baglanyşygy organiki birleşmeleriň, polimerleriň we beloklaryň himiýasynda örän uly rol oýnaýar. Özleriniň ujypsyz berkligi üçin wodorod baglanyşyklary ýeňillik bilen emele gelýärler, munuň bolsa biologiki proseslerde ähmiýeti örän uludyr.



VI_{bap}

KOMPLEKS BIRLEŞMELER

6.1. ESASY DÜŞÜNJELER

Mälim bolşy ýaly, özara dartýşma güýji diňe bir atomlaryň arasynda däl-de, eýsem molekulalaryň arasynda hem ýüze çykýar. Muňa mysal hökmünde molekulalaryň özara täsir edişmegi netijesinde has çylşyrymly molekulalaryň emele gelmegini, degişli şertlerde gaz ýagdaýyndaky maddalaryň suwuk ýa-da gaty hala geçmegini görkezmek bolar. Galyberse-de, islendik madda belli bir derejede başga maddada ereýär. Munuň özi bolsa maddalaryň arasynda täsir edişmäniň bardygyny ýene bir gezek subut edýär.

Şeýle ýagdaýlaryň hemmesinde täsir edişýän maddalaryň özara koordinirlenmeginiň ýüze çykýandygy üçin bu hadysalary *kompleksiň emele gelmegi* diýip kesgitlemek bolar. Muňuň ýaly ýagdaý molekulalaryň ionlar bilen, gapma garşylyklaýyn zarýadlanan ionlaryň özara we molekulalaryň biri-birleri bilen täsir edişmeleri netijesinde emele gelýär. Meselem, NaCl kristaly özara koordinirlenen ionlaryň sistemasy bolup, onda Na^+ ionynyň daşynda alty sany Cl^- iony, Cl^- ionynyň daşynda bolsa, alty sany Na^+ iony ýerleşen $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ ýa-da $[\text{ClNa}_6]^{5+}$ görnüşli kompleks birleşmedir.

Duzlaryň suwda eremegi netijesinde gidratlaşan ionlar emele gelip, eredijiniň molekulalary ionlaryň daşynda koordinirlenýärler. Molekulalaryň özara koordinasiýasy gazlar suwuklyga we gaty ýagdaýa geçende hem ýüze çykýar. Kompleksiň emele gelmeginiň sebäbi gapma garşylyklaýyn zarýadly ionlaryň, molekulalaryň we ionlaryň hem-de molekulalaryň öz arasynda ýüze çykýan elektrostatiki, şonuň

ýaly hem donor –akseptor täsir edişmeleriniň netijesi bolmagy mümkindir. Werneriniň teoriýasynyň esasynda kompleks birleşmeleriniň köpüsi daşky we içki sferadan durýandyr. Meselem:

$K_3[Al(OH)_6]$, $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ kompleks birleşmelerinde içki sfera atomlaryň toplumy (kompleksler), $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ daşky sfera bolsa K^+ we SO_4^{2-} ionlary degişlidir.

Içki sferanyň merkezi atomynyň ýa-da ionyny kompleks emele getiriji, onuň daşynda koordinirlenen molekulalary ýa-da gapma-garşylykly zaryadlanan ionlar bolsa *ligandlar* diýlip atlandyrylýar. Kompleks birleşmeleriniň formulasynda olaryň içki sferalary kwadrat görnüşindäki ýaýyň içinde ýazylyp görkezilýär. Ligandlar kompleks emele getiriji ion bilen gös-göni birleşip içki sferada ýerleşýärler. Meselem, $[Ti(H_2O)_6]^{+4}$ we $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$ kompleks ionlarynda H_2O we NH_3 ligandlardyr.

«Kompleks birleşme» diýen düşünje üçin häzirki wagta çenli belli bir kesgitleme ýokdyr. Munuň özi kompleks birleşmeleriniň häsiýetlerine we olaryň köpdürlüligine baglydyr.

Laboratoriýa praktikasynda birleşmeler esasan, gaty we suwuk halda duş gelýärler. Bu şert üçin kompleks birleşmelere aşakdaky ýaly kesgitleme bermek bolar:

Kristallaryň düwünlerinde ýerleşip, erginde özbaşdak ýaşamaga ukyply bolan kompleksleri saklaýan birleşmelere *kompleks birleşmeler* diýilýär.

Bu kesgitleme doly däl, şoňa görä-de ony diňe belli bir ýagdaýlarda ulanmak bolar. Ýokarda biz kompleks birleşmeler barasyndaky umumy düşünelere we kesgitlemelere garap geçdik. Indi bolsa himiklere mundan örän köp (200 ýyldan hem gowrak) wagtdan bäri belli bolan kompleks birleşmeleriniň emele gelmeginiň sebäplerine seredeliň. Kompleks birleşmeleri öwrenmekde şweýsar alymy Alfred Werneriniň goşandy örän uludyr. Ol 1893-nji ýylda kompleks birleşmeleriniň tebigatyny öwrenmekde uly ähmiýete eýe bolan, Werneriniň koordinasion teoriýasy adyny alan taglymaty öňe sürdi. Bu teoriýanyň esasyny aşakdaky ýagdaýlar düzýär:

1. Köp elementleriň atomlary walentliligiň (baglandyryp bilijilik ukybynyň) iki görnüşini ýüze çykarýarlar:

a) esasy walentlilik;

b) goşmaça walentlilik.

Esasy walentlilige atomlaryň ýa-da ionlaryň özara täsir edişmegi netijesinde ýüze çykýan adaty walentlilik gabat gelýär. Goşmaça walentlilik bolsa aýratyn, erkin ýaşamaga ukyply bolan molekulalaryň özara täsir edişmegi netijesinde ýüze çykýar.

2. Her bir atom özüniň esasy we goşmaça walentlilik ukybyny doly kanagatlandyrmaga, ýagny doýurmaga çalyşýar.

3. Atomyň esasy we goşmaça walentlilik görnüşinde ýüze çykarýan baglandyryjylyk ukyby, giňişlikde islendik ugur boýunça täsir edýändir. Netijede, her bir atom öz daşyny başga atom ýa-da atomlar toplумы bilen gurşamaga çalyşýar. Bu ýagdaýa Werner *koordinirleme hadysasy* diýip at berdi. Kompleks emele getirijiniň atomyny gönüden-göni gurşap alan atomlaryň (atomlar toparynyň) mukdaryny bolsa onuň *kordinasion sany* diýip atlandyrdy.

Bu ýerde atomlaryň we atom toparlarynyň merkezi atoma gösgöni birleşmekleri olaryň walentlilik ukybynyň görnüşine bagly däl-dir. Koordinasion teoriýanyň birinji ýagdaýynyň manysy asakdakydandy. Ýagny, her bir elementiň wodoroda görä tapylýan we onuň adaty walentliligi diýlip atlandyrylýan birleşdirip bilijilik mümkinçiligi doly kanagatlandyrylmaýar.

Şeýleleikde, Werner atoma goşmaça baglanyşyk emele getirme ukyby (goşmaça walentlilik) mahsusdyr diýen netijä gelýär. Emma, ol atomlaryň goşmaça walentliliginiň tebigatyny düşündirip bilmeýär.

Koordinirlenme hadysasynyň esasynda kompleks birleşmelere merkezleriň gurluşly maddalar görnüşinde seretmek bolar.

Koordinirlenme häsiýeti bar bolan her bir atoma mahsus bolup, atomlaryň koordinirlemäge bolan ukyby bolsa, olaryň walentlilik ýagdaýyna görä dürli-dürlüdür. Koordinasion teoriýanyň netijeliligini ammiakdan we hrom (III) hlوريدinden emele gelen kompleks birleşmeleriň esasynda aýdyň görkezmek bolar. Bu barada alnan kompleksleriň fizika-himiki häsiýetlerini deňeşdirmek has amatlydyr (6.1-nji tablisa).

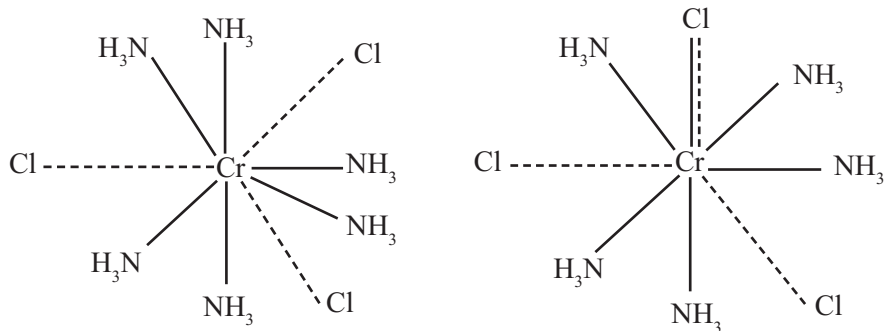
6.1-nji tablisa

Duzlaryň erginleriniň fiziki-himiki häsiýetleri

| Duzuň düzümi | Çökýän hlor ionynyň sany | molýar geçirijiligi | 1 mol duz eredilende emele gelýän jisimleriniň sany |
|------------------------------------|--------------------------|---------------------|---|
| $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ | 3 | ↑ | 4 |
| $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ | 2 | | 3 |
| $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ | 1 | | 2 |
| $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ | 0 | | 1 |

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ kümüş nitraty bilen täsir edişende onuň düzüminde bar bolan ähli hlorid iony AgCl emele getirmek bilen bada-bat çökýär. $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ bilen geçirilen şonuň ýaly barlag diňe iki sany hlorid ionynyň çökýändigini görkezýär. Düzüminde 4 we 3 molekula NH_3 saklaýan CrCl_3 -den çökdürilýän Cl^- ionlarynyň mukdary bolsa birden nola çenli azalýar. Diýmek, $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ düzümindäki Cl^- kümüş iony bilen AgCl emele getirmäge gatnaşmaýarlar. Şeýlelikde, bu birleşmelerde Cl^- ionlarynyň kompleks emele getiriji bilen baglanyşma häsiýetleriniň dürlüdiği äşgär görünýär. Mundan başga hem bu duzlaryň erginleriniň molýar geçirijiligi özaralarynda güýçli tapawutly bolup, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ergininden $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ erginine geçilende peselýär we ol $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ ergini üçin takmynan nola deňdir.

Eger duzlaryň suwly erginleriniň geçirijiliginiň, olaryň elektriki dissosiasyna baglydygy göz önünde tutulsa, onda düzüminde NH_3



6.1-nji surat.

a) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ -iň koordinasion formulasy.

b) $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ -iň koordinasion formulasy.

molekulasynyň mukdarynyň azalmagy bilen ammiakatlaryň dissosirlenme ukybynyň peseljekdigini görmek bolar.

Hakykatdan-da, ammiakatlaryň himiki baglanyşyklarynyň häsiýeti barasynda krioskopiki ölçegleriň netijesinde goşmaça alnan maglumatlar muňa şaýatlyk edýär. Meselem, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ suwly ergininiň doňma nokadynyň peselmegi, erginde onuň bir mol duzundan 4 mol jisimiň, $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ bir molundan bolsa diňe bir mol jisimiň emele gelyändigini görkezýär. Bu hadysany Werneriniň koordinasion teoriýasy örän aýdyň düşündirýär. Ol teoriýanyň esasynda Cr^{3+} – ionyň hem beýleki ionlar ýaly esasy hem-de goşmaça walentliligi ýüze çykarýandygy mälimdir. Eger-de hrom ionynyň okislenme derejesinden ugur alynsa, onda onuň esasy walentliligi üçe, ammiaga has baý bolan kompleksiniň düzümi esasynda kesgitlenen goşmaça walentliligi bolsa alta deňdir.

Merkezi ion bilen goşmaça walentlilik arkaly gös-göni birleşen ammiagyň molekulary onuň daşyny gurşap almak bilen içki koordinasion sferany, Cl^- bolsa metal iony bilen orän gowşak baglanyşyp we ondan ep-esli daşlykda ýerleşip, daşky koordinasion sferany emele getirýärler. Koordinasion teoriýasy boýunça $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ molekulasynda metal ionynyň esasy walentlilik ukyby Cl^- ionlary tarapyndan, goşmaça walentlilik ukyby bolsa ammiagyň molekulary tarapyndan doly kanagatlandyrylandyr (6.1-nji a surat).

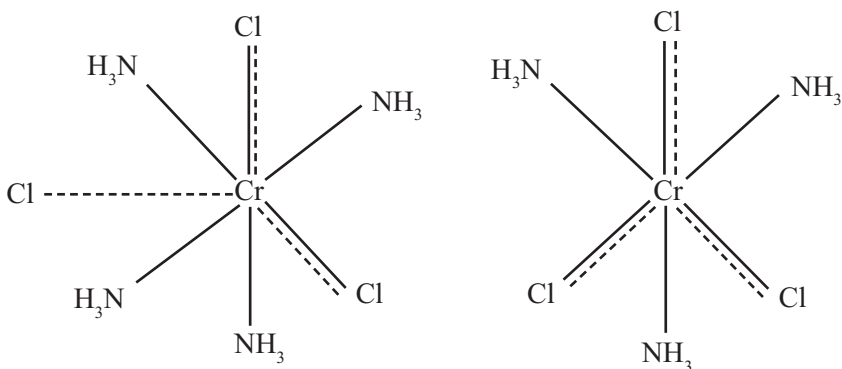
Esasy we goşmaça baglanyşyklaryň otnositel berkligi göz önünde tutulsa, onda $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ -iň bir molekulasy suwda erän-de ondan bir $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ we üç sany Cl^- ionynyň emele gelmegine garaşmak bolar. Bu bolsa 6.1-nji tablisada getirilen tejribäniň netijesi bilen doly gabat gelýär. Şeýle hem $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ düzüminden NH_3 molekulasyň aýrylmany metal ionynyň bir goşmaça walent baglanyşygynyň «boşamagyna» getirer (6.1-nji b surat). Bu «boşan» goşmaça baglanyşygy, (Werneriniň islendik element özüniň bar bolan walentlilik mümkinçiligini doýurmaga çalyşýar diýen postulatyny ugur alynsa) Cl^- ionlaryndan haýsy hem bolsa biriniň goşmaça baglanyşyk emele getirmek üçin ulanyp biljekdigi baradaky çaklamany mümkin diýip hasap etse bolar. Başgaça aýdylanda, munuň özi

Cl^- iony metal iony bilen bir wagtyň özünde onuň esasy we goşmaça walentliligi arkaly baglanyşyp biler diýiligidir. Şeýleleikde, hlor ionlarynyň biri Cr^{+3} bilen baglanyşygyny has güýçlendirip içki koordinasion sfera geçýär. Indi ammikatlara suwda erände Cl^- öňküsi ýaly ýeňillik bilen Cr^{+3} ionyndan aýrylyp bilmez.

Diýmek, kompleksleriň elektrik geçirijilik ukybynyň geksammiakdan pentaammiaga geçilende peselmegini edil şunuň bilen düşündirmek bolar. Sebäbi, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ garanynda $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ dissosirlenmeginden emele gelýän ionlaryň sany azdyr. Netijede, AgNO_3 kompleksiniň düzüminde bar bolan Cl^- ionlaryny doly çökdürp bilmeýär.

$\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ we $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ molekullaryň hasiýetleri 6.2-nji suratda getirilen formulalar bilen örän aýdyň düşündirilýär. Meselem, $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ -de hlor ionlary bir wagtyň özünde metal ionynyň esasy we goşmaça walentliligi arkaly baglanyşyga gatnaşyp, AgNO_3 bilen reagirleşmek ukybyny ýitirýärler we ammikatlara suwda erände onuň düzüminden bölünip aýrylyp bilmeýärler.

Ýokarda getirilen mysala meňzeşlikde, islendik kompleks birleşme üçin ony emele getirýän atomlaryň (atomlar toparynyň) arasynda ýüze çykyan himiki baglanyşygy häsiýetlendirmek bolar. Diýmek, her bir kompleksde onuň merkezinde ýerleşen kompleks emele getiriji atomy ýa-da iony tapawutlandyrmak bolar. Kompleks birleşmäniň reňk emele getirmegi, termiki durnuklylygy we magnit



6.2-nji surat. $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (a) we $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (b) koordinasion formulasy.

häsıyetleri merkezi atomyň tebigatyna (elektron gurluşyna) baglydyr. Periodik sistemanyň islendik elementi kompleks emele getiriji bolup biler (NaAlF_4 , Na_3BeF_4 , CsXeF_7).

Emma, esasy kompleks emele getiriji atomlar *d*-elementlerdir. Şonuň üçin hem koordinasion birleşmelere *d*-elementleriň himiýasy görnüşinde seretmek bolar. Islendik kompleks birleşmäniň esasy häsiýetleriniň biri hem onuň ligandlarynyň mukdaryny görkezýän koordinasion sanydyr. Kompleks birleşmelerde koordinasion sany 6-a deň bolan oktaedr görnüşli molekulalar has ýygy duş gelýärler. Meselem, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ kompleks ionynda hroma depesinde NH_3 molekulalaryny saklaýan oktaedriň merkezinde ýerleşen ion hökmünde seretmek bolar.

Koordinasion sany 4-e deň bolan tetraedr we ýasy kwadrat görnüşli kompleksler hem koordinasion birleşmelere mahsusdyr. Tetraedr görnüşli komplekslere $[\text{AlBr}_4]^-$, ýasy kwadrat görnüşli komplekslere bolsa $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ mysal görkezmek bolar. Umuman, kompleks birleşmeleriň koordinasion sany ikiden sekize, kä halatlarda ona hem deň bolup biler. Şol bir kompleks emele getiriji özüniň okislenme derejesine we ligandlaryň hasiýetine baglylykda dürli koordinasion sanly sistemalary emele getirip biler.

6.2. KOMPLEKS BIRLEŞMELERİŇ TOPARLARY

Elektrik zaryadynyň hasiýetine görä kompleks birleşmeler **kation**, **anion** we **bitarap** komplekslere bölünýärler. Kompleksiň zaryady ony emele getirýän bölejikleriň zaryadlarynyň algebraik jemine deňdir.

Kation kompleksine položitel zaryadlanan ionyň daşynda bitarap molekulalaryň (NH_3 , H_2O) koordinirlenmegi netijesinde emele gelen birleşme hökmünde garamak bolar. Kompleks birleşmeleriň nomenklaturasynda H_2O we NH_3 molekulalary deňişlilikde – *akwo* we – *ammino* diýlip atlandyrylýar, meselem: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ – tetraammino-sink (II) hloridi. $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ – geksaakwoalýuminiý (III) hloridi.

Düzüminde ammiak saklaýan birleşmelere *ammiakatlar*, H_2O saklaýan kompleks birleşmelere bolsa *gidratlar* diýip at berilýär.

Kation komplekslerine oniý – kompleksleri hem degişlidir. Oniý – komplekslerde, kompleks emele getirijiniň roluny güýçli elektro-otrisatel elementleriň otrisatel polýarlaşan atomlary ýerine ýetirýärler (F, O, N we ş.m.), položitel polýarlaşan wodorod atomlary bolsa, ligandlar bolup hyzmat edýärler, meselem:



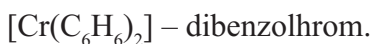
Anion komplekslerinde kompleks emele getirijiler položitel okislenme derejeli, ligandlar bolsa otrisatel okislenme derejeli atomlardyr.

Kompleksiň otrisatel zaryadlanandygyny aňlatmak maksady bilen kompleks emele getirijiniň latynça adynyň yzyna – *at* goşulmasy goşulýar. Meselem: $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ – kaliý tetraftoroberillaty (II).

$\text{K}[\text{Al}(\text{OH}_4)]$ – kaliý tetragidrooksoalýuminaty (III).

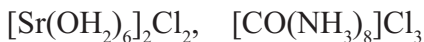
$\text{Na}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$ – natriý disulfatoberillaty (II).

Atomlaryň daşynda molekulalar koordinirlenende, şeýle hem položitel zaryadlanan kompleks emele getiriji ionyň daşynda molekulalar we otrisatel zaryadlanan ionlar koordinirlenende bitarap kompleksler emele gelýärler. Meselem:



Şeýlelikde, elektrobitarap komplekslerde daşky sfera ýokdur. Periodik sistemanyň islendik elementi kompleks emele getiriji bolup biler.

Metal däl elementler özleriniň himiki tebigatyna baglylykda esasan, anion komplekslerini emele getirýärler. Bular ýaly komplekslerde ligandlar bolup güýçli elektrootrisatel elementleriň atomlary çykyş edýärler $\text{K}[\text{PF}_6]$, $\text{K}_3[\text{PS}_4]$, $\text{K}_3[\text{PO}_4]$. Tipiki metal elementleriň kompleks emele getirip bilijilik ukyplary örän gowşakdyr. Şoňa görä-de, olaryň kation kompleksleriniň sany onçakly köp däl.

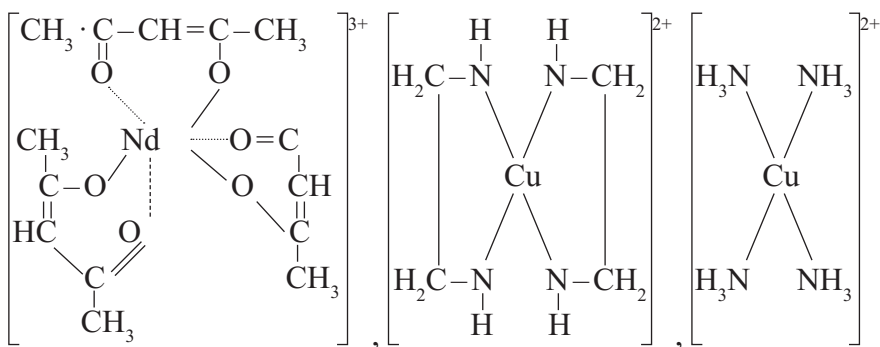


Himiki häsiýetleri boýunça tipiki metal we metal däl elementleriň aralygynda durýan amfoter elementler bolsa, deň ýagdaýda kation we anion kompleksleri emele getirýärler.

6.2.1. Ligandlaryň klassifikasiýasy

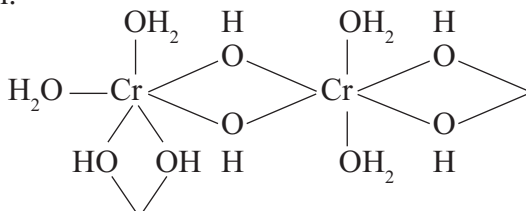
Ligandlar koordinasion sferada bir ýa-da birnäçe ýer eýeläp bilerler, ýagny kompleks emele getirijiler bilen olaryň bir ýa-da birnäçe atomlary birleşmäge ukyplydyrlar. Bu häsiýetleri boýunça ligandlar birdentatly, ikidentatly, ... köpdentatly bolup bilerler (latynça *dentatus* – dişi bolan diýmek).

Birdentatly ligandlara Cl^- , F^- , CN^- , OH^- , NH_3 , CO , H_2O we başgalary mysal getirmek bolar. Ikidentatly ligandlara etilendiamini $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, (gysgaça En), β -diketonlary, asetilasetony $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, (gysgaça AA), benzoilasetony $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, (gysgaça BA) we başgalary mysal görkezmek bolar. Köpdentatly ligandly komplekslere helatlar diýip at berýärler. Aşakda helat we helat däl komplekslere mysallar getirilendir.



Ligandlaryň birnäçesi köp ýadroly komplekslerde ýadrolary birleşdiriji atomlar (köpürjikler) bolup hyzmat edýärler.

Meselem:



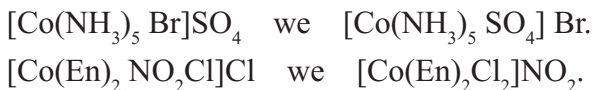
Häzirki wagtda kompleks birleşmeleriň sany organiki däl birleşmeleriň sanyndan has köpdür. Olaryň köpüsi tebigatda giňden ýaýran biologiki hadysalarda örän ähmiýetli rol oýnaýar. Mysal üçin, helat kompleksleri bolan gan gemoglobini we gök ösümlüklerdäki hlorofiller ýaşayyş üçin möhüm ähmiýetli kompleks birleşmelerdir.

Kompleks birleşmeler praktikada örän köp ýerlerde ulanylýar. Meselem, helat kompleksleriň emele gelmegi suwuň talhlylygyny aýyrmakda, böwrekdäki daşlary eretmekde we başga ýerlerde giňden ulanylýar. Mundan başga-da, kompleks birleşmeler analitiki himiýada, metal öndürmekde we ş.m. uly rol oýnaýarlar.

6.2.2. Kompleks birleşmeleriň izomeriýasy

Organiki maddalarda bolşy ýaly, kompleks birleşmelerde hem izomeriýa hadysasy giňden ýaýrandyr. Belli bolşy ýaly, *izomerler* diýip düzümleri boýunça birmeňzeş, emma gurluşlary we häsiýetleri boýunça biri-birinden tapawutlanýan maddalara aýdylýar. Gysgaça kompleks birleşmeleriň izomeriýasynyň esasy görnüşlerine seredip geçeliň:

1. Ionizasion izomeriýa ionlaryň kompleks birleşmelerde içki we daşky sferalarda ýerleşişlerine baglydyr. Meselem:

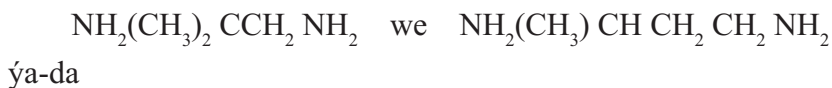


2. Koordinasion izomeriýa – iki görnüşli ligandyň kompleks emele getirijilere otnositel koordinirlenmeginiň özara aýratynlyklaryny görkezýär. Meselem:



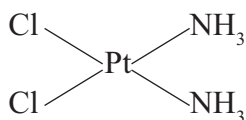


Ligandlaryň izomeriýasy haçan-da ligandlaryň molekulalary ýa-da ionlary birnäçe izomer görnüşli bolanlarynda ýüze çykýar. Aşakdaky birleşmeleri muňa mysal getirmek bolar.

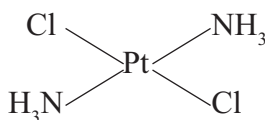


3. Geometriki izomeriýa (sis we trans) ligandlary dürli bolan kompleks birleşmelere mahsusdyr. Koordinasion sany dörde deň bolan kompleksler üçin sis we trans izomer hemme dört ligand bir teklilikde ýatanda mümkindir.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – molekulasy üçin



sis izomer



trans izomer

Geometriki izomeriň öwrenilmegi kompleks birleşmeleriň giňlikdäki konfigurasiýasyny anyklamak üçin örän uly ähmiýete eýedir.

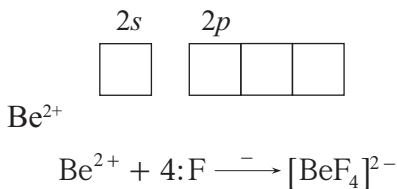
Kompleks birleşmeleriň emele gelmegini we olaryň häsiýetlerini düşündirmek üçin, häzirki wagtda walent baglanyşygy metody (WBM), kristal meýdanynyň teoriýasy (KMT) we molekulýar orbitalar teoriýasy (MOT) ulanylýar.

6.3. KOMPLEKS BIRLEŞMELERIŇ WALENT BAGLANYŞYGY USULY BOÝUNÇA DÜŞÜNDIRILIŞI

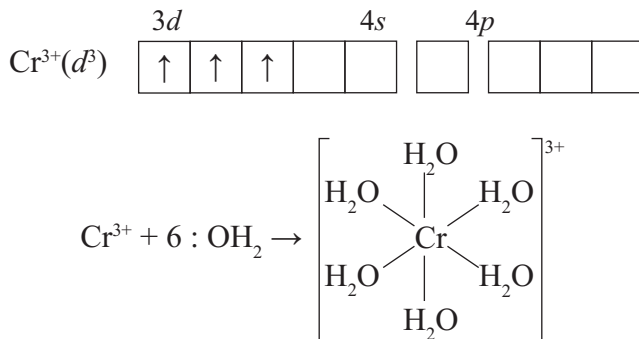
Walent baglanyşygy metody (WBM) kompleks emele getiriji ligandlar bilen kowalent baglanyşykdadyr diýen postulata esaslanandyr. Belli bolşy ýaly, kowalent baglanyşygy ilki başda aýratyn atomlara degişli tak elektronlaryň jübütleşmegi netijesinde emele gelýär. Walent baglanyşygy metodyna laýyklykda kompleks birleşmelerde hem baglanyşyk jübüt elektronlaryň gatnaşmagynda amala aşyrylýar.

Emma aýratyn atomlara degişli täk elektronlaryň jübütleşmeginden tapawutlylykda, kompleksde jübütleşme belli bir atoma degişli bolan elektron jübütleriniň we wakant (boş) atom orbitallarynyň täsir edişmegine baglydyr.

Diýmek, walent baglanyşygy usulyň esasynda, $[\text{BeF}_4]^{2-}$ tetraedr ionynyň emele gelmegini aşakdaky ýaly düşündirmek bolar. Meselem: $2s$ we $2p$ boş orbitallary bolan Be^{2+} iony, kowalent baglanyşygy her bir F^- iony tarapyndan hödürlenýän dört sany elektron jübütiniň hasabyna emele getirýär:



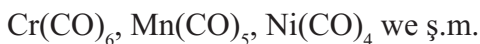
Ýokarda getirilen mysala meňzeşlikde Cr^{3+} ionynyň suwuň molekulasý bilen oktaedr iony emele getirmegini aşakdaky ýaly aňlatmak bolar:



Getirlen mysallaryň ikisinde hem ligandlara degişli elektron jübütleri kompleks emele getiriji bilen kowalent baglanyşygy emele getirmek üçin ulanylýar. Baglanyşygyň şeýle görnüşi adatça, *donor-akseptor* ýa-da *koordinasion kowalent baglanyşygy* diýlip atlandyrylýar. Donor atomynyň wezipesini ligand, akseptoryň wezipesini bolsa kompleks emele getiriji ýerine ýetirýär.

Diýmek, kompleks emele getiriji ionyň (atomyň) daşynda ýerleşen elektronlaryň umumy sany, oňa aýratynlykda degişli bolan we ligandlar tarapyndan hödürülen elektronlaryň jemine deňdir.

N. Sijwik bu sany effektiv atom belgisi (EAN) diýip atlandyrdy we oňa kompleksiň düzümini kesgitlemekde uly baha berdi. Ol, kompleks emele getiriji özüniň daşynda effektiv atom nomeri has durnukly elektron konfigurasiýasyna gabat gelýänçä ligandlary koordinirläp biler diýip hasap etdi. Munuň özi, kompleks emele getiriji ion ýa-da atom, daşynda ligandlaryň diňe kesgitli sanyny ýerleşdirip biler diýiligidir. Bu düzgün has ýönekeý gurluşly karbonilleriň düzümini öňünden aýtmaga mümkinçilik berýär. Meselem, demir atomynyň 8 sany walent elektrony bolup ($3d^6 4s^2$), ol ýene baş sany karbonil toparyndan (her bir CO molekulasyndan iki elektron) jemi 10 elektrony birleşdirmäge ukyplydyr. Netijede, demriň daşyndaky elektronlaryň umumy sany 18-e deň bolup, onuň effektiv atom nomeri örän durnukly elektron konfigurasiýasyna gabat gelýär. Şuňa meňzeşlikde başga karbonilleriň hem düzümini öňünden kesgitlemek bolar.



Donor-akseptor baglanyşygynyň käbir aýratynlyklaryna düşünmek üçin her bir elektronyň hususy atom orbitalynyň bardygyny ýatlap geçmek hökmanydyr. Atomlaryň arasyndaky baglanyşma olara bir wagtyň özünde deň degişli bolan molekulýar orbitallary emele getirýän atom orbitallarynyň özara garyşmagynyň netijesidir.

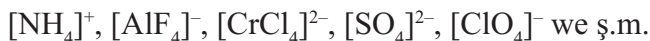
Donor-akseptor baglanyşygy kompleks emele getirijiniň boş walent orbitallarynyň we ligandlaryň doly donor orbitallarynyň garyşmagy netijesinde emele gelýär. Merkezi ionyň we ligandlaryň atom orbitallarynyň garyşma derejesi näçe ýokary boldugyça olaryň arasyndaky baglanyşyk şonça hem güýçlüdir.

L. Poling kompleks emele getirijiniň ligandlar bilen baglanyşyga gatnaşýan orbitallarynyň, ilkibaşdaky ýagdaýlaryna garamazdan, görnüşleri we energetiki derejeleri boýunça birmeňzeşdiklerini görkezdi. Kompleksiň durnuklylygy we gurluşy gibridleşmä (garyşma) gatnaşýan orbitallaryň häsiýetine baglydyr.

Eger-de baglanyşygy emele getirmäge iki d -, bir s - we üç sany p orbital (sp^3d^2 -gibridleşme) gatnaşýan bolsa, onda emele gelýän kompleksniň gurluşy oktaedr görnüşlidir.

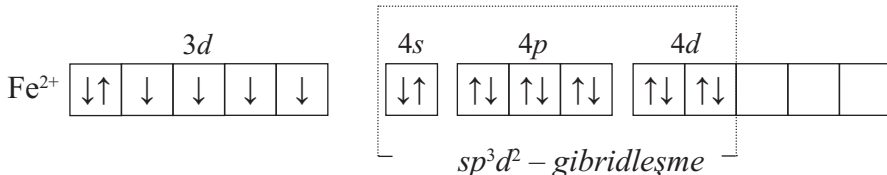


Eger-de baglanyşyga bir s - we üç sany p - orbital (sp^3 -gibridleşme) gatnaşsa, onda emele gelýän kompleks tetraedr gurluşda bolup, oňa mysal hökmünde aşakdaky ionlary görkezmek bolar:

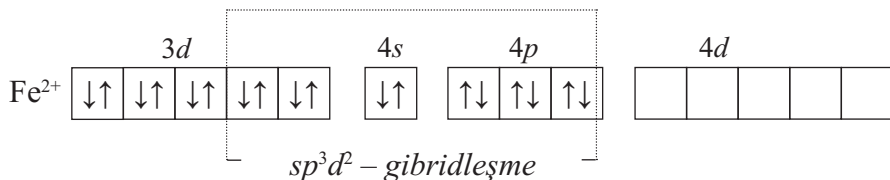


Eger-de kompleks emele getirmäge merkezi atomyň bir d -, bir s - we iki sany p -orbitaly (sp^2d -gibridleşme) gatnaşýan bolsa, onda ýasy kwadrat strukturaly birleşme emele geler: ($[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$).

Kompleks ionyň häsiýeti kompleks emele getirijiniň we ligandlaryň atom orbitallarynyň garyşma derejesine baglydyr. Munuň şeýledigine $[\text{FeF}_6]^{4-}$ -iň we $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ionlarynyň mysallarynda görmek bolar. $[\text{FeF}_6]^{4-}$ emele gelmegi aşakdaky görnüşde geçýär.



Ftor ionynyň gowşak ligand bolanlygy sebäpli, onuň jübüt elektronlary merkezi atomyň diňe boş orbitallarynda ýerleşip, onuň täk elektronlary saklaýan $3d$ -orbitallary energetiki taýdan üýtgemän galýarlar. Bu görnüşli birleşmeler *daşky orbitally kompleksler* diýlip atlandyrylýar. Daşky orbitally komplekslere magnit momenti mahsus bolup, onuň derejesi jübütleşmedik elektronlaryň sanyna baglydyr. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ionynyň emele gelişi düýbünden başgaça ýagdaýda bolup, CN^- ionynyň (güýçli ligand) täsiri netijesinde merkezi ionyň içki ýarym doly $3d$ orbitallary gibridleşmä gatnaşyp kompleksniň emele gelişi shemada görkezilişi ýaly geçýär:

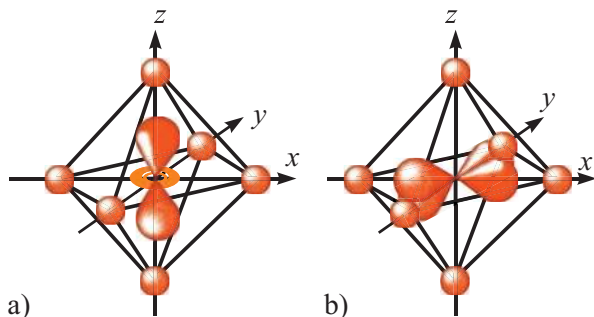


Gibridleşmäniň önüsyrysynda merkezi ionyň $3d$ elektronlarynyň jübütleşmegi geçip sp^3d^2 – gibridleşmä onuň boş $3d$ orbitallary gatnaşýar. Emele gelen kompleksi *içki orbitally* diýip atlandyrýarlar. Bu komplekslere magnit häsiýeti mahsus däl, sebäbi olar düzüminde täkleşen elektronlary saklamaýarlar.

Häzirki wagtda walent baglanyşygy metody özüniň käbir artykmaçlygyna garamazdan, kompleks birleşmeleriň esasy häsiýetlerini düşündirip bilmeýär (meselem, olaryň magnit häsiýetlerini, spektrleri kabul edişlerini – ýuwduşlaryny we ş.m.). Şonuň üçin-de walent baglanyşygy metody kompleks birleşmeleri düşündirmekdäki öňki dejesini ýitirdi.

6.4. KOMPLEKS BIRLEŞMELERİN KRISTAL MEÝDANYNYŇ TEORIÝASY WE MOLEKULÝAR ORBITALLAR METODY TARAPYNDAN DÜŞÜNDIRILIŞI

Kristal meýdanynyň teoriýasy – kompleks emele getirijileriň d -orbitallara ligandlaryň täsirini öwrenýär. Erkin atomda ýa-da ionda şol bir elektron gatlagyna degişli d -elektronlar birmeňzeş energiýalydyr. Položitel ion-kompleks emele getirijä birleşýän ligandlar otirisatel zarýadlanan ionlardyr ýa-da bolmasa özleriniň otirisatel polýuslary bilen kompleks emele getirijä garşy gönükdirilen polýar molekulalardyr. Otirisatel zarýadlanan ligandlaryň we d -elektron bulutjagazlarynyň arasyndaky itekleşme güýji elektronlaryň energiýasynyň artmagyna getirýär. Emma ligandlaryň aýry-aýry d -orbitallara täsir edişleri birmeňzeş däldirler. Ligandlara golaý ýerleşen d -elektron orbitallarynyň energiýasy ligandlardan daşda ýerleşen d -elektron orbitallarynyň energiýasyna garanynda has köp artýar. Şeýlelikde, ligandlaryň täsiri netijesinde d -orbitallaryň ilkişadaky birmeňzeş



6.3-nji surat. dz^2 a) we $dx^2 - y^2$ b) orbitallary ligandlaryň oktaedr meýdanynda.

energetiki derejeleri energiýa taýdan aratapawutly bolan derejelere bölünýärler.

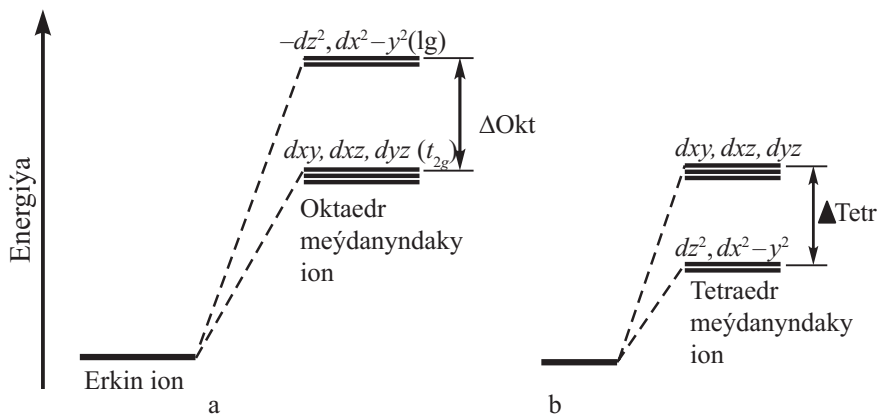
Ligandlaryň kompleks emele getirijileriň orbitallaryna bolan täsirine merkezi ionyň daşyny ligandlar **oktaedr** we **tetraedr** görnüşinde gurşap alan ýagdaýyna garap geçeliň.

6.3-nji suratdan görnüşine görä, kompleks emele getirijileri ligandlar oktaedr görnüşde gurşap alanda dz^2 we $dx^2 - y^2$ (olary *lg* diýip belgileýärler) orbitallary ligandlara has golaý ýerleşendirler. Netijede, ligandlaryň meýdany olara has güýçli täsir edýär we bu orbitallardaky elektronlar ýokary energiýaly ýagdaýa geçýärler. dxy , dxz we dyz (olary t_{2g} diýip belgileýärler) orbitallarynda ýerleşen elektronlaryň energiýalary bolsa azalýar we olar energetiki taýdan pes derejeli ýagdaýa geçýärler (6.5-nji surat).

6.4-nji suratda ligandlaryň **oktaedr** we **tetraedr** meýdanynda ýerleşen kompleks emele getiriji ionlaryň energetiki derejeleriniň bölünişleriniň shemasy görkezilendir.

Ligandlaryň tetraedr meýdanynda ýerleşen kompleks emele getiriji ionlaryň dz^2 , $dx^2 - y^2$ orbitallary liganddan daşda ýerleşip, olaryň energiýasy dxy , dxz , dyz orbitallarynyňka garanyňda has pesdir (6.4-nji b surat).

d –elektron gatlaklarynyň bölünme derejesi (Δ) kompleksiň konfigurasiýasyna, ligandyň we kompleks emele getirijiniň tebigatyna baglydyr.



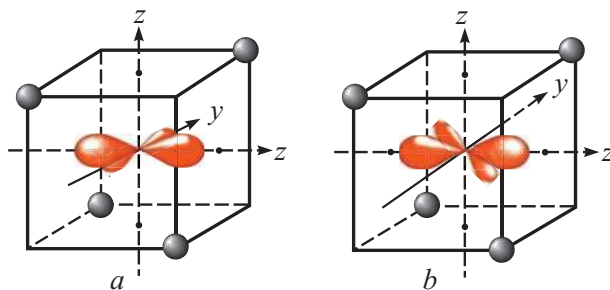
6.4-nji surat. Ligandlaryň oktaedr (a) we tetraedr (b) meýdanynda ýerleşen d -elektronlarynyň energetiki derejeleriniň bölünüş shemasy.

6.6-njy suratdan görnüşi ýaly, dürli konfigurasiýaly komplekslere Δ -iň dürli bahalary degişlidir.

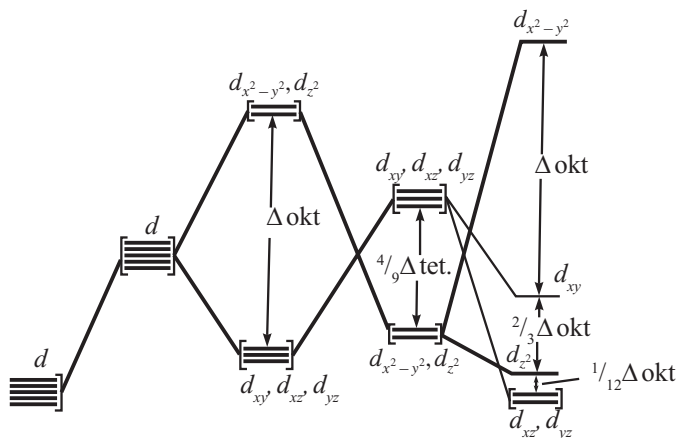
Tetraedr meýdanyndaky ionyň bölünme energiýasyndan (Δ) oktaedr meýdanyndaky ionyň bölünme energiýasy (Δ) ýokarydyr, kwadrat meýdanyndaky ionyň jemleýji Δ -si bolsa oktaedr meýdanynyňkydan ep-esli uludyr.

Eger-de ligandlar kompleks emele getirijilerden deň uzaklykda ýerleşen bolsalar, onda tetraedr görnüşde gurşalan ion üçin Δ -iň bahasy oktaedr meýdanyndaky ionyň Δ -iň bahasynyň $4/9$ bölegine deňdir:

$$\Delta_{\text{tet.}} = 4/9 \Delta_{\text{okt.}}$$



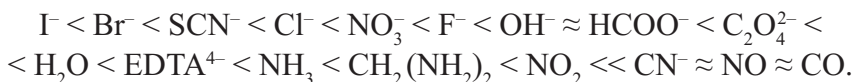
6.5-nji surat. dz^2, dx^2-y^2 (a) we dxy (b) orbitallary ligandlaryň tetraedr meýdanynda.



6.6-njy surat. d -elektron gatlaklarynyň dürli simmetriýaly kristal meýdanlarynda bölünüşleri.

Şol bir kompleks emele getiriji ionly we konfigurasiýalary bir-meñzeş bolan kompleksler üçin Δ -iň bahasy ligandyň emele getirýän meýdany näçe güýçli boldugyça şonça hem uludyr.

d -gatlagy bölüjilik ukyplar boýunça ligandlaryň käbirlerini eksperimental ýol bilen tapylan spektrohimi hatar görnüşinde aşakdaky ýaly ýerleşdirmek bolar:



Kristal meýdany tarapyndan energetiki derejäniň bölünme ulugyna merkezi atomyň okislenme derejesi we ondaky d -elektronlaryň görnüşleri hem täsir edýärler.

Kompleks emele getirijiniň okislenme derejesiniň ýokarlanmagy bilen Δ -iň bahasy artýar, sebäbi ligandlar merkezi iona has golaý ýerleşip, d -energetiki gatlagyň bölünmek derejesiniň artmagyna getirýär.

d -elementiň goşmaça toparynda 4-nji perioddan 5-njä, esasan hem 6-njy perioda geçilende, birmeñzeş görnüşli kompleksler üçin Δ mese-mälim artýar, sebäbi $3d$ -orbitallara garanynda $4d$ we $5d$ -orbitallar ýadrodan has daşda ýerleşýärler. Netijede, ligandlaryň we elektronlaryň arasyndaky itekleşme güýji artyp, $4d$ we $5d$ -gatlaklaryň bölünmek derejesi güýçlenýär.

6.5. JÜBÜT (PES) WE TÄK (ÝOKARY) SPINLI KOMPLEKSLER

Kristal meýdanyň teoriýasy kompleksleriň magnit häsiýetlerini, olaryň spektrlerini we başga birnäçe häsiýetlerini örän ýönekeý we aýdyň düşündirýär.

6.2-nji tablisa

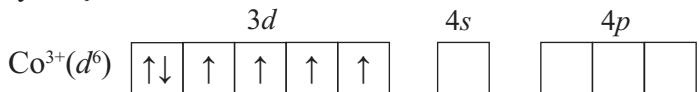
Ligandyň güýçli we gowşak oktaedr meýdanynda ýerleşen kompleks emele getiriji-ionyň dt_{2g} we d_{lg} orbitallarynyň doldurylyşy

| Elektron-laryň sany | gowşak meýdan | | güýçli meýdan | |
|---------------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|
| | t_{2g} | lg | t_{2g} | lg |
| 1 | $\uparrow _ _$ | $_ _$ | $\uparrow _ _$ | $_ _$ |
| 2 | $\uparrow \uparrow _$ | $_ _$ | $\uparrow \uparrow _$ | $_ _$ |
| 3 | $\uparrow \uparrow \uparrow$ | $_ _$ | $\uparrow \uparrow \uparrow$ | $_ _$ |
| 4 | $\uparrow \uparrow \uparrow$ | $\uparrow _$ | $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ | $_ _$ |
| 5 | $\uparrow \uparrow \uparrow$ | $\uparrow \uparrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$ | $_ _$ |
| 6 | $\uparrow \uparrow \uparrow$ | $\uparrow \uparrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | $_ _$ |
| 7 | $\uparrow \uparrow \uparrow$ | $\uparrow \uparrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | $\uparrow _$ |
| 8 | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | $\uparrow \uparrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | $\uparrow \uparrow$ |
| 9 | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow$ |
| 10 | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow$ |

Bu görkezilen häsiýetlere düşünmek üçin ligandyň meýdanynda ýerleşen ionyň d -orbitallarynda elektronlaryň ýerleşişlerini bilmek zerurdyr. Ionda d -elektronlaryň ýerleşmek häsiýetleri bölünme energiýasynyň Δ we bir ýaçeýkadaky jübüt elektronlaryň itekleşme energiýasynyň özara gatnaşygyna baglydyr (6.2-nji tablisa).

Mysal hökmünde, oktaedr kompleksleri emele gelende ($[\text{CoF}_6]^{3-}$ we $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$)-da Co^{3+} ionynyň $3d$ -elektronlarynyň ýerleşiş häsi-

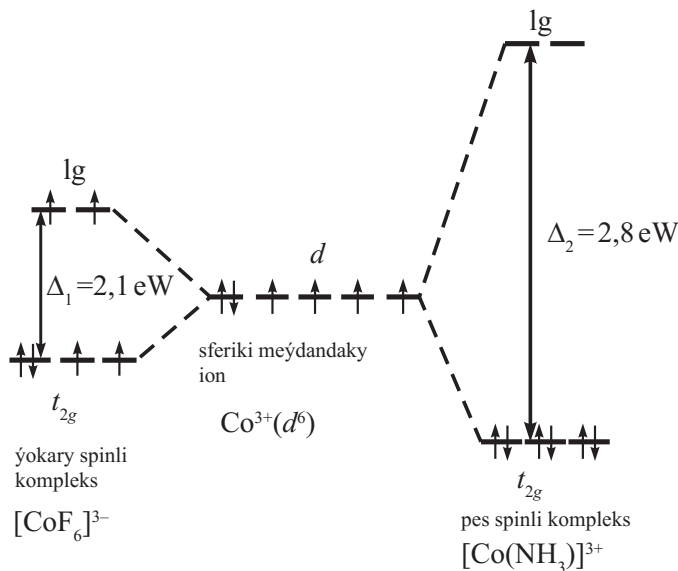
ýetlerine garap geçeliň. Erkin Co^{3+} ($3d^6$) ionynda elektronlar aşakdaky ýaly ýerleşendirler:



Hasaplamalara görä, Co^{3+} iony üçin şol bir orbitaldaky elektronlaryň özara itekleşme energiýasy 251 kJ/g-ion aň bolup, onuň F^- ionynyň we NH_3 molekulasyň oktaedr meýdanynda ýerleşen, $3d$ -orbitalarynyň bölünme energiýasy bolsa, deňşililikde 156 we 265 kJ/g-ion aňdır.

Şeýlelikde, F^- ionynyň meýdanynda Δ -iň bahasy onçakly uly däl-dir. Şoňa görä-de Co^{3+} -yň bölünen orbitalaryndaky täk elektronlaryň sany, erkin kobalt ionyndaky täk elektronlaryň sanyna aňdır.

NH_3 -yň molekulasy tarapyndan döredilýän güýçli meýdanda bolsa bölünme energiýasy Δ has uly bolup, Co^{3+} ionynyň t_{2g} orbitalary energetiki taýdan has amatly ýagdaýa geçýärler. Netijede, hemme elektronlar t_{2g} orbitallarda ýerleşýärler (6.7-nji surat).



6.7-nji surat. Co^{3+} -ionynyň d elektronlarynyň oktaedr komplekslerinde $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ýerleşişleri.

Kobalt ionynda elektronlaryň orbitallarda ýerleşişlerine görä, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ iony ýokary spinli (dört täk elektron), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ iony bolsa pes spinli (täk elektrony ýok) kompleksdir. Elektronlaryň d -orbitallar boýunça ýerleşiş häsiýetlerine görä bolsa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -iony diamagnit, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ -iony paramagnit birleşmedir.

Ýokarda görkezilişi ýaly, d -elementleriň goşmaça toparyndan-da 4-nji perioddan 5-njä, esasan hem 6-njy perioda geçilende birmeňzeş görnüşli kompleksler mydama diýen ýaly pes spinlidirler. Kristal meýdanynyň teoriýasy d -elementleriň kompleks birleşmeleriniň oňnositel durnuklylygyny düşündirmäge mümkinçilik berýär. Bu nukdaý nazardan $E(t_{2g}) - E_d$ we $E(e_g) - E_d$ aratapawudy örän gyzykly ululykdyr (E_d -bölünmedik d -orbitallaryň energiýasy). Bu aratapawutlary Δ funksiýasy hökmünde hasaplap tapsa bolar. Onda kesgitlemäniň esasynda

$$E(e_g) - E_d = \Delta, \quad 6.1$$

$$2E(e_g) + 3E(t_{2g}) = 5E_d, \quad 6.2$$

deňdir. Bölünen orbitallaryň energiýasynyň, olaryň mukdaryna köpeltmek hasylynyň jeminiň bölünmedik d -orbitallaryň energiýasynyň umumy jemine deň bolan, 6.2 deňleme energiýalaryň merkeziniň saklanma düzgünlerinden gelip çykýar. Ýokardaky deňlemeleri bilelikde işläp alarys:

$$E(e_g) - E_d = 0,6\Delta, \quad 6.3$$

$$E(t_{2g}) - E_d = -0,4\Delta. \quad 6.4$$

Eger-de oktaedr kompleksinde merkezi ion diňe bir elektron saklaýan bolsa (meselem, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -da elektron gurluşly $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^1$ gabat gelýän Ti^{3+} iony), onda ol d -elektron energiýasy iň pes bolan orbitalda ýerleşer. Ol t_{2g} orbital bolup, onda elektronyň ýerleşmegi energetiki utuş $0,4\Delta_0$ arkaly geçýär. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleks iony üçin, $0,4\Delta_0$ ululygyny, kristal meýdany tarapyndan ony durnuklaşdyryjy energiýa (kristal meýadanynyň durnuklaşdyryş energiýasy K.M.D.E.) diýip atlandyrýarlar. Islendik oktaedr kompleksi üçin kristal meýdanynyň durnuklaşdyryş energiýasyny kesgitlemäge

mümkünçilik berýän formulany 6.3 we 6.4 deňlemelerden almak bolar:

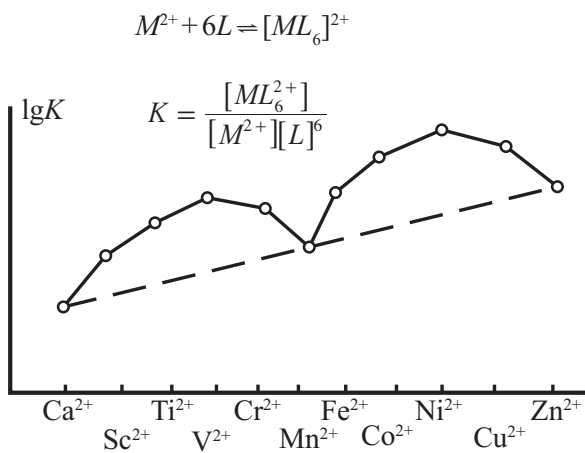
$$\Delta H_L = [0,4n(t_{2g}) - 0,6 n_{(lg)}] \Delta_0 \quad 6.5$$

$n_{(t_{2g})}$ we $n_{(lg)}$ – degişlilikde t_{2g} we lg orbitalarynda ýerleşen elektronlaryň sany.

Kristal meýdanynyň durnuklaşdyryş energiýasynyň, tertip belgisi, 20-den 31-aralygynda ýerleşen iki walentli ionlaryň ýokary spinli oktaedr görnüşli $[ML_6]^{2+}$ kompleksleriniň durnuklylygyna bolan täsirine seredip geçeliň.

Kompleks emele getiriji ionlaryň zarýadlarynyň birmeňzeşligini we olaryň ion radiuslarynyň Ca^{2+} -dan Zn^{2+} -e geçilende kiçelýändigini hem-de kristal meýdanynyň durnuklaşdyryş energiýasynyň täsiriniň ýoklugyny göz önünde tutulsa, onda kompleksleriň durnuklylygy, merkezi ionlaryň tertip belgileriniň ulalmagy bilen artar diýip garaşsa bolar (6.8-nji suratda punktir göni çyzyk bilen görkezilen).

Emma durnuklylyk konstantasynyň (merkezi ionlaryň tertip belgisine bagly bolan) eksperimental ýol bilen tapylan grafiginde iki sany maksimum bolup, ol dürli atomlar üçin kristal meýdanynyň durnuklaşdyryş energiýasynyň täsiriniň birmeňzeş däldigini görkezýär.



6.8-nji surat. $[ML_6]^{2+}$ kompleksleriniň durnuklylyk konstantynyň kompleks emele getirijileriň tebigatyna baglylygy.

Ligandlaryň oktaedr meýdanlarynda ýerleşen ionlaryň aşakdaky ýaly elektron gurluşlary bardyr.

Ýokarda getirilen deňlemäniň kömegi bilen (6.5) ΔH_L -iň Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ionlary üçin nola deňdigini we V^{2+} , Ni^{2+} üçin bolsa maksimaldygyny subut etmek kyn däldir. Munuň özi bolsa (6.8-nji sur.), getirilen kompleksleriň durnuklylyk konstantalarynyň otnositel bahalaryny doly we aýdyň düşündirýär.

Kristal meýdany teoriýasynyň esasy üstünliginiň biri hem d -elementleriň kompleks birleşmeleriniň reňkligini aýdyň düşündirýänligidir. Şol teoriýanyň esasynda ýagtylygy siňdirmek bilen (meselem, oktaedr gurluşly komplekslerinde) elektronlaryň aşaky energetiki derejeli ýagdaýdan (t_{2g}) ýokary energetiki derejeli ýagdaýa (lg) geçme prosesi ýatandyr ($d-d$ – geçmeklik).

6.9-njy suratda $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -ionynyň melewşe reňkiniň emele gelmeginiň sebäbini görkezýän elektronlaryň d -orbitaldan d -orbitalla geçiş shemasy görkezilendir.

6.3-nji tablissa

Oktaedr meýdanynda ýerleşen ionlaryň elektron gurluşy

| Ionlar | Ionlaryň elektron gurluşlary | |
|------------------|------------------------------|----|
| | t_{2g} | lg |
| Ca^{2+} | 0 | 0 |
| Sc^{2+} | 1 | 0 |
| Ti^{2+} | 2 | 0 |
| V^{2+} | 3 | 0 |
| Cr^{2+} | 3 | 1 |
| Mn^{2+} | 3 | 2 |
| Fe^{2+} | 4 | 2 |
| Co^{2+} | 5 | 2 |
| Ni^{2+} | 6 | 2 |
| Cu^{2+} | 6 | 3 |
| Zn^{2+} | 6 | 4 |

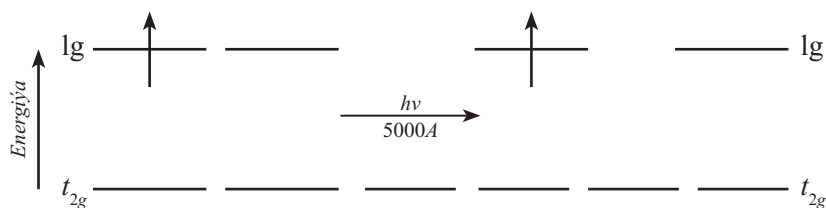
Ýokarda görşümüz ýaly, kristal meýdanynyň teoriýasy kompleks birleşmeleriň köp häsiýetlerini düşündirmäge mümkinçilik berýär.

Emma şonuň bilen bir wagtyň özünde, kristal meýdanynyň teoriýasy ligandlaryň kompleks emele getirijilere täsirini göz önüne tutmak bilen merkezi ionyň olara bolan täsirini göz önünde tutmaýar. Bu bolsa teoriýanyň esasy ýetmezçilikleriniň biridir. Şol sebäpli hem kristal meýdanynyň teoriýasy (KMT) kowalent baglanyşykly kompleksleriň gurluşlaryny we häsiýetlerini düşündirip bilmeýär. Kristal meýdanynyň teoriýasyndan tapawutlylykda, molekulýar orbitallar metody (MOM) kompleks emele getiriji bilen ligandlaryň arasynda kowalent we ion baglanyşyklaryň emele gelip biljekdigini göz önünde tutýar. Bu bolsa MOM-yň KMT-dan artykmaçlygydyr. MOM kompleks birleşmeleriň häsiýetlerini we olaryň gurluşyny düşündirmekde ulanylýan esasy teoriýadyr. MOM kompleks birleşmelere, kompleks emele getirijiden we ligantlardan durýan, bütewi sistema görnüşinde seredýär. Geliň d -elementleriň oktaedr konfigurasiýaly birleşmeleriniň gurluşyna seredip geçeliň.

Kompleks emele getiriji d -elementler üçin bir ns , üç np we baş $(n-1)$ d -orbitallar olaryň walent orbitallarydyr. Giňişlikde amatsyz ýagdaýda ýerleşendikleri sebäpli, merkezi atomyň käbir walent orbitallary molekulýar orbitallary emele getirmäge gatnaşyp bilmeýärler.

Belli bolşy ýaly, baglanyşygyň atom orbitallarynyň, maksimal garyşyp biljek ugurlary boýunça emele geliş ähtimallygy has ýokarydyr. Şeýlelikde, seredilýän mysalyň çäginde, simmetriýanyň şertine görä, oktaedr görnüşli komplekslerde π -baglanyşyklary emele gelmeýär.

5.10-njy suratda merkezi atomyň σ -görnüsli baglanyşygy emele getirmäge ukyply walent orbitallarynyň we olara simmetriýasy



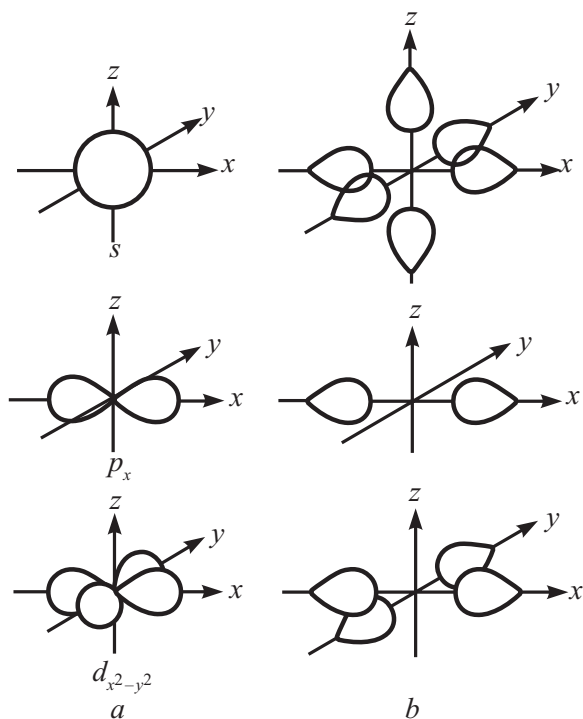
6.9-njy surat. d -elementleriň komplekslerinde reňkliligiň emele gelmeginiň prinsiplial shemasy.

boýunça gabat gelýän ligand orbitallarynyň mümkin bolan görnüşleri görkezilendir.

Suratdan görnüşi ýaly, kompleks emele getirijiniň sferiki simmetriýaly s orbitaly oktaedriň oklarynda ýerleşen alty ligandyň her bir orbitaly bilen deň täsir edişýän elektron bulutjagazyny emele getirýär ($\sigma_s^{\text{bag.}}$ we $\sigma_s^{\text{darg.}}$). Netijede ýedi merkezli baglandyryjy we dargadyjy σ_s molekulýar orbitallary emele gelýär.

Gantel görnüşli üç p orbitalyň her biri olaryň okunyň ugry boýunça ýerleşen ligand orbitallary bilen garyşyp üç merkezli, üç baglandyryjy we üç sany hem dargadyjy σ_p molekulýar orbitallaryny ýüze çykarýar.

($\sigma_x^{\text{bag.}}$, $\sigma_y^{\text{bag.}}$, $\sigma_z^{\text{bag.}}$ we $\sigma_x^{\text{darg.}}$, $\sigma_y^{\text{darg.}}$, $\sigma_z^{\text{darg.}}$), dx^2-y^2 we dz^2 —görnüşli orbitallar, olaryň ýaprajyklarynyň okunyň ugrunda ýerleşen ligand or-



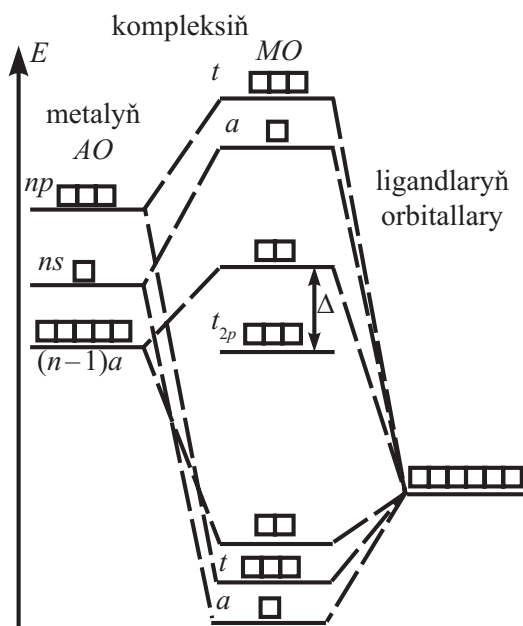
6.10-njy surat. Merkezi atomyň orbitallary (a) we olara simmetriýasy boýunça gabat gelýän ligand orbitallarynyň mümkin bolan görnüşleri (b).

bitallary bilen garysýarlar. Şeýlelikde, iki baglandyryjy we iki sany dargadyjy σ_d -orbitaly emele gelýär:

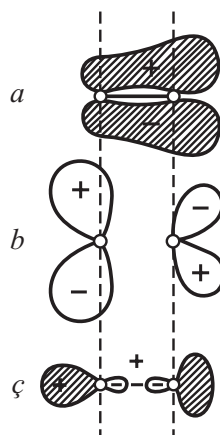
$$(\sigma_{x^2-y^2}^{\text{bagl.}}, \sigma_{z^2}^{\text{bagl.}} \text{ we } \sigma_{x^2-y^2}^{\text{darg.}}, \sigma_{z^2}^{\text{darg.}}).$$

Giňşilikde amatsyz ýagdaýda ýerleşen dxy , dxz , dyz – orbitalary ligandlaryň orbitalary bilen garyşmaýarlar.

6.11-nji suratda oktaedr komplekslerinde molekulýar orbitalaryň energetiki derejeleriniň diagrammasy görkezilendir. Elektronlaryň baglandyryjy däl orbitaldan t_{2g} dargadyjy orbitala lg^* geçmegi energiýanyň üýtgemegine, Δ gabat gelýär. Netijede, kristal meýdanynyň teoriýasynda elektronlaryň bir orbitaldan başga orbitala geçmegi (geçmekligiň energiýasy Δ , spektriň esasynda kesgitlenýär) pes (dxy , dxz , dyz) we ýokary energiýaly atom orbitalarynyň (dz^2 , dx^2-y^2) arasynda bolup geçýän bolsa, molekulýar orbitallar teoriýasynda, olara baglandyryjy däl molekulýar orbitallardan (dxy , dxz , dyz atom orbitalaryna meňzeş bolan molekulýar orbitallar), dz^2 ýa-da



6.11-nji surat. Oktaedr kompleksinde molekulýar orbitalaryň energetiki derejeleriniň shemasy.



6.12-nji surat.

CO-molekulasynyň (MO) shematiki şekillendirilişi:
a) baglandyryjy π -orbital b) dargadyjy π -orbital;
ç) jübüt elektronly π -orbital, ştrihlenme bilen elektronly orbitallar görkezilendir.

dx^2-y^2 atom orbitallaryndan emele gelen dargadyjy molekulýar orbitallaryna geýýän hökmünde seretmek bolar.

Molekulýar orbitallaryň belgilenişi (a_{1g} , t_{1u} we ş.m.) simmetriýa teoriýasyndan alnandyr. Meselem, ýokardaky getirilen she-ma ýokary spinli $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksi üçin ulanylanda baglanyşyga gatnaşýan 18 sany walent elektronyň ($6 \bar{e} \text{ Co}^{3+}$, $12 \bar{e}$ bolsa F^- ionyna degişli) 12-si σ -baglandyryjy orbitallarynda ýerleşýär. Bu bolsa wa-lent baglanyşygy metody boýunça düşündirilende kompleks emele getirijiniň we ligandyň arasynda alty σ -baglanyşygy emele gelýär diýiligidir.

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ -yň galan elektronlary bolsa baglandyryjy däl π we dar-gadyjy $\sigma_d^{\text{darg.}}$ orbitallarynda ýerleşendir $[(\sigma_s^{\text{bagl.}})^2, (\sigma_p^{\text{bagl.}})^6, (\sigma_d^{\text{bagl.}})^4 (\pi_d)^4 (\sigma_d^{\text{darg.}})^2]$. Pes spinli $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ionynda 18 elektronyň ($12 \bar{e} \text{ NH}_3\text{-e}$, $6 \bar{e} \text{ Co}^{3+}$ degişli) 12-si σ baglandyryjy, 6-sy bolsa baglandyryjy däl orbitallarda ýerleşendir. Elektronlaryň π_d we $\sigma_d^{\text{darg.}}$ orbitallarda ýerleşmekleri Δ baglydyr. Elektron dykzlyklary simmetriki ýerleşen oktaedr kompleksleri has durnukly komplekslerdir. Bu kompleks-lerde hemme üç π_d -orbitallaryň her biri bir ýa-da iki elektron bilen doldurylýar. Netijede, $(\sigma^{\text{bagl.}})^{12} (\pi_d)^3$ ýa-da $(\sigma^{\text{bagl.}})^{12} (\pi_d)^6$ konfigurasiýa emele gelýär.

Δ -iň bahasy pes bolan halatda hem $(\sigma^{\text{bagl.}})^{12} (\pi_d)^3 (\sigma_d^{\text{darg.}})^3$ konfigu-rasiýany emele getirýän oktaedr kompleksleri durnuklydyrlar.

Bir topar ligandlarda (CN^- , CO , NO_2^- , NH_3 , OH_2 we ş.m.) metalyň d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} – orbitallary bilen π -görnüşli garyşmaga ukyply bolan orbitallar hem bardyr (6.17-nji surat). Bular ýaly orbitallara olaryň elektronsyz dargadyjy molekulýar orbitallary degişlidir.

Şuňa meňzeş MO CN^- -ionynda hem bardyr. CO we CN^- izo-elektron bölejikler bolup olaryň her biri deň sanly elektron saklaýar. Olar bir-birinden diňe düzümindäki atomyň haýsy hem bolsa biriniň ýadrosynyň zarýady bilen tapawutlanýar (kislorod üçin $z=8$, azot üçin $z=7$).

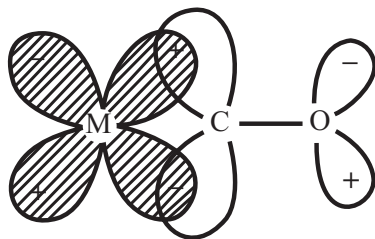
Bular ýaly ionlarda, molekulalarda jübüt elektronly MO sp -görnüşinde gibridleşen AO golaýdyrlar. Olar metal atomy bilen σ -bagla-nyşygy emele getirýärler. CO molekulasyndaky ýa-da CN^- ionyndaky

boş dargadyjy MO metalyň d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitallary bilen π -baglanyşygy emele getirmäge ukyplydyrlar. Netijede, ligand merkezi atom bilen has berk baglanyşýar. Baglanyşyklaryň emele gelmeginiň sh emasy 6.13-nji suratda görkezilendir.

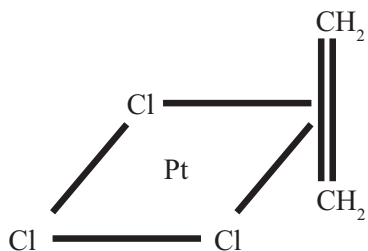
Sianid we karbonil komplekslerinde metal-ligand baglanyşygy örän berkdir. Sebäbi bu birleşmelerde d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (t_{2g}) orbitallary baglandyryjy orbitallara öwürlip, olaryň energetiki derejesi peselýär, lg we t_{2g} orbitallaryň energetiki aratapawudy artýar. Bu bolsa CN^- -ionynyň spektrohimihi hatardaky ýagdaýyny düşündirýär.

Biz ýokarda getirilen komplekslerde donor-akseptor baglanyşygynyň aýratyn görnüşine düş geldik, ýagny kompleks emele getiriji elektron donory (özünüň d -elektronlaryny ligandyň orbitallaryna berýär) bolup çykyş edýär. Kompleksde bu görnüşli emele gelýän baglanyşyga π -datiw baglanyşygy diýip at berýärler.

Metal elektronlarynyň ligandlaryň orbitallaryna tarap süýşmegi atomlaryň arasynda baglanyşygy gowşadýar. Muny eksperimental subut etmek bolar. Molekulýar spektriň öwrenilmegi we birleşmeleriň strukturalarynyň takykklanmagy, atomlaryň arasyndaky uzaklygy r_0 we baglanyşygyň güýç konstantasyny K tapmaklyga mümkinçilik berýär. r_0 näçe kiçi, K näçe uly boldugyça, şonça hem baglanşyk berkdir. Meselem, karbonilde ($C \equiv O^+$)- r_0 we K deňişlilikde 115 nm we 1620 deňdir./ Häzirki wagtda ligandlary, π -baglanyşygy saklaýan molekulalar bolan, kompleks birleşmeleriň köpüsi mälimdir. Bular ýaly maddalary π -kompleksler diýip atlandyryrlar. Olara mysal edip $K[Pt(C_2H_4Cl_3)]$, $Fe(C_5H_5)_2$, $Cr(C_6H_6)_2$ we ş.m. birleşmeleri görkezmek bolar. Bu kompleksler polýar däl ligandlary saklaýandyklary sebäpli, olaryň emele gelişlerini ýönekeý elektrostatiki täsir edişmäniň we kristal meýdanynyň teoriýasynyň kömegi bilen düşündirip bolmaýar.



6.13-nji surat. Metal atomynyň we CO molekulasyň arasyndaky π -baglanyşygynyň emele gelmeginiň shemasy.



6.14-nji surat. $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ –ionynyň gurluşy.

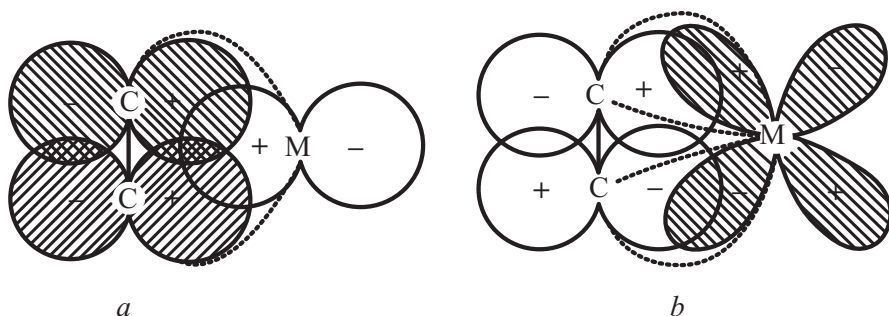
Beýle kompleks birleşmelerdäki baglanyşyk MO metodynyň kömegi bilen ýeňil düşündirilýär. 6.14-nji suratda gurluşy rentgenstruktura analizi bilen takyklanan $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ –ionynyň shemasy getirilendir.

C_2H_4 -iň molekulasy hlor atomyň ýatan tekizligine perpendikulýar ýerleşendir. Kompleksde Pt we C_2H_4

baglanyşdyrýan molekulýar orbitallaryň shematiki görnüşleri 6.15-nji suratda görkezilendir.

Punktirlenen çyzyk bilen kompleksde metalyň we ligandyň atom orbitallarynyň garyşmagyndan emele gelen molekulýar orbital görkezilendir. Ştrihlenme orbitalyň elektronan doludygyny aňladýar.

6.15-nji suratdan görnüşi ýaly baglanyşygy emele getirmäge etileniň baglanyşygy we dargadyjy π –orbitallary gatnaşýarlar. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{N}_5)_2$ we $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ birleşmelerinde merkezi ion ýapyk zynjyr (sikliki) görnüşli ýasy molekulalaryň arasynda ýerleşendir. Bular ýaly birleşmelere *sendwiç birleşmeler* diýilýär. Bu komplekslerde baglanyşygy emele getirmäge metalyň d-orbitallary we uglerodyň $\text{P}(\text{C}_5\text{H}_5)$ we C_6H_6 -yň MO uglerodyň p orbitalaryndan emele gelýär) orbitallary hem gatnaşýarlar.



6.15-nji surat. Ligandy etilen bolan π –kompleksde baglanyşygyň emele gelmeginiň shemasy: a – ligandyň baglanyşygy π –MO we metalyň P–orbitallarynyň, b – ligandyň dargadyjy π –MO we metalyň d–orbitallarynyň garyşmaklyklaryndan baglanyşygyň emele gelmegi.

Birleşmelerde ligandlaryň P -orbitallarynyň merkezi ionyň d -orbitallary bilen baglanyşygy emele getirmäge gatnaşmaklaryny tetraedr kompleksleriniň mysalynda aýdyň görmek bolar. Oktaedr komplekslerinden tapawutlylykda tetraedr komplekslerinde hemme walent $(n-1)d$ orbitallar baglanyşyga gatnaşýarlar. Şeýlelikde, d -elementleriň (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , TiCl_4 we ş.m.) tetraedr görnüşli komplekslerinde baglanyşygy emele getirmäge merkezi ionyň hemme bar bolan walent orbitallary (baş sany $(n-1)d$, üç np we bir ns) hem-de her bir dört liganddan üç sany P -orbital gatnaşýar. Tetraedr kompleksinde π -baglanyşygy ýüze çykýar.

CH_4 , NH_4^+ , BH_4^- molekularyndan we komplekslerinden tapawutlylykda d -elementleriň tetraedr komplekslerinde we molekularynda $\sigma^{\text{bagl.}}$ -orbitallary emele getirmäge diňe s , p orbitallary gatnaşman, eýsem merkezi atomyň d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitallary gatnaşýarlar. Mundan başga-da d -elementleriň tetraedr görnüşli komplekslerinde π -baglanyşygy emele getirmäge kompleks emele getirijiniň P we hemme d -orbitallary gatnaşýar.

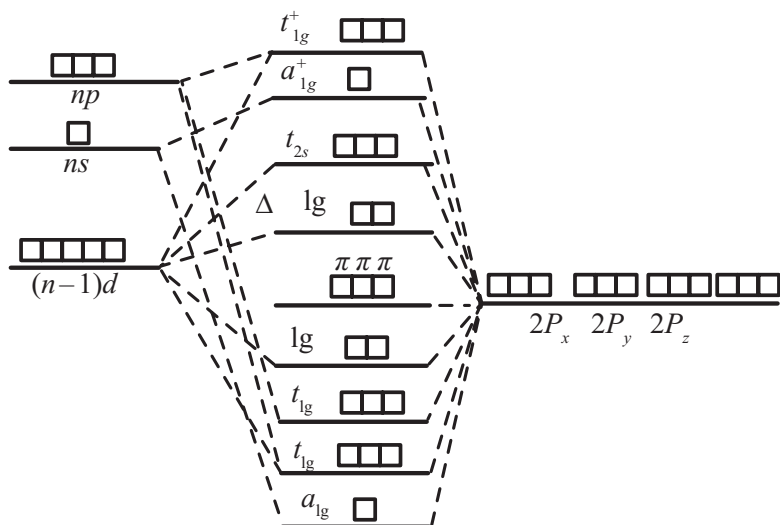
Tetraedr kompleksiniň bar bolan 21 sany molekulýar orbitallardan (6.16-njy surat) dördüsi $\sigma^{\text{bagl.}}$, dördüsi $\sigma^{\text{darg.}}$, baş sany $\pi^{\text{bagl.}}$ we ýene başisi $\pi^{\text{darg.}}$, ligandlardan üç sany P -orbital bolsa, baglandyryjy däl π -orbitallara degişlidir.

Elektronlaryň tetraedr kompleksleriniň molekulýar orbitallarynda ýerleşişlerine MnO_4^- ionynyň mysalynda garap geçeliň. MnO_4^- ionynda 24 sany walent elektrony bolup, olaryň ýedisi Mn, on altysy 4 sany kislorod atomyňa we ýene bir elektron ionyň zarýadyna degişlidir.

Şeýlelikde, erkin ýagdaýda MnO_4^- ionynyň elektron konfigurasiýasy aşakdaky ýaly aňladylýar:

$$(\sigma^{\text{bagl.}})^8 (\pi^{\text{bagl.}})10 (\pi)^6.$$

MnO_4^- gurluşy walent baglanyşygy usuly boýunça düşündirilende onuň ionynda dört σ we baş π -baglanyşygy bolup marganes atomy sp^3 (ýa-da d^3s) gibridleşen ýagdaýynda bolup biler diýiligidir. TiCl_4 , CrO_4^{2-} , TiO_4^{4-} görnüşli molekullarda we ionlarda hem MnO_4^- ionyna



6.16-njy surat. Tetraedr kompleksiniň energetiki derejesiniň diagrammasy.

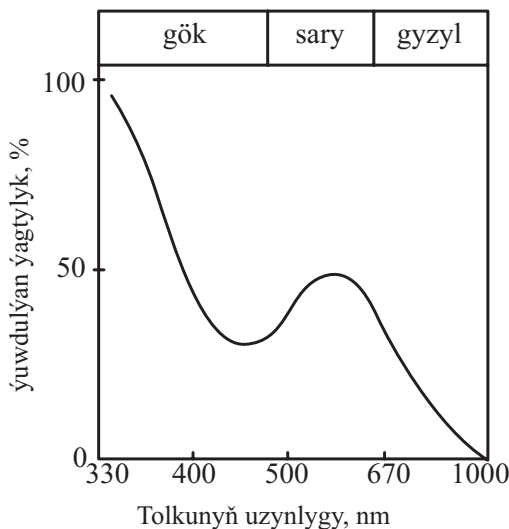
izoelektron bolanlygy sebäpli, olaryň walent elektronlary molekulýar orbitallarda 6.16-njy suratda getirilen diagramma boýunça ýerleşýärler. Bu görnüşli molekulalarda, ionlarda elektronlar diňe baglandyryjy we baglandyryjy däl orbitallarda ýerleşip, olar özleriniň durnuklylygy bilen biri-birlerinden tapawutlanýarlar.

Belli bolşy ýaly, d -elementleriň birleşmeleri köplenç diýen ýaly reňklidirler. Bu hadysa molekulalar tarapyndan ýagtylygyň görünýän böleginiň ýuwdulmagy netijesinde elektronlaryň pes energiýaly gatlaklardan ýokary energiýaly gatlaklara geçmegi bilen düşündirilýär. Meselem, Ti(III) suwly ergini mawy reňklidir. Ol reňk $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ionynyň ýuwutma spektrine baglydyr.

Bu oktaedr kompleksi $(\sigma^{\text{bagl.}})^{12} (\pi_d)^1$ – elektron konfigurasiýalydyr. Elektron π_d – ýagdaýdan $\sigma^{\text{darg.}}$ ýagdaýa geçmek üçin energiýany kabul etmek gerekdir.



6.17-nji suratdan görnüşü ýaly ýuwdulýan ýagtylygyň tolkunynyň uzynlygy 500 nm deň bolup, $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ – sary reňkli şöhleleri ýuw-



6.17-nji surat. $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ kompleksiniň ýuwdulma spektri.

dup, gök we gyzyl reňkli şöhleleri bolsa öz üstünden geçirýär, netijede, ergin mawy reňke öwrülýär.

Birleşmeleriniň ýuwdulma spektrleriniň öwrenilmegi Δ -i tapmaklyga mümkinçilik berýär:

$$\Delta = h\nu = \frac{hc}{\lambda}. \quad 6.7$$

Bir g-ion $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ üçin Δ 238 kJ deňdir. Birden köp πd -elektron saklaýan kompleksler üçin ýuwdulma spektri has çylşyrymlydyr.

Elektronlaryň bir orbitaldan başga bir orbitala «zarýadlary alyp geçmegi» diýip atlandyrylýan hadysa kompleksleriň reňklidikleriniň ýene bir sebäbidir. Bu hadysanyň esasynda ionlaryň reňki CrO_4^{2-} (sary), MnO_4^- (mawy) baglandyryjy däl π -elektronlaryň (kislorod atomynda lokallaşan) $\pi_d^{\text{darg.}}$ orbitallara (esasan, merkezi atomlarda lokallaşan) geçmegi bilen esaslandyrylýar.

Komplekslerde haýsy hem bolsa bir konfigurasiýanyň ýüze çykmagy elektronlaryň molekulýar orbitallarda ýerleşişlerine we Δ -baglydyr. Meselem, oktaedr konfigurasiýaly komplekslerde elektron dykzlyklary Cr^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} ionlarynda has simmetriki ýerleşendirler (6.4-nji tablisa). Oktaedr kompleksleri mer-

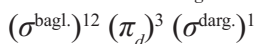
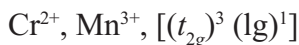
kezi ionlary $(t_{2g})^3 (lg)^0$, $(t_{2g})^3 (lg)^2$, $(t_{2g})^6 (lg)^2$ elektron konfigurasiýaly bolan birleşmelere has mahsusdyr. Δ -ň ýokary bahalarynda $(t_{2g})^4 (lg)^2$ konfigurasiýaly merkezi ionlar hem oktaedr kompleksleri emele getirýärler.

6.4-nji tablissa

**Oktaedr we tetraedr görnüşli kompleks
birleşmeleriniň elektron gurluşy**

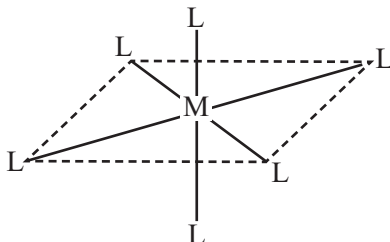
| \bar{e} sany | ionlar | oktaduwün | Tetraduwün |
|----------------|---|---------------------|---------------------|
| 0 | Ca^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{+} | $(t_{2g})^0 (lg)^0$ | $(lg)^0 (t_{2g})^0$ |
| 1 | Ti^{3+} | $(t_{2g})^1 (lg)^0$ | $(lg)^1 (t_{2g})^6$ |
| 2 | V^{+} | $(t_{2g})^2 (lg)^0$ | $(lg)^1 (t_{2g})^0$ |
| 3 | Cr^{3+} , Mn^{4+} | $(t_{2g})^3 (lg)^0$ | $(lg)^2 (t_{2g})^0$ |
| 4 | Mn^{3+} , Cr^{2+} | $(t_{2g})^3 (lg)^1$ | $(lg)^2 (t_{2g})^2$ |
| 5 | Mn^{2+} , Fe^{3+} | $(t_{2g})^3 (lg)^2$ | $(lg)^2 (t_{2g})^3$ |
| 6 | Fe^{2+} , Co^{3+} | $(t_{2g})^4 (lg)^2$ | $(lg)^3 (t_{2g})^3$ |
| 7 | Co^{2+} | $(t_{2g})^5 (lg)^2$ | $(lg)^4 (t_{2g})^3$ |
| 8 | Ni^{2+} | $(t_{2g})^6 (lg)^2$ | $(lg)^4 (t_{2g})^4$ |
| 9 | Cu^{2+} | $(t_{2g})^6 (lg)^3$ | $(lg)^4 (t_{2g})^5$ |
| 10 | Zn^{2+} , Ca^{3+} , Ce^{4+} | $(t_{2g})^6 (lg)^4$ | $(lg)^4 (t_{2g})^6$ |

Başga görnüşli elektron konfigurasiýalarda oktaedr strukturasy üýtgeýär. Meselem, merkezi atomy $(t_{2g})^3 (lg)^1$, $(t_{2g})^6 (lg)^1$ elektron konfigurasiýaly komplekslerde elektronlaryň molekulýar orbitallarda ýerleşişleri simmetriki dälidirler. Netijede, oktaedr struktura üýtgeýär. Bu konfigurasiýaly komplekslerde elektronlar orbitallarda aşakdaky ýaly ýerleşendirler.



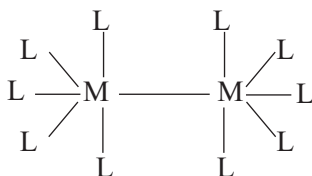
Bu ionlarda $\sigma^{darg.}$ – molekulýar orbitallarynda bir $[(t_{2g})^3 (lg)^1]$ ýa-da üç $[(t_{2g})^6 (lg)^3]$ elektronyň bolmagy metal-ligand arasyndaky alty sany σ –baglanyşygyň ikisiniň gowşamagyna getirýär.

Şeýlelikde, kwadratyň burçlarynda ýerleşen alty liganddan (L) dördüsi kwadratyň aşagynda we ýokarsynda ýerleşen iki liganddan merkezi iona has golaý ýatandyr.



Δ -iň has uly bahalarynda oktaedr ýasy görnüşli kwadrat struktura geçýär. Meselem, misiň birnäçe komplekslerinde $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ Δ -iň ýokary bahalarynda $(t_{2g})^6 (lg)^2$ konfigurasiýa üçin oktaedr struktura amatly däl, sebäbi iki elektron güýçli dargadyjy ($\sigma_d^{\text{darg.}}$) molekulýar orbitallarynda ýerleşendir. Bu halatlar üçin ýasy kwadrat görnüşli kompleksler häsiýetlidir. Bular ýaly kompleksleri Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , Ni^{2+} $[(t_{2g})^6 (lg)^2]$ we Δ -i ýokary bolan 5-nji hem-de 6-njy periodlaryň d -elementleri emele getirýärler.

Δ -iň has uly bahalarynda oktaedr kompleksleri, $(t_{2g})^5 (lg)^2$ elektron konfigurasiýaly ionlar, atomlar üçin hem amatly däl, sebäbi bir elektron güýçli dargadyjy molekulýar orbitalda $\sigma_d^{\text{darg.}}$ ýerleşendir. Bular ýaly birleşmeler, meselem, meydana güýçli ligandlara (CO, CN^-) we metal-metal arasynda σ -baglanyşygy bolan demir komplekslerine mahsusdyr.

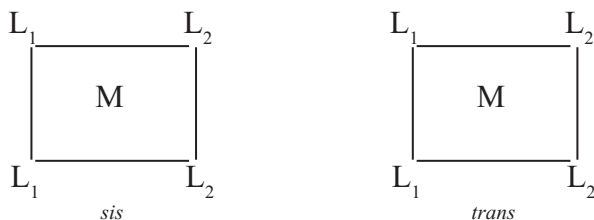


6.6. KOMPLEKS BIRLEŞMELERIN IZOMERLERI BARADA DÜŞÜNJE

Kompleks birleşmelerin gurluşy (6.5-nji tablisa) merkezi atomyň koordinasion sanyna we ligandlaryň görnüşine, tebigatyna baglydyr. Wernerin giňişlikdäki «koordinasion sfera» konsepsiýa-

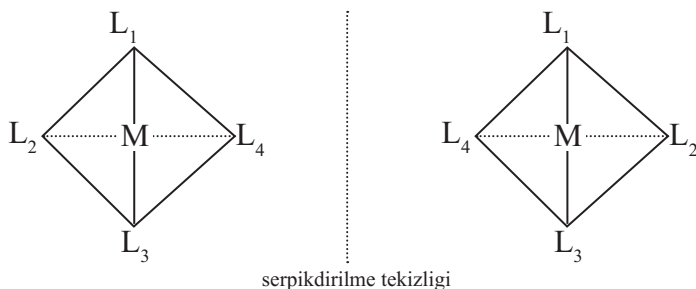
syna laýyklykda kompleks birleşmeleriň teoretiki taýdan önünden düşündirilip boljak birnäçe izomerleri emele getirip biljekdigini çaklamak bolar.

Umuman alynanda, bu ýagdaý üçin eksperimental işleriň netijeleri teoriýa gabat gelýär. Meselem, iki sany dürli ligandyň (L_1 we L_2) gatnaşmagyndan emele gelen ýasy kwadrat gurluşly kompleksler üçin ($KS=4$) diňe sis- we trans- görnüşli izomerleriň emele gelip biljekdigini göz önünde tutmak bolar.



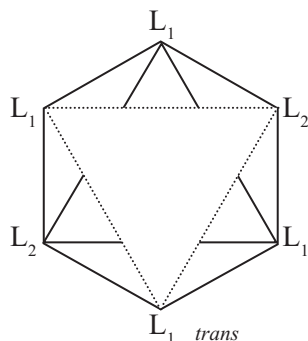
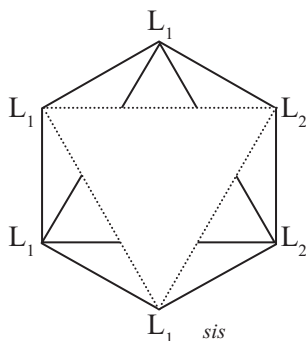
Bular ýaly birleşmeler optiki izomerleri emele getirmeýärler. Muňa Ni(II), Pd(II), Pt(II), Co(II) we Cu(II) kompleks birleşmelerini mysal getirmek bolar.

Teoriýa laýyklykda dört sany dürli ligandly (L_1, L_2, L_3, L_4) tetraedr gurluşly kompleksler ($KS=4$) bolsa diňe optiki izomerleri emele getirýärler.

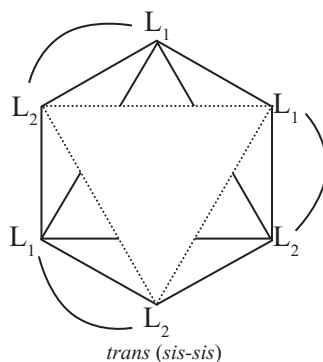
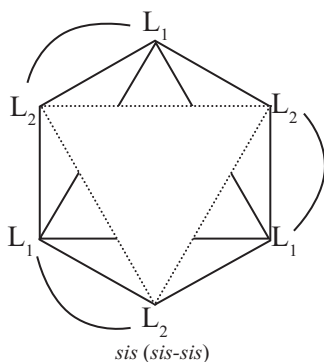


Tetraedr kompleksleri B, Be, Zn, Cd we Hg atomlaryna has mahsusdyr.

Oktaedr kompleksleri ($KS=6$) şol bir wagtyň özünde sis-, trans-izomerleri emele getirýärler.

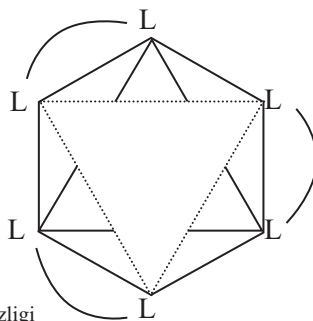
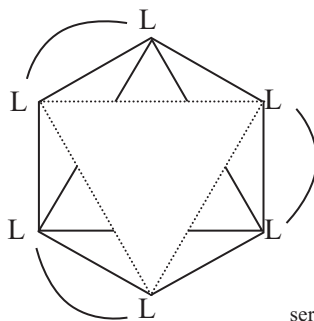


Ligandlary bir dentatly bolan oktaedr kompleksleriniň izomerleri.

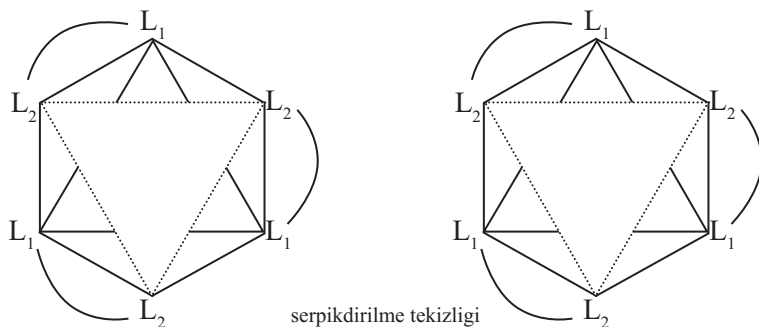


Donor atomlary dürli (L_1 , L_2) bolan iki dentatly ligandnyň gatnaşmagyndan emele gelen oktaedr görnüşli helatlaryň izomerleri.

Şeýle hem olar optiki izomerleri emele getirýärler.



Donor atomlary birmeňzeş bolan iki dentatly ligandlaryň gatnaşmagyndan emele gelen oktaedr helatlaryň optiki izomerleri.



Doly *sis*- ýagdaýynda ýerleşen we donor atomlary dürli bolan iki dentatly ligandyň gatnaşmagyndan emele gelen oktaedr helatlarynyň optiki izomerleri.

Geometriki we optiki aktiw izomerleriň alynmagy koordinasion teoriýanyň has doly tassyklanylmagyna ýardam etdi.



VII**bap**

MADDALARYŇ GURLUŞYNY ÖWRENMEGIŇ USULLARY

Maddanyň gurluşy baradaky maglumatlar onuň fiziki we himiki häsiýetini öwrenmek arkaly alynýar. Olaryň gurluşynda dürli şöhleleriň difraksiýasynyň (elektron, rentgen, neýtron), magnit we elektron täsir edişmeleriniň (magnit kabul edijilik we geçirijilik ukypalarynyň, dipol momentleriniň, polýarlaşmanyň), ýuwutma we goýberme spektrleriniň hem-de mehaniki, ýylylyk we ş.m häsiýetleriň (dykzlygyň eremek ýylylygynyň, elektrik geçirijiliginiň ...) öwrenilmegi esasy rol oýnaýar. Dürli usullaryň üsti bilen alnan maglumatlary deňeşdirmek, barlamak arkaly maddanyň gurluşy barada ahyrky netijä gelinýär. Maddalaryň gurluşyny öwrenmekde peýdalanylýan käbir fiziki metodlara seredip geçeliň.

7.1. DIFRAKSIÝA USULLARY

Maddalaryň gurluşyny difraksiýa metody boýunça öwrenmek üçin tolkunlarynyň uzynlygy, molekulalardaky atomlaryň ýa-da kristallardaky ionlaryň, atomlaryň, molekulalaryň arasyna deň bolan rentgen şöhleleri, elektron we neýtron akymalary ulanylýar. Şonuň üçin hem şöhleler maddalaryň üstünden geçende dargaýar, emele gelyän difraksiýon kartinasy bolsa öwrenilýän maddanyň gurluşyna gabat gelyär. Difraksiýa metod rentgenografiýa, elektronografiýa we neýtronografiýa toparlaryna bölünýär. Rentgen şöhleleri kristallaryň, elektronlar-gazlaryň we kristallaryň, neýtronlar bolsa suwuklyklaryň we gaty maddalaryň gurluşyny öwrenmekde ulanylýar.

7.1.1. Rentgenstruktura analizi

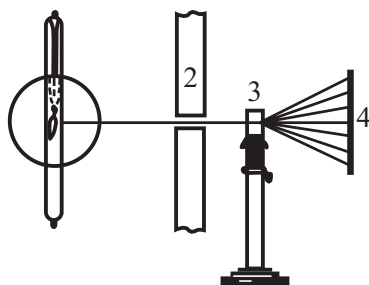
Rentgenstruktura analizi kristal görnüşli maddalary öwrenmekde ulanylýan esasy usullaryň biridir.

7.1-nji suratdan görnüşi ýaly, diafragmanyň kömegi bilen ugrukdyrylan rentgen şöhleleri kristalyň üstünden geçende onuň düwünleri tarapyndan yza serpidirilýär. Netijede şöhle gyşarýar we interferensiýa hadysasy ýüze çykýar. Fotoplastinkada nokatlar görnüşinde rentgen şöhleleriniň interferensiýasynyň maksimumlarynyň suraty emele gelýär. Fotoplastinkadaky şekile *rentgenogramma* diýlip at berilýär. Ol kristal gözenekleriň düwünlerinde ýerleşen elementleriň fotoplastinka bolan proyeksiýasyny görkezýär. Rentgenogrammadaky nokatlaryň ýagdaýy boýunça atomlaryň (ionlaryň, molekulalaryň) kristal giňişliginde ýerleşişini kesgitlenilýär (7.2-nji surat).

Nokatlaryň intensiwligini analizlemek, kristalda elektron dykzylgynyň ýerleşişini hasaplamaga we olaryň ion, kowalent, metal ýada molekulýar gözeneklere degişlidigini anyklamaga doly mümkinçilik berýär. Rentgenogramma doly düşünmek we ony dogry çözmek, kristal gözeneginiň parametrlerini, ýadrolaryň arasyndaky uzaklygy we kristaly emele getirýän ionlaryň (atomlaryň, molekulalaryň) effektiv radiýuslaryny kesgitlemäge mümkinçilik döredýär.

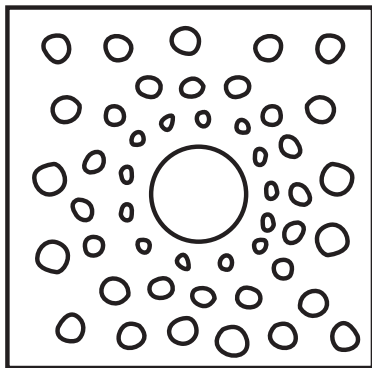
Goý, atomlar we ionlar şar görnüşli diýip şertleşeliň, onda ýadrolaryň arasyndaky uzaklyk (d) goňşy ionlaryň (atomlaryň) radiuslarynyň jemine deňdir diýip kabul etmek bolar. Diýmek, goňşy ionlar (atomlar) birmeňzeş bolsalar, olaryň her biriniň radiýusy $0,5d$ deň bolar. Hakykatdanda metal görnüşindäki natriýniň kristalyndaky ýadrolaryň arasyndaky uzaklyk $3,20^\circ\text{Å}$ bolup, natriýniň atomynyň metal radiusy $1,6^\circ\text{Å}$ deňdir.

Natriýniň kowalent molekulasynda (Na_2) bolsa ýadrolaryň arasyndaky uzaklyk $3,08^\circ\text{Å}$ deň bolup,



7.1-nji surat. Rentgenstruktura analizinde abzalyň işleýiş shemasy.

A-anod, K-katod, 2-diafragma;
3-kristal; 4-fotoplastinka.



7.2-nji surat. MgO kristalynyň rentgenogrammasynyň şekili.

natriý atomynyň kowalent radiýusy $1,54^{\circ}\text{A}$ gabat gelýär. Netijede, şol bir elementiň atom radiýusy himiki baglanyşygyň görnüşine baglydyr. Kowalent radiuslar baglanyşygyň mukdaryna hem baglydyr.

Meselem, sada, ikili we üçli baglanyşyklarda uglerod atomynyň kowalent radiýuslary degişlilikde $0,77$; $0,67$ we $0,60^{\circ}\text{A}$ deňdir. Eger-de birleşme dürli atly ionlardan (atomlardan)emele gelýän bolsa, onda

olaryň effektiw radiuslary ýadrolaryň arasyndaky uzaklygyň we haýsy hem bolsa bir ionyň (atomyň) belli bolan effektiw radiusynyň aratapawudy boýunça kesgitlenilýär.

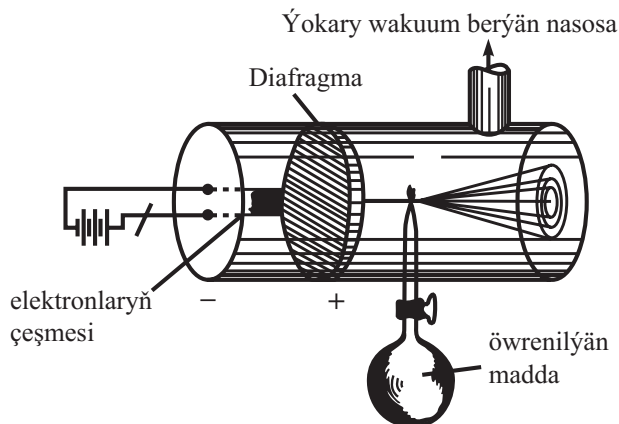
Meselem, LiF kristalynyň rentgenogrammasyndan ýadrolaryň arasyndaky uzaklyk tapylan $d=1,992^{\circ}\text{A}$. Şeýle hem dürli metodlar boýunça kesgitlenen F^- – ionynyň radiusy $1,33^{\circ}\text{A}$ deňdir.

Diýmek, Li^+ ionynyň radiusy $Z_{\text{Li}}=d-r_{\text{F}}=1,662^{\circ}\text{A}$ deň bolar.

7.1.2. Elektronografiýa we neýtronografiýa usullary

Elektronografiýa metody elektronlaryň molekulalardaky difraksiýa hadysasyna esaslanandyr. Belli bolşy ýaly, elektronlara hem beýleki mikrobölejikler ýaly tolkun häsiýeti mahsusdyr. Şonuň üçin hem Broýlyň tolkun uzynlygy (λ) bilen häsiýetlendirilýän elektron akymlyary ululygy λ deň bolan päsgelçilige sezewar bolanda, şol tolkun uzynlygyna gabat gelýän kartina ýüze çykýar. Elektronlaryň difraksiýasy elektronograflarda öwrenilýär.

Elektronografiýa shemasyndan (7.3-nji surat) görnüşi ýaly, metal sapajygy gyzdyrylanda emele gelýän we diafragmanyň kömegi bilen tizlendirilýän elektron akymlyary kameranyň ugry boýunça hereket edýär. Kamera öwrenilýän madda goýberilende, elektronlar molekulalar



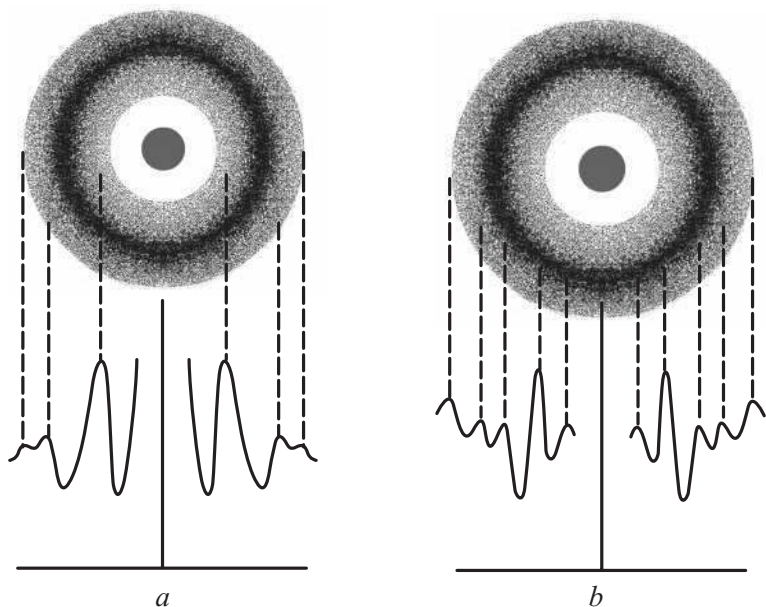
7.3-nji surat. Elektronografyň gurluşy.

bilen çaknyşyp difraksiýa hadysasy ýüze çykýar. Difraksiýanyň netijesi fotoplastinkasynda elektronogrammalar görnüşinde registrirlenýär.

Elektronlaryň geçirijilik ukybynyň pes bolanlygy sebäpli, kamerany ýokary wakuumda saklamaly bolýar. Elektronogramma merkezi nokatdan we ony gurşap alan dürli intensiwlikdäki halkalardan durýar (7.4-nji surat). Merkezi nokat gyşarmadyk elektron akymalarynyň netijesi bolup, halkalary bolsa ilkişadaky hereketiniň ugruna dürli burçlar boýunça gyşaran elektronlar emele getirýärler.

Halkalaryň häsiýetleri we intensiwlikleri öwrenilýän molekullaryň gyrluşyna baglydyr. Elektronogrammanyň degişli çözgütleri molekulanyň görnüşini, ondaky atomlaryň özara ýerleşişlerini, walent burçlary we ýadrolaryň arasyndaky uzaklygy kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Meselem, elektronografiki metodyň esasynda CCl_4 molekulasy üçin tapylan $\text{C}-\text{Cl}$ -baglanyşygynyň uzynlygy 1,75 Å, $\angle \text{ClCCl}$ walent burçy $109^\circ 28'$ -a deň bolup, ol tetraedr gurluşly molekuladyr. Şonuň ýaly SO_3 -iň molekulasynda $\text{S}-\text{O}$ 1,43 Å, $\angle \text{OSO}$ walent burçy 120° deň bolup, ol ýasy üçburçluk konfigurasiýany emele getirýär we ş.m.

Elektron şöhlelerini, kristallaryň gurluşyny öwrenmek üçin hem ulanmak bolar. Bu metodyň rentgenstruktura analizinden düýpli tapawudy ýokdyr. Elektronografiki analiziň özboluşlylygy obýektiň



7.4-nji surat. Elektronogrammalar: $a - \text{CCl}_4$; $b - \text{CS}_2$; $J = f(r)$.

häsiýetine baglydyr. Öwrenilýän maddany örän ýukajyk görnüşde, plýonkanyň ýüzüne çayýarlar we ony elektron akymlyry bilen şöhlendirýärler.

Kristallaryň we suwuklyklaryň gurluşyny örenmek üçin neýtronografiýa metody ulanylýar. Neýtronografiýanyň beýleki difraksiýon metodlardan artykmaçlygy, onuň wodorod atomynyň giňişlikdäki ýagdaýyny kesgitlemäge mümkinçilik berýänligidir. Wodorodyň giňişlikdäki ýagdaýyny bilmek bolsa, biologiki strukturalary öwrenmekde we molekulýar biologiyanyň düýpli meselelerini çözmekde örän peýdalydyr.

7.2. MAGNIT WE ELEKTRIK MEÝDANLARYNDA MADDALARYŇ ÖZLERINI ALYP BARYŞLARY

Himiýada maddalaryň magnit we elektrik häsiýetlerini öwrenmekde, molekulalaryň magnit kabul edip bilijilik ukybyny we dipol momentini ölçemeklik metodlary giň gerime eýe boldy.

7.2.1. Magnit ölçemeleri

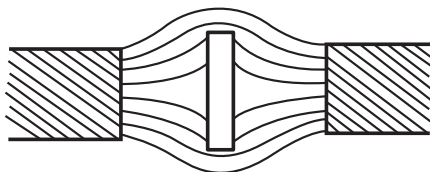
Daşky magnit meýdanynda özlerini alyp baryşlary boýunça *diamagnit* we *paramagnit* häsiýetli maddalary tapawutlandyrýarlar. Diamagnit maddalary üstlerinden geçýän magnit güýç çyzyklaryna, wakuuma garanyňda has güýçli garşylyk görkezýär, şonuň üçin-de olar daşky magnit meýdany tarapyndan iteklenýär.

Tersine, paramagnit häsiýetli maddalar üstlerinden magnit güýç çyzyklaryny wakuuma garanyňda gowy geçirýärler, şonuň üçin hem daşky magnit meýdany bu hili maddalary özlerine çekýär.

Güýçli magnitiň polýuslarynyň arasynda ýerleşdirilen diamagnit maddalar güýç çyzyklaryna perpendikulýar, paramagnit maddalar bolsa güýç çyzyklarynyň ugry boýunça ýerleşýärler (7.5-nji we 7.6-njy suratlar). Dia we paramagnit maddalaryň özlerini aýratyn alyp barmaklarynyň sebäbi, olaryň içki magnit meýdanlarynyň dürliligine baglydyr. Belli bolşy ýaly, elektronlar öz oklarynyň daşyndan aýlanmak bilen, spin magnit momenti tarapyndan häsiýetlendirilýän magnit meýdanyny ýüze çykarýarlar. Eger-de madda-da elektronlaryň magnit meýdany özara kompensirlenýän we olaryň jemleýji momenti nola deň bolsa, onda maddalar diamagnitdirler. Eger-de elektronlaryň magnit meýdany kompensirlenmedik bolsalar we maddanyň hususy magnit momenti bar bolsa, onda olar paramagnitdirler. Diýmek, täk elektronly wodorod atomy paramagnit bolup, jübüt elektronly wodorod molekulasy diamagnitdir. Paramagnitlere täk elektronly maddalar degişlidir. Paramagnit maddalara gaz görnüşli NO, NO₂, O₂, *d* we *f* elementleriň birleşmeleriniň erginleri-



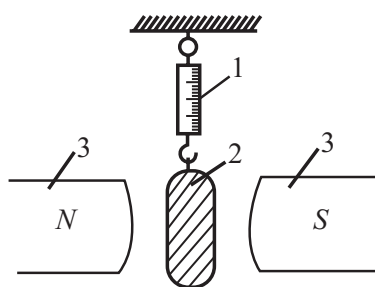
7.5-nji surat. Diamagnit maddalaryň daşky magnit meýdanynda özlerini alyp baryşlary.



7.6-njy surat. Paramagnit maddalaryň daşky magnit meýdanynda özlerini alyp baryşlary.

ni mysal getirmek bolar. Alýuminiý, kaliý, platina we ş.m. hem paramagnitdirler. Adaty ýagdaýlarda, gaz görnüşli H_2 , N_2 , CO_2 suw, benzol, spirtler, kristal görnüşli KCl , $NaCl$ almaz we ş.m. maddalar bolsa diamagnitdirler.

Aýratyn ýokary magnit kabul edip bilijilik ukyply maddalara (meselem, demir, kobalt, nikel) *ferromagnitler* diýilýär.



7.7-nji surat. Magnit ölçmeleri üçin gural:

1 – terezi; 2 – maddaly ampula;
3 – magnit polýuslary

Maddalaryň daşky magnit meýdanynda özlerini alyp barylaryny 7.7-nji suratda getirilen guralyň kömegi bilen öwrenmek bolar. Maddaly aýna ampulanyň agramy takyklandandan soňra, elektromagniti herekete getirip, tereziniň ölçeg çyzyklarynyň kömegi bilen, ampulanyň magnit meýdanyndan iteklenip çykarylýşyny ýa-da onuň magnit meýdany tarapyndan çekilişini kesgitleýärler. Paramagnit maddalaryň magnit meý-

danlary tarapyndan çekilişi, olaryň täk elektronlarynyň sany näçe köp boldygyça şonça hem güýçlüdir. Magnit häsiýetiniň öwrenilmegi maddalarda täk elektronlaryň sanyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Meselem, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ionynda baş sany täk elektronyň, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -da bir täk elektronyň barlygy we onuň diamagnitdigi eksperimental subut edildi.

7.2.2. Molekulalaryň dipol momentleri

Belli bolşy ýaly molekulalaryň polýarlygy olaryň dipol momentleri bilen häsiýetlendirilýär, ýagny:

$$\mu = q \cdot l. \quad 7.1$$

Maddalaryň dipol momentini, dürli temperaturalarda eksperimental ýol bilen olaryň elektrik geçirijiligini ölçemek arkaly kesgitlenilýär. Eger-de madda kondensator tarapyndan döredilýän daşky

elektrik meýdanynda ýerleşdirilse, onda kondensatoryň sygdyryp bilijilik ukyby ε esse artar.

$$\varepsilon = c/c_0, \quad 7.2$$

C_0 we C –degişlilikde kondensatoryň wakuum we maddaly ýagdaýda sygdyryp bilijilik ukyby. Kondensatoryň sygdyryp bilijilik ukybynyň artmagyny (elektrik meýdanynyň güýjüniň ε esse azalmagynyň hasabyna), elektrik meýdany tarapyndan molekulalary deformasiýa ýoly bilen polýarlaşdyrmak we orientirlemek üçin sarp edilýän energiýa bilen kesgitlenilýär.

Molekulalaryň görünüşlerine (polýar ýa-da polýar däl) bagly bolmadyk deformasion polýarlaşmanyň P_g ýüze çykmagy, molekulalarda elektrik meýdany tarapyndan döredilýän goşmaça (indusirlenen) dipol momentleriň μ_{ind} netijesidir. Güýçli bolmadyk meýdanlar üçin indusirlenen dipol momenti meýdanyň napryaženiýesine E proporsionaldyr.

$$\mu_{ind} = \alpha \cdot E. \quad 7.3$$

Proporsionallyk koeffisýenti α -ny, molekulalaryň deformasiýalaşma ukyby diýip atlandyrýarlar. Elektron dykzlyklary ýadro tarap otnositel näçe ýeňillik bilen süýşýän bolsalar, onda molekulanyň polýarlaşma ukyby hem şonça güýçlüdir. Molekulanyň indusirlenen dipolyň hasabyna orientirlenmegi temperatura bagly däldir. Kondensatoryň sygdyryjylyk ukyby polýar molekulalar (hemişelik dipol momentli $-\mu$) üçin hem artýar. Munuň sebäbi elektrik meýdanynyň energiýasynyň, molekulalary kondensatoryň polýuslarynyň ugry boýunça orientirlemek üçin sarp edilmeginiň netijesidir. Bu effekti orientasiýa (ugrukma) polýarlaşmagy P_0 diýip atlandyrýarlar. Orientasiýa polýarlaşmagy temperatura baglydyr, sebäbi molekulalaryň hereketiniň güýçlenmegi olaryň ugrukdyrylmagyna päsgel berýär. Netijede, maddanyň umumy polýarlaşmagy P orientasiýa P_0 we deformasiýa P_g polýarlaşmalaryň jemine deňdir:

$$P = P_g + P_0. \quad 7.4.$$

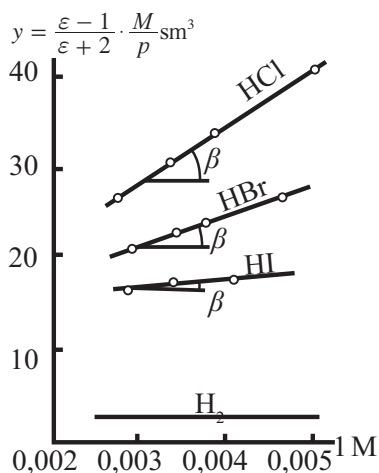
7.1-nji tablissada käbir molekulanyň dipol momentleri getirilendir.

Käbir molekularyň dipol momentleri

| Molekula | μ , D | Molekula | μ , D | Molekula | μ , D |
|-------------------------------|-----------|------------------|-----------|---|-----------|
| H ₂ O | 1,84 | N ₂ O | 0,17 | CsF | 7,9 |
| H ₂ O ₂ | 2,26 | NO | 2,16 | CsCl | 10,4 |
| HF | 1,91 | NO ₂ | 0,29 | CsJ | 12,4 |
| HCl | 1,08 | HNO ₃ | 2,16 | CH ₃ OH | 1,71 |
| HBr | 0,79 | F ₂ O | 0,30 | C ₂ H ₅ OH | 1,67 |
| HJ | 0,38 | BrF | 1,29 | CHCl ₃ | 1,01 |
| NH ₃ | 1,48 | O ₃ | 0,53 | HCOOH | 1,35 |
| PH ₃ | 0,58 | H ₂ S | 1,10 | CH ₃ COOH | 1,73 |
| AsH ₃ | 0,13 | NaCl | 10,00 | C ₆ H ₅ CH ₃ | 0,37 |

Kondensatoryň sygyryjylyk ukybynyň artmagy molekularyň polýarlygyna we polýarlaşma ukybyna, ýagny molekulanyň hemişelik we induksoion μ_{ind} dipol momentlerine baglydyr. Temperatura bagly P üýtgemegi P_0 -nyň ýagny, hemişelik dipol momentiň μ üýtgemeginiň netijesidir.

Göni çyzyklaryň $tg\beta$ gyşarma burçy boýunça μ hasaplamak bolar. 7.8-nji suratdan görnüşi ýaly, wodorodyň molekulasyň polýarlaşmagy temperatura bagly üýtgemeyär. Diýmek, H₂ polýar däl.



7.8-nji surat. Polýarlaşmanyň temperatura baglylygy.

Tersine, hlorly wodorod, bromly wodorod we iodly wodorod üçin P temperatura bagly üýtgemegi suratdan aýdyň görünýär, diýmek, HCl, HBr, HI polýar molekulardyr. Şonuň bilen bir wagtda bu molekular özleriniň polýarlaşma ukyp-lary boýunça aşakdaky ýaly ýerleşdirler.

$$\mu_{HCl} > \mu_{HBr} > \mu_{HI}$$

Maddalaryň dipol momentleriniň öwrenilmegi molekulada elektron dykzyzlyklarynyň ýerleşişlerini, olaryň

giňişlikdäki konfigurasiýasyny we polýarlaşma ukybyny kesgitlemäge mümkinçilik döredýär.

7.3. SPEKTROSKOPIÝA USULLARY

Maddanyň kabul edýän ýa-da goýberýän kwant energiýasy atom (molekulýar) sistemasynyň energiýasynyň üýtgemegine getirýär. Energiýanyň üýtgemegi aşakdaky deňlemeden tapylýar:

$$\Delta E = E_a - E_b = h\nu, \quad 7.5.$$

bu ýerde: ΔE – sistemanyň energiýasynyň üýtgemegi.

E_a – sistemanyň başlangyç ýagdaýyndaky energiýasy.

E_b – sistemanyň ahyrky ýagdaýyndaky energiýasy.

h – Plankyň hemişeligi, ν – şöhlemenmäniň ýygylygy.

Madda energiýa kabul edende onuň başlangyç ýagdaýyndaky energiýasy ahyrky ýagdaýyndakysyndan azdyr: $E_b < E_a$. Eger-de madda energiýa goýberýän bolsa, onda onuň başky ýagdaýyndaky energiýasy ahyrky ýagdaýyndakysyndan ýokarydyr: $E_b > E_a$. Şeýlelikde, sistemanyň energiýa kabul etmegi netijesinde emele gelyän spektrlere *ýuwdulma*, energiýany goýberme netijesinde ýüze çykyan spektrlere bolsa *goýberme spektrleri* diýilýär.

Elektromagnit şöhlemenmäni tolkun ýa-da energetiki parametrlar arkaly häsiýetlendirmek bolar. Tolkun parametrlerini tolkunynyň uzynlygy λ (nm-de, $^{\circ}$ A-de, mmk ýa-da mk-da we ş.m.) ýa-da onuň ýygylygy ν (sm^{-1}) bilen aňladylýar. λ we ν aşakdaky ýaly arabaglanyşykdadyr:

$$\lambda\nu = c, \quad 7.6.$$

c – ýagtylygynyň tizligi.

Spektroskopiýada tolkun uzynlygynyň bahasyna ters bolan ululyga, ýagny tolkun sanyna ω (*ýygylyk* diýlip atlandyrylýar ν) örän ýygdydan düş gelinýär. Tolkun sany uzynlygy bir santimetre deň bolan kesimde ýerleşýän tolkunlaryň (belli tolkun uzynlykly) sanyny görkezýär, tolkun sany ters santimetrde (sm^{-1}) ölçenilýär:

$$\omega = 1/\lambda \quad \text{ýa-da} \quad \omega = 1/c/\nu = \nu/c, \quad 7.7$$

onda,

$$\Delta E = h\omega c. \quad 7.8$$

Dürli şöhlelenmeleriň ýygylklary (tolkun uzynlyklary) örän dürlüdür (7.2-nji tablisa).

Has gysga tolkunly şöhlelenme (γ -şöhlelenme) ýadro proseslerine degişlidir. Atomlaryň, molekulalaryň içki elektronlarynyň bir energetiki ýagdaýdan başga energetiki ýagdaýa geçmegi rentgen şöhlelenmäni emele getirýär. Spektriň ultramelewşe we görüňän çägendäki elektromagnit şöhlelenmeler bolsa, daşky elektronlaryň bir energetiki derejeden başga bir energetiki derejä geçmeginiň netijesidir. Molekulalardaky atomlaryň yrgyldylaryna we molekulalaryň aýlanmalaryna infragyzył şöhlelenme, elektronlaryň we ýadrolaryň spin geçmelerine bolsa radiýoşöhlelenme gabat gelýär.

Öwrenilýän elektromagnit tolkunynyň uzynlygynyň dipazonyna baglylykda :gamma-spektroskopiýany, rentgen, optiki we radiospektroskopiýany tapawutlandyrýarlar. Öz gezeginde optiki spektroskopiýasy, infragyzył, ultramelewşe we görüňän şöhlelenmäniň spektroskopiýasyna bölünýär.

7.2-nji tablisa

Atom ýa-da molekulýar hadysalary we elektromagnit spektrleri

| Hadysalar | Spektrleriň şöhlelenýän çägi | Tolkun uzynlygy λ , sm | Tolkun sany $\omega = 1/\lambda$ sm ⁻¹ | Şöhlelenme kwantlarynyň energiýasy $\Delta E = h\nu$, eW |
|---|-------------------------------|--------------------------------|---|---|
| Ýadro reaksiýalary | γ -şöhlelenme | 10^{-10} | 10^{10} | $1,24 \cdot 10^6$ |
| Elektron geçmeleri: içki elektronlaryň; | Rentgen spektri | $10^{-9} - 10^{-7}$ | $10^9 - 10^7$ | $1,24 \cdot 10^5 -$ |
| daşky elektronlaryň | Ultramelewşe we görüňän şöhle | $10^{-6} - 10^{-4}$ | $10^6 - 10^4$ | $-1,24 \cdot 10^3$ |
| Atomlaryň molekulalardaky yrgyldamalary | Golaý infragyzył şöhle | 10^{-3} | 10^3 | 0,124 |
| Molekulanyň aýlanmagy | Daş infragyzył şöhle | 10^{-2} | 10^2 | 0,0124 |
| Spin geçmeleri: Elektronlaryň | radióşöhlelenme | $10^{-1} - 10^2$ | $10^{-1} - 10^{-2}$ | $1,24 \cdot 10^{-3}$ |
| Ýadrolaryň | | $10^3 - 10^5$ | $10^{-3} - 10^{-5}$ | $1,24 \cdot 10^{-3}$ |

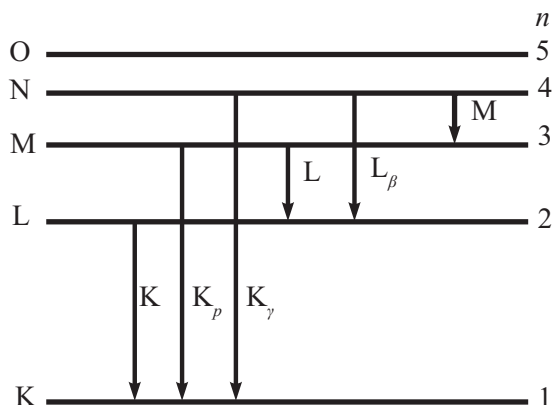
7.3.1. Rentgenspektroskopiýa

Rentgen şöhlelenme hadysasy maddalar ýokary energiýaly elektronlar bilen bombalalanlarynda ýa-da gaty elektron şöhleleri bilen şöhlelendirilende ýüze çykýar. Bombalýjy elektronlaryň ýa-da elektron şöhleleriniň energiýasy ýeterlik derejede bolanlarynda olar atomyň içki elektron gatlaklaryndan elektronlary gysyp çykarýarlar, boňan orbitallara bolsa ýadrodan has daşda ýerleşen elektronlar geçýärler. Bu hadysa häsiýetli *rentgen şöhlelenme* diýip atlandyrylýar we kwant energiýasynyň bölünip çykmagy bilen bolup geçýär. Eger-de atom K gatladaky elektronlaryň aýrylmagynyň hasabyna oýandyrylan bolsa, onda rentgen şöhlelenmäniň K-seriýasy, L-, M-, N-gatlaklaryň boň orbitallaryna elektronlar geçenlerinde degişlikde rentgen şöhleleriniň L-, M-, N- seriýalary emele gelýär (7.9-njy surat). Seriýanyň aýratyn liniýalaryny K_α , K_β , K_γ we ş.m arkaly belgileýärler. Rentgen şöhlelenme elementiň sada madda görnüşinde ýa-da birleşmeleriň düzüminde durýanlygyna kän bir bagly däl. Elementleriň goýberýän rentgen şöhleleriniň yrgyldysynyň ýygylgy onuň atom belgisi bilen göni baglanyşyklydyr, ýagny tolkun uzynlyklarynyň kwadrat kök aşagyndaky tolkun sany, elementleriň tertip belgisi bilen göni arabaglanyşyklydyr (Mozliniň kanuny).

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \sqrt{\omega} = \alpha(z - b), \quad 7.9$$

bu ýerde: λ – Tolkun uzynlygy; z – elementiň tertip belgisi; α we b – şol bir seriýanyň analogiki liniýalary üçin birmeňzeş bolan konstantalar. Mozli tarapyndan açylan bu arabaglanyşyk, atomyň gurluşyny öwrenmekde örän uly rol oýnady (meselem atomyň gatlaklaýyn gurluşyny subut etdi). Bu kanunyň esasynda elementleriň tertip belgilerini we olaryň periodik sistemada dogry ýerleşendiklerini eksperimental subut etmek başartdy. Mundan başga-da şol wagtda 1913-nji ýyla çenli näbelli elementleriň (gafniý, reniý we ş.m.) rentgen spektrlerini hasaplamaga mümkinçilik döretti.

Rentgenspektral analizi himiki düzümi boýunça çylşyrymly materiýallarda, elementleriň hilini we mukdaryny (spektrdäki liniýalaryň

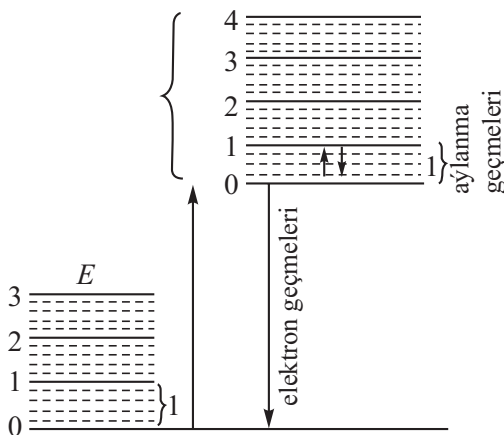


7.9-njy surat. Häsiyetli rentgen spektrleriniň emele gelmeginiň shemasy.
 n – baş kwant san.

intensiwligi boýunça) kesgitlemek üçin ulanylýar. Diýmek, rentgenspektral metody atomlaryň effektiv zarýadlaryny birleşmelerdäki himiki baglanyşyklaryň görnüsini anyklamaga mümkinçilik berýär. Munuň üçin, erkin atomlaryň we olaryň birleşmeleriniň rentgen spektrlerindäki liniýalaryň ýerleşişini deňeşdirýärler. Eger-de birleşmede atomyň effektiv zarýady δ deň bolsa, onda onuň spektriniň liniýalary erkin atomyň spektri bilen deňeşdirilende bir tarapa süýşendir. Spektral liniýalaryň süýşmeginiň ululygy boýunça degişli hasaplamalar metody arkaly effektiv zarýady (δ) tapýarlar. Effektiv zarýadlaryň dürli metodlar boýunça hasaplanylýan bahalary arassa ion birleşmeleriniň ýokdugyna şaýatlyk edýär.

7.3.2. Optiki spektroskopiýa

Molekulalaryň spektral häsiýeti olaryň gurluşyny düşündirmek üçin gerek bolan maglumatlaryň esasyalarynyň biridir. Molekulalaryň spektrleri atom spektrlerine garanyňda has çylşyrymlydyr. Sebäbi, molekulada elektronlaryň ýadrolara oňnositel hereketleri bilen bir hatarda, ýadrolaryň biri-birine oňnositel yrgyldyly hereketi we molekulanyň bitewi görnüşde aýlanma hereketi ýüze çykýar. Hereketiň bu görnüşine elektron, yrgyldama we aýlanma spektrleri degişlidir.



7.10-njy surat. Molekulýar spektrler.

Elektron geçmelerine, elektromagnit tolkunlarynyň şkalasynyň ultramelewşe we görünýän çäkdäki spektrleriň liniýalary, yrgyldama we aýlanma geçmeleri tarapyndan döredilýän şöhlelere bolsa, spektriň infragyzyl çägendäki spektrler degişlidir (7.10-njy surat). Elektron geçmeleri örän ýygýdan, bir wagtyň özünde yrgyldama derejeleriň üýtgemegi bilen ýüze çykýar. Netijede, liniýalaýyn atom spektrlerinden tapawutlylykda çylşyrymly tutuş zolak görnüşli molekulýar spektrleri emele gelýär.

Praktiki taýdan ýuwdulma elektron spektrlerini, suwuklyklary ulanmak ýa-da öwrenilýän maddalary gowşak polýar eredijilerde eretmek arkaly öwrenmek has amatlydyr. Bu ýagdaýda elektron spektri aýlanma-yrgyldama geçmeleri bilen çylşyrymlaşdyrylanok we ony özüňçe düşündirmeklik has aňsatlaşýar.

Eger-de intensiwligi I bolan ýagtylyk maddada uzynlygy X deň bolan aralygy geçýän we maddanyň ýuwudan şöhlisiniň konsentrasıyasy c bolsa, onda ýagtylygyň ýuwudulan bölegi (dI/I):

$$dI/I = -Kcdx \quad 7.10$$

deň bolar, bu ýerde K – maddanyň himiki tebigatyna bagly bolan koeffisiýentdir.

Ýuwudýan gatlak näçe galyň we ýuwudulýan şöhläniň konsentrasıyasy näçe ýokary boldugyça, ýagtylylygyň ýuwudulan bölegi

şonça hem ulydyr. Aralyk uzynlygynyň X artmagy bilen, ýagtylygyň intensiwligi I peselýär. Şonuň üçin hem 7.10 deňlemäniň sag tarypynda « \rightarrow » alamaty goýlandyr. Deňleme (7.10) differensial görnüsde Buger-Lambert-Beriň kanunyny häsiýetlendirýar. Deňlemäni (7.10) integrirläp alarys:

$$\int \frac{dI}{I} = \int -Kc dx = -Kc \int dx,$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -Kcx + \text{const.} \quad 7.11$$

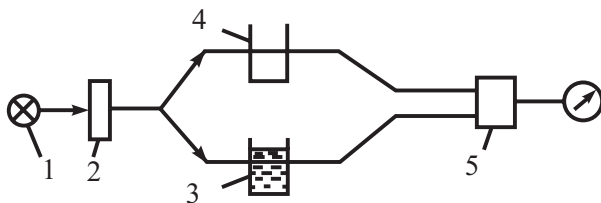
Eger-de $x=0$, onda $\ln I = \ln I_0 = \text{const}$, ýagny duşýan ýagtylygyň intensiwligine deňdir. Bu ýerden:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -Kcx \quad \text{ýa-da} \quad I = I_0 e^{-Kcx} \quad 7.12$$

$\ln \frac{I}{I_0}$ – optiki dykzyzlyk. $x=1$ we $c=1$ deň bolanda optiki dykzyzlyk K deňdir.

Ýuwdulma molekulýar spektrlerini öwrenmek üçin tolkun uzynlygyna bagly, göni optiki dykzyzlygyň bahasyny tapmaga mümkinçilik berýän spektrograflar ulanylýar (7.11-nji surat).

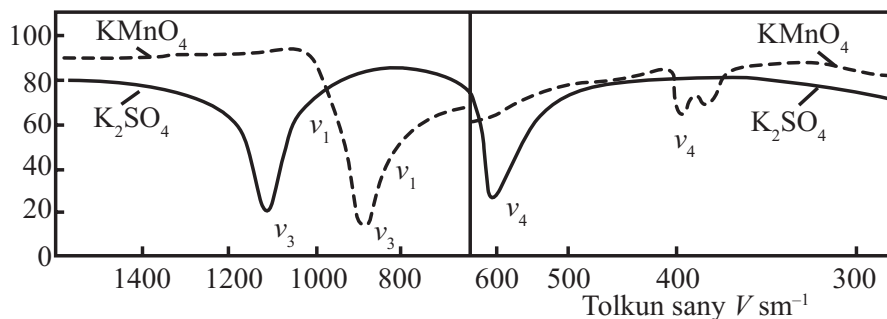
Ýagtylygyň şöhlesini spektrlere dargatmak üçin ony monohromatora (prizma) (2) tarap gönükdirýarlar. Soňra degişli tolkun uzynlykly monohromatiki şöhläni deň ikä bölüp, parallel ýol bilen boş kýuwetanyň (4) (ýa-da redijiden doly) we öwrenilýän maddadan doldurylan kýuwetanyň (3) (ýa-da maddanyň şol eredijidäki ergininiň)



$$\int \frac{dI}{I} = \int -Ks dx = -Kc \int dx$$

7.11-nji surat. Spektrografyň shemasy.

1 – şöhläniň çeşmesi; 2 – monohromator (difraksion gözenek); 3 – öwrenilýän madda üçin kýuweta; 4 – kompensator; 5 – kabul ediji enjam (dedektor).



7.12-nji surat. K_2SO_4 we $KMnO_4$ -nyň infragyzyý spektrleri.

üstünden geçirýärler we olary kabul edijide (5) bilelikde ýygnaý, intensiwlikleri boýunça deňeşdirýärler. Bu proses ölçemäge degişli bolan aralykdaky dürli täze tolkun uzynlyklary üçin gaýtalanýar.

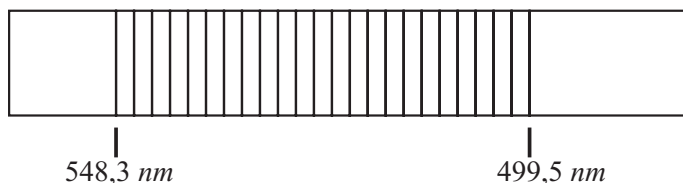
Häzirki zaman enjamlarynda radiotekniki shemanyň kömeği bilen ýuwdulma spektrleri, ýuwdulmanyň egri çyzygy (spektri) görnüşinde awtomatiki bellige alynýar. (7.12-nji surat).

Ordinatar okunda belli energiýaly, ýuwdulan ýagtylygyň mukdary (prosentde), absissalar okunda bolsa tolkunyň uzynlygy, yrgyldynyň ýygtylygy ýa-da tolkun sany bilen aňladylýan kwantlaryň energiýasy (reňkiligi) görkezilendir.

7.3.3. Ultramelewşe we görünýan şöhläniň spektroskopiýasy

Elektron geçmeleri görünýan we ultramelewşe şöhlelenmeleriniň kömeği bilen öwrenilýär. Munuň özi, molekulalaryň energetiki häsiýetiniň, ýagny olaryň oýandyrylma, ionlaşma we himiki baglanyşygynyň energiýasyny öwrenmäge mümkinçilik berýär. Himiki baglanyşygyň energiýasyny molekulany dissosirlenmäge mejbur edýän şöhlelenmäniň täsiri astynda kesgitleýärler.

Molekulanyň dissosirlenmegi üznüksiz spektriň emele gelmeği bilen gabat gelýär. Ýodyň bugunyň ýuwutma spektrinden görnüşü ýaly (7.13-nji surat) $\lambda = 499,5$ nm-de liniýa görnüşli spektr üznüksiz spektre geçýär. Bu bolsa ýodyň molekulasyň dissosirlenme prose-



7.13-nji surat. Ýod bugunyň ýuwutma spektri

sine gabat gelýär. Eger-de $\Delta E = h\nu$ deňlemeden disosiasiýanyň geçýän ν belli bolsa, onda E -ni, ýagny himiki baglanyşygyň energiýasyny kesgitlemek kyn däl (7.3-nji tablisa).

7.3-nji tablisa.

Käbir baglanyşyklaryň energiýasy

| Baglanyşyk | Baglanyşygyň energiýasy, kJ/mol | Baglanyşyk | Baglanyşygyň energiýasy, kJ/mol |
|------------|---------------------------------|------------|---------------------------------|
| K–K | 49 | N≡N | 940 |
| H–H | 435 | H–F | 563 |
| F–F | 159 | H–Cl | 431 |
| Cl–Cl | 240 | H–Br | 364 |
| Br–Br | 189 | H–OH | 495 |
| I–I | 149 | H–C | 415 |

7.3.4. Infragyzył spektroskopiýa

Yrgyldama spektrlerini (infragyzył şöhleleriniň kömegi bilen) öwrenmek netijesinde molekulanyň giňişlikdäki gurluşyny kesgitlemek we onuň himiki baglanyşygynyň tebigatyny häsiýetlendirmek bolar (meselem, molekulanyň polýarlygyny, polýarlaşmagyny, baglanyşygyň sanyny we ş.m.). Molekulanyň yrgyldama spektri esasan, yrgyldaýan atomlaryň we atom toparlarynyň massasyny we walent baglanyşygynyň berkligini häsiýetlendirýär. Walent baglanyşygynyň berkligi güýç konstantasy diýlip atlandyrylýan K ulylyga baglydyr (K -dn/sm) – ýa-da (mdn/Å-da ölçenilýar). Atomlar walent liniýalarynyň ugry boýunça (walent yrgyldamalary) ýa-da walent burçlaryň üýtgemeginiň (deformasiýa ýrgyldamalary) hasabyna yrgyldap, walent yrgyldamalary simmetriki we assimetriki bolup biler (7.14-nji surat).

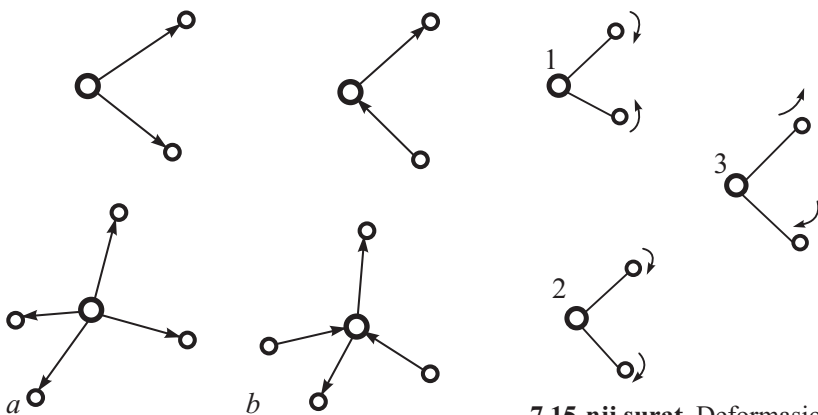
Deformasion yrgyldylar hem öz gezeginde maýatnik, gaýçy, işleme we ş.m. görnüşli yrgyldamalara bölünýär (7.15-nji surat). Walent yrgyldamasy himiki baglanyşygyň berkligini, deformasion yrgyldama bolsa walent burçlarynyň berkligini häsiýetlendirýär. Walent yrgyldamalaryň tolkun sanlarynyň esasynda güýç konstantasyny kesgitlemek bolýar. Güýç konstantasy baglanyşan atomlaryň tebigatyna we baglanyşygyň sanyna baglydyr. Käbir birleşmeleriň tolkun sanlary we güýç konstantalary. 7.4-nji tablissada getirilendir.

7.4-nji tablisa

Käbir molekularlaryň walent yrgyldamalarynyň tolkun sanlary we güýç konstantalary

| Baglanyşyk | Tolkun sany ω , sm^{-1} | Güýç konstantasy K $\text{mdn} / ^\circ\text{A}$ | Baglanyşyk | Tolkun sany ω , sm^{-1} | Güýç konstantasy K $\text{mdn} / ^\circ\text{A}$ |
|--------------|---|--|---------------------|---|--|
| H_2 | 4161 | 5,07 | $\text{O}-\text{H}$ | 2500–3450 | – |
| D_2 | 2993 | 5,24 | Cl_2 | 556 | 3,21 |
| HF | 3935 | 8,65 | $\text{C}=\text{O}$ | 1665–1750 | – |
| HCl | 3886 | 4,47 | O_2 | 1555 | 11,3 |
| CH | 2890–2830 | – | N_2 | 2329 | 22,2 |

Tablisadan görnüşi ýaly köp baglanyşykly molekularlaryň (N_2 , O_2) güýç konstantalarynyň bahasy bir baglanyşykly molekularlaryň güýç konstantalaryndan has ýokarydyr.



7.14-nji surat. Walent yrgyldamalary:
a) simmetriki; b) assimetriki.

7.15-nji surat. Deformasion yrgyldamalary: 1 – gaýçy görnüşli; 2 – maýatnik görnüşli; 3 – işleme görnüşli.

Näbelli birleşmäniň HB spektrinde, atom toparlaryna degişli häsiýetli liniýalaryň bolmagy (meselem, $C=O$, $O-H$ H_2 we ş.m) birleşmäniň düzümi we gurluşy barada käbir çaklamalar etmäge mümkinçilik berýär.

Aýlanma geçmeleriniň energiýasy molekulanyň massasyna we görnüşine baglydyr. Şeýlelikde, aýlanma spektrleriniň öwrenilmegi molekulanyň giňişlikdäki gurluşy, ýadrolaryň arasyndaky uzaklyk we walent burçlary barasynda gyzykly maglumat berýär.

7.4. RADIOSPEKTROSKOPIÝA

Radiospektroskopiýa metodynda madda tarapyndan saýlanyp ýuwudylýan radiotolkunyň uzynlygy (ýygylygy) kesgitlenilýär. Radiospektroskopiýa metodynyň arasynda magnit radiospektroskopiýa metody himiýada has giňden ulanylýar.

7.4.1. Magnit radiospektroskopiýa usullary

Magnit radiospektroskopiýa metodyna yadro magnit rezonansy (ÝaMR), elektron paramagnit rezonansy (EPR) metodlary degişlidir. Bu metodlar güýçli magnit meýdanymda ýerleşdirilen maddada yadro magnit energetiki derejeleriniň (ÝMR) we elektron magnit derejeleriniň (EPR) indusirlenmegine esaslanandyr. Magnit derejeleriniň arasyndaky energetiki geçmeler radiotolkun kwantlarynyň ýuwdylmagyna gabat gelýär. Radiotolkunyň ýuwdylmagy daşky magnit meýdanynyň naprýaženiýesi az-kem üýtgedilse energiýanyň ýuwdulmasy doly togtaýar. Bular ýaly saýlanyp ýuwdulma *rezonans görnüşli ýuwdulma* diýlip at berilýär.

Maddalaryň öwrenilmeginiň netijesi rezonans ýuwdulmasynyň egri çyzygy görnüşinde bellenilýär. Bu egri çyzyk ýuwdulýan energiýanyň, magnit meýdanynyň naprýaženiýesine baglylygyny görkezýär.

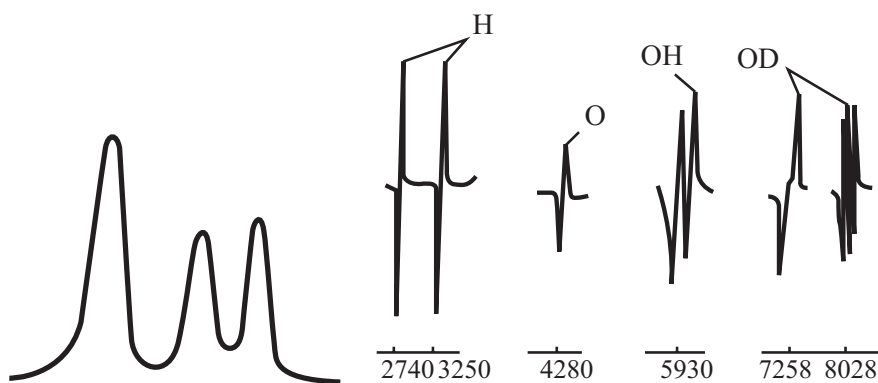
Ýuwdulma egri çyzygyndaky pikleriň görnüşleriniň we ýerleşişleriniň analizi maddanyň häsiýetini, strukturasyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. 7.16-njy suratda etil spirti üçin alnan ÝaMR

ýuwdulma egri çyzygy görkezilendir. Egri çyzykdaky pikleriň analizi C_2H_5OH molekulasynda dürli atom toparlaryndaky protonlar tarapyndan tolkunly rezonans görnüşinde ýuwdulmasy görkezilýär. Bu pikleriň meýdany özara 3 : 2 : 1 gatnaşykda bolup, munuň özi edil CH_3 , CH_2 we OH toparlaryndaky protonlaryň özara gatnaşyklary (3 : 2 : 1) ýalydyr. Şunuň ýaly ýol bilen etil spirtiniň we beýleki molekulalaryň gurluşy eksperimental ýol bilen subut edilýär.

Elektron paramagnet rezonansy (EPR) metodynda elektronlaryň radiotolkunlary rezonanslaýyn ýuwutma hadysasy ulanylýar. EPR metody paramagnet, ýagny täk elektronly maddalary öwrenmek üçin örän peýdalydyr.

Bu metod erginde erkin radikallary, köp dürli kompleks ionlary tapmak we olaryň konsentrasiýalaýny kesgitlemek, reaksiýalaryň mehanizmlerini öwrenmek we ş.m üçin giňden ulanylýar. Mundan başga-da EPR metody kompleks birleşmelerde himiki baglanyşygy öwrenmek üçin örän uly ähmiýete eýedir.

7.17-nji suratda wodorod, kislorod atomlarynyň we OH OD -yň erkin radikallarynyň EPR spektrleri getirilendir. Bular ýaly spektrler wodorodyň kislorod bilen täsir edişme reaksiýasy öwrenilende düşgelyär. Bu bolsa reaksiýanyň zynjyr mehanizmi görnüşinde, erkin radikallary emele getirmek arkaly geçýändigini subut edýär. Reaksiýa-



7.16-njy surat. Etil spirtiniň ÝMR spektri.

7.17-nji surat. H, O we erkin radikallaryň (OH , OD) EPR spektrleri.

nyň zonasynnda wodorod (H_2) D_2 bilen çalyşylanda spektrde deýteriý atomy we OD radikallary üçin häsiýetli bolan pikirler ýüze çykýar. Paramagnit rezonans hadysasy 1944–1946-njy ýyllarda açyldy.

7.5. FIZIKI-HIMIKI ANALIZ

Fiziki-himiki analiz, sistemanyň fiziki häsiýetiniň, onuň düzümine ýa-da daşky şertlere bolan baglansygyny öwrenýär. Bu bolsa sistemada bolup geçýän himiki özgerişleri anyklamaga we öwrenmäge mümkinçilik berýär.

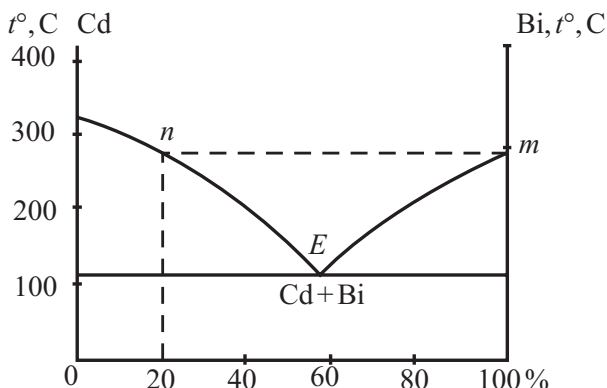
Sistemada bolup geçýän himiki öwrülişmelere, ereme we kristallaşma temperaturalarynyň, buguň basyşynyň, sistemanyň dykzlygynyň, gatylygynyň, elektrik geçirijiliginiň üýtgame häsiýetleri boýunça baha bermek bolar. Sistemany öwrenmegiň netijeleri gönüburçly koordinatalar okunda düzüm-häsiýet diagrammalary boýunça şekillen-dirilýär.

Köp görnüşli fiziki-himiki analizleriň içinde termiki analiz has giňden ulanylýar. Analiziň esasynda sistemanyň ereme temperaturasynyň, onuň düzümine baglylygyny görkezýän ereýjilik diagrammasyny gurýarlar we öwrenýärler. Ereýjilik diagrammasyny gurmak üçin ilki bilen, iki sany arassa maddadan düzümleri dürli bolan garyndylary taýýarlanylýar. Soňra her bir garyndyny aýratynlykda eredýärler we kem-kemden sowatmak arkaly onuň gatamaga başlaýan temperaturasyny kesgitleýärler.

Garyndynyň we tapylan temperaturanyň esasynda bolsa düzüm-temperatura diagrammasyny gurýarlar.

7.5.1. Ewtektiki garyndy emele getirýän maddalaryň ereýjilik diagrammasy

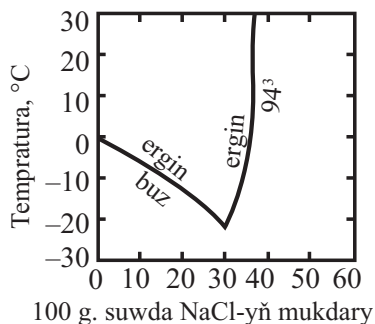
Eger-de ereýjilik diagrammasynnda minimum bar bolsa, onda ol eredilýän komponentleriň gaty halda ewtektikany emele getirýändigini görkezýär. Meselem, wismut we kadmiý suwuklyk ýagdaýynda biri-birinde islendik derejede eräp, gaty halda bolsa biri-birinde ere-



7.18-nji surat. Wismut-kadmiý sistemasynyň ýagdaý diagrammasy.

meýärler. Şonuň üçin hem ergin (rasplaw) ýuwaş-ýuwaşdan sowadylanda, ilki bilen wismut ýa-da kadmiý kristallaşyp başlaýar. Meselem, 20% wismutdan we 80% kadmiden durýan ergin sowadylanda, sistemada kadmiý gaty faza geçip başlaýar. Bu ýagdaý alnan düzüme gabat gelýän erginde (n -nokat) temperatura kadminiň kristallaşma temperaturasynyň derejesine ýetende başlaýar.

Belli bolşy ýaly, erginler eredijilere garanynda has pes temperaturada kristallaşyp başlaýar. Şonuň üçin hem kadminiň gaty hala geçmeginiň başlangyç temperaturasy onuň arassa ýagdaýdaky kristallaşma temperaturasyndan pesdir (7.18-nji surat). Kadminiň bölünip çykmagy we sistemanyň wismuta baýlaşmagy bilen, erginiň kristallaşma temperaturasy kem-kemden peselip, ewtektiki düzümde (E -nokat) ergin bitewi görnüşde kristallaşýar. Eger-de düzümi E -nokada gabat gelýän ergin sowadylsa, onda gaty fazanyň düzümi arassa ewtektika gabat gelýär. Erginiň komponentleriniň beýleki gatnaşyklarynda bolsa, ewtektikanyň we öň emele gelen has uly kadmiý ýa-da wismut kristallarynyň garyndysy



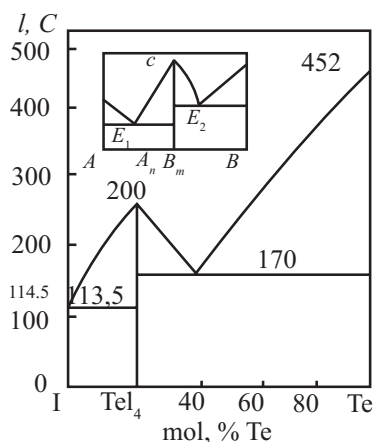
7.19-njy surat. $H_2O-NaCl$ sistemasynyň ýagdaý diagrammasy.

emele gelýär. Kristallaşma (ereme) temperaturasynyň egri çyzygynda minimuma duz ($\text{LiCl}-\text{KCl}$), sada madda we birleşme ($\text{Cu}-\text{CuO}$, $\text{Ni}-\text{NiS}$) sistemalarynda hem duş gelinýär.

Suwly erginlerde duzlaryň kristallaşma diagrammasy hem ýokarda getirilen ýagdaý diagrammalaryna meňzeşdir $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ sistemasyndaky ewtektiki garyndy NaCl 23,4% deň bolanda emele gelip, onuň kristallaşma temperaturasy – $21,2^\circ$ deňdir (7.19-njy surat). Suw, duz sistemasyndaky ewtektiki garyndylary kriogidratlar diýip atlandyryýarlar. Belli bolşy ýaly buz 0°C ereýär, şonuň üçin hem islendik kriogidrat garyndysy 0°C aşak temperaturada ereýär.

7.5.2. Himiki birleşmeleri emele getirýän sistemalaryň ereýjilik diagrammasy

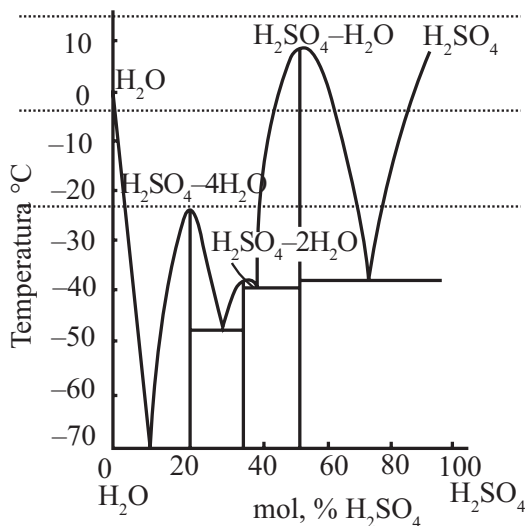
Ereýjilik diagrammasyndaky maksimum sistemada himiki birleşmäniň emele gelýändigini görkezýär. Muňa mysal edip, $\text{I}-\text{Te}$ sistemasyny görkezmek bolar (7.20-nji surat). Sistemadaky maksimum emele gelen birleşmäniň TeJ_4 ereme temperaturasyny görkezýär. Diagrammadaky minimumlar $\text{J}-\text{Te}_4$ we Te_4-Te sistemalarynda emele gelen ewtektikalara gabat gelýär. Eger-de ereýjilik diagrammasynda



7.20-nji surat. Durnukly himiki birleşme emele getirýän sistemanyň ýagdaý diagrammasy.

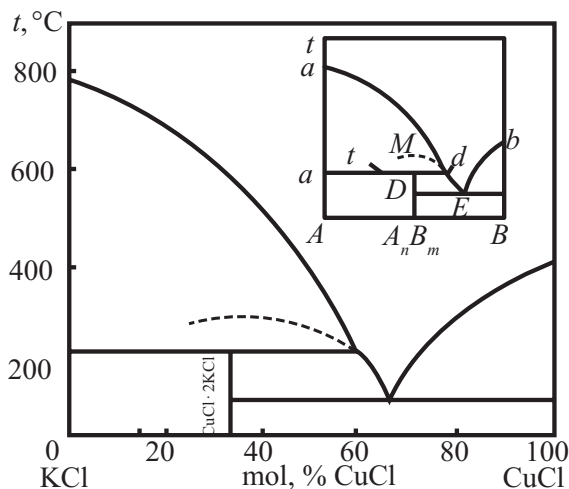
maksimumlaryň sany birden köp bolsa, onda bu ýagdaý komponentleriň birnäçe birleşme emele getirýändigini görkezýär. Meselem, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ sistemasyndaky maksimumlara esaslanyp, $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4$ gatnaşyklaryna baglylykda H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ görnüşli birleşmeleriň emele gelýändigini barasynda netije çykarmak bolar (7.21-nji surat).

Durnuksyz himiki birleşmeleri emele getirýän sistema üçin ýagdaý diagrammasy 7.22-nji suratda görke-



7.21-nji surat. $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ sistemanyň ýagdaý diagrammasy.

zilendir. t_0 -dan ýokary temperaturada birleşme dargaýar, ýagny onuň D nokatda eremegi suwuk fazanyň d düzümlü suwuklyga we A (a_1 nokat) kristallaryna dargamagy bilen geçýär. 7.22-nji suratdan görnüşi ýaly, $\text{CuCl} \cdot 2\text{KCl}$ (K_2CuCl_3) 200 °C golaý temperaturada KCl kristallaryna we 60% CuCl saklaýan doýgun ergine dargaýar.

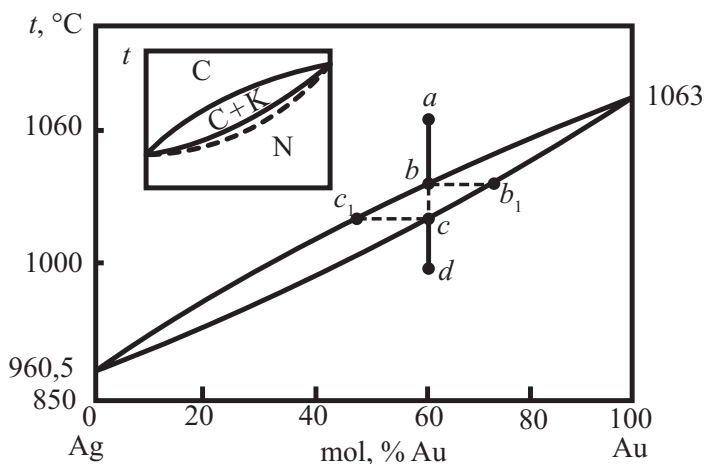


7.22-nji surat. Durnuksyz himiki birleşme emele getirýän sistemanyň ýagdaý diagrammasy.

7.5.3. Gaty erginleri emele getirýän maddalaryň ereýjilik diagrammasy

Polýarlaşmaklary, ululyklary, kristal strukturalary birmeňzeş ýa-da golaý maddalaryň molekulary (atomlary), erginlerde bilelik-de kristallaşmak bilen bitewi gaty erginleri emele getirýärler.

Gaty ergin emele getirýän sistemanyň ýagdaý diagrammasynda iki sany egri çyzyk bardyr. Ýokarky egri çyzyk (likwidus liniýasy) erginiň kristallar bilen deňagramlylyk ýagdaýyndaky düzümini görkezýär. Aşaky egri çyzyk (solidus liniýasy) bolsa, ergin bilen deňagramlylyk ýagdaýyndaky kristallaryň düzümini kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Şonuň üçin hem likwidus liniýasynyň ýokarsyndaky suwuk fazanyň durnuklylyk şertini, likwidus we solidus liniýalarynyň arasy bolsa kristal garyndylarynyň suwuk we gaty fazalaryň bilelikdäki durnuklylyk şertini görkezýär. Meselem, özünde 60% Au saklaýan suwuk faza (*a*-nokat) sowadylsa, ondan kristallaryň garyndysy bölünip aýrylýar. Şonda ilki başdaky altyn kristallarynyň garyndydaky mukdary 75% barabardyr (*b*-nokat). Gatamaklyk prosesiniň dowamynda doýgun erginiň düzümi üýtgäp, likwidus liniýasynyň bc_1 kesimi we oňa gabat gelýän gaty fazanyň düzümi bolsa, solidus liniýasynyň b_1c kesimi bilen aňladylýar. Suwuklygyň



7.23-nji surat. Gaty ergini emele getirýän maddalaryň ýagdaý diagrammasy.

iň soňky damjasynyň düzümi c_1 we onuň bilen deňagramlylyk ýagdaýyndaky kristalyň düzümi bolsa c gabat gelýär.

Ýokarda getirilen mysallar ereýjilik diagrammasynyň esasy üç görnüşinden, has ýönekeýleri bolup, praktikada örän çylşyrymly diagrammalar ýygy-ýygydan duş gelýär.

Termiki analiz metal splawlaryny öwrenmek üçin esasy rol oýnaýar.



VIII**ap**

HIMIKI TERMODINAMIKANYŇ WE KINETIKANYŇ ESASLARY

Himiýa ylymynyň esasy bölümleriniň biri himiki termodinamika (himiki reaksiýalaryň energiýasy we olaryň himiki deňagramlylygy baradaky düşünje) hem-de himiki kinetika (himiki reaksiýalaryň tizligi we onuň wagta görä üýtgemegi barada düşünje) we katalizdir. Bu bölümleri öwrenmegiň özi himiki prosesleri çuňňur özleşdirmäge mümkinçilik berýär.

8.1. TERMOHIMIÝA

Ýylylyk we iş. Materiýa dyngysyz hereketi bilen häsiýetlendirilýär. Energiýa bolsa, materiýanyň hereketiniň mukdar ölçegidir. Energiýa herekete baglylykda dürli görnüşlerde bolup biler. Sistemalaryň özara täsiri hereketiň başgaça aýdanyňda energiýanyň bir görnüşinden beýleki görnüşine geçmegi bilen bolup geçýär. Energiýanyň görnüşini üýtgetmegi himiýada esasan iki topara bölünýär. Birinjisine, hereketiň diňe özara degişip duran iki sany sistemalaryň molekularynyň haotiki çaknyşmaklarynyň netijesinde başga görnüşe geçmegi degişlidir (ýylylyk geçirijilik, şöhlelenmek). Hereketiň bu usul bilen geçirilmeginiň ölçegi ýylylykdyr. Ýagny, ýylylyk berlen sistemanyň emele getirýän bölejikleriniň (molekula, elektron we ş.m.) haotiki ýa-da tertipsiz hereketiniň mukdar ölçegidir.

Ikinji topara hereketiň geçmeginiň dürli görnüşleri, ýagny haýsydyr bir güýjüň täsir etmegi netijesinde örän köp sanly molekulary saklaýan sistemanyň garyşmagy degişlidir. Mysal üçin, basyşyň tä-

siri netijesinde gazlaryň giňelmegi, elektrik mukdarynyň elektrostatiki potentsiallarynyň uly ýerinden kiçi ýerine geçmegi we ş.m. Şeýle usul bilen hereketiň geçirilmeginiň umumy ölçegi işdir. Umuman, iş ýylylygyň tersine, tertipli hereketiň mukdar ölçegidir.

Hemişelik basyşyň täsiri netijesinde gazlaryň göwrüminiň giňelmegindäki işi şeýle aňlatmak bolar (başky we ahyrky göwrümleri degişlilikde V_1 we V_2 bolsa):

$$A = P(V_2 - V_1). \quad 8.1$$

Elektrik mukdarynyň q işini hem, potentsiallaryň φ_1 we φ_2 deň bolan mahalynda, şeýle ýazmak bolar:

$$A = q(\varphi_2 - \varphi_1). \quad 8.2$$

Hereketiň bir görnüşinden beýleki görnüşine öwürilmegi hemişe hökmany ekwiwalent gatnaşyklarda bolmalydyrlar. Bu ekwiwalentlilik energiýanyň saklanmak kanunynyň bolşy ýaly tebigy kanundyr. Munuň özi şeýle zady aňladýar. Eger-de sistema, başgaça aýdylanda maddalar köplüğine ýylylygyň käbir mukdary berlende, bu ýylylygyň aşadaky ýagdaýlara sarp edilmegi mümkin:

- 1) sistemanyň içki energiýasyny üýtgetmäge;
- 2) daşardan täsir edilýän güýjüň garşysyna haýsydyr bir işiň ýerine ýetirilmegine.

8.1.1. Reaksiýanyň ýylylyk effekti, içki energiýa we entalpiýa

Sistemanyň ýagdaýyny beýan etmekde içki energiýanyň (U) we entalpiýanyň (H) ähmiýeti örän uludyr.

Sistemanyň içki energiýasy onuň doly energiýasyny görkezmek bilen molekulalaryň hereket energiýasynyň, atomlardaky hem-de molekulalardaky ýadrolaryň, elektronlaryň hereket energiýalarynyň we ýadrolaryň içki energiýasynyň, molekulalaryň özara täsir ediş energiýasynyň we ş.m. jemlerine deňdir (sistemanyň potensial we kinetiki energiýasyndan başga). Goý, haýsy hem bolsa bir sistema ýylylyk Q kabul etmek bilen M ýagdaýyndan N ýagdaýa geçýän bol-

sun, onda ol ýylylyk sistemanyň içki energiýasyny üýtgetmäge ΔU we daşky güýçlere garşy iş üçin A sarp edilýändir.

$$Q = \Delta U + A. \quad 8.3$$

Himiki reaksiýalarda daşky güýç esasan basyşdyr. Şonuň üçin hem ýylylyk daşky basyşa garşy iş üçin sarp edilýär. Diýmek, ol iş ýokarda belläp geçişimiz ýaly (8.1) basyşyň P we göwrümiň üýtgemeginiň köpeltmek hasylyna deňdir.

Eger-de proses hemişelik göwürümde (izohor) geçýän bolsa $\Delta V=0$, kabul edilýän ýa-da bölünip çykarylýan energiýa Q_v diňe sistemanyň içki energiýasynyň üýtgemegi üçin sarp edilýändir.

$$Q = \Delta U.$$

Eger-de sistemada proses hemişelik basyşda (izobar) geçýän bolsa, onda ΔV ululyk reaksiýanyň emele getirýän maddalarynyň göwrüminiň jeminden reaksiýa gatnaşýan maddalaryň göwürümleriniň jeminiň aýrylmagyna deňdir.

$aA + bB + \dots = dD + eE \dots$ görnüşdäki reaksiýa üçin

$$\Delta V = \sum V_{\text{e.g.}} - \sum V_{\text{r.g.}},$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1),$$

ýa-da
$$Q_p = (U_2 - PV_2) - (U_1 - PV_1).$$

bilen belgiläp alarys.

$$U + PV = H$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad 8.4$$

H – sistemanyň entalpiýasy (ýylylyk mukdaryny saklap bilijilik ukyby) diýilýär. ΔH – basyş hemişelik bolanda reaksiýanyň ýylylyk effektidir, başgaça aýdylanda entalpiýanyň üýtgemegidir.

Şeýlelikde, ýokarda görkezilen reaksiýa üçin QV we QP degişlilikde deňdir:

$$Q_v = \Delta U = \sum U_{\text{e.g.}} - \sum U_{\text{r.g.}},$$

$$Q_p = \Delta H = \sum H_{\text{e.g.}} - \sum H_{\text{r.g.}}. \quad 8.5$$

Reaksiýanyň ýylylyk effekti temperatura örän az baglydyr. Bu baglylygy himiki ýa-da fiziki hadysanyň dowamynda ýylylyk sygymynyň üýtgemegi ΔC_p bilen kesgitleýärler:

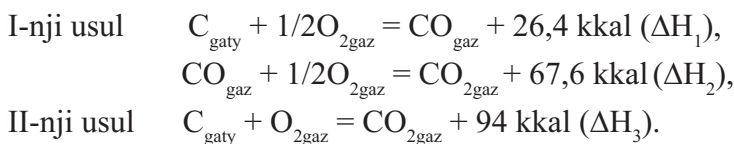
$$\Delta H_{T_2}^o = \Delta H_{T_1}^o + \Delta C_p(T_2 - T_1).$$

Bu ýerde ýylylyk sygymynyň (ΔC_p) bahasy örän kiçi bolany üçin entalpiýanyň üýtgemegi (ΔH^o) temperatura bagly däldir diýip almak bolar, ýagny $\Delta H_{T_1}^o = \Delta H_{T_2}^o$. Şonuň üçin hem islendik temperaturada ýylylyk effektlerini hasaplanyňda ΔH -yň 25 °C-da 1 atmosfera basyşda alnan standart bahasy (ΔH_{298}^o) ulanylýar.

Himiýanyň, himiki reaksiýalaryň we fiziki hadysalaryň ýylylyk effektini hem-de maddalaryň käbir ýylylyga degişli häsiýetlerini öwrenýän bölümüne *termohimiýa* diýilýär. Şonuň üçin hem ýylylyk effekti görkezilen reaksiýalaryň deňlemeleri termohimiki deňlemeler diýen ady alandyr.

Termohimiýanyň esasy G. I. Gessiň kanunydyr. Bu kanun massalaryň we energiýanyň saklanmak kanunynyň gönümel netijesidir. Ýagny, **ýylylyk effekti, prosesň geçýän ýoluna bagly bolman diňe sistemanyň başlangyç we ahyrky ýagdaýlaryna baglydyr (Gessiň kanuny).**

Meselem, kömürturşy gazyny iki ýol bilen almak bolar:



I ýol bilen geçýän reaksiýalaryň ýylylyk effektleriniň jemi II ýol bilen geçýän reaksiýanyň ýylylyk efektine deňdir. Gessiň kanunyna laýyklykda CO_2 -iň göni sada maddalardan emele gelmeginiň ýylylyk effekti onuň CO-nyň üsti bilen emele gelmeginiň ýylylyk efektine deňdir, ýagny

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 + \Delta H_1 = 26,4 + 67,6 = 96 \text{ kkal}.$$

Gessiň kanuny himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektini hasaplamakda giňden ulanylýar. Şonuň bilen birlikde himiki birleşmeleriň

entalpiýasy we organiki maddalaryň ýanmagynyň ýylylygy diýen düşünje uly ähmiýete eýedir.

Himiki birleşmäniň entalpiýasy ΔH diýlip, sada maddalardan bir gram-mol birleşmäniň emele gelmegindäki ýüze çykýan reaksiýanyň ýylylyk efektine aýdylýar (Sada maddalaryň entalpiýasy nola deň diýip hasap edilýär).

Meselem:

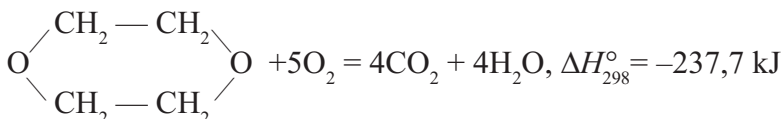


$$\Delta H_{\text{HCl}} = -\frac{Q}{2} = -\frac{44,2}{2} = -22,1 \text{ kkal.}$$

Temperaturasy 25°C (298°K) basyşy bir atmosfera bolan şertde hasaplanýan entalpiýa standart entalpiýa diýilýär (ΔH_{298}°).

Organiki maddalaryň ýanmagynyň ýylylygy olaryň kislorod bilen birleşip uglerodyň oksidiniň (IV) CO_2 , suwyň H_2O we reaksiýanyň beýleki önümleriniň emele gelmegi üçin, bir atmosfera basyşda we 25°C (298°K) temperaturada, gerek bolan ýylylyk efektidir.

Mysal üçin:



8.1-nji tablisa.

Käbir maddalaryň standart entalpiýasy we entropiýasy

| Deňagramlylyk ýagdaýyndaky madda | ΔH_{298}° kkal/mol | ΔS_{298}° kkal/mol, grad | Deňagramlylyk ýagdaýyndaky madda | ΔH_{298}° kkal/mol | ΔS_{298}° kkal/mol, grad |
|--|------------------------------------|---|--|------------------------------------|---|
| C | 0,0 | 0,136 | SO_3 | 94,4 | 61 |
| C_2H_2 | 12,5 | 52 | P_2O_5 | 360 | 32 |
| C_2H_6 | -20 | 55 | Cl_2 | 0 | 53 |
| CO_2 | -94 | 51 | O_2 | 0 | 49 |
| CO | -26,4 | 47 | H_2 | 0 | 31 |
| HCl | -22 | 46 | CaO | 151,3 | 9,5 |
| H_2O (gaz) | -58 | 45 | S_K | 0 | 7,6 |
| H_2O (suw) | -68 | 17 | | | |

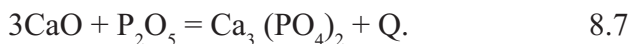
Himiki reaksiýalar üçin has ýygy ulanylýan ululyk himiki birleşmäniň entalpiýasydyr, käbir himiki birleşmäniň entalpiýasy 8.1-nji tablisada görkezilendir.

Himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektini hasaplamak üçin reaksiýada emele gelyän maddalaryň entalpiýalarynyň jeminden reaksiýa gatnaşýan maddalaryň entalpiýalarynyň jemini aýyrmalydyr.

$$Q_p = \sum \Delta H_{\text{e.g.}} - \sum \Delta H_{\text{r.g.}} \quad 8.6$$

Bu deňleme reaksiýalaryň ýylylyk effektini hasaplamak üçin deňlemedir.

Ýokarky aýdylanlara şu mysalyň üstünde garap geçeliň:



Reaksiýanyň ýylylyk effektini hasaplamak üçin tablisadan reaksiýa gatnaşýan we emele gelyän maddalaryň standart entalpiýalaryny taparys

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CaO}) = 151,3 \text{ kkal/mol},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{P}_2\text{O}_5) = 360,0 \text{ kkal/mol},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 986,2 \text{ kkal/mol}.$$

Şeýlelikde:

$$\text{Ca} + 1/2\text{O}_2 = \text{CaO} + 151,3, \quad 8.8$$

$$2\text{P} + 5/2\text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5 + 360, \quad 8.9$$

$$3\text{Ca} + 2\text{P} + 4\text{O}_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 986,2. \quad 8.10$$

Gessiň kanunyna laýyklykda (8.8, 8.9, 8.10) deňlemeleri goşup, jemleýji deňlemedäki başky we ahyrky maddalaryň ýagdaýlaryny (8.7) deňlemäniň başky we ahyrky maddalarynyň ýagdaýlaryna gabat geler ýaly etmeli. Munuň üçin (8.8) deňlemäni 3 köpeldip,

$$3\text{Ca} + 3/2\text{O}_2 = 3\text{CaO} + 453,9.$$

8.9 deňlemäni goşup we jemini (8.10) deňlemeden aýryp alarys.

$$3\text{Ca} + 4\text{O}_2 + 2\text{P} = 3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + [-(453,9 + 360)],$$

$$3\text{Ca} + 4\text{O}_2 + 2\text{P} - 3\text{Ca} - 4\text{O}_2 - 2\text{P} =$$

$$= \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - 3\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 + [986,2 - (453,9 + 360)]$$



Bu ýerden $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ emele gelmegindäki reaksiýanyň ýylylyk effekti

$$Q_p = 986,2 - (453,9 + 360) = 172,3 \text{ kkal}$$

ýa-da umumy görnüşinde (8.7) deňlemeden:

$$Q_p = -\Delta H = \sum \Delta H_{e.g.} - \sum \Delta H_{r.g.}$$

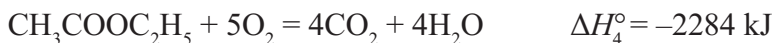
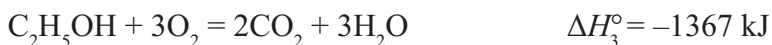
$$Q_p = 986,2 - (453,9 + 360) = 172,3 \text{ kkal.}$$

Munuň özi Gessiň kanunundan çykýan ilkinji netijesiniň matematiki görnüşidir, himiki deňlemäniň ýylylyk balansydyr.

Indi bolsa organiki maddalaryň arasyndaky reaksiýalaryň ýylylyk efektine seredeliň. Mysal üçin:



Reaksiýanyň ýylylyk effektini ΔH_1° oňa gatnaşýan organiki maddalaryň ýanmagynyň ýylylygynyň jemi bilen hasaplamak bolar.



Ýanmagyň ýylylyklaryny jemlemek bilen reaksiýanyň ýylylyk effektini taparys.

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ = -871,1 - 1367,0 + 2284,0 = 46 \text{ kJ.}$$

Bu deňlemeden bolsa Gessiň kanunynyň ikinji netijesi gelip çykýar. Ýagny, organiki maddalaryň arasyndaky reaksiýanyň ýylylyk effekti reaksiýa girýän maddalaryň ýanmagynyň ýylylyklarynyň jeminden emele gelýän maddalaryň ýanmagynyň ýylylyklarynyň jeminiň aýrylmagyna deňdir.

Himiki we fiziki hadysalaryň ýylylyk efektlerine seredeliň.

Fiziki hadysalar maddalaryň düzümi üýtgemän olaryň bir ýagdaýyndan beýleki hal-ýagdaýyna geçmegidir. Ýagny, bu hadysa su-

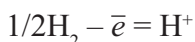
blimasiýa (gaty maddalaryň suwuk halyna geçmän gaz halyna geçmegi), bugarmak, maddalaryň gyzdyrylyp eredilmegi we beýlekiler degişlidirler. Meselem:

| | | |
|--------------------|------------------------|--------------------------------------|
| sublimasiýa | $J_2 = (J_2),$ | $\Delta H^\circ = 62,42 \text{ kJ}.$ |
| bugarmak | $H_2O = (H_2O),$ | $\Delta H^\circ = 41,02 \text{ kJ}.$ |
| gyzdyrylyp eretmek | $AlBr_3 = \{AlBr_3\},$ | $\Delta H^\circ = 11,34 \text{ kJ}.$ |

Gaty maddalaryň suwuk halýndan gaz ýagdaýyna yzygiderli geçmegi bilen bolýan fiziki hadysalar endotermiki proseslerdir. Munuň sebäbi bolsa, maddalaryň berlen yzygiderlikdäki öwrülişiklerinde soňky ýagdaýy özünden önündäki bilen deňeşdirilende bölejikleriň hereketiniň we özara ýerleşişiniň tertipsizliginiň artmagy bilen düşündirilýär. Bölejikleriň hereketiniň artmagy baglanyşyklaryň gowşamagyna getirýär we energiýanyň belli bir bölegini talap edýär. Fiziki hadysalar berlen basyşda belli bir temperaturada geçýär. Ýagny, 760 mm.sim.süt. basyşda 0°C -da suwda gatamak ýa-da eremek hadysasy, 100°C -da bolsa gaýnamak hadysasy bolýar.

Himiki hadysalar – munuň özi fiziki hadysalardan tapawutlylykda maddalaryň düzüminiň üýtgemegi bilen bolup geçýär. Bu hadysalara, başgaça, *himiki reaksiýalar* diýilýär. Himiki reaksiýalaryň hem fiziki hadysalar ýaly köp görnüşleri bardyr. Olara termohimiýanyň nukdaý nazaryndan seredeliň.

Elektrolitiki dissosiasıya prosesi we elektrolitleriň suwdaky erginleriniň öwrülişikleri himiki reaksiýalaryň bir görnüşidir. Birleşmeleriniň eredijilerde eräp ionlara dargamagy (elektrolitiki dissosiasıya) adaty himiki reaksiýalara meňzeşdir. Olaryň termohimiki ululyklary 8.2-nji tablisada görkezilendir. $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$, $C_{H_2} = 1,0 \text{ kmol/m}^3$ bolanda suw ergininde wodorod ionlarynyň



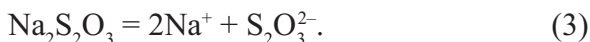
emele gelmegi üçin gerek bolan ýylylygy nola deň diýip kabul edilendir. Beýleki ionlaryň emele gelmeginiň ýylylygy wodoroda oňnositellikde alnandyr.

8.2-nji tablisa

Suw erginindäki ionlaryň termohimiki ululyklary

| Ion | ΔH_{298}° kJ/mol | ΔG_{298}° kJ/mol | ΔS_{298}° J/(mol · K) |
|---|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| Al ³⁺ | –524.7 | –481.2 | –313.4 |
| Ba ²⁺ | –338.36 | –560.7 | 13 |
| Br [–] | –120.92 | –102.82 | 80.71 |
| CO ₃ ^{2–} | –676.26 | –528.10 | –53.1 |
| Ca ²⁺ | –542.96 | –553.04 | –55.2 |
| Cl [–] | –167.46 | –131.17 | 55.10 |
| H ⁺ | 0 | 0 | 0 |
| Hg ²⁺ | 174.01 | 164.18 | –22.6 |
| I [–] | –55.94 | –51.67 | 109.37 |
| K ⁺ | –251.21 | –282.28 | 102.5 |
| Mg ²⁺ | –461.96 | –456.01 | –118.0 |
| Zn ²⁺ | –152.42 | –147.21 | –106.48 |
| Na ⁺ | –239.66 | –261.87 | 60.2 |
| NH ₄ ⁺ | –132.80 | –79.5 | 112.84 |
| OH [–] | –229.94 | –157.3 | –10.54 |
| SO ₄ ^{2–} | –907.51 | –742.98 | 17.2 |
| S ₂ O ₃ ^{2–} | –609.6 | – | – |
| F [–] | –329.11 | –276.48 | –9.6 |

Ionlaryň emele gelmeginiň ýylylygy belli bolsa, onda Gessiň kanunynyň esasynda maddalaryň eremeginiň (dissosirlenmeginiň) ýylylyk mukdaryny ΔH_{298}° hasaplamak bolar. Goý, NaCl, NaOH we Na₂S₂O₃ suwda dissosirlensin:



8.1-nji we 8.2-nji tablisalardan kristalliki birleşmeler we ionlar üçin ΔH_{298}° -nyň deňişli bahasyny goýup, Gessiň kanuny boýunça alarys:

$$1) \Delta H_{298}^{\circ} = -239,7 - 167,5 - (-410,9) = 3,7 \text{ kJ.}$$

$$2) \Delta H_{298}^{\circ} = -239,7 - 228,4 - (-426,8) = -41,3 \text{ kJ.}$$

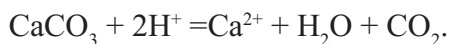
$$3) \Delta H_{298}^{\circ} = 2 \cdot (-239,7) - 609,6 - (-1117) = 28 \text{ kJ.}$$

ΔH_{298}° -iň bu bahalary NaCl-yň eremek hadysasynyň gowşak endotermiki, NaOH-yň ekzotermiki we $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -iň endotermiki prosesdigini tassyklaýar. Tejribelerden görnüşi ýaly natriý gidroksidi suwda eredilende ýylylyk bölünip çykýandygyny (erginiň gyzýandygyny) tiosulfat natriý erände bolsa erginiň sowaýandygyny bilýäris. Reaksiýada emele gelýän ýylylygyň bahasy polojitel bolsa ($\Delta H^{\circ} > 0$), ýagny ýylylyk siňdirilýän bolsa, onda oňa *endotermiki proses* diýilýär. Eger-de otrisatel bolsa ($\Delta H^{\circ} < 0$), ýylylyk bölünip çykýan bolsa, onda *ekzotermiki proses* diýilýär.

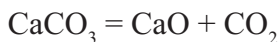
Maddalaryň eremeginiň ýylylyk effekti eredijiniň we ereýän maddalaryň molekularynyň arasyndaky özara täsiri bilen kesgitlenilýär. Bu ýylylyk, eredijiniň mukdaryna we tebigatyna baglydyr. 1 mol kükürt kislotasy dürli mukdardaky suwda erände bölünip çykýan ýylylygyň mukdary hem üýtgeşikdir. Ýagny:



Eredijiniň tebigatyna baglylygyna seredip geçeliň. Karbonat kalsiý arassa suwda däl-de kislota garylan suwda ereýär diýeliň. Onda, aşakdaky proses bolup geçer:



Bu prosesin geçmegi birnäçe basgançakdan durýar. Ýagny, karbonat kalsiý belli bir ýylylygy kabul etmek bilen dargaýar:

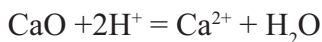


$$\Delta H^{\circ} \text{ kJ} \quad -1186,2 - 634,7 - 393,3.$$

Ol ýylylygy berlen ΔH° -yň bahasy boýunça Gessiň kanuny esasynda taparys.

$$\Delta H_1^\circ = -634,7 - 393,3 - (-1186,2) = 158,2 \text{ kJ.}$$

Bu endotermiki effekt kalsiý karbonatynyň temperatura durnuklydygyny aňladýar. Beýleki bir tarapdan emele gelen maddalaryň biri kalsiniň oksidi kislota ekzotermiki ereýär:



$$\Delta H^\circ \text{ kJ} \quad -634,7 \quad 0,00 \quad -543,1 \quad -285,8$$

Ýylylyk effektini hasaplalyň:

$$\Delta H_2^\circ = -543,1 - 285,8 - (-634,7) = -193,3 \text{ kJ.}$$

Kalsiý karbonatynyň eremeginiň ýylylyk effektleriniň jemini tapalyň:

$$\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = 158,2 - 193,3 = -35,1 \text{ kJ.}$$

Umuman bu proses ekzotermiki prosesdir we adaty temperatura-da öz-özünden geçýändir.

Himiki birleşmeleriň emele gelmegindäki ýylylygy hasaplamak üçin olaryň sada maddalardan (ýokarda seredilip geçildi) däl-de atomlardan emele gelyändiginden ugur alalyň. Şol prosesdäki bölünip çykýan ýylylyk, berlen birleşme üçin, oňa girýän atomlaryň arasyndaky hemme baglanyşygyň energiýasynyň ölçegidir. Munuň himiki baglanyşygyň energiýasy diýen düşüňjani çuňlaşdyrmaga ähmiýeti örän uludyr, ýagny baglanyşygyň energiýasy munuň özi berlen baglanyşygy üzmek, başgaça aýdylanda olary atomlara dargatmak üçin gerek bolan energiýa aýdylýar. Birleşmedäki ähli baglanyşyklaryň energiýalaryny jemleseň, molekulanyň atomlardan emele gelmek üçin gerek bolan energiýasyny (ýa-da ýylylygyny) alarys. Atomlara dargamak prosesiniň mysaly hökmünde iki atomly gomogen molekulalaryň dissosiýasiýa reaksiýasyna seredeliň:

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2 = 2\text{N} & \Delta H^\circ = 946 \text{ kJ.} \\ \text{O}_2 = 2\text{O} & \Delta H^\circ = 495 \text{ kJ.} \\ \text{F}_2 = 2\text{F} & \Delta H^\circ = 157,3 \text{ kJ.} \end{array}$$

Atomizasiýa prosesinden ugur alyp (molekulalaryň atomlara dissosirlenmegi) himiki baglanyşygyň energiýasyny köp atomly getero-

gen birleşmelerde hem hasaplamak bolar. Mysal üçin suwda, ammiakda we metanda. Atomizasiýa prosesindäki energiýanyň bahasyny ýazalyň.



Struktura formulalaryna laýyklykda bu molekulalarda, ýagny suwuň molekulasynda iki, ammiakda üç we metanda dört sany himiki baglanyşyklar bardyr. Onda bu molekulalardaky O–H, N–H we C–H baglanyşyklaryň biriniň energiýasy aşakdaka deňdir:

$$\Delta H_{\text{O-H}}^\circ = \frac{925,5}{2} = 426,8 \text{ kJ.}$$

$$\Delta H_{\text{N-H}}^\circ = \frac{1172,8}{3} = 390,8 \text{ kJ.}$$

$$\Delta H_{\text{C-H}}^\circ = \frac{1615,2}{4} = 416,3 \text{ kJ.}$$

Molekulada üç we ondan hem köp dürli elementler bolsa, onda olaryň arasyndaky baglanyşygyň üzülmegi üçin gerek bolan energiýany hasaplamak mümkindir. Ýöne munuň özi belli bir kynçylyklary döredýär hem-de ähtibarsyzdyr. Mysal üçin, dihlormetana seredeliň. Ony metanyň we tetrahlormetanyň önümi diýip almak bolar:



Berlen molekulalardaky himiki baglanyşyklary üzmek üçin gerek bolan umumy energiýa aşakdaky ýalydyr:



Metanyň molekulasynda C–H baglanyşygyň energiýasy ýokarda seredip geçişimiz ýaly 416,3 kJ-dyr. Dörthlorly uglerodyň molekulasynda C–Cl baglanyşygyň energiýasy bolsa

$$\Delta H_{\text{C-Cl}} = \frac{1310,4}{4} = 327,6 \text{ kJ.}$$

Eger-de, metandan we tetrahlorometandan, dihlormetan emele gelende C–H we C–Cl baglanyşyklaryň energiýasy üýtgemeýär diýip bellesek, onda CH_2Cl_2 -niň molekulasy üçin şeýle alarys.

$$\Delta H^\circ = 2 \cdot 416,3 + 2 \cdot 327,6 = 1487,8 \text{ kJ.}$$

Dihlormetanyň molekulasyndaky baglanyşygy üzmegiň umumy energiýasyny hasaplamalaryň iki bahasy biri-birine ýakyn gelýär (1484,9 kJ we 1487,8 kJ). Görnüşi ýaly atomlaryň baglanyşygynyň energiýasynyň berlen elementleriň jübüti üçin ululygy beýleki jübüti-ne bagly däldir, ýagny ýokardaky mysalda C–H baglanyşygy üzmegiň energiýasy metanda hem-de dihlormetanda üýtgemän galýar. Ýöne, beýle gabat gelme hemme ýagdaýlarda häsiýetli däldir we üç hem-de ondan hem köp elementleri saklaýan geterobirleşmeleriň molekullaryndaky üzülmek energiýasyny takyk hasaplamagynyň özi örän çylşyrymly meseleleriň biri bolup durýar.

8.3-nji tablisa

Himiki baglanyşyklaryň energiýasy

| Baglanyşyk | Molekula | Baglanyşygyň energiýasy, kkal/mol | Baglanyşyk | Molekula | Baglanyşygyň energiýasy, kkal/mol |
|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| C–H | Alkanlar | 98,7 | C–N | Aminler, nitro-alkanlar | 65,9 |
| C–H | Alkenler | 99,4 | C≡N | HCN, (CN) ₂ | 207,9 |
| C–H | Alkinler, HCN, CHCl_3 | 96,3 | O–H | H ₂ O | 109,4 |
| C–H | Benzol | 100,7 | O–H | Spirtler | 104,7 |
| C–Cl | Alkilhloridler | 76,0 | O–F | F ₂ O | 45,0 |
| C–Cl | CCl_4 we CHCl_3 | 75,8 | O–Cl | Cl ₂ O | 48,9 |
| C–Cl | COCl ₂ | 74,4 | O–O | H ₂ O ₂ | 33,3 |
| C–Br | Alkilbromidler | 63,3 | S–H | H ₂ S | 86,8 |

8.3-nji tablisanyň dowamy

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------|-------------------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|
| C–J | Alkiliodidler | 47,2 | S–Cl | S ₂ Cl ₂ | 71,6 |
| C–C | Alkanlar (CN) ₂ | 79,3 | S=O | SO ₂ | 125,9 |
| C–C | RCHO, RR'CO | 83,3 | S–S | S ₂ Cl ₂ | 69,0 |
| C–C | Benzol hal- kasy | 116,4 | N–H | NH ₃ , aminler | 92,0 |
| C=C | Alkenler | 140,5 | N=O | Nitroalkanlar | 103,9 |
| C≡C | Alkinler | 196,7 | N=O | NO | 149,4 |
| C–O | Spiritler, sada efirler | 79,6 | N–N | N ₂ O ₄ | 42,5 |
| C=O | RCHO, RR'CO | 168,7 | As–H | AsH ₃ | 47,5 |
| C=O | CO ₂ | 191,0 | As–Cl | AsCl ₃ | 60,3 |
| C=O | CO | 255,8 | As–Br | AsBr ₃ | 51,8 |
| As–As | As ₄ | 15,1 | As–J | AsJ ₃ | 33,1 |

Baglanyşygyň energiýasynyň bahasy birleşmeleriň toparynyň emele gelmegindäki ýylylygy hasaplamalaryň esasynda kesgitlenýär. Ýagny, termohimiki ululyklardan hasaplanan birleşmeleriň emele gelmeginiň ýylylygynyň ortaça ululygy hökmünde alynýar. Ortaça ululygy hökmünde almak usuly bilen kesgirtirilen käbir esasy baglanyşyklaryň energiýasy 8.3-nji tablisada görkezilendir.

8.2. ENTROPIÝA

Islendik maddany onuň içki energiýasynyň ätiýajy we tertipsizlik derejesi boýunça häsiýetlendirmek bolar. Her bir jisim tertipsiz hereket etmäge çalyşýar, netijede sistema has tertipli ýagdaýdan tertipsiz ýagdaýa geçýär.

Bu ýagdaýy mukdar taýdan häsiýetlendirýän ululyga entropiýa (S) diýilýär.

Bir ýagdaýdan (N) başga ýagdaýa (M) geçýän izolirlenen sistemada entropiýanyň üýtgemegi (ΔS) aşakdaky formulada aňladylýar:

$$\Delta S = R \ln \frac{M_{\text{ýagdaýdaky tertipsizlik}}}{N_{\text{ýagdaýdaky tertipsizlik}}} \quad 8.11$$

R – gaz hemişeligi.

Meselem, ýokary basyşdaky gazly N ballony M boş ballon bilen birikdirilende gaz M ballonyň, bütin göwrümüne ýaýrar.



Netijede sistema has tertipli ýagdaýdan tertipsiz ýagdaýa geçär, entropiýa ulalar.

Tertipsiz ýagdaýdaky sistemanyň öz-özünden has tertipli ýagdaýa geçmeginiň mümkinçiligi örän azdyr. Bular ýaly ýagdaýda sistemanyň entropiýasy otirisateldir – ΔS we onuň bahasy kemelýändir.

Gaty madda erände, suwuk madda gaz görnüşe geçende sistemanyň tertipsizligi artýar we entropiýa ulalýar. Ergindäki maddalar kristal ýagdaýa we gazlar suwuklyga öwrilenlerinde sistemanyň tertiplilik derejesi ýokarlanýar we netijede entropiýa peselýär. Standart entalpiýa ýaly 25°C we bir atmosfera basyş ýagdaýyndaky entropiýa standart entropiýa (S_{298}°) diýilýär. Maddalaryň standart entropiýasy degişli prosesleriň netijesinde sistemada entropiýanyň üýtgeýşini kesgitlemek üçin ulanylýar.

Meselem, berlen reaksiýa üçin $nN + mM \dots = lL + iI + \dots$ entropiýanyň üýtgemegi

$$\Delta S = (lS_L + iS_I + \dots) - (nS_N + mS_M + \dots)$$

ýa-da

$$\Delta S = \sum S_{e.g} - \sum S_{r.g}$$

deňdir.

Entropiýa tertipsizligiň ölçegi hökmünde diňe bir maddalarydaky bölejigiň hereketi bilen däl-de eýsem onuň massasy, özara ýerleşiş häsiýeti we şol bölejikleriň sany bilen hem baglanyşyklydyr. Ýagny, 1 mol gaz görnüşindäki iki atomly fosforyň entropiýasy $218,4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, dört atomly fosforyňky bolsa $279,9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

Gurluşlary boýunça CH_4 , CF_4 , CBr_4 ýaly birmeňzeş gaz görnüşindäki molekulalaryň massalarynyň artmagy bilen olaryň entropiýasy hem artýar.

$$S_{\text{CH}_4} = 186,2; S_{\text{CF}_4} = 261,5; S_{\text{CBr}_4} = 358,2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$$

Maddalaryň entropiýasy nola deň bolup bilmez. Kristalliki gözennükleriniň strukturasynyň doly tertipleşen wagty (0°K temperatura-da) entropiýanyň nola deň bolmagy mümkin. Käbir maddalaryň standart entropiýasynyň bahasy 8.1-nji tablisada görkezilendir. Tablisada görnüşi ýaly olaryň bahasy noldan uludyr.

8.3. IZOBAR-IZOTERMIKI POTENSIAL

Himiki proseslerde bir wagtyň özünde maddalaryň birleşip has çylşyrymlaşmaga (entalpiýanyň kemelmegi) we dargamaga bolan (entropiýanyň ulalmagy) ymtylma hadysasy ýüze çykýar. Hemişelik T we P -da geçýän prosesde bu gapma-garşylykly ýagdaýlaryň jemleýji effekti izobar-izotermiki potensialyň üýtgeýşini görkezýär.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad 8.12$$

Izobar-izotermiki potensiala kähalatlarda erkin energiýa ýa-da Gibbsiň energiýasy hem diýilýär. Izobar-izotermiki potensialyň üýtgemek häsiýeti, prosesiň geçjekdiginiň ýa-da geçmejekdiginiň mümkinçiliginiň şerti aşakdaky deňsizlik bilen aňladylýar.

$$\Delta G < 0.$$

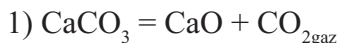
Başgaça aýdylanda reaksiýanyň netijesinde G -kemelýän bolsa, onda onuň geçmegi mümkin we proses öz-özünden geçýär.

G –ulalmagy prosesiň berlen şertde geçmeginiň mümkin däl-digini aňladýar:

$$\Delta G > 0.$$

Eger-de $\Delta G = 0$ bolsa, onda sistema dinamiki deňagramlylyk ýagdaýynda bolup biler.

Ýokardaky aýdylanlaryň esasynda 25°C -da aşakdaky reaksiýalaryň geçmeklik mümkinçiliklerini kesgittläň:



Reaksiýanyň entropiýasyny we entalpiýasyny kesgitleliň.

Birinji reaksiýa üçin:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{e.g.}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{r.g.}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = (-151900 - 94100) - (-288400) = 42400 \text{ kkal/mol.}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = (9,5 - 51,1) - 22,2 = 38,4 \text{ kkal/mol} \cdot \text{grad.}$$

Ikinji reaksiýa üçin:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = (-75380 - (-29241 - 11000)) = -35139 \text{ kkal/mol.}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 22,6 - (45,97 - 46,04) = -69,41 \text{ kal/mol} \cdot \text{grad.}$$

8.12 deňleme boýunça reaksiýalaryň izobar-izotermiki potensialyny taparys.

Birinji reaksiýa üçin:

$$\Delta G = 42400 - 38,4 \cdot 298 = 30957 \text{ kkal/mol.}$$

Ikinji reaksiýa üçin:

$$\Delta G = -35149 - 298 \cdot (-69,41) = -14464,8 \text{ kkal/mol.}$$

Diýmek, 25 °C-de birinji reaksiýa üçin $\Delta G > 0$ reaksiýanyň geçmegi mümkin däl, ikinji reaksiýa üçin $\Delta G < 0$ bolanlygy sebäpli reaksiýanyň geçmegi mümkindir. Netijede reaksiýanyň geçmeklik mümkinçiligi $T\Delta S$ bahasy ΔH -yň položitel bahasyndan uly bolanda ýüze çykýar. Mundan başga-da temperaturanyň ulalmagy bilen endotermiki reaksiýalaryň geçmeklik mümkinçiligi artýar.

8.4. HIMIKI REAKSIÝALARYŇ KINETIKASY

Maddalaryň bir görnüşinden başga görnüşe geçmegi olaryň düzümindäki atomlaryň elektron dykzlyklarynyň üýtgemegi netijesinde bolup, öňki baglanyşygyň dargap, täze himiki baglanyşygyň emele gelmegine getirýär.

Täze maddalary almak bolsa, diňe himiki prosesleriň mehanizmlerine doly düşünilende mümkindir.

Himiýada, himiki prosesleriň mehanizmlerini, olara täsir edýän faktorlary we onuň tizligini öwrenýän bölümine *himiki reaksiýalaryň kinetikasy* diýlip at berilýär.

Dürli himiki reaksiýalaryň tizlikleri örän dürli-dürlüdür. Himiki prosesleri dolandyrmak, gerek bolan önümleri ýeterlik derejede almak üçin reaksiýanyň tizligini sazlamagy başarmak hökmanydyr (meselem, haýal geçýän prosesleri tizleşdirmek, partlaýyş bilen geçýän reaksiýalaryň tizligini peseltmek).

8.4.1. Reaksiýanyň tizligi

Reaksiýalar gomogen we geterogen halda bolup bilerler. Gomogen reaksiýalar birmeňzeş fazaly (meselem, gaz ýa-da suwuk fazada) geterogen reaksiýalar bolsa dürli fazadaky (gaty we gaz, suwuk we gaz ş.m.) maddalaryň arasynda geçýärler.

Himiki reaksiýanyň tizligi diýip wagt birliginde belli bir göwrümdäki (gomogen proseslerde) ýa-da fazalary bölünýän üstleriň belli bir bölegindäki (geterogen reaksiýalar üçin) reaksiýalarda bolup geçýän elementar aktlaryň mukdaryna aýdylýar.

Gomogen reaksiýalarynyň tizlikleri mol/sek · ml, geterogen reaksiýalaryňky bolsa mol/sek² · sm bilen ölçenilýär.

Şeýlelikde, reaksiýanyň tizligi belli bir wagt aralygynda oňa gatnaşýan maddalaryň konsentrasiýalarynyň üýtgemegi bilen kesgitlenilýär.

Goý, τ_1 wagtdan τ_2 wagta çenli reaksiýa gatnaşýan maddalaryň haýsy hem bolsa biriniň konsentrasiýasy c_1 -den; c_2 -çenli üýtgeýän bolsun. Onda τ_1 we τ_2 wagt aralygyndaky reaksiýanyň ortaça tizligini şeýle aňlatmak bolar:

$$\Delta\vartheta = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta \tau}. \quad 8.13$$

Ilki başdaky reaksiýa gatnaşýan maddalaryň konsentrasiýalarynyň kemelýändigini sebäpli, formulanyň önünde minus belgisi go-

ýulýar. Himiki prosesleriň netijesinde maddalaryň konsentrasiýalary üznüksiz üýtgeýärler. Şonuň üçin hem reaksiýanyň belli bir wagtdaky, mgnowen tizligini bilmek örän ähmiýetlidir. Reaksiýanyň mgnowen tizligi $\Delta\tau \rightarrow 0$ ymtylanda $\Delta c : \Delta\tau$ gatnaşygynyň ýagny konsentrasiýanyň wagt boýunça birinji önümine deňdir.

Diýmek, mgnowen tizlik: $v = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta\tau} = \frac{dc}{d\tau}$ deň bolup, ony umumy görnüşde aşakdaky ýaly aňlatmak bolar.

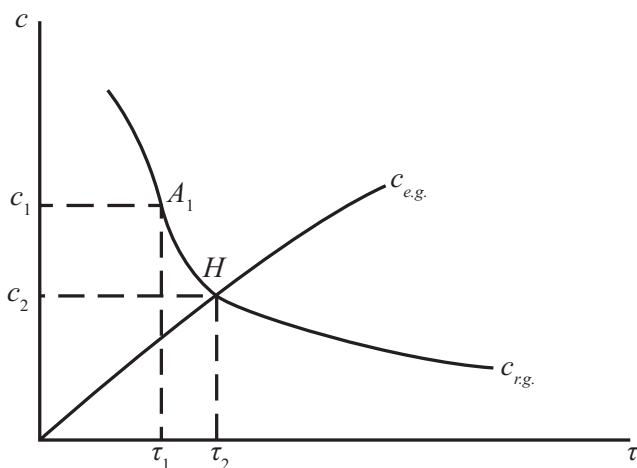
$$v = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$

Eger-de tizlik reaksiýanyň netijesinde emele gelýän maddalaryň haýsy hem bolsa biriniň konsentrasiýasynyň artmagy bilen ölçenilýän bolsa, onda önümi goşmak alamaty bilen almaly.

Reaksiýa gatnaşýan we emele gelýän maddalaryň konsentrasiýalarynyň wagta bagly üýtgeýişlerini 8.1-nji suratdaky ýaly görkezmek bolar.

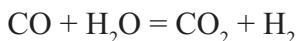
Çyzgydan görnüşine görä, reaksiýanyň mgnowen tizligi egri çyzyga galtaşýan göni çyzygyň tangens burçuna deňdir. Ýagny:

$$v = \operatorname{tg} \alpha.$$



8.1-nji surat. Reaksiýa gatnaşýan c_{rg} we reaksiýanyň emele getirýän c_{eg} maddalarynyň konsentrasiýalarynyň wagta bolan baglylygy.

Adaty reaksiýanyň geçmegi bölejikleriň aktiw çaknyşmaklarynyň sany bilen häsiýetlendirilýär. Goý, şeýle bir reaksiýa geçsin:



Onda aktiw çaknyşmagyň sanyny, reaksiýanyň çepden saga gidýän halatynda şeýle ýazmak bolar:

$$W^* = \beta_{\text{CO}} \cdot \beta_{\text{H}_2\text{O}} e^{-\frac{E_{\text{CO}}^* + E_{\text{H}_2\text{O}}^*}{RT}} \cdot C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Sagdan çepge gidýän wagtynda:

$$W^* = \beta_{\text{CO}_2} \cdot \beta_{\text{H}_2} e^{-\frac{E_{\text{CO}_2}^* + E_{\text{H}_2}^*}{RT}} \cdot C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}.$$

Ekspensial agzalarynyň önünde goýlan ululyklar β -predeksponensial koeffisiýentleri diýen ady aldy. E^* -reaksiýa gatnaşýan maddalary aktiwleşdirmek energiýasy.

Aktiwleşdirmek enetgiýasy, munuň özi molekulalaryň çaknyşýan wagtynda himiki reaksiýalaryň geçmegi üçin ýeterlik bolan energiýadyr. Ýagny, molekulalary oýandyrmaga, olary durnuksyz aktiwleşen kompleks diýilýän aralyk önüme öwürmäge zerur bolan energiýadyr. Aralyk önüm bolsa ekzotermiki dargap reaksiýanyň ahyrky önümini emele getirýär.

Reaksiýa gatnaşýan maddalaryň molekulalarynyň wagt birligindäki aktiw çaknyşmalarynyň sanyna himiki reaksiýanyň tizligi hökmünde garamak bolar. Şonuň üçin hem çaknyşmagyň sanyny W^* himiki reaksiýanyň tizligine v çalşyp ýazmak bolar:

$$v_{göni} = \beta_{göni} e^{-\frac{E_{göni}^*}{RT}}, \quad v_{ters} = \beta_{ters} e^{-\frac{E_{ters}^*}{RT}}, \quad 8.14$$

bu ululyklar himiki reaksiýanyň tizliginiň konstantasy diýen ady aldy:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad 8.15$$

bu ýerde: A – predeksponensial köpeldiji.

8.15 deňlemenden görnüşi ýaly, himiki reaksiýalaryň tizliginiň konstantasy prosesin temperaturasyna we reaksiýa gatnaşýan maddalaryň tebigatyna (E^*) baglydyr. Reaksiýa gatnadýan maddalaryň tebi-

gaty diýen düşüňjä diňe bir himiki birleşmeleriň düzümi (formulasy) däl-de, eýsem olaryň otnositel mukdary (reaksiýanyň deňlemesindeki stehiometriki koeffisiýentleri) hem degişlidir. Şeýle hem katalizatorlar we ingibitorlar, ýagny reaksiýanyň dowamynda sarp bolmaýan ýöne onuň mehanizmine we aktiwleşmek energiýasynyň bahasyna gönüden-göni täsir edip duran maddalar degişlidirler. Şeýlelikde, reaksiýanyň tizliginiň konstantasy aktiwleşmek energiýasyna baglydyr. Onda reaksiýanyň tizligi hem oňa baglydyr. Goý, käbir reaksiýa 1000 K-de we $E^* = 76$ kJ-da geçsin. Onda alarys:

$$k_1 = Ae^{-\frac{76000}{8,31 \cdot 1000}}.$$

Aýdaly katalizatoryň prosese gatnaşmagy bilen aktiwleşmek energiýasy iki esse kiçelsin. Ýagny, $E^* = 38$ kJ. Onda:

$$k_2 = Ae^{-\frac{38000}{8,31 \cdot 1000}},$$

k_1 we k_2 -niň gatnaşyklary $k_1 / k_2 = 10^{-2}$ bolar. Bu bolsa reaksiýanyň tizligi katalizatoryň gatnaşmagynda onuň gatnaşmaýan wagtynda 100 esse uludygyny görkezýär.

Reaksiýanyň tizliginiň konstantasynyň aňlatmasyndaky predeksponensial köpeldiji (A) teoretiki hasaplamalaryň netijesinde ýönekeý monomolekulýar reaksiýalar üçin aşakdaka deňdir:

$$A = \frac{RT}{N_A \cdot h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}.$$

Bu ýerde N_A -Awogadro hemişeligi, R -gaz hemişeligi, h -Plankyň hemişeligi, ΔS^* -reaksiýa gatnaşýan maddalaryň aralyk, oýandyrylan we örän çalt ahyrky önüme geçýän ýagdaýyndaky entropiýasy. Şeýlelikde, predeksponensial köpeldiji (A) $10^{12} - 10^{14}$ aralygynda bolup, özüniň tebigaty boýunça temperatura entropiýasydyr. Käbir praktiki hasaplamalar boýunça onuň ýakynlaşan bahasyny ulanmak bolar.

Ýagny, $k = 10^{-3} e^{\frac{E^*}{RT}}$ himiki reaksiýalaryň tizliklerini hasaplamagyň, sistemasynyň reaksiýa gatnaşýan maddalaryň deňagramlylyk ýagdaýyndan daşlaşmak derejesine baglylygyny belläliň.

Reaksiýanyň esasy tizligini (v_{es}) göni hem-de ters reaksiýalaryň arasyndaky tizlikleriň (v_1 we v_2) tapawudy diýip kabul etmek bolar:

$$v_{es} = v_1 - v_2.$$

Eger-de sistemanyň reaksiýa gatnaşýan maddalary deňagramlylyk ýagdaýyndan uzakda bolsa, onda $v_1 \gg v_2$ we $v_{es} \approx v_1$. Munuň özi reaksiýanyň öwrülişiksizligini görkezýär.

8.4.2. Reaksiýalaryň tertibi we mehanizmi

Tizligiň täsir edişýän maddalaryň konsentrasiasyna baglylygyny düşündirmek üçin bir wagtyň özünde reaksiýanyň elementar akty-na gatnaşýan molekulalaryň sanyny bilmek hökmanydyr.

Eger-de ýönekeý reaksiýanyň elementar aktynda iki bölejik gatnaşýan bolsa ($A+B \rightarrow$ reaksiýanyň önümi), onda elementar aktyň sany A we B bölejikleriň gabatlaşmagynyň sanyna göni proporsionaldyr. Bu san wagtyň gowrüm birliginde konsentrasialaryň köpeltmek hasylyna $c_A c_B$ göni proporsionaldyr. Şeýlelikde, bimolekulýar reaksiýa üçin $A+B \rightarrow$ reaksiýanyň önümi:

$$v = c_A c_B.$$

Maddalaryň täsir edişme kanuny boýunça gomogen himiki reaksiýanyň tizligi reaksiýa gatnaşýan maddalaryň konsentrasiasynyň köpeltmek hasylyna göni proporsionaldyr.



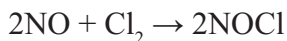
Berlen reaksiýanyň kinetiki deňlemesi şeýle bolar:

$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} \quad \text{ýa-da} \quad v = k \prod c_i^{n_i}. \quad 8.16$$

Bu ýerde Π – köpeltmek hasylynyň simwoly, c_i – i -nji reagentiň konsentrasiasy, k – reaksiýanyň tizliginiň konstantasy.

Reaksiýanyň berlen reagent boýunça tertibi (hususy tertibi), reaksiýanyň tizligi üçin kinetiki deňlemä gatnaşýan reagentiň konsentrasiasynyň dereje görkezijisine deňdir. Meselem, tizligi $v = k c_A^{n_A}$ deň bolan reaksiýanyň tertibi A reagent üçin n_A deňdir. Sada

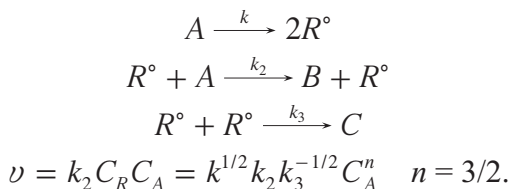
reaksiýalar üçin berlen bir elementar akta gatnaşýan reagent boýunça reaksiýanyň tertibi onuň molekulýarlygy bilen gabat gelýär. Ýagny,



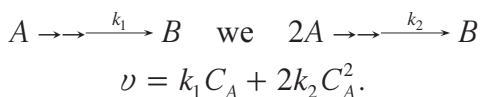
üçin reaksiýanyň tertibi hlora görä bire we azotyň (II) oksidine görä ikä deňdir.

Reaksiýanyň umumy tertibi ähli reagentleriň konsentراسiýalarynyň dereje görkezijisiniň jemine deňdir. Eger $\nu = k \prod c_i^{n_i}$ bolsa, onda $n = \sum n_i$. Sada reaksiýalar üçin reaksiýanyň umumy tertibi munuň özi bir elementar akta gatnaşýan ähli bölejikleriň sanydyr. Ýokarky reaksiýa üçin onuň umumy tertibi üçe deňdir.

Sada we çylşyrymly reaksiýalar üçin onuň tertibiniň birnäçe manysy bardyr. Belläp geçişimiz ýaly, sada reaksiýalaryň tertibi elementar akta gatnaşýan bölejikleriň sanyna deňdir. Ol hemişe bitin we položitel sandyr. Eger çylşyrymly reaksiýa birnäçe yzygiderli stadiýalardan durýan bolsa, onda umumy prosesiniň tizligini birinji stadiýanyň tizligi kesgitleýär. Bu ýerden reaksiýanyň tertibi şol prosesiniň tizligini kesgitleýän stadiýanyň tertibine deňdir. Umuman çylşyrymly reaksiýalaryň tertibi bitin, drob, üýtgeýän, galyberse otirisatel san bolmagy hem mümkindir. Ýagny, zynjyrlý dargama reaksiýasy üçin:



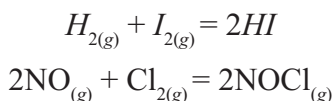
Iki sany parallel ugur bilen geçýän reaksiýa üçin alarys:



Reaksiýanyň tertibi C_A^n baglylykda birden ikä üýtgeýändir.

Reaksiýanyň elementar aktyna gatnaşýan molekulalaryň sanyna baglylykda reaksiýalar monomolekulýar, bimolekulýar we trimolekulýar, (tetramolekulýar örän seýrek duş gelýär) bolup bilerler. Bi-

molekulýar we trimolekulýar reaksiýalara mysal edip degişlilikde aşakdaky reaksiýalary getirmek bolar.



Reaksiýanyň molekulýarlygyny anyklamak üçin prosesdäki deňlemäniň koeffisiýentini bilmek ýeterlik ýaly bolup görünmegi hem mümkindir. Emma prosesin özi birnäçe parallel ýa-da yzygider geçýän elementar aktlardan durmagy mümkindir.

Himiki reaksiýalaryň mehanizmini düşündirýän giňden ýaýran teoriýalaryň biri aktiwleşen kompleks ýa-da geçiş ýagdaýy teoriýasydyr. Aktiwleşen kompleks diýip berlen reaksiýanyň dowamynda emele gelýän we reaksiýa gatnaşýan maddalaryň sistemasynyň potensial energiýasynyň käbir maksimal bahasyna gabat gelýän, atomlaryň özara baglanyşan oýandyrylan konfigurasiýasyna aýdylýar.

Goý, käbir başky maddalaryň AX we B belli bir başlangyç potensial energiýasy bar diýeliň. Prosesde AX we B bölejikleriň ýerleşişini üýtgetsek, onda olaryň potensial energiýasy E^* ululyga çenli artýar:

$$E_{\text{akt.}} - E_{\text{başl.}} = E_{AX+B}^* \quad 8.17$$

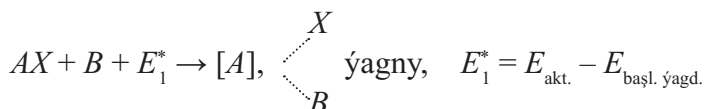
bu ýerde: $E_{AX+B}^* - AX$ we B – bölejikleriň $A-X-B$ görnüşli aktiwleşen kompleksiniň aktiwleşen energiýasy. Mundan beýläk hem aktiwleşen kompleksdäki bölejikleriň ýerleşişini üýtgetsek, onda sistemanyň potensial energiýasy durnuklylyk derejesine $E_{\text{ah.}}$ çenli peseler.

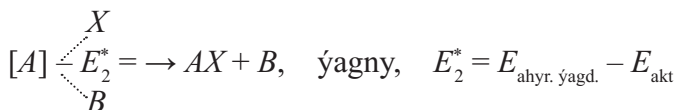
$$E_{AX+B}^* = E_{\text{ah.}} - E_{\text{akt.}} \quad 8.18$$

Başgaça reaksiýany şeýle ýazmak bolar:

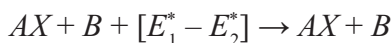


Reaksiýany şertleýin iki bölege bölüp ýazalyň:





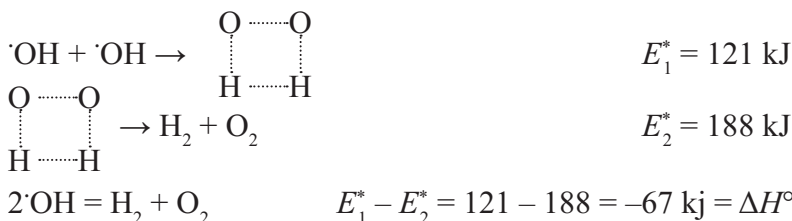
Bulary jemläp aşakdakyny alarys:



Ýa-da

$$E_1^* - E_2^* = \Delta H^\circ \quad 8.19$$

Ýagny, göni we ters geçýän reaksiýalaryň aktiwleşmek energiýalarynyň jeminiň san bahasy prosesin ýylylyk efektine ΔH deňdir. OH radikallaryň reaksiýasyny muňa mysal edip görkezmek bolar.



Goý, $A + 2B = AB_2$ reaksiýa boýunça onuň molekulýarlygy üçe deň bolsun (reaksiýa üç molekula gatnaşýar). Hakykatdan bolsa reaksiýa yzygiderli gidýän elementar aktlardan durmagy mümkindir.

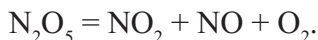
Meselem:



Diýmek, her bir stadiýa bimolekulýardyr we olaryň tizlikleri dürlüdür.

Himiki reaksiýanyň tizligi has haýal stadiýanyň tizligine baglydyr. Bular ýaly stadiýanyň molekulýarlygy bolsa bütün reaksiýanyň kinetiki tertibini aňladýandyr. Eger-de biziň ýokarda mysal getiren $A + 2B = AB_2$ reaksiýamyz görkezilen stadiýalar boýunça geçýän bolsa, onda ol ikinji tertipli reaksiýadyr.

Eger-de, elementar aktda diňe bir molekula gatnaşýan bolsa, onda ol reaksiýa birinji tertiplidir.



Köplenç halatlarda bimolekulýar reaksiýalar durnuksyz kompleksleri emele getirýän stadiýalaryň üsti bilen geçýärler. Meselem, aşakdaky reaksiýada birinji stadiýa durnuksyz kompleksiň emele gelmegi:



Ikinji stadiýa bolsa, onuň dargamagy bilen geçýär.



Diýmek, bu reaksiýanyň tertibi (ikinci) iki stadiýa boýunça geçmegine garamazdan onuň molekulýarlygyna gabat gelyändir, sebäbi birinji stadiýa has haýal geçýän stadiýa bolup, bütün reaksiýanyň tertibini aňladýar.

Dürli görnüşdäki oruntutma reaksiýalar hem durnuksyz kompleksleri emele getirýän stadiýalaryň üsti bilen geçýärler:

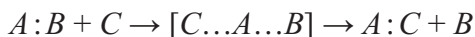


Molekulalaryň başdan baglanyşmagynyň hasabyna bolup geçýän reaksiýalaryň mehanizmlerine assosiativ mehanizmi diýip at berilýär we S_2 bilen belgilenýär.

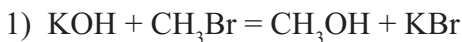
Eger-de orun tutýan topar nukleofil ($:B$) ýagny, bölünmedik elektron jübütli bolsa, onda oňa nukleofil orun tutma reaksiýasy diýilýär we assosiativ mehanizmi boýunça S_N2 bilen belgilenýär.

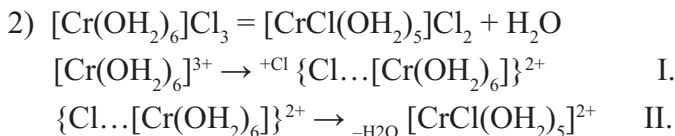


Kompleks birleşmeler üçin bu ligandyň çalşylmagyna gabat gelýär. Elektrofil, ýagny wakant orbitaly topar orun tutanda, oňa elektrofil (E) orun tutma reaksiýasy diýip at berilýär we onuň assosiativ mehanizmini S_E2 simwoly bilen belgileýärler.



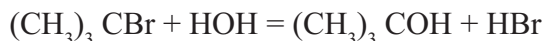
assosiativ mehanizimli reaksiýalara mysallar getireliň:



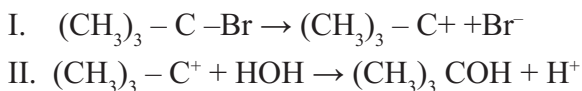


Eger-de bu prosesin tizliginiň bagly bolan basgançagyňa diňe bir molekula gatnaşýan bolsa, onda bimolekulýar reaksiýalar hem birinji tertipli bolup bilerler.

Meselem:



Proses iki basgançakdan ybarat bolup:



Birinji stadiýanyň tizligi ikinji stadiýanyň tizliginden has pesdir we reaksiýanyň tertibini (birinji) görkezýändir. Bu reaksiýadan görnüşine görä, oruntutma reaksiýasy dissosiativ mehanizmi boýunça geçýär we reagentlere baglylykda S_N1 ýa-da S_E1 bilen belgilenýär.

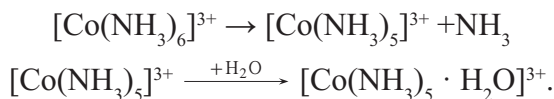
Bu hili oruntutma mehanizimli reaksiýalaryň tertibi esasan bire deňdir, sebäbi prosesin tizligini häsiýetlendiriji stadiýa köplenç monomolekulýar dissosiasıyadyr:



Soňky stadiýa bolsa has çalt geçýändir:



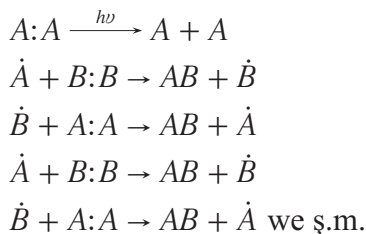
Kompleks birleşmelerde S_N1 mehanizmi boýunça ligandyň çalşylmagyny geksaaminokobalt (III)-yň gidratlaşma reaksiýasynda görmek bolýar:



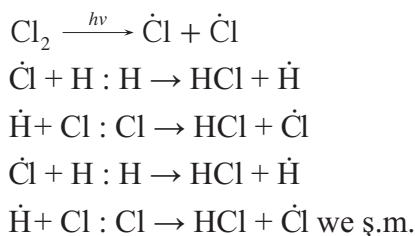
$S1$ görnüşli reaksiýa iki ýa-da ondan köp molekula gatnaşyp, molekulalaryň her haýsy dissosirlenip radikal emele getirýän bolsa, onda zynjyr görnüşli prosesin geçmegi mümkindir.

Zynjyr reaksiýasy, munuň özi haýsy hem bolsa bir aktiw bölejigiň başga aktiw bölejikleri emele getirmek bilen bolýan dowamly prosesdir.

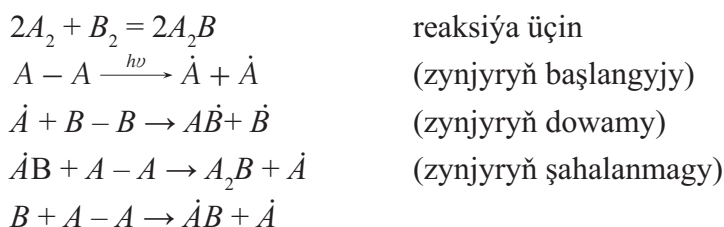
$A_2 + B_2 = 2AB$ görnüşli reaksiýa üçin zynjyr mehanizmi aşakdaky ýaly aňladylýar:



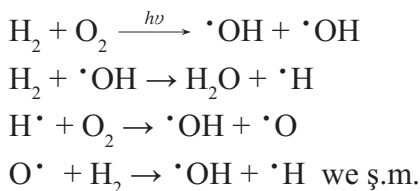
Meselem:



Haýsy hem bolsa, bir radikalyň molekulalar bilen täsir edişmeginiň netijesinde iki sany täze radikal emele gelse, onda zynjyr mehanizmli reaksiýa şahalanmak bilen geçýär:



Meselem:



Zynjyr reaksiýasynyň esasy aýratynlyklarynyň biri hem reaksiýanyň tizliginiň gabyň ölçegine we görnüşine baglylygydyr. Ýagny, prosesini zynjyryň dowam etmegi bilen geçmegi üçin giňişligiň käbir minimal aralygy zerurdyr. Eger-de zynjyryň dowam edýän ýolunda gabyň sütüni gabat gelse, onda zynjyr reaksiýasynyň tizligi gazyň basyşyna we muňa başga bir maddanyň gatnaşmagyna baglydyr. Şulara meňzeş aýratynlyklaryň jemi bolsa gaz garyndylarynyň partlanmagynyň aşaky we ýokarky çäginde kesgitleýär. Bular diňe zynjyr reaksiýasynyň teoriýasy işlenip düzülinenden soň düşündirilip başlandy.

Zynjyr reaksiýalary köp basgançakly bolansoň her basgançagy üçin aýratyn tizlik hem-de aktiwleşmek energiýasy häsiýetlidir. Mysal hökmünde ýokarky sereden reaksiýamyzy, ýagny partlawuk gazyň partlanmagynyň şahalanan zynjyr reaksiýasyny getirmek bolar:



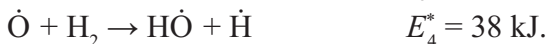
Bu reaksiýanyň birinji basgançagy zynjyryň başlanmagy:



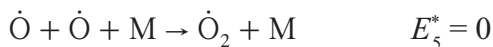
Ikinji basgançagy zynjyryň dowam etmegi:



Üçünji basgançak zynjyryň şahalanmagy:



Ahyrky stadiýasy bolsa inert gazynyň molekulasynda ýa-da gabyň diwarynda zynjyryň üzülmegi



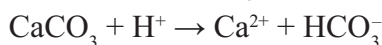
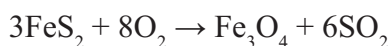
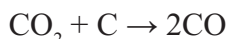
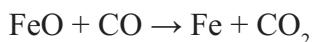
Ýokarda bimolekulýar reaksiýalaryň mehanizmlerine garap geçmek bilen olaryň tertipleriniň bire ýa-da ikä deňdigini gördük. Üç we

ýokary molekulýar reaksiýalar üçin bolsa olaryň tertipleri üçden elmydama kiçidir. Sebäbi reaksiýanyň elementar aktynda üç ýa-da ondan köp bolan molekulanyň gatnaşmagynyň mümkinçiligi örän azdyr. Meselem aşakdaky reaksiýa ikinji tertiplidir:



Munuň sebäbi reaksiýanyň umumy tizligini häsiýetlendirýän basgançagyň bimolekulýarlydygy bilen düşündirilýär.

Gazlarda ýa-da suwuklyklarda, başgaça aýdylanda gomogen sistemada geçýän prosesleriň ählisi gomogen reaksiýalaryň kinetikasy bilen beýan edilýär. Iki we ondan hem köp fazalardan düzülen geterogen sistemalardaky prosesler öňküden çylşyrymlydyr. Geterogen reaksiýalara aşakdaky prosesler mysal bolup bilerler:



Geterogen reaksiýalaryň geçmeginiň aýratynlyklary şulardan ybaratdyr:

- 1) suwuk ýa-da gaz görnüşli fazadan başky maddalary göwrümden gaty maddanyň araçäğine geçirmek prosesi we tersine geçýän proses;
- 2) himiki öwrülişikleriň geçýän ýerindäki fazalaryň galtaşýan üstüniň ululygy;
- 3) şol galtaşma üstüniň himiki aktiwligi.

Erginleriň (suwuk ýa-da gaz) we gaty maddanyň üstüniň arasyn-da geçýän himiki reaksiýalaryň tizligini geçirmek prosesini hasaba almazdan umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:

$$v = kSc_i \quad 8.20$$

bu ýerde: v -reaksiýanyň tizligi; k -tizligiň konstantasy; S -gaty maddanyň üstüniň aktiwligi; c_i -suwuk ýa-da gaz fazalardaky reagentleriň konsentrasiýasy.

Eger erginiň göwrüminden gaty maddanyň üstüne geçmek tizligi şu üstde geçýän reaksiýanyň tizliginden uly bolsa, onda bu reaksiýalar kinetiki ýagdaýda geçýär diýlip kabul edilendir. Eger-de tersine, reagentleriň geçmek tizligi reaksiýalaryňkydan kiçi bolsa, onda ol reaksiýa diffuzion ýagdaýda geçýär.

Himiki reaksiýalaryň kinetiki öwrülişikliligi boýunça olary öwrülişiksiz we öwrülişikli reaksiýalara bölýärler. Öwrülişiksiz reaksiýalara käbir öwrülişikli reaksiýalar hem girýärler. Ýöne olar berlen şertlerde himiki deňagramlylyk ýagdaýyndan daşdadyr. Öwrülişikli reaksiýalar diýlip himiki deňagramlylyk ýagdaýyndaky reaksiýalara aýdylýar. Ýagny, berlen şertlerde göni we tersine geçýän reaksiýalaryň tizligi deňleşendäki geçýän öwrülişiklerdir.

Umuman reaksiýanyň tizliginiň ahyrky netijesi u göni v' we tersine geçýän v'' reaksiýalaryň tizlikleriniň tapawudyna deňdir. Ýagny,

$$u = v' - v''$$

$v' \gg v''$ $u = v'$ wagtynda kinetiki öwrülişiksiz bir taraplaýyn reaksiýa bolup geçýär. $v' \simeq v''$ bolanda ikitaraplaýyn ýa-da kinetiki öwrülişikli reaksiýadyr.

Ýapyk sistemada bolup geçýän öwrülişiksiz birinji tertipli reaksiýa seredip geçeliň:



Berlen şertlerde A maddanyň sistema düşmegi görkezilmeyär. Onuň sarp edilişi himiki reaksiýanyň tizligi bilen kesgitlenilýär:

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = k(C_0 - X) = kC. \quad 8.21$$

Bu ýerde k -tizligiň konstantasy: $C_0 - \tau = 0$ wagtynda A maddanyň konsentrasiýasy; $x - \tau$ - wagtynda göwrümiň berlen birliginde A maddanyň reaksiýa giren mukdary. Bu aňlatmany (8.21) k -nyň wagta τ we konsentrasiýa c bagly bolmadyk ýagdaýynda matematiki üýtgedip alarys:

$$C = C_0 e^{-k\tau}, \quad 8.22$$

$$X = C_0(1 - e^{-k\tau}). \quad 8.23$$

8.22 we 8.23 deňlemelerden taparys:

$$k = \frac{\ln(c_0/c)}{\tau} = \frac{2,3 \lg(c_0/c)}{\tau}$$

ýa-da

$$k = 2,3 \frac{\lg(c_1/c_2)}{\tau_2 - \tau_1}. \quad 8.24$$

Bu deňleme eksperimental alnan ululyklar boýunça k -nyň bahasyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Şeýle hem ol ululyklary himiki kinetikanyň esasy meselelerini – reaksiýanyň tizligini hasaplamaga we tizligiň wagta baglylygyny çözmek üçin ulanmaga mümkinçilik berýär.

Köp halatlarda reaksiýanyň tizligini häsiýetlendirmek üçin başky maddalaryň ýarysynyň öwürülme wagty ulanylýar. Bu ululyga başgaça *ýarymdargama periody* diýilýär we onuň bahasyny 8.24 aňlatmany üýtgedip taparys:

$$\tau_{0,5} = \frac{2,3[\lg c_0 - \lg(c_0/2)]}{k} = \frac{2,3 \lg 2}{k} = \frac{0,692}{k} \quad 8.25$$

birinji tertipli reaksiýalarda ýarymdargama periody maddanyň başlangyç konsentrasiasyna bagly däl. Ol diňe reaksiýanyň tizliginiň konstantasy bilen kesgitlenilýär.

8.21 aňlatmany matematiki derňemek bilen molekulanyň ortaça ýaşayan wagty $\tau_{or.}$ tapmak bolar:

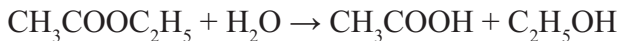
$$\tau_{or.} = \frac{1}{k}. \quad 8.26$$

8.25 we 8.26 aňlatmalardan alarys:

$$\tau_{or.} = \frac{1}{A} e^{\frac{E^*}{RT}}. \quad 8.27$$

bu ýerden görnüşi ýaly molekulanyň ortaça ýaşayan wagty temperaturanyň ulalmagy bilen peselýär.

Reaksiýanyň birinji tertibiniň deňlemesi diňe bir monomolekulýar reaksiýalar üçin häsiýetli bolman, eýsem birinji tertipli shema boýunça geçýän has çylşyrymly reaksiýalar üçin hem ulanarlyklydyr. Mysal üçin, etilasetatyň gidrolizini görkezmek bolar.



Bu reaksiýanyň bimolekulýarlygyna garamazdan ol, reaksiýalaryň birinji tertibiniň deňlemesi bilen ýazylýar. Sebäbi sistemada suwuň artykmaç bolmagy reaksiýanyň prosesinde mukdar taýdan hiç hili üýtgeşikligi ýüze çykarmaýar.

Indi bolsa öwrülişiksiz ikinji tertipli reaksiýa seredeliň:



Bu ýagdaýda reaksiýanyň tizligi üçin aňlatmany aşakdaky ýaly ýazmak bolar.

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = kc_Ac_B, \quad 8.28$$

bu ýerde: c_A we c_B — A hem-de B komponentleriň konsentrasiýasy. Eger-de bu komponentleriň $\tau=0$ bolandaky başky konsentrasiýalary c_{oA} we c_{oB} , A hem-de B maddalaryň τ wagtdan soň reaksiýa giren mol mukdary X bolsa, onda olaryň konsentrasiýasynyň üýtgemegini şeýle görkezmek bolar:

$$C_A = C_{oA} - X; \quad C_B = C_{oB} - X.$$

Bu şertde 8.28 deňlemäni şeýle görnüşde ýazmak bolar:

$$v = k(c_{oA} - x)(c_{oB} - x)$$

bu ýerden,

$$k = \frac{2,3}{(c_{oA} - c_{oB})\tau} \lg \frac{(c_{oA} - x)c_{oB}}{(c_{oB} - x)c_{oA}}. \quad 8.29$$

Ikinji tertipli reaksiýa üçin k -yň ölçegi $l/mol \cdot s$ -dir.

Eger A we B komponentleriň başky konsentrasiýalary deň bolsa, onda ýokarky reaksiýanyň tizligi üçin 8.28 we 8.29 aňlatmalar şu görnüşli alar:

$$v = kc^2 = k(c_o - x)^2$$

bu ýerden,

$$C = \frac{c_o}{1 + kc_o\tau} \quad \text{ýa-da} \quad \frac{1}{c} = \frac{1}{c_o} + k\tau. \quad 8.30$$

$$8.30 \text{ deňlemeden } k\text{-ny taparys:} \quad k = \frac{c_o - c}{c_o c \tau}. \quad 8.31$$

8.31 deňleme boýunça ikinji tertipli reaksiýanyň tizliginiň konstantasyny eksperimental kesgitlemek örän amatlydyr.

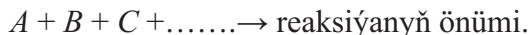
Berlen şertlerde ikinji tertipli reaksiýa üçin ýarym dargama wagty birinji tertipli ýaly diňe bir reaksiýanyň tizliginiň konstantasy-na däl-de eýsem, maddalaryň başky konsentrasiýasyna hem ters proporsionaldyr:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{kc_o}. \quad 8.32$$

Alnan aňlatmalar ($A + B \rightarrow \text{reaksiýanyň önümi}$) ýaly ýönekeý reaksiýalar üçindigini belläliň.

$\alpha A + \beta B \rightarrow$ reaksiýanyň önümi görnüşli reaksiýalary bolsa, ondan has çylşyrymlyrak deňlemeler bilen aňladylýar. Ýöne käbir ýagdaýlarda reaksiýanyň ikinji tertibiniň deňlemesi hem ulanarlyklydyr.

Öwrülišiksiz n -nji tertipli reaksiýa seredeliň:



Bular ýaly reaksiýalaryň tizligi ähli komponentleriň başky konsentrasiýasy deň bolan ýagdaýynda aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$v = \frac{dc}{d\tau} = kc^n = k(c_o - x)^n, \quad 8.33$$

bu ýerde: n -komponentleriň sany we reaksiýanyň tertibi. Bu deňlemeden aşakdaky aňlatmalary alarys:

$$c = c_o \left[1 + c_o^{n-1} (n-1) k \tau^{\frac{1}{n-1}} \right], \quad 8.34$$

$$k = \frac{1}{(n-1)\tau} \frac{c_o^{n-1} - c^{n-1}}{c_o^{n-1} c^{n-1}}, \quad 8.35$$

$$\tau_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{c_o^{n-1}}. \quad 8.36$$

8.34, 8.35 we 8.36 deňlemeleri n -iň islendik bahasynda n -nji tertipli öwrülišiksiz reaksiýalar üçin ulanarlyklydyr.

Indi bolsa birinji tertipli öwrülišikli $A \rightleftharpoons B$ görnüşli reaksiýalara seredeliň. Bu reaksiýalar şol bir wagtyň özünde göni (saga) hem-de

tersine (çepe) geçýär. Bularyň tizligine laýyklykda, aşakdaky ýaly aňlatmak bolar.

$$\begin{aligned}v' &= k'c' \\v'' &= k''c''\end{aligned}$$

reaksiýalaryň jemleýji tizligini aşakdaky görnüşde ýazmak bolar

$$v_{jem.} = v' - v'' = -\frac{dc}{d\tau} = k'c' - k''c'' \quad 8.37$$

A we B komponentleriň c'_o we c''_o başky konsentراسiýalary deň bolanda, olaryň τ -wagtyň dowamynda göwrümiň bir birliginde reaksiýa giren mukdary x bolsa onda,

$$c' = c'_o - x \quad \text{we} \quad c'' = c''_o - x.$$

Muny 8.37 deňlemede ýerine goýup alarys:

$$v_{jem.} = k'c'_o - k''c''_o - (k' + k'')x.$$

Bu deňlemäniň matematiki dowamynda aşakdaky aňlatmany alarys.

$$\ln \frac{k'c'_o - k''c''_o}{k'c'_o - k''c''_o - (k' + k'')x} = (k' + k'')\tau$$

ýa-da

$$\ln \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x} = (k' + k'')\tau,$$

bu ýerde $\bar{x} - x$ -yň reaksiýanyň deňagramlylyk ýagdaýyndaky bahasy.

Ikinji we n -nji tertipli öwrülişikli reaksiýalaryň we başgada möhüm prosesleriň biri bolan öwrülişiksiz parallel we yzygiderli reaksiýalaryň tizliginiň konstantasynyň matematiki aňlatmasy ýokarkylardan has çylşyrymlydyr.

Biz ýapyk sistemadaky prosesleriň kinetikasyna seretdik. Indi bolsa töweregimizdäki bolup geçýän maddalaryň öwrülişigine, ýagny açyk sistemadaky himiki reaksiýalara geçeliň. Muňa mysal edip reaktordaky erginleriň hemişelik basyşdaky ideal garyşmagynyň netijesindeki reaksiýasynyň kinetikasyny görkezmek bolar.

Goý, V göwrümli reaktorda C_{oi} konsentراسiýaly reagentleriň ergini v -tizlik bilen berilýän bolsun. Şol tizlik bilen hem reaktordan

reagentleriň C_i konsentrasiýaly ergini çykýandyr. Ähli komponentleriň C_i konsentrasiýalary reaktoryň hemme ýerinde deň bolar ýaly ergin garylýandyr. Eger-de erginde öwrülişiksiz $A \rightarrow B$ birinji tertipli reaksiýa geçse, onda reaksiýanyň tizligini A hem-de B komponentlere görä şeýle aňlatmak bolar.

$$v_A = \frac{U}{V}(C_{oA} - C_A) - kC_A, \quad v_B = \frac{U}{V}(C_{oB} - C_B) - kC_B$$

$C_{oB} = C_B = 0$, $C_{oA} = C_A$ we $\tau = 0$ -dan $\tau > 0$ aralykda bolanda prosesin stasionar däl başky stadiýasy üçin aşakdakyny alarys:

$$C_A = \frac{UC_{oA}}{U + kV} \left(1 + \frac{kV}{U} e^{-\frac{U+kV\tau}{V}} \right); \quad C_B = \frac{kVC_{oA}}{U + kV} (1 - e^{-\frac{U+kV\tau}{V}}), \quad 8.38$$

wagtyň geçmegi bilen hereket edip duran sistemada stasionar ýagdaý ýüze çykýar. Şonda wagtda C_A we C_B ululyklar käbir hemişelik bahany almaga ymtylýarlar:

$$C_A \rightarrow \frac{UC_{oA}}{U + kV}; \quad C_B \rightarrow \frac{kVC_{oA}}{U + kV}.$$

8.38 aňlatmada ýaýyň içindäkiler τ -yň artmagy bilen çalt üýtgeýär, ýagny bire ýakynlaşýar. Şol ýagdaýda reaksiýanyň tizligi şeýle görnüşi alar:

$$v = \frac{kVUC_{oA}}{U + kV} \quad 8.39$$

bu áýdylanlar sada himiki reaksiýalaryň kinetikasynyň hem ýeterlik derejede çylşyrymlydygyny subut edýär.

Kinetikanyň esasy meselesi reaksiýanyň tizligi bilen maddanyň konsentrasiýasynyň we gurluşynyň, temperaturanyň we katalizatoryň ýa-da ingibitoryň arasyndaky baglanyşyklaryň kanunalaýyklyklaryny görkezmekdir.

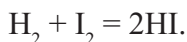
8.4.3. Reaksiýanyň tizligine täsir edýän faktorlar

8.4.3.1. Maddalaryň konsentrasiýasynyň täsiri

Reaksiýanyň tizligi ony häsiýetlendirýän stadiýa gatnaşýan molekulalaryň konsentrasiýasyna, ýagny reaksiýanyň tertibine baglydyr.

Diýmek, belli bir göwrümde maddalaryň konsentrasiýasy näçe ýokary boldugyça, wagt birliginde bolup geýýän reaksiýanyň elementar aktlary şonça hem köp bolar. Şeýlelikde, reaksiýanyň tizligi reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna göni proporsionaldyr (maddalaryň täsir edişme kanuny).

Bimolekulýar reaksiýalar üçin:

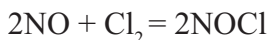


Maddalaryň täsir edişme kanuny aşakdaky ýaly kinetiki deňleme bilen aňladylýar:

$$v = k[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

bu ýerde: v -reaksiýanyň tizligi

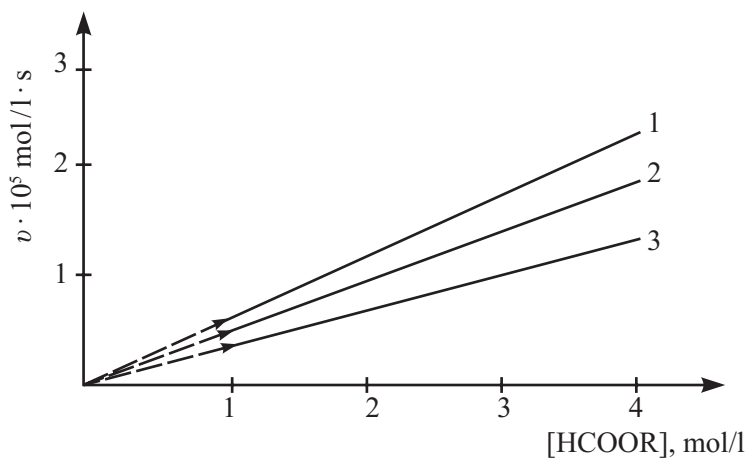
$[\text{H}_2]$ we $[\text{I}_2]$ wodorodyň we iodyň konsentrasiýalary. Trimolekulýar reaksiýa üçin bolsa kinetiki deňleme aşakdaka deňdir:



$$v = K[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]$$

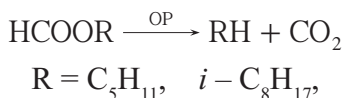
Proporsionallyk koeffisiýenti K reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi diýlip atlandyrylýar.

Eger-de reaksiýa gatnaşýan maddalaryň konsentrasiýasy bire deň bolsa, onda K san taýdan reaksiýanyň tizligine deňdir.



8.2-nji surat. Reaksiýanyň tizliginiň amilformiata (1), izooktilformiata (2) we furfurilformiata (3) baglylygy.

Reaksiýanyň tizligi diňe bir reagirleşýän maddalaryň konsentrasýasyna däl, eýsem gurluşyna hem baglydyr. Bu baglylyklara garynja kislotasynyň efirleriniň radikal reaksiýalarynyň mysalynda seredeliň. Efirleriň sredasynda organiki perekisiň (OP) temperaturanyň täsirinde dargamagynyň netijesinde, kömürturşy gazy we alkanlar emele gelyärler:



Reaksiýanyň tizligi efirleriň konsentrasiýalaryna we gurluşyna baglydyr (8.2-nji surat).

Bu suratdan görnüşi ýaly reaksiýanyň tizligi efirleriň gurluşyna hem baglydyr. Ýagny, konsentrasiýalarynyň deň artýandygyna garamazdan dürli efirler üçin reaksiýalaryň tizligi deň däl. Bu bolsa olaryň gurluşynyň aýratynlyklary, ýagny reaksiýa ukyplylyklarynyň maddalaryň strukturasyna görä üýtgeýändikleri bilen düşündirilýär.

8.4.3.2. Temperaturanyň täsiri

Ýokarda bellenilip geçilişi ýaly, reaksiýanyň tizliginiň konstantasy K temperatura bagly bolup, dürli temperaturalarda ol dürli bahalary alýandyr.

Tizligiň temperatura baglylygyny Want – Goff eksperimental subut edip, sistemanyň temperaturasy her bir 10°C galanda, reaksiýanyň tizliginiň takmynan a esse artýandygyny görkezdi (a bahasy 2-den 4-e çenli üýtgäp biler).

Şeýlelikde, sistemanyň temperaturasy T_1 -den T_2 -ä çenli üýtgände olara bagly üýtgeýän tizlikler v we v özara aşakdaky ýaly baglanyşyklydyrlar:

$$v_2 = v_1 a^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad 8.40$$

diýmek, sistemanyň temperaturasy 100°C artanda, a -ortaça bahasy 3-e deň bolsa, reaksiýanyň tizligi:

$$v_2 = v_1 3^{\frac{120 - 20}{10}} = v_1 3^{10} = v_1 590449$$

esse ýokarlanýar.

Näme üçin reaksiýanyň tizligi temperaturanyň üýtgemegini örän ýiti duýýar? Gazlaryň kinetiki teoriýasyna görä, sistema gyzdyrylanda, molekulalaryň hereketiniň tizligi \sqrt{T} proporsional ýokarlanýar.

Molekulalaryň arasynda çaknyşygyň artmagy hem \sqrt{T} göni proporsionaldyr.

Eger-de temperatura 0° -dan 100° çenli galýan bolsa, onda molekulalaryň çaknyşmagynyň mukdary bary-ýogy $\sqrt{373:273} = 1,2$ es-se artar.

Diýmek, temperaturanyň reaksiýanyň tizligine bolan şeýle güýçli täsiriniň esasy sebäbini başga zatdan gözlemek gerek.

Molekulalaryň çaknyşmalarynyň köpüsi olaryň arasynda himiki täsir edişmäge getirmeyär. Himiki özara täsirleşme molekulalaryň elektron dykzylyklary üýtgände we olar täze himiki baglanyşygy emele getirmäge mümkin bolan aralyga çenli ýakynlaşanlarynda ýüze çykýar. Şeýlelikde, çaknyşýan molekulalaryň energiýalary olaryň elektron gatlaklarynyň arasyndaky ýüze çykýan itekleşme güýjüni (energetiki barýer) ýeňip geçmek üçin ýeterlik bolmalydyr.

Reaksiýa gatnaşmaga ukyply bolan ýokarlandyrylan ätiýaç energiýaly molekulalara aktiw molekulalar diýlip, ortaça ätiýaç energiýaly molekulalary, aktiw ýagdaýa geçirmek üçin sarp edilýän energiýanyň mukdaryna bolsa, reaksiýany aktiwleşdirmek energiýa diýip at berilýär.

Prosesde täsir edişme ýagdaýynda bolan bölejikleriň toplumyna *aktiw kompleksler* diýilýär.

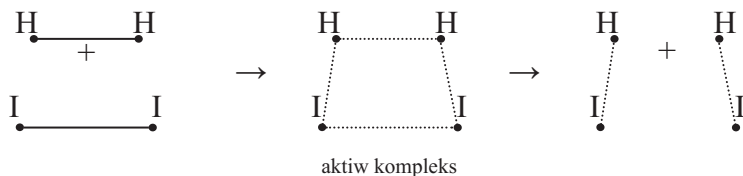
Şunuň bilen himiki öwrülmelerde sistema başky energetiki ýagdaýdan $\Sigma H_{baş.}$ ahyrky (ýagny önümleriň emele gelýän ýagdaýyndaky) energetiki ýagdaýa energetiki barýeriň $E_{akt.}$ üsti bilen geçýändir.

Sistemanyň başky we ahyrky energetiki derejeleriniň tapawudy reaksiýanyň ýylylyk effektini ΔH görkezýändir.

Diýmek: $H_{2(r)} + J_{2(r)} = 2HJ_{(r)}$ reaksiýanyň geçişini aşakdaky ýaly düşündirmek bolar.

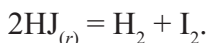
Aktiw molekulalar H_2 we J_2 çaknyşanlarynda, durnuksyz aktiw kompleksi $H_2 \dots J_2$ emele getirýär.

Bu kompleksde HJ baglanyşygy $H-H$ we $J-J$ baglanyşyklarynyň dargamagy bilen bir wagtda ýüze çykyp başlaýar.



netijede, aktiwleşdirme energiýasy (168 kJ) berlen molekulalaryň (H–H we J–J) baglanyşygy doly dargatmak üçin gerek bolan energiýadan (571 kJ) has azdyr. Şonuň üçin hem reaksiýalaryň köpüsi aktiw kompleksleri emele getirmek arkaly geçýärler.

Diýmek, aktiwleşdirme energiýasy reagirleşýän maddalary aktiw kompleks ýagdaýyna öwürmek üçin sarp edilýän energiýadyr. Eger-de, HJ dargamaklyk reaksiýasy mümkin bolsa, onda ol endotermikidir, sebäbi bu proses üçin $\Delta H > 0$ uludyr:

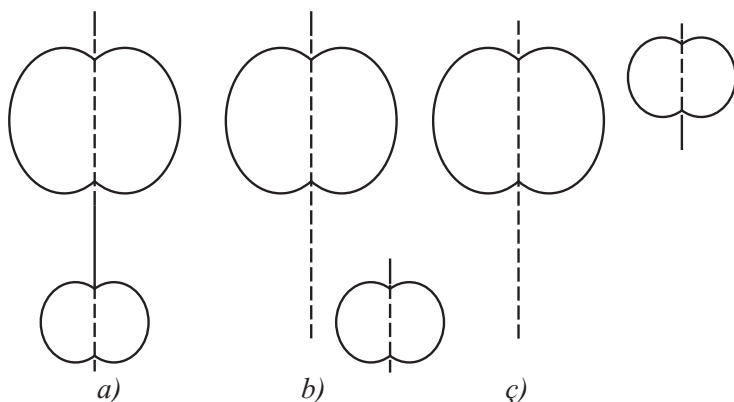


Netijede, reaksiýanyň aktiwleşdirme energiýasy $\overrightarrow{E_{\text{akt.}}}$, $\overleftarrow{E_{\text{akt.}}}$ uly bolup, ony şeýle ýazmak bolar:

$$\overleftarrow{E_{\text{akt.}}} = \overrightarrow{E_{\text{akt.}}} + \Delta H$$

ΔH –reaksiýanyň ýylylyk effekti.

Aktiwleşdirme energiýasyndan başga himiki reaksiýanyň geçmegi üçin esasy şertiň biri çaknyşma geçen wagtynda molekulalaryň bir-birine oriýentirlenmegidir (8.3-nji surat).



8.3-nji surat. Molekulalaryň biri-birine oriýentirlenmegi.

Aktiv kompleksde $H_2 \dots I_2$ elektron dykzlyklarynyň üýtgemegi üçin molekulalar çaknyşanlarynda (a) suratdaky ýaly oriýentirlenme örän amatlydyr. (b) suratdaky oriýentirlenme üçin bolsa reaksiýanyň geçmek mümkinçiligi has pesdir. Şonuň üçin hem molekulalar çaknyşanlarynda belli bir görnüşde oriýentirlenip, reaksiýanyň geçmegi üçin ýeterlik bolan energetiki ýagdaýda bolmalydyrlar.

Çaknyşmalarda mümkin bolan amatly oriýentasiýa aktiwleşdirme entropiýasy bilen $\Delta S_{akt.}$ häsiýetlendirilýär we ol aşakdaky gatnaşyga deňdir:

$$\Delta S_{akt.} = \frac{\text{amatly bolan oriýentasiýalaryň görnüşiniň sany}}{\text{mümkin bolan oriýentasiýalaryň görnüşleriniň umumy sany}}$$

Diýmek, oriýentasiýa üçin talap nähili güýçli bolsa $\Delta S_{akt.}$ bahasy sonça hem kiçidir.

Reaksiýanyň tizliginiň temperatura, aktiwleşdirme energiýasyna we aktiwleşdirme entropiýasyna baglylygyny, tizligiň konstantasynyň formulasynyň üsti bilen aňlatmak bolar.

$$\text{Ýagny:} \quad K = Ze^{\frac{-E_{akt.}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{akt.}}{R}} \quad 8.41$$

Z – molekulalaryň sekunddaky çaknyşmaklarynyň umumy sany,

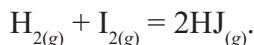
T – absolýut temperatura,

e – natural logarifmleriň esasy,

R – gaz hemişeligi.

Çaknyşýan molekulalara özara täsir edişmek üçin ýeterlik derejede gerek bolan energiýanyň mümkin bolan mukdary $e^{\frac{-E_{akt.}}{RT}}$ ululyga proporsionaldyr we çaknyşma wagtynda olaryň özara oriýentirlenmeginiň mümkinçiligi bolsa $e^{\frac{\Delta S_{akt.}}{R}}$ ululyga proporsionaldyr.

K -nyň deňlemesinden görnüşine görä, himiki reaksiýanyň tizligi temperaturanyň üýtgemegini örän ýiti duýýandyr. Meselem:



Reaksiýa üçin temperaturanyň 100° ýokarlandyrylmagy reaksiýanyň tizligini takmynan 1000 esse artdyryýar.

Mundan başga-da, bu deňlemenden görnüşine görä, aktiwleşdirme energiýasy näçe uly boldugyça, reaksiýanyň tizligine temperaturanyň täsiri şonça uludyr.

8.4.3.3. Katalizatoryň täsiri

Reaksiýanyň tizligine köplenç halatlarda, sistemada reaksiýa gatnaşýan maddalar bilen, aktiw kompleksleri emele getirip bilýän «üçünji» komponente hem baglydyr. Netijede, reaksiýanyň tizliginiň üýtgemegi onuň aktiwleşdirme energiýasynyň üýtgemegine bagly bolup, aralyk stadiýadaky prosesler hem başgaçadyr.

«Üçünji» komponent aktiwleşdirilen kompleks dargadylandan soňra, reaksiýada emele gelýän maddalaryň düzümine girmeyär. Diýmek, prosesiň umumy deňlemesi öňkiligine galýar. Bular ýaly komponentlere *katalizatorlar* diýip at berilýär.

Eger-de, $A + B \rightarrow AB$ reaksiýa has kiçi tizlik bilen geçýän bolsa, onda onuň tizligini ýokarlandyrmaga mümkinçilik berjek K-maddany tapmak bolar. Bu madda (K) reaksiýa gatnaşýan maddalaryň haýsy hem bolsa biri bilen aktiw kompleks emele getirýär. Aktiw kompleks bolsa öz gezeginde ikinji madda bilen täsirleşýärler.

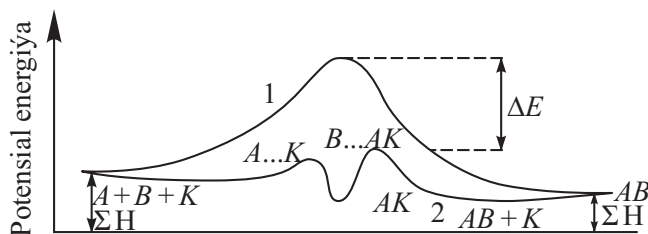


Bu stadiýalaryň aktiwleşdirme energiýalary K-maddasyz geçýän prosesiň aktiwleşdirme energiýasyndan pes bolsalar, onda prosesiň tizligi ep-esli artar we bular ýaly maddalara *katalizatorlar* diýip atlandyrylýan maddalara degişlidir. Reaksiýanyň tizligini peseldýän maddalara bolsa inhibitorlar diýilýär.

Şeýlelikde, katalizator diýip, reaksiýanyň tizligini ulaldýan we reaksiýadan soňra himiki häsiýetlerini üýtgetmeýän maddalara aýdylýar.

Katalizatoryň kömegi bilen diňe termodinamiki mümkin bolan ($\Delta G < 0$) prosesleriň tizligini üýtgetmek bolar.

AB-maddanyň katalizatoryň gatnaşmagynda (2-nji diagramma) we katalizatorsyz (1-nji diagramma) emele gelmeginiň energetiki diagrammasyndan görnüşine görä, (8.4-nji surat) prosese katalizatoryň



8.4-nji surat. Katalizatoryň we katalizatorsyz reaksiýalaryň koordinatalary

gatnaşmagy reaksiýanyň aktiwleşdirme energiýasyny ΔE ululyga azaldýar.

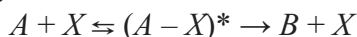
Katalizatoryň prosesini aktiwleşdirme energiýasyny $E_{\text{akt.}}$ kemeltmäge bolan täsirini iodly wodorodyň dargamagynyň reaksiýasynyň mysalynda aýdyň görmek bolar:

| | |
|--|-----------------------|
| $2\text{HJ} = \text{H}_2 + \text{J}_2$ | $E_{\text{akt.}}$ kJ. |
| katalizatorsyz | 168 |
| katalizator Au | 105 |
| katalizator Pt | 59 |

Reaksiýanyň tizliginiň konstantasynyň deňlemesinde (8.41) aktiwleşdirme energiýasy otrisatel görkezijili derejä getirýär. Şonuň üçin hem aktiwleşdirme energiýasynyň iňňän az kemelmegi reaksiýanyň tizliginiň örän kän ulalmagyna getirýär.

Ýokardaky getirilen reaksiýa üçin 500°K aktiwleşdirme energiýasynyň bary-ýogy 40 kJ kemelmegi onuň tizligini 30000 esse artdyryr.

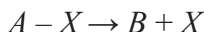
Katalizatorlaryň täsir etmegi bilen geçýän reaksiýalar bir stadiýaly we köp stadiýaly bolup bilýärler. Köp stadiýaly reaksiýalaryň haýsy hem bolsa bir stadiýasy has pes tizlik bilen geçýändir. Bir stadiýaly katalizatorly geçýän prosesleriň mehanizmine bimolekulýar reaksiýalaryň mysalynda seredeliň:



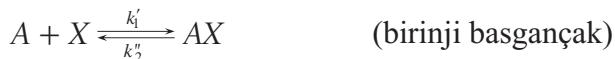
bu ýerde X —katalizator; $(A - X)^*$ —aktiwleşen kompleks. Bu reaksiýanyň tizligi aşakdaka deňdir:

$$v = kC_A C_X \quad 8.42$$

bu ýerde C_X – katalizatoryň konsentrasiýasy. Bu prosesi aralyk ýagdaýy $(A-X)^*$ görkezmän hem ýazmak bolar.



Şeýle reaksiýalaryň tizliginiň konstantasy olaryň katalizatorsyz prosesinden aktiwleşdirme energiýanyň kiçelmeginiň hasabyna uludyr. Iki stadiýaly katalizatorly reaksiýalaryň geçişini şeýle ýazmak bolar:



Eger-de $k_1' > k_2$ bolsa, onda birinji stadiýa öwrülüşikli bolar. Onuň deňagramlylyk konstantasyny şeýle aňlatmak bolar:

$$k = \frac{C_{AX}}{C_A \cdot C_X}. \quad 8.43$$

Ikinji öwrülüşiksiz stadiýanyň tizligi aşakdaka deňdir.

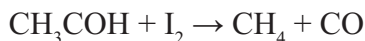
$$v_2 = k_2 C_{AX} C_B \quad 8.44$$

8.43 we 8.44-nji aňlatmalary goşup alarys:

$$v_2 = k_2 K C_A C_B C_X \quad 8.45$$

AX -y kähalatlarda Arreniusyň aralyk maddasy diýlip atlandyrylýar we ol real emele gelýändir. Onuň real emele gelýändigini spektral analiz we beýleki usullar bilen eksperimental kesgitlemek bolar. Adatça, bu maddanyň konsentrasiýasy örän azdyr. Bu bolsa ikinji stadiýanyň haýal geçmegine getirýär. Katalizatorly prosesleriň has häsiýetli aýratynlyklarynyň biri gomogen we geterogen katalizatorly reaksiýalardyr.

Gomogen katalizatorly prosesler gazlarda seýrek duş gelýärler. Sebäbi, gaz görnüşli katalizatorlar örän seýrekdir. Mysal edip, asetaldegidiniň pirolizini görkezmek bolar. Katalizatory gaz görnüşli ýoddyr.



Bu prosesde katalizator aktiwleşdirmek energiýasyny 198-den 134 kJ/mol-a çenli kiçeldýär.

Bu prosesler erginlerde has giň ýaýrandyr. Olaryň sanynyň köplügi sebäpli şeýle görnüşleri reaksiýalar kislotaly-esasly we kompleks birleşmeleriň gatnaşmagyndaky okislenme-gaýtarylma proseslere bölünýär. Kislotaly-esasly proseslere izomerizasiýa, gidrotasiýa, depolýarizasiýa, eterifikasiýa, degidrotasiýa, gidroliz, alkilirmek reaksiýalary degişlidir. Katalizatoryň kislotalygyňa ýa-da esaslygyňa baglylykda bu reaksiýalary dört topara bölýärler:

- 1) H^+ ionlaryna mahsus bolan kislotaly kataliz;
- 2) OH^- ionlaryna mahsus bolan esasly kataliz;
- 3) umumy kislotaly kataliz (islendik kislota bilen);
- 4) umumy esasly kataliz (islendik esas bilen).

Katalizatorlary kislota ýa-da esas bolan prosesler erginde geçýän bolsa, onda olaryň umumy tizligi gabat gelyän katalizatorlaryň gatnaşmagyndaky reaksiýalaryň tizlikleriniň jemine deňdir.

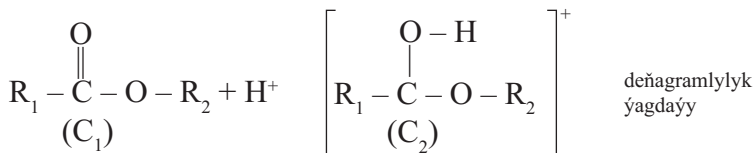
$$v_{um.} = \sum v_i = C_1 C_2 \sum k_i C_i = k C_1 C_2 \quad 8.46$$

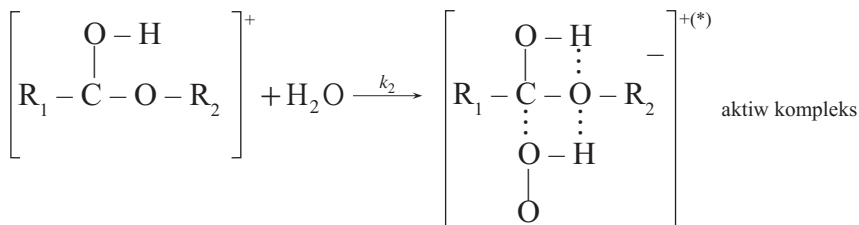
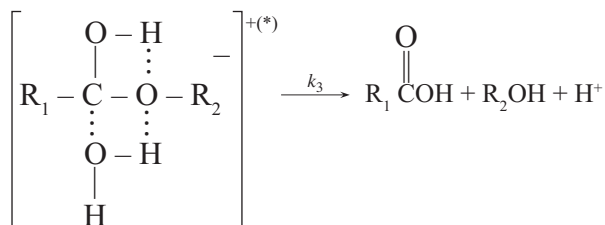
bu ýerde

$$k = k_0 + k_{H^+} \cdot C_{H^+} \cdot k_{OH^-} \cdot C_{OH^-} + \sum k_{kisl.} + C_{kisl.} + \sum k_{esas.} C_{esas.}.$$

(bu ýerde k_0 – katalizatorsyz reaksiýalaryň tizliginiň konstantasy beýleki k ululyklar kislotalaryň hem-de esaslaryň gatnaşmagyndaky reaksiýalaryň tizliginiň konstantalary). H^+ – ionlaryna mahsus bolan kislotaly katalize çylşyrymly efirleriň gidrolizini mysal getirmek bolar. Ol köp stadiýaly reaksiýalara degişlidir, ýagny:

birinji basgançak:



ikinci basgançak:**üçünji basgançak:**

Birinci stadiýa deňagramlylyk ýagdaýyna örän çalt geçýär, ýagny:

$$\frac{k_1''}{k_1'} = K = \frac{C_2}{C_1 C_{\text{H}^+}}. \quad 8.47$$

Ikinji stadiýa haýal bolup geçýär. Reaksiýanyň tizligini şu stadiýa, başgaça aýdanynda haýal geçýän stadiýa kesgitleýär we ol aşakdaka deňdir.

$$\nu_2 = k_2 C_2 C_{\text{H}_2\text{O}}. \quad 8.48$$

8.47-nji aňlatmadan C_2 -niň bahasyny 8.48-nji deňlemede ýerine goýup alarys:

$$\nu_2 = k_2 K C_1 C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}. \quad 8.49$$

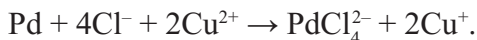
Üçünji stadiýa aktiw kompleksniň dargamak prosesi bolup ol reaksiýanyň önüminiň emele gelmegine getirýär.

Metallaryň kompleks birleşmeleriniň gatnaşmagyndaky gomo-gen katalizine okislenmek hem-de, gaýtarylmak, gidrirlemek we gi-drotasiýa, polimerizasiýa we izomerizasiýa reaksiýalary degişlidir.

Mysal üçin, palladiý katalizatorynyň gatnaşmagyndaky etileniň uksus aldegidine çenli okislenmegi:



Emele gelen palladiniň okislenmegi mis ionlarynyň Cu^{2+} gatnaşmagynda bolup geçýär.



Mis ionlary Cu^+ howadaky kislorodyň hasabyna Cu^{2+} -e çenli okislenýärler.

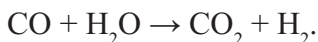


Bu prosesi senagat şertlerinde ilkişada howasyz geçirýärler. Emele gelen uksus aldegidini bölüp alyp, soňra howany goýberýärler. Eger-de, hlory broma çalşylsa, onda reaksiýanyň tizligi 17 esse ulalýar. Prosesi uksus kislotasynyň gatnaşmagynda geçirilende, onda etilenden winilasetat emele gelýär. Bulardan görnüşi ýaly katalizatoryň täsir etmegi bilen diňe bir reaksiýanyň tizligini däl, eýsem ugruny hem üýtgetmek mümkindir.

Geterogen katalizatorly prosesler kinetikada esasy orny eýeleýärler. Olar gaty hem-de gaz, gaty hem-de suwuk maddalaryň aralarynda bolup geçýärler. Bu prosesler senagatda giňden ulanylýar. 8.4-nji tablisada şol prosesleri we olara gatnaşýan katalizatorlary görkezilendir.

Geterogen katalizatorly prosesleriň gomogenliden artykmaçlygy, olaryň amatlylygyndan hem-de, reaksiýa gatnaşýan maddalardan aňsatlyk bilen bölünýänliginden ybaratdyr. Geterogen katalizatoryň esasy häsiýetleriniň biri aktiw üstüniň ululygydyr.

Geterogen katalizatorly prosesler birnäçe stadiýadan ybaratdyr, ýagny:



84-nji tablisa

Geterogen katalizatorly prosesler

| Prosesiň ady | Katalizatorly reaksiýa | Katalizator |
|--------------|---------------------------------------|---|
| 1 | 2 | 3 |
| Okislenme | $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ | Pt |
| | $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ | V_2O_5 , V_2O_4 |

8.4-nji tablisanyň dowamy

| 1 | 2 | 3 |
|------------------------------|---|--------------------------------------|
| | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | Fe, Fe_3O_4 |
| | $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ | Ag, Ag_2O |
| Sintez | $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ | Fe, Mo, Os |
| | $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | Cu, ZnO, Zn, Cr_2O_3 |
| Gidrirlemek we degidrirlemek | $>\text{C}=\text{C}<\rightleftharpoons\text{CH}-\text{CH}<$ | Metallaryň oksidleri we sulfidleri |

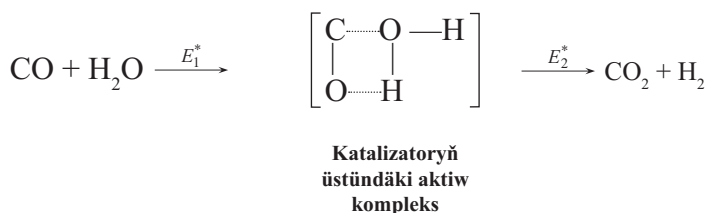
Bu proses tablisadan görnüşi ýaly demriň oksidiniň katalizator bolup gatnaşmagynda geçýär. Proses birnäçe stadiýalara bölünýär.

CO we H_2O molekulalaryň katalizatoryň üstüne ýakynlaşmagy we olaryň katalizatoryň öýjüklerinde ornaşmagy;

CO we H_2O molekulalaryň himiki täsir edişmegi;

H_2 we CO_2 molekulalaryň desorbirlenmegi we olaryň katalizatorlaryň üstünden aýrylmagy.

Geterogen katalizatorly reaksiýalaryň ilkinji stadiýalarynyň biri adsorbirlenmek prosesidir (ýagny, reaksiýa girýän maddalaryň konsentrasiýasynyň ulalmagy). Ýöne katalizatoryň täsiriniň düýp manysy onuň üsti bilen reaksiýa girýän molekulalaryň himiki täsir edişmeginden ybaratdyr. Ony şeýle shema bilen görkezmek bolar:



Reaksiýanyň tizligini kesgitlemek üçin aşakdaky deňlemeden peýdalanarys:

$$v = kC_{\text{CO}}C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad 8.50$$

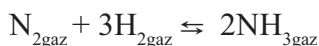
bu ýerde: k —heterogen katalizatorly reaksiýalaryň tizliginiň konstantasy. Ol $k_{\text{ads.}} e^{-\frac{E^*}{RT}}$ ululyga proporsionaldyr (bu ýerde $k_{\text{ads.}}$ —adsorbirlenmegiň konstantasy, E^* —prosesiň aktiwleşmek energiýasy).

8.5. HIMIKI DEŇAGRAMLYLYK

8.5.1. Himiki deňagramlylygyň konstantasy

Reaksiýalaryň köpüsi öwrülişikli reaksiýalar bolup olarda himiki prosesler bir wagtyň özünde gapma-garşylykly taraplar boýunça geçýändirler. Eger-de, göni we ters reaksiýalar deň tizlik bilen geçýän bolsalar, onda sistemada himiki deňagramlylyk ýagdaýy ýüze çykyar.

Meselem, öwrülişikli gomogen reaksiýalarda göni we ters reaksiýalaryň tizlikleri maddalaryň täsir edişme kanunyna laýyklykda reaksiýa gatnaşýan we emele gelýän maddalaryň konsentrasiýalaryna baglydyr.



Onda göni we ters reaksiýalaryň tizlikleri aşakdaka deňdir.

$$\vec{v} = \vec{K} C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3 \quad \text{we} \quad \overleftarrow{v} = \overleftarrow{K} \cdot C_{\text{NH}_3}^2$$

Eger-de, N_2 we H_2 himiki prosese gatnaşýan maddalar bolsa, onda reaksiýa başlanan wagtynda onuň göni tizligi (\vec{v}) maddalaryň ilki başdaky konsentrasiýalaryna baglydyr, ters reaksiýanyň tizligi bolsa nola deňdir ($\overleftarrow{v} = 0$). NH_3 -i emele getirmek üçin N_2 we H_2 sarp edilmegi netijesinde göni reaksiýanyň tizligi peselip, ters reaksiýanyň tizligi bolsa artýar. Belli bir wagtyň geçmegi bilen bolsa, göni we ters reaksiýalaryň tizlikleri deňleşýärler. Sistemada himiki deňagramlylyk ýagdaýy emele gelýär. Ýagny, belli bir wagtda emele gelýän we dar-gaýan maddalaryň sany deňleşýär.

Diýmek, $\vec{v} = \overleftarrow{v}$

Onda $\vec{K} C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3 = \overleftarrow{K} \cdot C_{\text{NH}_3}^2$

ýa-da, $\frac{\vec{K}}{\overleftarrow{K}} = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{N}_2} C_{\text{H}_2}^3}$.

Berlen temperaturada \vec{K} we \overleftarrow{K} hemişelik bolanlygy sebäpli olaryň gatnaşyklary hem hemişelikdir.

Onda $\frac{\vec{K}}{\overleftarrow{K}}$ ululygy K bilen belgiläp alarys:

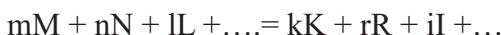
$$K = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{N}_2} C_{\text{H}_2}^3} \quad 8.51$$

başgaça:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}.$$

Bu ýerde K – himiki deňagramlylygyň konstantasy diýip at berilýär, deňleme bolsa maddalaryň täsir edişme kanunynyň matematiki formulasynyň bir görnüşidir.

Umumy görnüşli reaksiýa üçin deňagramlylygyň konstantasyny şeýle aňlatmak bolar:



$$K = \frac{C_K^k \cdot C_R^r \cdot C_I^i}{C_M^m \cdot C_N^n \cdot C_L^l} \quad \text{ýa-da} \quad K = \frac{[K]^k [R]^r [I]^i \dots}{[M]^m [N]^n [L]^l \dots}.$$

Eger-de, täsir edişýän maddalar gaz görnüşinde bolsalar, onda deňlemede maddalaryň konsentrasiýalaryna derek olaryň deňagramlylyk ýagdaýyndaky parsial basyşlary ulanylýar.

Ýagny:

$$K = \frac{P_K^k \cdot P_R^r \cdot P_I^i}{P_M^m \cdot P_N^n \cdot P_L^l}.$$

Ýokarda getirilen reaksiýa üçin

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}. \quad 8.52$$

Deňagramlylyk ýagdaýy berlen şertde reaksiýanyň öz-özünden ($\Delta G < 0$) diňe belli bir çäge çenli geçip biljekdigini häsiýetlendirýär.

Eger-de, sistemada deňagramlylyk ýagdaýy emele gelen bolsa, onda onuň izobar-izotermiki potensialy nola deňdir ($\Delta G = 0$) we üýtgeýän dälir.

Himiki deňagramlylygyň konstantasy maddalaryň himiki häsiýetlerine, temperatura bagly bolup, maddalaryň konsentrasiýalaryna, basyşa (uly bolmadyk) bolsa bagly dälir. Deňagramlylygyň konstantasynyň temperatura, reaksiýanyň standart izobar-izotermiki

potensialyna, entalpiýa we entropiýa faktorlaryna baglylygyny aşakdaky ýönekeý deňleme bilen aňlatmak bolar.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad 8.53$$

Deňlemeden görnüşine görä ΔG -iň otrisatel bahasy uly boldugyça ($\Delta G \ll 0$) K -hem şonuň ýaly uludyr, ýagny deňagramlylyk ýagdaýyndaky maddalaryň garyndysynda, reaksiýanyň netijesinde emele gelen maddalar agdyklyk edýändir. ΔG -iň položitel bahasy näçe uly boldugyça bolsa ($\Delta G \gg 0$), deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistemada reaksiýa gatnaşýan maddalar agdyklyk edýändir.

8.53-nji deňleme berlen ΔG° boýunça K , soňra bolsa maddalaryň deňagramlylyk ýagdaýyndaky konsentrasiýalaryny (parsial basyşlaryny) hasaplamaga mümkinçilik berýär.

$$\text{Eger-de,} \quad \Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S^\circ$$

deňdigini göz önünde tutsak, onda käbir ýönekeýleşdirmelerden soňra

$$-RT \ln K = \Delta H - T \Delta S^\circ$$

deňlemäniň çep we sag taraplaryny (-1) köpeldip alarys:

$$RT \ln K = -\Delta H + T \Delta S^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad 8.54$$

$$K = e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}.$$

Deňlemeden görnüşine görä deňagramlylygyň konstantasy temperaturanyň üýtgemegini örän ýiti duýýandyr. 8.54-nji deňleme deňagramlylygyň konstantasyna maddalaryň himiki häsiýetleriniň täsiri, onuň entalpiýasy we entropiýa faktorlaryna nähili baglydygyny görkezýär.

8.5.2. Le Şateleniň düzgüni

Himiki deňagramlylyk ýagdaýy berlen üýtgemeyän şertde islen-dik wagta çenli saklanyp biler.

Eger-de, berlen şert üýtgesse, onda gapma-garşylyklaýyn reaksiýalaryň tizlikleriniň dürli derejede üýtgemekligi sebäpli deňagramly-

lyk ýagdaýy bozulýar. Emma belli bir wagtyň geçmegi bilen sistema täze şertiň esasynda ýene deňagramlylyk ýagdaýyna geçýär.

Şertiň üýtgemegine baglylykda deňagramlylygyň bozulmagy umumy görnüşde Le Şateleniň düzgüni boýunça aşakdaky ýaly aňladylýar.

Eger-de, deňagramlylykda bolan sistema, onuň ýagdaýyny häsiýetlendirýän daşky şertleriň haýsy hem bolsa birini üýtgetmek ýoly bilen täsir edilse, onda deňagramlylyk täsir etmegiň effektini kemeltmäge çalyşýan prosesin geçýän tarapyna gyşarar.

Diýmek, temperaturany ulaltmak deňagramlylygy ýylylyk kabul etmek bilen bolup geçýän reaksiýanyň tarapyna, temperaturany peseltmek bolsa ony ýylylyk bölüp çykarmak bilen bolup geçýän reaksiýanyň tarapyna gyşardar. Edil şonuň ýaly basyşyň ulalmagy deňagramlylygy göwrümiň peselmegi bilen geçýän reaksiýanyň tarapyna, basyşyň kiçelmegi bolsa göwrümiň ulalmagy bilen geçýän reaksiýanyň tarapyna gyşardar.

Meselem, deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistema üçin



Prosesiň endotermiki bolanlygy sebäpli temperaturanyň ýokarlandyrylmagy ammiagyň dargamak reaksiýasyny güýçlendirýär. Ammiak emele gelende göwrümiň kiçelýänligine görä, basyşyň ýokarlandyrylmagy deňagramlylygy ammiagy emele getirýän reaksiýanyň tarapyna gyşardýar. Eger-de, deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistema reaksiýa gatnaşýan maddalaryň haýsy hem bolsa birinden belli bir mukdarda goşulsa (ýa-da tersine ony reaksiýanyň geçýän ýerinden aýrylsa), onda göni we ters reaksiýalaryň tizlikleri üýtgäp deňagramlylyk bozulýar, wagtyň geçmegi bilen bolsa sistema ýene-de täze şertde deňagramlylyk ýagdaýyna gelýär.

Täze deňagramlylyk ýagdaýynda hemme maddalaryň konsentrasiýalary başdaky ýagdaýdan üýtgeşik bolup, olaryň deňagramlylygyň konstantasy bilen aňladýan özara gatnaşyklary bolsa öňkülerine üýtgemän galýar.

Şeýlelikde, deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistemada maddalaryň haýsy hem bolsa biriniň konsentrasiýasynyň üýtgedilmegi reaksiýa

gatnaşýan ähli maddalaryň konsentrasiýalarynyň üýtgemegine getirýär.

Le Şateleniň düzgüniniň esasynda deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistemada haýsy hem bolsa bir reagentiň mukdarynyň artdyrylmagy, deňagramlylygy şol reagentiň konsentrasiýasynyň kemelmegine getirýän reaksiýanyň geçýän tarapyna gysardýar, netijede bolsa onuň gatnaşmagynda emele gelýän maddalaryň konsentrasiýasy artýar. Himiki deňagramlylygyň öwrenilmegi teoretiki we praktiki taýdan uly ähmiýete eýedir.

Le Şateleniň deňagramlylygyň süýşmeginiň düzgüni ähli deňagramly sistemalara degişlidir. 8.54-nji aňlatma boýunça deňagramlylygyň konstantasy temperaturany örän ýiti duýýandyr.

Ýagny,

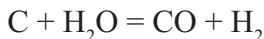
$$K = 10^{\frac{-\Delta H^\circ}{19,14T}} \cdot 10^{\frac{\Delta S^\circ}{19,14}}.$$

Bu ýerde ikinji köpeldiji temperaturasyz koeffisiýentdir.

Birinji köpeldijide ΔH° -yň alamatynyň + ýada – bolmagy deňagramlylyk konstantasynyň nähili üýtgejekdigini kesgitleýär. Eger-de, alamaty položitel bolsa, onda temperaturanyň ýokarlanmagy bilen deňagramlylyk konstantasy ulalýar (endotermiki proses), ýagny deňagramlylyk reaksiýanyň önüminiň emele gelmegine tarap süýşýär. Tersine, alamaty otrisatel bolsa, onda deňagramlylyk konstantasy kiçelýär (ekzotermiki proses), ýagny deňagramlylyk başky maddalara tarap süýşýär.

Deňagramlylygyň temperaturanyň täsiri bilen süýşmeginiň ugry we derejesi deňlemeden görnüşi ýaly diňe ΔH° -yň alamatyna we ululygyna baglydyr, ýagny $\Delta H=0$ bolanda, onda deňagramlylygyň konstantasy temperatura bagly däldir. ΔH° -yň bahasy noldan näçe tapawutly boldugyça konstantanyň ululygy şonça hem temperatura baglydyr, deňagramlylygyň ol ýa-da beýleki tarapa süýşmegi ulalýandyr.

Basyşyň hem-de konsentrasiýanyň üýtgemegi bilen deňagramlylygyň üýtgemegine seredeliň. Gaz görnüşli maddalaryň basyşyny üýtgetmek bilen deňagramlylygy ol ýa-da beýleki tarapa süýşürmek bolar. Degişli reaksiýalara seredeliň,



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 131,4 \text{ kJ.} \quad \Delta S_{298}^{\circ} = 132,8 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \quad \Delta v = 1.$$

Ýokarda görkezişimiz ýaly deňagramlylyk konstantasy gaz görnüşli maddalar üçin aşakdaky deňdir:

$$K = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Daltonyň kanuny boýunça sistemadaky umumy basyş parsial basyşlaryň jemine deňdir:

$$P_{\text{um.}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Reaksiýanyň deňlemesinden görnüşi ýaly $P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2}$. Deňlemeler sistemasyny çözüp ähli komponentleriň parsial basyşyny hem-de, özara täsir edişmeginiň derejesini kesgitleýäris:

$$\alpha = \frac{P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2}}{P_{\text{um.}}}.$$

Parsial basyşlaryň bahasyny ýerinde goýup alarys.

$$\alpha = \frac{2K}{P_{\text{um.}}} \left[\sqrt{1 + \frac{P_{\text{um.}}}{K}} - 1 \right]. \quad 8.55$$

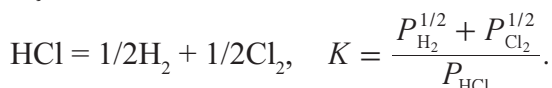
Deňlemeden görnüşi ýaly reaksiýanyň geçijilik derejesi α umumy basyşa $P_{\text{um.}}$ baglydyr. Bu baglanyşyk 1127 K-da we $K=1$ bolanda deňagramlylyk üçin aşakdaky ýaly bolar:

| | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $P_{\text{um.}}$ Pa | $1,013 \cdot 10^6$ | $1,013 \cdot 10^5$ | $1,013 \cdot 10^6$ | $1,013 \cdot 10^3$ |
| α | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | $4,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{-1}$ |

Görşümüz ýaly, basyşyň ulalmagy bilen reaksiýanyň geçijilik derejesi kiçelýär, ýagny deňagramlylyk başky maddalara tarap süýşýär.

Sereden reaksiýamyzyň aýratynlygy, çepden saga gaz görnüşli molekulalaryň sanynyň artýanlygyndadyr. Şonuň üçin hem umumy basyşyň ýokarlanmagy, deňagramlylygy gaz görnüşli molekulalaryň sanynyň kemelmegine tarap süýşirýär.

Eger reaksiýanyň geçmegi bilen gaz görnüşli molekulalaryň sany üýtgemeyän bolsa, onda onuň geçijilik derejesi umumy basyşa bagly däldir. Mysal üçin:



Bu ýerde hem ýokarky reaksiýadaky ýaly:

$$P_{\text{um.}} = P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{Cl}_2}, \quad \alpha = \frac{P_{\text{H}_2} + P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{um.}}}.$$

Bu üç deňlemeleri bilelikde çözüp alarys:

$$\alpha = \frac{2K}{2K + 1}. \quad 8.56$$

Reaksiýanyň geçijilik derejesi üçin bu aňlatmadan görnüşi ýaly, umumy basyşy oňa bagly däldir. Eger reaksiýa gazda däl-de, erginde geçse, onda basyşyň ýerine sistemada maddalaryň konsentrasiýasyny ulanmak bolar. Mysal üçin, uksus kislotasynyň suwdaky ergininiň elektrolitiki dissosiýasynyň deňagramlylygy.



$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha)C_o, \quad C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha C_o, \quad C_{\text{H}^+} = \alpha C_o.$$

Deňagramlylygyň konstantasy üçin indiki aňlatmany ulanmak bolar.

$$K = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{C_o^2 \alpha^2}{C_o(1 - \alpha)} = \frac{C_o \alpha^2}{1 - \alpha} \quad 8.57$$

Uksus kislotasy gowşak elektrolit bolansoň, hem-de dissosiýa-siýa az geçensoň $1 - \alpha \rightarrow 1$ diýip kabul etmek bolar. Onda alarys:

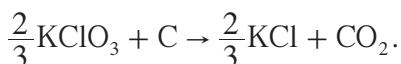
$$K = C_o \alpha^2 \quad \text{deňdir we} \quad \alpha = \sqrt{K/C_o}.$$

Diýmek, ereýän maddanyň umumy konsentrasiýasynyň ulal-magy bilen erginde bölejikleriň sany artar. Bu bolsa prosesi başky maddalaryň emele gelmegine tarap gitmegine getirer.

Himiki deňagramlylyk baradaky ylym termodinamikanyň esasy bölegi bolup durýar. Häzirki wagtda sistemalaryň termodinamiki

deňagramlylygy bilen bir hatarda öwrülišiksiz prosesleriň termodinamikasy giň gerim bilen ösýär, şeýlede ylmyň we tehnikanyň dürli ýerlerinde gönüden-göni biologiki prosesleri öwrenmekde uly ähmiýeti bardyr.

Öwrülišiksiz prosesler himiki reaksiýalaryň bir görnüşi bolup, olar göni ugur bilen gidýärler we diňe temperaturanyň hem-de basyşyň üýtgemeginiň hasabyna yza gaýdyp bilmeýärler. Mysal hökmünde belli bolan öwrülišiksiz reaksiýa, ýagny kömrüň bertolet duzunyň garyndysynda ýanmagyna seredeliň.



Bu proses üçin $\Delta H^\circ = 422,6 \text{ kJ.}$, $\Delta S^\circ = 167,8$. Gibbsiň energiýasynyň deňlemesi bolsa $\Delta G^\circ = -422600 - T \cdot 167,8$. Goşulyjylaryň alamatlarynyň birmeňzeşligi bu prosesin hemme temperaturalarda ekzoergiki bolup galýandygyny görkezýär. Şeýle hem onuň deňagramlylyk konstantasy $K = P_{\text{CO}_2}$ 0°C temperaturada-da örän uly baha bolup bilmejek ululyga $K = 10^{90}$ -a deňdir. Bu mysaldan görnüşi ýaly öwrülišiksiz prosesler ΔH° we ΔS° ululyklaryň alamatlarynyň dürlüligi bilen beýan edilýär. Ýagny, entropiýanyň ulalmagy bilen geçýän ähli ekzotermiki reaksiýalar öwrülišiksizdirler. Öwrülišiksiz reaksiýalara däriniň ýanmagy, partlaýjy maddalaryň we detonatorlaryň partlamagy, peroksidleriň dargamagy we ş.m.-ler mysal bolup bilerler.

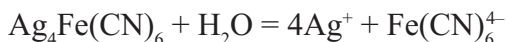
Berlen şertlerde haýsy hem bolsa bir tarapa ahyryna çenli gidip biljek öwrülišikli prosesler bilen öwrülišiksiz reaksiýalary garyşdyrmak bolmaýar. Mysal üçin, otag temperaturasynda aşakdaky reaksiýa boýunça kislorodyň atomynyň emele gelmeginiň mümkin däl-digi bellidir.



Ýöne, örän ýokary temperaturada $T \gg 3000^\circ\text{K}$ deňagramlylyk kislorodyň atomynyň emele gelmegine tarap süýşer we proses öwrülišiklidir (4230°K bolanda $K = 1$).

Çylşyrymly sistemalardaky himiki deňagramlylygyň esasy aýratynlyklarynyň biri hem şol bir wagtyň özünde bir däl-de birnäçe biri-

birine bagly bolup duran deňagramlylyklaryň, olaryň additiwliginiň bolmagydyr. Mysal üçin, $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -duzy suwda örän az eräp dissosirlenýärler.



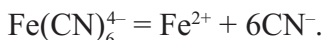
25 °C-da bu deňagramlylygyň konstantasy şeýle bolar:

$$K' = C_{\text{Ag}^+}^4 C_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 1,5 \cdot 10^{-41}.$$

Şu bahany ulanyp Gibbsiň energiýasyny taparys:

$$\Delta G_2^\circ = -19,14 \cdot 298 \lg 1,5 \cdot 10^{-41} = 233 \text{ kJ}.$$

Ýöne kompleks aniony $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 25 °C-da ýene-de elektrolitiki dissosiasıya geçýär:



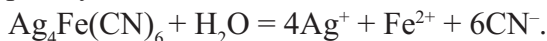
Deňagramlylygyň konstantasy aşakdaka deňdir.

$$K'' = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{CN}^-}^6}{C_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}} = 5 \cdot 10^{-37}.$$

Dürli temperatura we basyş üçin deňagramlylygyň ýagdaýlaryny kesgitlemek bilen reaksiýanyň geçmegi üçin has amatly bolan şertleri saýlap almak bolar.

Gibbsiň energiýasy bolsa $-\Delta G_2 = -19,14 \cdot 298 \lg 5 \cdot 10^{-37} = 207,1 \text{ kJ}$.

Deňagramlylyklar kompleks anionlaryň $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ konsentrasıyasynyň umumylygy üçin biri-biri bilen özara baglanyşykdadyr. Deňagramlylyklaryň nukdaý nazaryndan olar özara baglanyşykda däldirler. Bir sistemanyň özara baglanyşykda bolmadyk deňagramlylyklaryny jemläp alarys:



Bu deňagramlylygyň konstantasy öňki deňagramlylyklaryň konstantalarynyň köpeltmek hasylyna deňdir.

$$K''' = K' \cdot K'' = C_{\text{Ag}^+}^4 + C_{\text{CN}^-}^6$$

Gibbsiň energiýasy bolsa energiýalaryň jemine deňdir.

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = 440,1 \text{ kJ}.$$



IX_{bap}

ERGINLER

Gomogen we geterogen sistemalar hem-de fazalar barada ýatlap geçipdik. Indi bolsa komponentler hem-de erkinlik dereje diýen düşüňjeler bilen olaryň üstüni ýetirýäris. Konsentrasiýasyny sistemanyň ähli fazalarynyň düzümi bilen kesgitlenilýän, şonuň içindäki aýratyn alnan madda komponentler diýilýär. Ýagny, sistemadaky maddalar onuň ähli fazalarynyň düzümini gökezmek üçin gerek bolanyndan köp bolmagy mümkin. Mysal üçin, aşakdaky prosesin deňagramlylyk ýagdaýyna seredeliň:



Bu ýerden görnüşi ýaly sistema üç maddadan ybaratdyr. Ýöne bu ýerdäki üç fazany ýazmak üçin olaryň islendik ikisini bilmek ýeterlikdir. Olara bagly bolmadyk komponentler diýilýär. Üçünji fazanyň düzümini bolsa maddalaryň balansynyň deňlemesini ulanyp aňsatlyk bilen kesgitlemek bolar. Getiren mysalymyzdan görnüşi ýaly, deňagramlylykdaky sistemanyň bagly bolmadyk komponentleriniň sany, maddalaryň umumy sanyndan olaryň baglanyşdyryjy deňlemeleriniň sanynyň aýrylmagyna deňdir. Egerde maddalaryň arasynda himiki özara täsir bolmasa, onda bagly bolmadyk komponentleriň sany aýratyn alnan maddalaryň sany bilen gabat gelýär. Meselem, howanyň düzüminde näçe molekula bar bolsa şonça hem onuň bagly bolmadyk komponentleri bardyr.

Sistemanyň fazalarynyň tebigatyny we sanyny üýtgetmezden, özbaşdak üýtgeýän parametrlere, deňagramlylykdaky sistemanyň erkinlik derejesi diýilýär. Basyş, temperatura, erginlerdäki reaksiýa

gatnaşýan maddalaryň konsentrasiýasy erkinlik derejesi bolup bilerler. Erkinlik derejesiniň sanyny, sistemanyň bagly bolmadyk üýtgeýän ululyklarynyň umumy sanynyň hem-de olary baglanyşdyrýan deňlemeleriň sanynyň arasyndaky tapawut bilen kesgitlenilýär. Ýokardaky mysalymyzda (reaksiýada) üýtgeýän ululyklaryň sany ikä deňdir (temperatura we CO_2 -iň basyşy ýa-da konsentrasiýasy), deňlemesi bolsa birdir. Onda berlen sistemanyň erkinlik derejesiniň sany $C = 2 - 1 = 1$ bolar.

Erkinlik derejesiniň sanynyň C , fazalaryň Φ hem-de, bagly bolmadyk komponentleriň arasyndaky mukdar gatnaşyklary, Gibbs tapyndan girizilip, fazalaryň düzgüni diýen ady aldy. Ony aşakdaky görnüşde görkezmek bolar:

$$C + \Phi = K + 2, \quad 9.1$$

bu ýerde 2 sistemanyň üýtgeýän parametrleriniň sany (basyş hem-de temperatura). Himiki reaksiýalary hem-de deňagramlylykdaky sistemalary öwrenilende bu düzgüni ulanmak bolar.

Has ýönekeý sistemalar bir komponentlerden ybaratdyr. Her bir birkomponentli sistema ýeke-täk maddanyň dürli agregat ýagdaýlarynda bolmagydyr. Mysal üçin: suw, gaz, suwuk we kristal görnüşinde bolup biler. Bularyň hersi aýratynlykda temperaturanyň hem-de basyşyň berlen aralyklarynda durnuklydyr.

Fazalaryň düzümi şertleýin hemişelik diýip kabul edilse, birkomponentli sistemanyň üýtgeýän parametrleri temperatura we basyşdyr. Sonuň üçin hem, birkomponentli sistemanyň ýagdaýyny basyşyň temperatura baglylygy görnüşinde aňlatmak bolar:

$$P = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}.$$

Bu baglanyşygyň çyzgy şekili 9.1-nji suratda görkezilendir. Oňa, birkomponentli sistemada fazalaryň düzüminiň hemişelik we şertleriň üýtgemeginde hem üýtgemeyän wagtynda *sistemanyň ýagdaýynyň fazalar diagrammasy* diýilýär.

Gaty hem-de suwuk maddalaryň bug emele gelmek prosesindäki basyşyň temperatura baglylygyny şeýle aňlatmak bolar:

$$P_{\text{subl.}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{subl.}}^o}{RT}} + \frac{\Delta S_{\text{subl.}}^o + 95,8}{R}$$

$$P_{\text{bug.}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{bug.}}^o}{RT}} + \frac{\Delta S_{\text{bug.}}^o + 95,8}{R}.$$

9.1-nji suratda görkezilişi ýaly gaty fazalaryň eremek nokadyny ýokardaky deňlemelerden tapylýar. Suwuk hem-de gaty fazalaryň şertleriniň deňliginden $P_{\text{subl.}} = P_{\text{bug.}}$ gelip çykýar. Netijede, eremek nokady üçin alarys:

$$\Delta H_{\text{bug.}}^o - T\Delta S_{\text{bug.}}^o = \Delta H_{\text{subl.}}^o - T\Delta S_{\text{subl.}}^o.$$

ýa-da,

$$[\Delta H_{\text{subl.}}^o - \Delta H_{\text{bug.}}^o] - T[\Delta S_{\text{subl.}}^o - \Delta S_{\text{bug.}}^o] = 0$$

bu ýerden

$$T_{ER} = \frac{\Delta H_{\text{subl.}}^o - \Delta H_{\text{bug.}}^o}{\Delta S_{\text{subl.}}^o - \Delta S_{\text{bug.}}^o}.$$

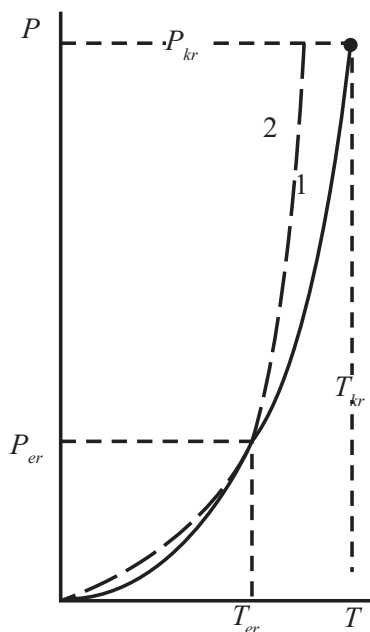
Sistema gaty ýagdaýyndan buga geçende (sublimasiýa) bölejikleriň hereketiniň tertiplilik derejesi suwuklygyň bugarmagyndakydan uludyr. Ýagny, suwuklyklarda bölejikleriň hereketiniň tertipsizligi kristallardakydan uludyr. Şonuň üçin hem položitelidir

$$\Delta S_{\text{er.}}^o = [\Delta S_{\text{sub.}}^o - \Delta S_{\text{bug.}}^o] > 0.$$

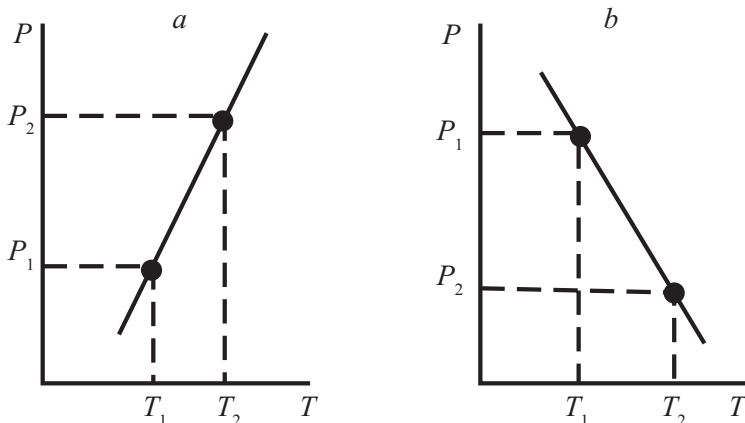
Temperatura diňe $T > 0$ diýip kabul edilse, $\Delta H_{\text{er.}}^o$ ululyk hemişe položitelidir

$$\Delta H_{\text{er.}}^o = [\Delta H_{\text{sub.}}^o - \Delta H_{\text{bug.}}^o] > 0.$$

Arassa maddalaryň eremek temperaturasy bilen basyşyň arasyndaky baglylygy $P = fT$ Klauzius-Klaýperonyň deňlemesi bilen kesgitlemek bolar.



9.1-nji surat. Doýgun buguň basyşynyň temperatura baglylygy: 1 – gaty madda; 2 – suwuk.



9.2-nji surat. Gaty maddanyň we onuň gyzdyrylyp eredilen ergininiň udel göwrüminiň dürli gatnaşyklarynda $P = f(T)$ çyzyklaryň üýtgeýşi:

$$P_2 - P_1 / T_2 - T_1 = \Delta H_{\text{er.}}^o / T(V_{\text{suwuk}} - V_{\text{gaty}}) \text{ (ýakynlaşan görnüşinde)}$$

Bu ýerde V_{suwuk} we V_{gaty} – 1 mol birleşmäniň kristal hem-de, gyzdyrylyp eredilen ýagdaýyndaky göwrümleri. Eger $V_{\text{suwuk}} > V_{\text{gaty}}$ bolsa, onda deňlemäniň sag tarapy položitelidir. Eger-de, $V_{\text{suwuk}} < V_{\text{gaty}}$ bolanda otrisateldir. 9.2-nji suratda bu şertleriň hersine gabat gelýän çyzyklar görkezilendir.

Ýene-de bir komponentli sistema mysal edip suwy alalyň. Ýagny, suwuklyk, buz we bug. Gibbsiň fazalar düzgüni nukdaý nazaryndan bular ýaly sistemalar üçin $C + \Phi = K + 2 = 3$. Şeýlelikde, erkinlik derejesi nola deň bolanda ($C = 0$), sistema maksimum üç fazaly bolup biler ($\Phi = 3$). Muňa kesgitli temperaturada (0°C) we basyşda (760 mm. sim. süt.) suw we buz, bug deňagramlylygy gabat gelýär.

Iki fazanyň deňagramlylygy (bugarmak ýa-da sublimasiýa) bolanda erkinlik derejesi bire deňdir ($C = 1$ basyş ýa-da temperatura özbaşdakdyr). Iki fazaly öwrülişik aşakdaky ýaly ýazylýar:

$$[\text{H}_2\text{O}] = (\text{H}_2\text{O}) - RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}} = 49790 - T \cdot 236,8.$$

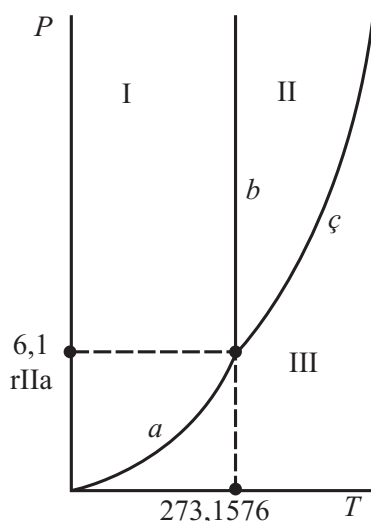
$$[\text{H}_2\text{O}] = (\text{H}_2\text{O}) - RT \ln P_{\text{H}_2\text{O}} = 43930 - T \cdot 214,6.$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = (\text{H}_2\text{O}) - O = 6008 - T \cdot 22,0.$$

$(V_{\text{suwuk}} - V_{\text{gaty}}) = -1,62 \text{ ml/mol}$
ululyk eksperimental alnan bahasydyr. 9.3-nji suratda bu ululyklary ulanylandaky çyzygy görkezilendir. Oňa suwuň üç fazada bolmak ýagdaýynyň diagrammasy diýilýär.

a), b) we ç) – çyzyklar iki fazanyň deňagramlygydyr. Ýagny, gaty madda-bug; gaty madda-suwuklyk; suwuklyk-bug. Üç çyzygyň kesişýän nokadyna *üçleme nokady* diýilýär we ol üç fazalaryň deňagramlylygyny görkezýär. Diagrammanyň I, II we III meýdanlary erkinlik derejesiniň bire deň bolan bir fazanyň deňagramlylygyny görkezýär. b) çyzygy aşaklygyna gaýdýandyr. Ýagny, $(V_{\text{suwuk}} - V_{\text{gaty}})$ ululygyň otrisatel bahasyna gabat gelýär. Şeýlelikde, suw gatanda onuň göwrümi ulalýar. Bu hakyky fakt buzuň kristal strukturasyň köp sanly boşlugy saklaýandygy bilen düşündirilýär. Buz erände bu struktura belli bir dereje-de bozulýar. Ýagny, boşluklar suwuň molekulalary bilen doldurylýar hem-de, onuň göwrümi kiçelýär. Bular ýaly maddalar azdyr. Suwdan başga wismuty we galliýni, birleşmelerden bolsa boruň oksidini aýtmak bolar.

Has çylşyrymly bolan iki komponentli sistema seredip geçeliň. Fazalar düzgüniniň nukdaý nazaryndan seretsek sistemadaky erkinlik derejesiniň sany $K=2$ we $\Phi=1$ bolanda maksimum üçe deňdir. Munuň özi sistemada basyş we temperaturadan başga ýene-de bir üýtgeýän parametriň, erginiň konsentrasiýasynyň emele gelýändigini görkezýär. Bir fazaly, düzümi üýtgeýän, iki we ondan hem köp bagly bolmadyk komponentleri bolan sistema erginler mysal bolup biler. Erginler ähli agregat ýagdaýlarynda, ýagny gaz, suwuklyk we gaty görnüşli bolup bilerler.



9.3-nji surat. Suwuň üç fazada bolmak ýagdaýynyň diagrammasy:

I-buz, II-suw, III-bug.

Hemme gazlar özaralarynda islendik gatnaşykda ereýändir. Diňe pes temperaturada we örän uly basyşda käbir gaz garyndylarynda bölünme bolýandygy anyklanyldy.

Suwuklyklarda köp halatlarda eremeklik çäklidir. Ýöne temperaturanyň ýokarlanmagy bilen adatça eremeklik artýar, ýagny köp suwuk garyndylar iki faza bölünendir we temperaturanyň ulalmagy bilen bir fazaly sistema geçýändir. Suwuk erginleriň esasy toparlary aşakdakylardyr:

- 1) suwly, suwsuz we organiki erginler;
- 2) galogenli, kislородly we kükürtli duz birleşmeleriň gyzdyrylyp eredilen ergini (ýokary temperaturalarda);
- 3) metallaryň gyzdyrylyp eredilen ergini (ýokary temperaturalarda).

Gaty görnüşli erginlerde hem eremeklik çäklidir. Gaty erginleriň üç görnüşi bellidir. Ýagny, orun tutma, ornaşdyrma we bölüp aýyрма. Orun tutma gaty erginleri adatça iki ýa-da birnäçe dürli elementler emele getirýärler. Ýagny, bir elementiň kristalliki strukturasynda bir atomyň ýerini ikinji elementiň atomynyň tertipsiz çalyşmagy netijesinde bolýar. Netijede, her bir elementiň atomlarynyň ýaýramagy tertipsizdir. Ol ýa-da beýleki elementiň atomlarynyň mukdarynyň arasyndaky gatnaşyk öz-özünden ýüze çykýandyr. Bular ýaly erginlere, mis bilen nikeliň eredilip goşulan garyndysy ýa-da hlorid we bromid natriniň garylmagy mysal bolup bilerler. Ornaşdyrma gaty erginleri metal dälleriň atomlarynyň metalliki gözeneklerde eremeği netijesinde alynýar. Bu ýagdaýda metal dälleriň atomlary (H, B, C, O we başgalar) tertipsizdirler we metallaryň atomlarynyň arasyndaky aralyklarda ýerleşendirler. Bölüp aýyрма ýa-da deffekt strukturaly erginler elementleriň atomlarynyň tertipsiz ýaýraýan boşlugynyň emele gelmeği bilen häsiýetlendirilýär. Muňa sulfidli mineral pirrotin mysal bolup biler, ýagny ol düzümini $\text{FeS}_{1,09-1,16}$ aralykda üýtgedýändir.

Himiýada erginleriň ähmiýeti örän uludyr. Himiki reaksiýalaryň köp bölegi diňe erginlerde geçýärler.

Erginde geçýän prosesleriň beýleki proseslere garanynda bir artykmaçlygy bardyr. Meselem, ergin ýagdaýda geçýän prosesde bir

eredijini başga bir erediji bilen çalşyp täze häsiýetli madda almak, reaksiýa gatnaşýan eredijini arassalap şol prosesde täzedan ulanmak we ş.m. bolýar. Mundan başga-da, erginde geçýän prosesde gözegçilik etmek, olaryň äkidilmegini ýola goýmak has amatlydyr. Bu aýdylanlaryň hemmesi erginleriň emele gelmegini, gurluşyny, häsiýetini öwrenmäge gyzyklanma döredýär.

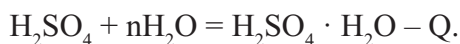
Deňagramlylyk ýagdaýyndaky düzümi üýtgäp durýan iki ýa-da köp komponentli bir fazaly sistema ergin diýilýär.

Ergin gomogen sistema bolup, onda her bir komponent atomlar we ionlar görnüşinde başga komponentiň massasynda ýerleşendir. Ergin emele gelende agregat ýagdaýy üýtgemeyän komponente *erediji* diýilýär. Gaz halyndaky maddanyň – gaz, suwuk maddanyň – suwuklyk, gaty maddanyň – gaty madda bilen garyşmagyndan emele gelýän erginlerde bolsa mukdar taýdan agdyklyk edýän komponente *erediji* diýilýär. Erginler suwuk, gaty we gaz halynda bolup bilýändigini beläp geçipdik.

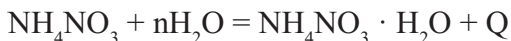
Biz mundan beýläk ergin diýip diňe onuň suwuk fazadaky görnüşini göz önünde tutjakdyrys.

9.1. ERGINLERIŇ EMELE GELMEGI

Eremeklik örän çylşyrymly fiziki we himiki prosesdir. Eredijiniň we ereýän maddanyň himiki häsiýetine baglylykda her bir anyk ýagdaý üçin erginde fiziki ýa-da himiki hadysa agdyklyk edýär. XIX asyryň ahyrynda erginleriň fiziki teoriýasy ýaýrap başlady. Erginiň fiziki teoriýasy, ergini inert sreda görnüşinde garamak bilen oňa ýönekeý mehaniki garyndy görnüşinde seredýär. Bu teoriýa laýyklykda ereýän maddalaryň bölejikleriniň hereketi gazlaryň molekulalarynyň tertipsiz hereketine meňzeşdir. Şonuň üçin hem, erginleriň fiziki teoriýasy gaz görnüşli erginler üçin ulanarlylykdyr. Hakykatda bolsa madda erände ýeterlik derejede ýylylyk effekti, göwrüm üýtgemeklik ýüze çykýar. Meselem, H_2SO_4 suwda erände ergin gyzyýar, ýylylyk bölünip çykýar.

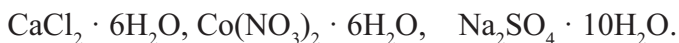


Nitrat ammoniý erände ergin sowaýar.



Etil spirti suwda eredilende erginiň göwrümi garaşylýanyndan az çykýar. Bu hadysalar erginiň emele gelmeginiň eredijiniň we erän maddanyň himiki häsiýetleriniň üýtgeýändigini görkezýär. 1887-nji ýylda D. I. Mendeleyew erginleriň himiki teoriýasyny öňe sürdi. Bu teoriýanyň esasynda erän madda eredijiniň molekulasy bilen birleşip, täze madda emele getirýär diýen düşünje durýar. Erginde emele gelen maddalara umumy *solwatlar* diýlip, olaryň emele gelmek prosesine bolsa *solwatasiýa* diýilýär. Eger-de, erediji suw bolsa, onda gidrata-siýa prosesi geçip, netijede *gidratlar* alynýar.

Kähalatlarda gidratlar ýeterlik derejede durnukly bolup, erän madda erginden, düzüminde suw molekulalaryny saklaýan kristallo-gidratlar görnüşinde bölünip hem çykýar. Meselem:



Käbir maddalar suwda erände reňkli erginler alynýar. Erginiň reňklenmegi ereýän maddanyň suw bilen himiki özara täsiriniň netijesidir. Mysal üçin, suwsyz misiň (II) sulfaty reňksiz madda bolup, onuň suwdaky ergininiň gök reňki bardyr.

Erginiň komponentleriniň garylmagy mehaniki proses däldir. Mysal üçin, 100 ml suwsyz fosfor kislotasy bilen 100 ml suw garylsa, onda 200 ml dälde, 195 ml ergin alynýar. Bu hadysa hem erediji bilen ereýän maddalaryň himiki özara täsir edişýändigini görkezýär.

Erginiň energetiki effekti bir wagtyň özünde energiýany bölüp çykarmak we kabul etmek bilen geçýär.

Maddalar erände olaryň molekulalarynyň (atomlarynyň, ionlarynyň) arasyndaky baglanyşyk bozulýar. Bu hadysa energiýanyň sarp edilmegi bilen geçýär. Şol bir wagtyň özünde eredijiniň we ereýän maddalaryň ionlary (atomlary, molekulalary) solwatlary (gidratlary) emele getirip energiýa bölünip çykýar.

Eremekligiň umumy energetiki effekti sarp edilyän we bölünip çykýan energiýanyň mukdarynyň tapawudyna baglylykda položitel we otrisatel bolup biler.

Köplenç halatlarda gazlaryň we suwuk maddalaryň eremegi ýylylygyň bölünip çykmagy bilen bolup geçýär. Ýylylygyň bölünip çykmagyna kükürt kislotasynyň ýa-da ammiagyň suwda eremegini mysal getirmek bolar. Gaty maddalaryň eremegi bolsa energiýanyň sarp edilmegi (NH_4NO_3), ýa-da bölünip çykmagy (KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) bilen bolup geçýär.

Netijede, maddalaryň eremegine olary gyzdymagyň täsiri dürli-dürli bolup biler. Eger-de, maddalaryň eremegi ýylylyk bölüp çykar-mak bilen geçýän bolsa, bular ýaly maddalar gyzdrylanda olaryň ereýjiligi peselýär (KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Eremekligi ýylylyk kabul etmek bilen geçýän maddalar gyzdry-lanlarynda bolsa, olaryň ereýjilik ukyby artýar (NH_4NO_3).

Basyşyň ulalmagy we temperaturanyň peselmegi gazlaryň ereýji-ligine položitel täsir edýär.

9.2. ERGINIŇ DÜZÜMI WE MADDALARYŇ EREÝJILIGI

Erginiň düzümini mukdar taýdan ölçegsiz otnositel ululyk bi-len, ýagny massa, göwrüm we molýar paýlary hem-de ölçegli ululyk bolan konsentrasiýa bilen aňlatmak kabul edilendir. Erginiň konsen-trasiýasy ereýän maddanyň mukdarynyň ýa-da massasynyň erginiň göwrümine gatnaşygyny görkezýär.

Massa paýy erginiň (B) komponentiniň massasynyň erginiň mas-sasyna bolan gatnaşygydyr.

$$W_B = \frac{m_B}{m}. \quad 9.2.$$

Massa paýy birligiň böleklerinde ýa-da prosentlerde aňladylýar.

Göwrüm paýy erginiň (B) komponentiniň göwrüminiň erginiň göwrümine bolan gatnaşygydyr.

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V}. \quad 9.3$$

Göwrüm paýy hem massa paýyny aňladylyşy ýaly aňladylýar. Bu ululygy gaz görnüşli hem-de, iki we ondan hem köp suwuklyklar-

dan emele gelen erginleriň düzümini häsiýetlendirmekde örän ýygy ulanylýar. Mysal üçin, howada azodyň göwrüm bölegi $\varphi_{N_2}=0,78$ ýa-da 78 göterimdir.

Molýar paýy erginiň (B) komponentiniň mukdarynyň ergininiň ähli komponentleriniň mukdarynyň jemine gatnaşygydyr:

$$X_B = \frac{n_B}{n}, \quad 9.4$$

bu ýerde $n = n_A + n_B + n_D + \dots$, $A, B, D \dots$ erginiň komponentleri.

Erginiň molýar konsentrasiýasy erän maddanyň mol mukdarynyň ergininiň göwrümüne gatnaşygydyr:

$$C_B = \frac{n_B}{V}. \quad 9.5$$

Molýar konsentrasiýasynyň birligi mol/l -dir. Molýar konsentrasiýany adatça M bilen belgilenýär. $1M$ – bir molýarly ergin ($C = 1 mol/l$) we ş.m. erginiň massa konsentrasiýasy erän maddanyň massasynyň erginiň göwrümüne gatnaşygydyr:

$$C_B = \frac{m_B}{V}. \quad 9.6$$

Onuň birlikleri g/l we g/ml -dir.

Erginiň normal konsentrasiýasy erän maddanyň ekwiwalent mukdarynyň erginiň göwrümüne gatnaşygydyr:

$$C_{Bekw} = \frac{n_{Bekw}}{V}. \quad 9.7$$

n_{Bekw} – ululygy aşakdaky formuladan tapylýar.

$$n_{Bekw.} = \frac{m_B}{M_{Bekw.}}.$$

Ýagny, maddanyň ekwiwalent mukdary maddanyň massasynyň onuň ekwiwalentliliginiň molýar massasyna bölünmegidir.

Normal konsentrasiýany $g-ekw/l$ -de aňladylýar. Ol N belgisi bilen belgilenýär. Mysal üçin, $1 N$ ergin ($C=1 g-ekw/l$), $0,1 N$ ($C=0,1 g-ekw/l$) we ş.m.

Normal konsentrasiýany peýdalanyňp erän maddalar galyndysyz reaksiýa girer ýaly erginleriň nähili göwrüm gatnaşygynda garyşjakdygyny hasaplap bolar. Goý $V_1(l)$ göwrümlü birinji maddanyň N_1 normal ergini $V_2(l)$ göwrümlü ikinji maddanyň N_2 normal ergini bilen reaksiýa girsin. Bu birinji maddanyň N_1V_1 we ikinji maddanyň N_2V_2 ekwiwalentliligi reaksiýa girendigini aňladýar, ýagny maddalar ekwiwalent mukdarynda reaksiýa girýärler. Şeýlelikde,

$$N_1V_1 = N_2V_2 \quad \text{ýa-da} \quad V_1 : V_2 = N_2 : N_1 \text{ bolar.}$$

Bu ýerden görnüşi ýaly reaksiýa girýän maddalaryň ergininiň göwrümi, olaryň normallygyna ters proporsionaldyr. Eger-de, erän maddalaryň erginleriniň reaksiýa giren göwrümi belli bolsa, onda olaryň konsentrasiýasyny tapmak bolar.

Eremek prosesi munuň özi maddalaryň erginleri emele getirip bilijilik ukybydyr. Ergin, berlen temperaturada ereýän maddanyň ýene-de käbir mukdaryny eredip biljek ýagdaýynda bolsa, onda oňa doýgun däl ergin diýilýär. Ereýjiligiň ölçegi boýunça ereýän maddanyň ergine goşulmagy bilen onuň konsentrasiýasynyň üýtgemeyän ýagdaýy emele gelýär, ýagny eremekligiň deňagramlylygy bolýar:

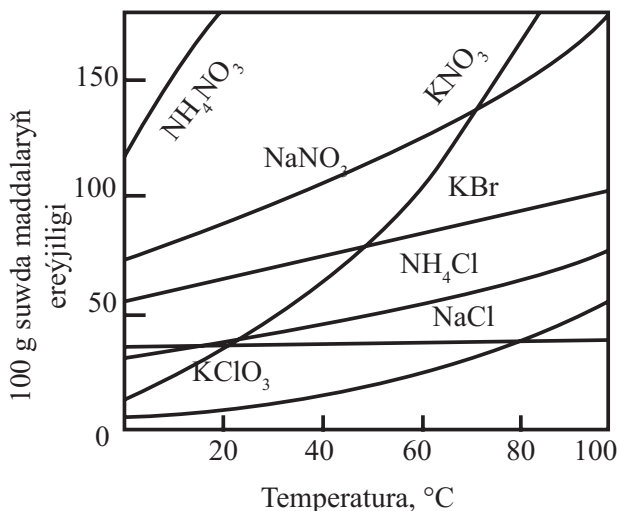
$$B_{\text{krist.}} \rightleftharpoons B_{\text{ergin.}}$$

Ergin ereýän madda bilen deňagramlylykda bolsa, onda oňa *doýan ergin* diýilýär.

Kähalatlarda ereýän maddanyň doýgun ergin üçin bolmalysyndan uly konsentrasiýaly aşa doýan erginler hem alynýar. Bular ýaly erginler artykmaç erän maddanyň bölünip aýrylmagy we doýgun erginiň alynmagy netijesinde derrew bozulýarlar.

Ähli organiki däl maddalar suwda köp ýa-da az derejede ereýärler (eger-de suwda dargamasalar). Olary ereýjiligi boýunça ereýän (ereýjiligi 100 g. suwda 0,1 – 1 g bolanlar) we eremeýän (100 g suwda 0,1 g-dan az ereýänler) maddalara bölünýärler.

Gaty maddalaryň suwda eremeği esasan temperatura baglydyr. Ýagny, 9.4-nji suratda görkezilişi ýaly temperaturanyň ulalmagy bilen eremek prosesi artýandyr. Käwagtlar eremek prosesi ener-



9.4-nji surat. Käbir maddalaryň suwda ereýjiliginin temperatura baglylygy

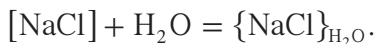
giýanyň bölünip çykmagy bilen geçer ýaly uly bolsa, onda ereýjilik temperaturanyň ulalmagy bilen peselýär. Mysal üçin, aşgarlaryň, litiýniň, magniniň, alýumininiň köp duzlary suwda eremegi şolar ýaly bolup geçýär.

Wodorod, kislorod, azot ýaly gazlaryň suwda ereýjiligi pesdir. Sebäbi, bu gazlaryň suw bilen himiki täsiri gowşakdyr. Ýagny, 20°C-da we 101325 Pa basyşda 1 l suwda bary-ýogy 16 ml azot ýa-da 31 ml. kislorod ereýär.

Kükürdiň oksidi (IV), hlorwodorod we ammiak ýaly gazlar suw bilen güýçli täsir edişýärler we olaryň suwda eremegi uludyr. Gazlaryň suwdaky ereýjiligi temperaturanyň ulalmagy bilen peselýär, ýöne basyşyň artmagy bilen bolsa artýandyr.

Komponentleriň endotermiki täsir edişmekleri köp halatlarda maddalaryň ereýjiliginin çäklidigini aňladýar. Ýagny, NH_4NO_3 -niň eremek prosesi endotermikidir ($\Delta H^\circ = 25,8 \text{ kJ}$) we uly bolmadyk ekzoergikidir ($\Delta G^\circ = -6,7 \text{ kJ}$). Ýöne ýokary ereýjiligi bilen häsiýetlidir. Duzlaryň eremek endotermikligi ulaldygyça olaryň ereýjiligi peselýär. Ýagny NaCl , NaHCO_3 , PbI_2 duzlara seredeliň.

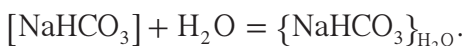
Nahar duzynyň suwda ereýşi:



Bu proses gowşak endotermikidir ($\Delta H_{298}^\circ = 3,76$ kJ). Ýagny NaCl-ýň suwdaky ereýjiligiň çäklidigini aňladýar (100 g suwda 25 °C-da 36 g, 100 °C-da 39,4 g NaCl ereýär). Aýdylanlardan görnüşi ýaly, maddalaryň ereýjiligi temperatura baglydyr. Bu baglylygy aşakdaky deňleme bilen aňlatmak bolar:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln C_{\text{NaCl}} = 3760 - T \cdot 43,1$$

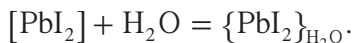
Gidrokarbonat natriýniň suwda ereýşi:



Bu proses öňkünden endotermikidir ($\Delta H_{298}^\circ = 17,2$ kJ). Munuň ereýjiligi öňkünden hem pesdir (25 °C-da 100 g suwda 10,42 g, 100 °C-da 24,3 g NaHCO₃ ereýär). Ereýjiligiň temperatura baglylygy şeýle bolar:

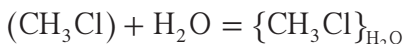
$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln C_{\text{NaHCO}_3} = 17200 - T \cdot 53,1.$$

Ereýjiligi pes bolan gurşunyň iodidiniň suwdaky eremek prosesi:



Munuň endotermikligi has hem uludyr ($\Delta H_{298}^\circ = 64,9$ kJ). Ýagny 25 °C-da 100 g suwda 0,076 g, 100 °C-da 0,436 g PbI₂ ereýär we onuň temperatura baglylygy $\Delta G_T^\circ = -RT \ln C_{\text{PbI}_2} = 64900 - T \cdot 63,2$ bolar.

Temperatura we basyş hemişelik bolanda madda (birinji faza) hem-de onuň doýgun erginiň (ikinji faza) arasyndaky deňagramlylyk ereýjiligiň çägidir. Gazyň suwuklykda, ýagny monohlormetanyň suwda eremeginiň deňagramlylygyna seredeliň:



$$K_C = \frac{C_{\text{CH}_3\text{Cl}(\text{suwuk})}}{C_{\text{CH}_3\text{Cl}(\text{gazda})}} \quad 9.8$$

9.1-nji tablisada monohlormetanyň suwdaky ereýjiligiň bahasy görkezilendir. Basyşyň ulalmagy bilen deňagramlylyk konstantasy-

nyň berlen temperaturada hemişelikligi sebäpli monohlormetanyň suwdaky konsentrasiýasy üýtgeýär.

9.1-nji tablisa

Monohlormetanyň 25°C-da suwdaky ereýjiligi, (mol/l-de)

| Gazda C_1 | Suwda C_2 | $K_c = \frac{C_2}{C_1}$ |
|-------------|-------------|-------------------------|
| 0,111 | 0,0287 | 0,258 |
| 0,309 | 0,0801 | 0,259 |
| 0,407 | 0,1059 | 0,360 |
| 0,504 | 0,1308 | 0,259 |

Deňagramlylygyň konstantasynyň bahasyny ulanmak bilen 25°C-da monohlormetanyň suwda eremeginiň deňagramlylykdaky ΔG_{298}^o ululygyny hasaplap bolar:

$$\Delta G_{298}^o = -R298 \ln C_2/C_1 = -19,14 \cdot 298 \lg 0,259 = 7,7 \text{ kJ.}$$

Alnan ululyk monohlormetanyň suwda eremeginiň endoergiki prosesdigini görkezýär. Bu bolsa onuň ereýjiliginiň çäklidigini aňladýar.

Ýokardaky belleýşimiz ýaly gazlaryň suwda eremekligi temperaturanyň ulalmagy bilen peselýändir. Bu, gazlaryň suwda eremekliginiň ekzotermiki prosesdigi üçindir. Eger ýyly ýerde sowuk suwly bulgur goýulsa, onda bulguryň içki diwarjyklary gazyň düwmejikleri bilen örtüler. Ol düwmejikler suwda erän howadyr. Bulguryň (suwuň) ýylamagy bilen ol düwmejikler aýrylýandyr. Gaýnadylanda bolsa ondaky erän ähli gazlary aýyrsa bolar.

Gazlaryň organiki suwuklyklarda eremeği köp halatlarda ýylylygyň siňdirilmegi bilen bolup geçýär. Bular ýaly ýagdaýlarda temperaturanyň ulalmagy bilen gazlaryň ereýjiligi artýar. Gazlar suwuklykda erände aşakdaky ýaly deňagramlykda bolar.

Gaz + suwuklyk \rightleftharpoons gazlaryň suwuklykdaky doýgun ergini.

Şol wagtda sistemanyň göwrümi kiçelýär. Şeýlelikde, basyşyň artmagy deňagramlylygy saga süýşürer, ýagny gazlaryň ereýjiligi artýar. Gazlaryň hem-de onuň suwuklykdaky ergininiň arasyndaky

deňagramlylygyň dinamikasýndan şeýle netijä gelse bolar. Ýapyk gapdaky gazyň molekulalaryna suwuklyk guýulanda käbir tizlik bilen eräp başlaýarlar. Ergine geçen molekulalar wagtyň geçmegi bilen onuň içinden daşyna çykyp başlaýarlar. Molekulalaryň eremeginiň netijesinde olaryň konsentrasiýalary artýar. Şeýle hem olaryň erginden çykmagynyň tizligi, eremek tizligi bilen deňleşýänçä ulalýar. Tizlikleriň deňleşmegi netijesinde deňagramlylyk ýüze çykýar, ýagny doýgun ergin alynýar. Eger-de, gazyň basyşyny iki esse ulaltsak, onda onuň suwuklyklardaky molekulalarynyň konsentrasiýalary hem şonça artar. Şeýle hem gazlaryň eremek tizligi şonuň ýaly ulalýar. Soňky basyşda täzedden deňagramlylyk emele gelýär. Erän molekulalaryň konsentrasiýalary hem iki esse ulalmagy mümkin. Şeýlelikde, Genriniň kanuny diýen at bilen belli bolan netije gelip çykýar.

Hemişelik temperaturada suwuklyklaryň berlen göwrümünde ereýän gazyň massasy, gazyň parsial basyşyna göni proporsionaldyr. Ýagny:

$$C = kp, \quad 9.9$$

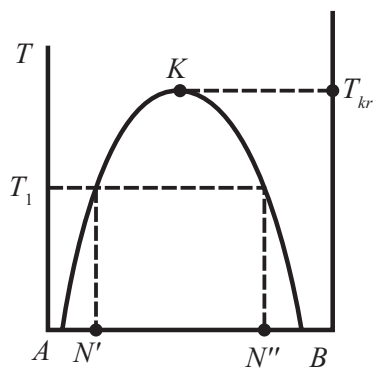
bu ýerde C – gazyň doýgun ergindäki massa konsentrasiýasy; p – parsial basyş; k – proporsionallýk koeffisiýenti, başgaça *Genriniň konstantasy* ýa-da, *Genriniň koeffisiýenti* hem diýilýär.

Genriniň kanunynyň möhüm netijesine seredeliň. Berlen basyşda suwuklygyň käbir göwrümünde gazyň m gramyny saklaýan bir göwrümi ereýär diýeliň. Temperaturany üýtgetmezden basyş n gezek ulaldalyň. Şonda, Boýl-Mariotyň kanuny esasynda gazyň tutýan göwrümi n gezek kiçeler. Şeýlelikde, göwrüm birliginde saklaýan gazyň massasy n gezek ulalar we nm gram bolar. Beýleki bir tarapdan, Genriniň kanunynyň esasynda suwuklygyň kesgitli göwrümünde erän gazlaryň massasy hem n gezek ulalyp. nm gram bolar. Başgaça aýdylanda suwuklygyň berlen göwrümünde öňküsi ýaly bir göwrümde gaz erär. Şeýlelikde, hemişelik temperaturada suwuklygyň berlen göwrümünde ereýän gazyň göwrümi onuň parsial basyşyna bagly däl. Şonuň üçin hem gazlaryň ereýjiligini gramlarda däl-de, ml-lerde, 100 ml eredijide erän gazyň göwrümini görkezmek bilen aňladylýar.

Eger-de, suwuklykda birnäçe gazlaryň garyndysy bolsa, onda olaryň her biriniň ereýjiligi onuň parsial basyşy bilen kesgitlenilýär. Gazlar uly basyşda hem-de eredijiler bilen özara himiki täsirde bolmasalar Genriniň kanunyna boýun egýändirler. Diýmek, gazlar eredijiler bilen himiki täsir edişende hem-de, ýokary basyşda, haçan-da ähli gazlar ideal ýagdaýyndan tapawutlananda, Genriniň kanunundan gyşarmalar bolýar.

Suwuklyklaryň, suwuklyklarda eremegi kähalatlarda çäksizdir. Ýagny, olar biri-biri bilen islendik proporsiyada garyşyp bilerler. Mysal üçin, etil spirti hem-de suwuň biri-birinde ereýjiligi. Şeýle hem köp halatlarda suwuklyklaryň biri-birinde eremekligi belli bir çäge çenlidir. Ýagny, dietil efirini suw bilen garylsa, onda iki sany gatlak emele geler. Aşakysy efiriň suwdaky doýgun ergini, ýokarkysy bolsa suwuň efirdäki doýgun erginidir.

Suwuklyklaryň suwuklykda ereýjiligi, haçan-da olar garylada endotermiki ýylylyk effekti bilen geçse, çäklidir. Şol wagtda garyndy iki gatлага, ýagny iki sany doýgun faza bölünýär. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen iki fazanyň hem ereýjiligi artýar. Olaryň düzümi kem-kemden ýakynlaşýar. Käbir temperaturada bolsa deň bolar, ýagny iki fazaly sistema bir fazala geçer. 9.5-nji suratdan görnüşi ýaly T_1 temperatura-daky deňagramlylykda düzümi N' we N'' bolan iki faza bardyr. K nokatda, eremekligiň geçiş temperaturasynda, iki fazaly sistemadan bir fazala geçer.



9.5-nji surat. Iki suwuklygyň öz arasynda ereýjiligiň çäkliliginiň diagrammasy: A we B komponentler; K – ereýjiligiň geçiş nokady.

Suratdan görnüşi ýaly T_1 temperatura-daky deňagramlylykda düzümi N' we N'' bolan iki faza bardyr. K nokatda, eremekligiň geçiş temperaturasynda, iki fazaly sistemadan bir fazala geçer.

Suwuklyklaryň ereýjiligiň çäkliliginiň çäksizligine geçýän temperaturasy, *ereýjiligiň geçiş temperaturasy* diýilýär. Mysal üçin, $66,4^\circ\text{C}$ -dan pes temperaturada fenolyň suwda ereýjiligi we tersine proses çäklidir. $66,4^\circ\text{C}$ temperatura suw-fenol sistemasy üçin ereýjiligiň

geçiş temperaturasydyr. Şu temperaturadan başlap suwuklyklaryň ikisi hem biri-birinde islendik gatnaşykda ereýändir.

Eger iki sany garyşmaýan suwuklyklardan bolan sistema olaryň ikisinde hem oňat ereýän üçünji madda goşulsa, onda ol iki suwuklygyň arasynda özüniň her birinde ereýjiligi boýunça bölünär. Bu ýerden bölünmek kanuny gelip çykýar. Şeýlelikde, iki sany garyşmaýan eredijilerde eräp biljek madda olaryň arasynda, hemişelik temperaturada, bu eredijilerde onuň konsentrasiýalarynyň gatnaşygynyň hemişelik bolup galmak ýagdaýynda bölünendir. Gatnaşygyň bu hemişeligi erän maddalaryň umumy mukdaryna bagly dälendir:

$$K = \frac{C_1}{C_2},$$

bu ýerde C_1 we C_2 – birinji we ikinji eredijilerde erän maddanyň konsentrasiýasy, K – bölünmegiň koeffisiýenti.

Mysallara seredeliň. Suwuň hem-de hloroformyň arasynda iodyň bölünmek koeffisienti 130-a deňdir. Iodyň ergini saklaýan suwa garyşmaýan hloroform goşalyň. Bu sistemany çäykalyň we deňagramlylyk ýagdaýyna gelýänçä goýalyň. Deňagramlylyk ýagdaýyna gelenden soň hloroformdaky iodyň konsentrasiýasy suwdakysyndan erän iodyň umumy mukdaryna bagly bolmazdan 130 esse uludyr. Şeýlelikde, suwdan hloroform bilen erän iody bölüp aýyrmak mümkindir. Şular ýaly bölünmek kanunynyň esasynda erginden erän maddalary ikinji eredijiniň kömegi bilen bölüp aýyrmak usulyna *ekstraksiýa* diýilýär. Bu usul himiýa senagatynda we laboratoriyalarda giňden ulanylýar.

Gaty maddalaryň suwuklyklarda eremeginiň mysallaryna biz ýokarda seredipdik. Umuman, bu prosesi aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$[A] + \text{erediji} = \{A\} \text{ erediji}.$$

Bu prosesiň deňagramlylyk konstantasy şeýle görnüşi alar:

$$K_N = N_A, \quad 9.10$$

bu ýerde N_A – maddanyň ergindäki molýar paýy. Şeýlelikde, gaty maddalaryň ereýjiliginiň temperatura baglylygyny ýokardaky deňagramlylyk üçin termodinamikanyň esasy deňlemesinden alarys:

$$-RT \ln N_A = \Delta H_A^o - T \Delta S_A^o,$$

bu ýerde ΔH_A^o we ΔS_A^o – ereýjiligiň ýylylyk effekti hem-de, entropiýasynyň üýtgemegi.

Maddalaryň ereýjiligi, adaty polýarlaşan molekulalardan düzülenler hem-de, ion baglanyşygyny emele getirýänler polýar eredijilerde gowy ereýärler (suwda, spirtde, suwuk ammiakda). Polýar däl maddalar bolsa, polýar däl eredijilerde gowy ereýändirler (benzolda, kükürtuglerodda).

9.3. OSMOS. OSMOS BASYŞY

Ýokarda seredilip geçilen erginlerdäki hadysalar onuň üýtgeýän düzüminiň gomogen fazasynyň hem-de iki fazanyň arasyndaky (ergin bilen gazyň, gaty maddanyň) deňagramlylyk prosesleridir. Bir fazanyň hemme ýerinde düzümi hemişelik bolanda we sistemany düzýän fazalaryň ähli bölekleriniň basyşlary hem-de temperaturalary deňleşende deňagramlylyk emele gelýär. Himiki potensiallary üýtgeşik komponentleriň bir fazanyň arasynda ýa-da dürli fazalaryň arasynda düşmegi, bu komponentleriň özüniň himiki potensialynyň peselmegine tarap garyşmagyna getirer. Bu proses sistemanyň hemme ýerinde himiki potensiallaryň tapawudy deňleşýänçä, ýagny her bir fazanyň içinde düzümi birmeňzeş bolýança we komponentleriň fazalaryň arasynda deňagramly ýaýraýança dowam eder. Şular ýaly deňagramlylygyň bolmagynyň zerur şertleriniň biri ähli komponentleriň her bir fazanyň bir ýerinden beýleki ýerine hem-de, bir fazadan beýleki faza päsgelsiz geçip bilijilik mümkinçiligidir.

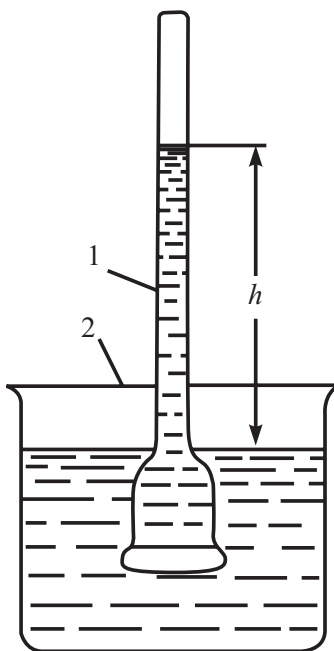
Haçan-da, sistemanyň aýratyn böleklerini päsgelçilikler, ýagny bir komponentleri syzyp geçirmeyän (mysal üçin, erän maddalary), beýleki komponentleri syzyp geçirýän (mysal üçin, eredijileri), bilen bölünse, başga hili ýagdaý ýüze çykar. Şular ýaly päsgelçiliklere *ýarym syzyp geçirijiler* diýilýär. Mysal üçin, palçykdan ýasalan küýzä mis kuporosynyň ergini siňdirilse, soňundan hem geksasianoferrat (II) kaliýniň ($K_4[Fe(CN)_6]$) ergini guýulsa, onda küýzäniň öýjüklerinde geksasianaferat mis çöker. Şular ýaly edilip taýýarlanan küý-

ze, ýarym syzyp geçiriji häsiýeti ýüze çykarýar. Onuň diwarlaryndan suwuň molekulary geçip bilerler, ereýän maddanyň molekulary bolsa geçmeýärler.

Eger-de, 9.6-njy suratda görkezilişi ýaly, içi haýsy hem bolsa bir maddanyň suwly ergini bolan we aşagyny ýarym syzyp geçiriji material bilen ýapylan gaby (1) suw erginli gapda (2) ýerleşdirilse, onda suw ikinji gapdan birinjä geçer. Şular ýaly suwuň ýa-da islendik eredijiniň ýarym syzyp geçiriji päsgelçiliginiň üstünden ergine geçmegine *osmos* diýilýär.

Eredijiniň ýarym syzyp geçirijiden ergine geçende, meýdanyň bir-birligine düşýän güýje *osmos basyşy* diýilýär.

Osmos basyşynyň netijesinde birinji gapdaky erginiň derejesi ýokary galýar. Şeýlelikde, osmosa päsgel berýän goşmaça basyş emele getirýär. Birinji gapdaky suwuklygyň derejesi käbir beýiklige h ýetende goşmaça basyşyň ululygy osmosyň kesilmegine ýeter, ýagny erginiň berlen konsentrasiýasy bilen ýarym syzyp geçiriji päsgelçilik arkaly bölünen arassa eredijiniň arasynda deňagramlylyk emele geler. Birinji gapdaky basyş ulaltmak bilen suwy birinji gapdan ikinji gaba geçirmek bolar. Birinji gapdaky erginiň konsentrasiýasy soňky basyşa gabat gelýänçä ulalar. Ýagny, täzeden ergin bilen eredijiniň arasynda deňagramlylyk emele geler. Şeýlelikde, erginiň berlen konsentrasiýasy bilen ýarym syzyp geçiriji arkaly bölünen arassa eredijiniň arasyndaky deňagramlylyk, erginli gapdaky kesgitli gidrostatiki basyşa gabat gelýär. Bu basyş osmos basyşyna deň bolup, diňe alamaty bilen



9.6-njy surat. Osmos basyşyny ölçemek üçin abzal:
1 – içki gap; 2 – daşky gap.

tapawutlanýar. Şonuň üçin hem hakykatda ölçelýän basyş gidrostatiki basyşdyr. Osmos basyşynyň özünü hem ölçemek bolar. Onuň üçin ergine, ýarym syzyp geçirijiden ol hem-de beýleki tarapa geçýän eredijiniň geçmezligi üçin material goşulýar.

Pfefer (1877-nji ýyl) ýarym syzyp geçirijisi geksasianofferat misden bolan osmometr bilen çişrik şekeriniň suwdaky ergininiň osmos basyşyny ölçedi. Want-Goff Pfeferiň (1886-njy ýyl) alanlaryna esaslanyp gowşadylan erginler üçin osmos basyşynyň, erginleriň konsentrasiýasyna baglylygyna, ideal gazlar üçin Boýl-Mariottyň kanunyna gabat gelýänligini görkezdi. Gijiräk bularyň dogrulygy has anyk barlaglar bilen anyklanyldy. Şeýle hem konsentrlenen erginlerde osmos basyşyny takyk kesgitlemek başartdy. 9.2-nji tablisada 0°C -da saharozanyň hem-de, glýukozanyň erginleriniň osmos basyşynyň (π) Berkli we Hartli (1906–1909 ýý.) tarapyndan alnan bahalary görkezilendir. Tablisada görnüşi ýaly erginleriň konsentrasiýasy $C \leq 0,3 \text{ mol/l}$ bolanda göwrümiň osmos basyşyna köpeltmek hasyly (π) hemişelik ululykdyr – $22,6 \text{ atm/mol}$. Bu ýerdäki görkezilen göwrüm, 1 mol maddanyň ereýän göwrümidir. Ýokary konsentrasiýalarda (πV)-yň bahasy ulalýar.

9.2-nji tablisa

**Saharozanyň we glýukozanyň osmos
basyşy**

| Erän madda | $C(\text{g/l})$ | $V(\text{l/mol})$ | $\pi(\text{atm})$ | $\pi/C = \pi V (\text{l.atm/mol})$ |
|------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| Saharoza | 2,02 | 169,3 | 0,134 | 22,7 |
| | 10,0 | 34,2 | 0,66 | 22,6 |
| | 20,0 | 17,1 | 1,32 | 22,6 |
| | 45,0 | 7,6 | 2,97 | 22,6 |
| | 93,75 | 3,65 | 6,18 | 22,5 |
| Glýukoza | 99,8 | 1,804 | 13,21 | 23,8 |
| | 199,5 | 0,902 | 29,17 | 26,3 |
| | 319,2 | 0,564 | 53,19 | 30,0 |
| | 448,6 | 0,401 | 87,87 | 35,2 |
| | 548,6 | 0,328 | 121,18 | 39,7 |

Gowşadylan erginlerde osmos basyşynyň temperatura baglylygy 9.3-nji tablisada görkezilendir. Tablisadan görnüşi ýaly osmos basyşy temperatura proporsionaldyr.

9.3-nji tablisa

Saharozanyň ergininiň ($m = 0,4$) dürli temperaturadaky osmos basyşy

| Temperatura | | $\pi(\text{atm})$ | $\pi/T (\text{atm/grad})$ |
|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------------|
| $T, ^\circ\text{C}$ | $T, ^\circ\text{K}$ | | |
| 0 | 273,2 | 9,44 | 0,0346 |
| 10 | 283,2 | 9,79 | 0,0346 |
| 25 | 298,2 | 10,30 | 0,0346 |
| 60 | 333,2 | 10,87 | 0,0327 |

$\pi V = 22,6 \text{ l} \cdot \text{atm/mol}$ ululyk ideal gazlar üçin PV-niň bahasyna ýakyndyr ($PV = 22,413 \text{ l} \cdot \text{atm}$). Eger-de, 1 mol erän maddany saklaýan göwrüm üçin $\pi V/T$ gatnaşygy hasaplansa, onda $\pi V/T = 0,0827 \text{ l} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{grad}$ bolar. Ýagny, bu ululyk gaz hemişeligine ($R = 0,08205 \text{ l} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{grad}$) deňdir.

Ýokarda gowşadylan erginleriň osmos basyşynyň kanunalaýyklyklaryna seretdik. Ol ýerden görnüşi ýaly osmos basyşy erginiň konsentrasiýasyna we temperaturasyna baglydyr, ereýän maddanyň we eredijiniň tebigatyna bolsa bagly däldir. 1886-njy ýylda Want-Goff uly bolmadyk konsentrasíýaly elektrolit dälleriň erginleri üçin osmos basyşynyň erginiň konsentrasíýasyna baglylygyny aşakdaky deňleme bilen aňladylýandygyny görkezdi (Want-Goffyň kanuny):

$$\pi = C \cdot RT, \quad 9.11$$

bu ýerde π erginiň osmos basyşy, kPa; C —erginiň molýar konsentrasíýasy, mol/l; R —uniwersal gaz hemişeligi; T —erginiň absolýut temperaturasy. Maddalaryň mukdary onuň massasynyň (m) molekulýar massasyna (M) gatnaşygyna deňdir. Onda 9.5-nji deňlemeden erginiň molýar konsentrasíýasyny alarys:

$$C = \frac{m}{MV}.$$

C -niň bu bahasy Want-Goffyň deňlemesinde ýerine goýup alarys:

$$\pi V = \frac{mRT}{M}. \quad 9.12$$

Bu Kláýpeýron-Mendeleyewiň ideal gaz halynyň deňlemesine meňzeşdir. Bu deňleme boýunça erginleriň osmos basyşynyň ululygyndan erän maddanyň molekulýar massasyny (şeýle hem otnositel molekulýar massasyny) kesgitlemek bolar.

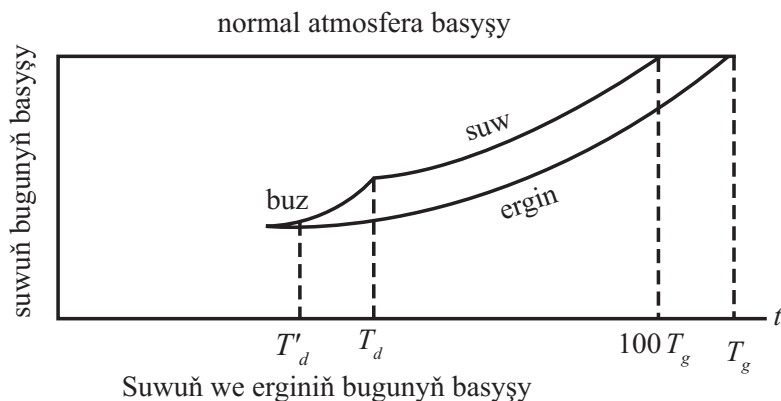
Osmos hadysasy haýwanlaryň we ösümlikleriň organizminde örän uly roly ýerine ýetirýär. Öýjükleriň gatlaklary suwy aňsatlyk bilen syzyp geçirýän, ýöne öýjükleriň içindäki suwuklyklarda erän maddalary syzyp geçirmeýän görnüşdedir. Bu basyş öýjügiň gatlaklarynyň dartylmagyna getirýär we olaryň dartgynly ýagdaýyny saklaýarlar. Şonuň üçin hem köp ösümlikleriň organy ýumşakdyr. Eger-de, şeýle ösümlikler kesilse, onda suwuň bugarmagy netijesinde öýjügiň içindäki suwuklygyň göwrümi kiçeler we ösümlik süllerip başlar. Ýöne ösümlik süllerip başlanyndan suwda goýulsa, onda osmosyň başlanmagy bilen öýjükleriň gatlaklary täzedan dartgynlaşýarlar we ösümlik ýene-de öňki görnüşini alar.

9.4. ERGINLERIŇ DOŇMAKLYK WE GAÝNAMAKLYK TEMPERATURALARY

Eredijä uçmasy kyn bolan maddalar goşulanda erginiň bugunyň onuň üstüne bolan basyşy peselýär, netijede bolsa eredijä garanynda erginiň doňmaklyk temperaturasy peselip, gaýnamaklyk temperaturasy bolsa artýar.

9.7-nji suratdan görnüşine görä, ergin bugunyň basyşynyň çyzgysy suwuň bugunyň basyşynyň çyzgysyndan aşakda ýerleşendir. Arassa suw kadaly atmosfera basyşynda 100 °C-da gaýnaýar. Sebäbi, bu temperaturada suwuň bugunyň basyşy daşky basyşa deňdir. Erginiň gaýnamaklygy üçin hem onuň bugunyň basyşy daşky atmosfera basyşyna deň bolmalydyr. Emma bu deňlik arassa eredijileriňkä (T_g) garanynda erginler üçin has ýokary temperaturada (T'_g) ýüze çykýar.

Suwuklyk haçan-da onuň bugunyň basyşy şol suwuklygyň gaty fazasynyň bugunyň basyşyna deň bolanda doňýar. Suratdan görnüşine



9.7-nji surat. Arassa suwuň we uçmaýan maddanyň suwly ergininiň bugunyň basyşynyň temperatura baglylygy.

göra bu deňlik arassa eredijä garaňda (T_g) erginler üçin has pes temperaturada (T'_g) emele gelyär.

Elektrolit dälleriň gowşadylan erginleriniň häsiýetlerinden gelip çykyşyna görä, buguň basyşynyň ululygynyň peselmegi, gaýnamaklyk temperaturasynyň ýokarlanmagy we doňmaklyk temperaturasynyň peselmegi eredijiniň belli bir agramynda diňe maddanyň erän bölejikleriniň sanyna bagly bolup, eýsem maddanyň tebigylygyna bagly däldir. Gowşadylan erginler üçin Raulyň kanunynyň esasy manysy şundan ybaratdyr.

Gowşadylan erginlerde doňmaklyk temperaturasynyň peselmeginiň ΔT_d we gaýnamaklyk temperaturasynyň artmagynyň ΔT_g elektrolit däl maddalaryň konsentrasiýalary bilen özara baglylygyny matematiki aşakdaky ýaly aňlatmak bolar:

$$\Delta T_d = K_d C \quad \Delta T_g = K_g C, \quad 9.13$$

bu ýerde K_d , K_g – eredijiniň tebigy häsiýetlerine bagly bolan proporsionallyk koeffisiýentleri; C – erän maddanyň konsentrasiýasy (1000 g eredijide maddanyň gramm-molekulasynyň sany). Proporsionallyk koeffisiýentlerine K_d we K_g degişlilikde *krioskopiýa* we *ebulioskopiýa* hemişeligi diýilýär. 9.13-nji deňlemäni üýtgedip alarys:

$$\Delta T_d = K_d \frac{m}{M} \nu; \quad \Delta T_g = K_g \frac{m}{M} \nu. \quad 9.14$$

Erän maddanyň mukdary belli bolsa, formuladan onuň molekulýar massasyny tapmak bolar.

9.5 ELEKTROLITIKI DISSOSIASIÝA

Erginlerde molekulalaryň özara täsir edişmekleri olaryň ionlaşmaklyklaryna getirýär.

Käbir maddalaryň suwdaky ergini elektrik toguny geçirýär. Bular ýaly maddalara *elektrolitler* diýilýär. Kislotalar, esaslar we duzlar elektrolitlerdir. Maddalaryň köpüsi bolsa gyzdyrylyp eredilende hem elektrolit häsiýetini emele getirýärler.

Elektrolitleriň suwdaky we gyzdyrylyp eredilen erginleriniň elektrik toguny geçirijiligi, olardaky položitel we otrisatel zarýadlanan ionlaryň bolmagy bilen düşündirilýär. Bularyň, ýagny elektrolitleriň erginlerindäki ionlaryň emele gelmegi baradaky düşünje himiýada XIX asyryň birinji ýarymynda iňlis fizigi we himigi M. Faradeý tarapyndan tassyklanyldy.

Eredijiniň molekulasynyň täsir etmeginde ýa-da gyzdyrylmagynyň netijesinde maddalaryň ionlara dargamagyna, olaryň *elektrolitiki dissosiýasy* diýilýär.

Käbir maddalaryň suwdaky ergini elektrik toguny geçirmeýär. Olar ýaly maddalara *elektrolit däller* diýilýär. Organiki birleşmeleriň köpüsi elektrolit dällerdirler. Mysal üçin, gant, spirt we ş.m.-ler.

Suwdaky erginler üçin elektrolitiki dissosiýasynyň teoriýasy şwed alymy S.Arrenius (1887-nji ý.) tarapyndan tassyklanyldy. Bu teoriýa seredip geçeliň.

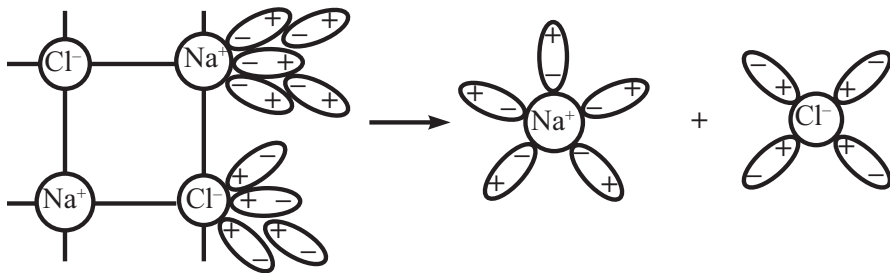
1. Suwda eremek prosesi bolanda, elektrolitleriň molekulalary položitel we otrisatel zarýadlanan ionlara dissosirlenýärler (dargaýarlar). Ionlar özleriniň emele gelişi boýunça iki ýagdaýda, ýagny sada bir atomdan hem-de çylşyrymly birnäçe atomlardan bolan ionlar bolup bilerler. Sada ionlara, natriý Na^+ , mis (II) Cu^{2+} , hlor Cl^- , sulfid S^{2-} – ionlary mysal bolup bilerler. Çylşyrymly ionlara bolsa sulfat SO_4^{2-} permanganat MnO_4^- , ammoniý NH_4^+ ionlary mysal bolup bilerler.

2. Dissosiýasiýa öwrülişikli prosesdir. Düzgün bolşy ýaly olar ahyryna çenli geçmeýärler. Sistemada dinamiki deňagramlylyk emele gelýär, ýagny dissosiýasiýanyň tizligi bilen tersine bolan prosesiň tizligi deňleşýär. Şonuň üçin hem dissosiýasiýanyň deňlemesinde deňlik belgisine derek öwrülişiklik (\rightleftharpoons) belgisi goýulýar. Mysal üçin:



3. Erginiň ionlary tertipsiz hereketdedir. Eger-de, elektrolitleriň erginine elektrodlar goýberilse, onda ionlar tertipsiz däl-de, belli ugur bilen hereket ederler. Ýagny, položitel ionlar katoda (otrisatel elektroda), otrisatel ionlar bolsa anoda (položitel elektroda) bararlar. Şu esasan hem položitel ionlary kationlar, otrisatelleri bolsa anionlar diýlip atlandyrylýar. Onda ýokardaky mysalda Na^+ iony kation, Cl^- bolsa aniondyr.

Ion hem-de polýarlaşan kowalent baglanyşykly maddalaryň elektrolitiki dissosiýasiýasyna seredeliň. Goý natriý hloridiniň NaCl kristallaryny suwda ýerleşdireliň. Bu madda ion baglanyşyklydyr. Suwyň polýar molekulalarynyň položitel tarapy bilen hlorid natriýdäki otrisatel hlorid Cl^- ionlary elektrostatiği çekişýändirler. Otrisatel taraplary bilen bolsa natriý Na^+ položitel iony dartýşýarlar. Bu özara dartýşmalar 9.8-nji suratda görkezilendir. Ionlaryň suwuň dipollary bilen täsir edişmeginiň netijesinde kristallaryň ionlarynyň arasyndaky baglanyşyk gowşaýar. Şeýlelikde, gidratlaşan ionlary görnüşinde ergine geçýärler. Ionlaryň gidratasiýasy baradaky taglymaty, ýagny ionlar bilen suwuň molekulasyň arasyndaky himiki baglanyşygyň emele



9.8-nji surat. Natriý hloridiniň suwly ergininiň dissosiýasiýasynyň shemasy.

gelmegi baradaky düşünje rus alymy I.A. Kablukow tarapyndan girizildi. Bu erginleriň himiki teoriýasyny ösdürmekde uly goşantdyr.

Eredijisi suw bolmadyk erginlerde hem elektrolitiki dissosiýasiýa solwatlaşan ionlaryň emele gelmegi bilen bolup biler. Suwdaky erginleriň ionlarynyň ählisinde gidratasiýa prosesi bolup geçýändir.

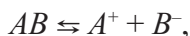
Hatda wodorod iony hem bir, iki ýa-da köp sanly suwuň molekulalary bilen himiki baglanyşygy emele getirip bilýändir. Adatça, wodorodyň gidratlaşan ionynyň şekilini H_3O^+ görnüşinde aňladýarlar. Has takygy $H_3O^+ \cdot nH_2O$ görnüşinde bolup, olara *gidroksoniýa ionlary* diýilýär.

9.9-njy suratda polýar kowalent baglanyşykly hlorwodorodyň molekulalarynyň dargaýşy şekillendirilendir. Hlorwodorodyň polýar molekulalary bilen suwuň dipollary özara täsir edişende, hlor bilen wodorodyň arasyndaky baglanyşygynyň üzülmegine getirýär we molekulanyň ion strukturasy emele gelýär. Ondan soň bolsa ion baglanyşykly molekula aýratyn gidratlaşan ionlara dargaýarlar.

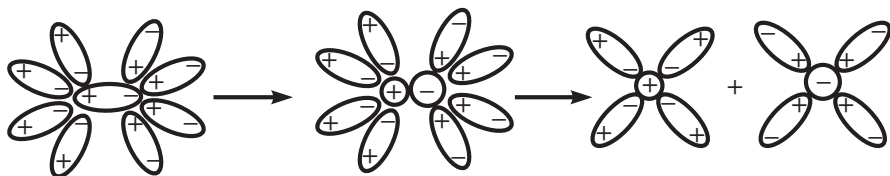
AB elektrolitiň dissosiýasiýasynyň deňlemesini ýazalyň. Ol suwuň n molekulasy bilen täsir edişip gidratlaşan A^+ we B^- ionlary emele getirmek bilen dissosirlenýär:



Adatça dissosiýasiýanyň deňlemesi gidratlaşan ionlary hasaba almazdan gysgaldylan görnüşinde aňladyp bolýar:



Bu deňleme şertleýindir. Ol suwuň dissosiýasiýadaky roluny, ýagny prosesiniň mehanizmini açyp görkezmeýär. Şonda-da, şular ýaly deňlemeleri ulanmaklyk umumy kabul edilendir.



9.9-njy surat. Hlorwodorodyň suwly ergininiň dissosiýasiýasynyň shemasy.

Ionlara dargamaklyk mümkinçiligi we ionlaşma derejesi erän maddanyň, we eredijiniň tebigy häsiýetine baglydyr. Ionlara dargamaklyk, dissosiasıya (ionlary biri-birinden aýyrmak) ýa-da ionlaşma (täze ionlaryň emele gelmegi) görnüşinde bolup biler.

Eredijiniň ionlaşdyryjy ukyby onuň dielektriki hemişeligine baglydyr.

Kulonyň kanunyň esasynda

$$F = \frac{q_1 q_2}{\varepsilon \cdot r^2}. \quad 9.15$$

Eredijiniň dielektriki hemişeligi näçe uly boldugyça gapmargarşylyklaýyn zarýadlanan bölekleriň arasyndaky çekişme güýji gowşak bolup erediji şonça hem güýçli elektrolitdir. Ion baglanyşykly birleşmeleriň dissosiasıyasy, eredijiniň molekulary näçe polýar boldugyça şonuň ýaly hem ýeňil geçýändir.

Köp birleşmeler üçin suw, ammiak, ftorly wodorod güýçli ionlaşdyryjy bolup hyzmat edýärler. Bu birleşmeleriň molekularynyň dipol momentleri uly bolup, wodorod baglanyşygyny emele getirmäge we donor-akseptor mehanizmi boýunça täsir edişmäge ukyplydyrlar.

Meslelem: HCl -iň suwda gowy ionlaşmagy wodorod baglanyşygynyň donor-akseptor baglanyşygyna öwürilmekligine baglydyr.



Hlorowodorod spirtde we ammiakda gowy ionlaşmagy hem şonuň ýaly düşündirilýär. Meslelem:



Şeýlelikde, her bir madda belli bir eredijide berlen şertde dissosiasıya derejesi bilen häsiýetlendirilýär.

9.5.1. Dissosiasıya derejesi we konstantasy

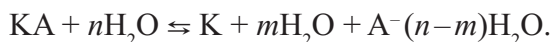
Erginde maddanyň dissosiasıya derejesi diýlip ionlaşan molekularyň sanynyň erän molekularyň umumy sanyna bolan gatnaşygyna aýdylýar.

$$\alpha = \frac{N \cdot 100}{N_0}, \quad 9.16$$

N_0 – erän molekulalaryň umumy sany; N – dissosirlenen molekulalaryň sany.

Dissosiýasiýa derejesiniň ululygyna baglylykda elektrolitler gowşak ($\alpha < 3\%$) we güýçli ($\alpha > 3\%$) elektrolitlere bölünýärler. Bular ýaly bölünmeklik şertleýindir. Sebäbi, elektrolitiň dissosiýasiýa derejesi temperatura, erginiň konsentrasýasyna we eredijiniň tebigy häsiýetine baglydyr. Ol uly aralyklarda üýtgäp bilýär.

Eger-de, elektrolitleriň dissosirlenmegi deňagramly öwrülişikli proses boýunça geçýän bolsa, onda Le-Şateliýeniň düzgüniniň esasynda konsentrasýanyň we temperaturanyň dissosiýasiýa derejesine bolan täsirine baha bermek bolar. Aşakdaky reaksiýa üçin:



Erginiň gowşadylmagy dissosiýasiýa derejesiniň ulalmagyna getirýär. Şeýlelikde, erginleriň gowşadylmagy bilen dissosiýasiýa derejesi artýar. Le-Şateliýeniň düzgüni boýunça elektrolitiň dissosirlenmegi, endotermiki proses boýunça geçýän bolsa, onda temperaturanyň artmagy bilen dissosiýasiýa derejesi ulalýar. Ekzotermiki proses boýunça dissosirlenýän elektrolitler üçin sistemada temperaturanyň artdyrylmagy dissosiýasiýa derejesiniň peselmegine getirýär.

Dissosiýasiýa derejesiniň bahasyny peýdalanylýan ergindäki ionlaryň molýar konsentrasýasyny hasaplamak bolar. Mysal üçin, $AxBy$ elektrolit aşakdaky deňleme boýunça dissosirlenip:



A^{y+} – ionlaryň molýar konsentrasýasy aşakdaky formula bilen kesgitlenilýär:

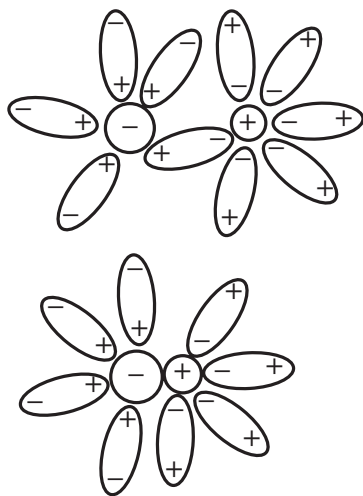
$$C_{A^{y+}} = C_{AxBy} \cdot \alpha N_{A^{y+}}, \quad 9.17$$

bu ýerde C_{AxBy} – elektrolitiň ergininiň molýar konsentrasýasy; α – $AxBy$ elektrolitiň dissosiýasiýa derejesi; $N_{A^{y+}}$ – bir $AxBy$ molekulanyň dargamagyndaky emele gelýän A^{y+} – ionlarynyň sany, ýagny $N_{A^{y+}} = X$.

Gowşak elektrolitler, bular az dissosirlenýän maddalardyr. Bulara organiki däl birleşmelerden suw, wodorodyň peroksidi, kömür

H_2CO_3 , kükürtli H_2SO_3 , azotly HNO_2 , bor H_3BO_4 kislotalary ýaly maddalar degişlidir.

Elektrolitiň dissosiýasiýa prosesini dissosiýasiýa konstantasy bilen häsiýetlendirmek has amatlydyr. Sebäbi, bu prosesine himiki deňagramlylygyň kanunyny ulanmak bolar. Mundan başga-da, dissosiýasiýa derejesinden tapawutlylykda, dissosiýasiýa konstantasy diňe temperatura we elektrolitiň tebigy häsiýetine baglydyr, konsentrasiýasyna bolsa bagly däldir.



9.10-njy surat. Ionlaryň assosiýasiýasy (ionlaryň jübüti).

Reaksiýa üçin dissosiýasiýa konstantasy K aşakdaka deňdir:

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}. \quad 9.18$$

K näçe uly boldugyça elektrolit şonça hem güýçlidir, tersine bolanda bolsa gowşakdyr.

Güýçli elektrolitler erginde doly dissosirlenýän maddadyr. Bulara organiki däl kislotalaryň we duzlaryň köpüsi, şeýle hem aşgar we aşgar ýer metallarynyň esaslary degişlidir.

Güýçli elektrolitleriň doly dissosirlenýändigine garamazdan, olaryň dissosiýasiýa derejesini eksperimental kesgitlenende 100%-den kiçidir. Bu bolsa ionlaryň assosiýasiýa prosesi bilen baglanyşyklydyr, ýagny garşylykly zaryadlanan ionlar bir-birleri bilen birleşip ion jübütlerini emele getirýärler. Mysal üçin:



Jübütleşen ionlar eredijiniň molekulary bilen bölünendir. Ýöne, kähalatlarda olar umumy gidratlaşan gatlagy emele getirp 9.10-njy

suratdaky ýaly bölünmedik görnüşinde hem bolup bilerler. Jübütleşen ionlary dissosirlenmedik molekulalar hökmünde kabul etmek bolmaýar. Sebäbi, olar häsiýetleri boýunça molekulalardan tapawutlanýarlar.

Ionlaryň elektrostatiği özara täsir edişmegi bilen ion jübütleriniň emele gelmegi erginde ionlaryň hakyky konsentrasıyasyny peseldýär. Şonuň üçin hem elektrolitiň dissosıyasiya derejesi 100 góterimden azdyr. Güýçli elektrolitleriň eksperimental kesgitlenen *dissosıyasiya derejesine* hyýaly dissosıyasiya derejesi diýilýär. Ergindäki elektrolitiň dissosıyasiyasy näçe pes bolsa, ionlaryň assosıyasiya derejesi şonaçada kiçidir, we hyýaly dissosıyasiya derejesi 100 góterime ýakyndyr. Şular ýaly baglylygy kükürt kislotasynyň dissosıyasiyasynyň mysalynda seredeliň:

| | | | | | |
|----------------------------------|----|-----|------|-------------------|-------------------|
| $[H_2SO_4]$ mol/l | 5 | 0,5 | 0,05 | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| hyýaly dissosıyasiya derejesi, % | 18 | 51 | 58 | 79 | 93. |

Güýçli elektrolitleriň erginlerindäki ionlaryň elektrostatiği täsir edişmekleri, köp gatnaşyklarda bu elektrolitleriň häsiýetini görkezýän konsentrasıyanyň deregine, aktiwlik diýen ululygy kabul etmäge getirýär. Aktiwlik – bu ionlaryň täsir edişmeklerini hasaba alnyp düzedilen hakyky konsentrasıyadyr:

$$a = c \cdot f_a. \quad 9.19$$

Bu ýerde f_a – maddanyň eksperimental kesgitlenýän aktiwliginiň koeffisiyenti; f_a -nyň bahasy hemişe birden kiçidir ýa-da oňa deňdir. (Gowşadylan erginlerde we gowşak elektrolitlerde $f_a \approx 1$).

Dissosıyasiya derejesiniň we konstantasynyň arasynda mukdar taýdan arabaglanyşyk bardyr.

Hakykatdan-da, goý sistemada erän maddanyň AB umumy mukdary C , dissosıyasiya derejesi bolsa α deň bolsun. Onda alarys:

$$[A^+] = [B^-] = \alpha \cdot C. \quad 9.20$$

Dissosirlenmedik molekulalaryň sanyny bolsa aşakdaky ýaly aňlatmak bolar:

$$[AB] = C - C\alpha = C(1 - \alpha) \quad 9.21$$

9.18, 9.20 we 9.21-nji deňlemelerden alarys:

$$K = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad 9.22$$

Bu arabaglanyşyk Ostwaldyň erginleri gowşatma kanunyň matematiki deňlemesidir. Gowşak elektrolitler üçin $\alpha \ll 1$, $K \approx \alpha^2 C$ -a deňdir.

Bu ýerden:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}},$$

başgaça

$$\alpha = \sqrt{K \cdot \frac{1}{C}} = \sqrt{KV}. \quad 9.23$$

Elektrolitleriň dissosiýasiýa derejesini göz önüne tutmak we izotoniki koeffisiýent i diýlip atlandyrylýan düzediş köpeldijini girizmek bilen gowşadylan erginleriň kanunyny elektrolit däl erginler üçin hem ulanmak bolar.

Izotoniki koeffisiýentini i elektrolit erginiň dissosiýasiýa derejesi bilen arabaglanyşdyrmak bolar.

Goý, haýsy hem bolsa bir elektrolitiň dissosiýasiýa derejesi α we ergindäki molekulasyň umumy sany C -e deň bolup, onuň her molekulasyndan n sany ion emele gelýän bolsun.

Onda erginde elektrolitiň ionlara dargan molekulalarynyň sany $C\alpha$, ionlarynyň sany bolsa $n\alpha C$ -e deň bolar.

Ionlara dargamadyk ionlaryň sany $(1 - \alpha) \cdot C$ -e deň bolup, ergindäki molekulalaryň we ionlaryň umumy sany bolsa $n\alpha C + (1 - \alpha) \cdot C$ -e deňdir.

Ergindäki molekulalaryň we ionlaryň umumy sanynyň erän molekulalaryň sanyna bolan gatnaşygy izotoniki koeffisiýenti aňladýar. Diýmek:

$$i = \frac{C(1 - \alpha) + n\alpha \cdot C}{C}, \quad i = 1 - \alpha \cdot (1 - n)$$

bu ýerden:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}. \quad 9.24$$

bu formuladan häsiýeti gowşadylan erginleriň kanunyna laýyk gelmeýän elektrolitleriň dissosiýasiýa derejesini hem kesgitlemek bolar. Mysal görnüşinde $-0,225^{\circ}\text{C}$ -da doňýan $0,1\text{H K}_2\text{SO}_4$ -iň dissosiýasiýa derejesini tapalyň. Elektrolit däl maddalaryň suwdaky erginleri üçin krioskopiýa hemişeligi:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.86^{\circ}.$$

Eger-de, K_2SO_4 suw ergininde ionlara dargamaýan bolsady, onda onuň doňmaklyk temperaturasy $0,093^{\circ}\text{C}$ -a deň bolardy.

Diýmek, izotoniki koeffisiýent:

$$i = \frac{\Delta T_d}{\Delta T_d} = \frac{0,225}{0,093} = 2,42\text{-ä deňdir.}$$



Deňlemeden görnüşine görä K_2SO_4 her bir molekulasyndan 3 ion emele gelýär.

Onda:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,42 - 1}{3 - 1} = 0,71(71\%)$$

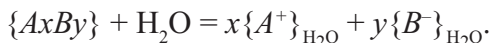
diýmek erginde $0,1\text{ N K}_2\text{SO}_4$ 71 % dissosirlenendir.

Elektrolitiki dissosiýasiýa maddalaryň hakyky konsentrasiýasyny üýtgedýändir. Ýagny, natriý hloridi suwda erände Na^+ hem-de, Cl^- ionlaryna doly dissosirlenýärler. Şol wagt erän maddalaryň bölejikleriniň sany we konsentrasiýa iki esse artýar. Raulyň kanuny esasynda $\Delta T_{\text{gayn.}}$ we $\Delta T_{\text{erem.}}$ erän maddanyň molýar bölegine proporsionaldyr. Şonuň üçin hem elektrolitiki dissosiýasiýanyň effekti bu ululyklary iki esse ulaltmalydyr. Eger maddanyň elektrolitiki dissosiýasiýasy ahyryna çenli däl-de, deňagramlylyk ýagdaýyna çenli gitse, onda hakyky konsentrasiýa başdakydan uly bolar. Şeýlelikde, erän AxBy maddanyň başky mukdary n_{AxBy} we elektrolitleriň erginleri üçin hakyky mukdaryň n' arasyndaky gatnaşygy şeýle görkezmek bolar:

$$n' = n_{\text{AxBy}} \cdot i, \quad 9.25$$

bu ýerde i – Want-Goffyň ýa-da izotoniki koeffisiýenti.

Elektrolitiki dissosiýasiýanyň deňagramlylygynyň mysalynda bu koeffisiýentiň fiziki manysyna seredeliň.



Maddanyň deňagramlylyk ýagdaýyndaky mukdaryň n' ergindäki üç görnüşini aşakdaky ýaly görkezmek mümkindir.

$$\begin{aligned} n'_{A^+} &= n_{AxBy} \alpha x \\ n'_{B^-} &= n_{AxBy} \alpha y \\ n'_{AxBy} &= n_{AxBy} (1 - \alpha), \end{aligned} \quad 9.26$$

bu ýerde α – elektrolitiki dissosiýasiýanyň derejesi. Erginiň hemme görnüşiniň umumy mollarynyň sany, olaryň jemine deňdir.

$$n' = n'_{AxBy} + n'_{A^+} + n'_{B^-} \quad 9.27$$

ýa-da bu deňlemede ýokarky aňlatmany (9.26) goýup alarys:

$$n' = n_{AxBy} [1 + (x + y - 1)\alpha],$$

bu ýerde $x + y$ – ergindäki erän maddanyň molekulalarynyň dargama-gyndaky emele gelýän ionlaryň sany Z .

Onda:

$$n' = n_{AxBy} [1 + (Z - 1)\alpha], \quad 9.28$$

bu aňlatma bilen 9.25-i deňeşdirip izotoniki koeffisiýenti taparys:

$$i = 1 + (Z - 1)\alpha.$$

Şeýlelikde, izotoniki koeffisiýent ionlaryň sany we elektrolitiki dissosiýasiýa bilen gönimel baglanyşyklydyr. Eger-de, elektrolit güýçli bolsa, şeýle hem dissosiýasiýa ahyryna çenli gidýän bolsa, onda: $\alpha = 1$ we $i = Z$.

$Z = i = 2$ erginleriň mysaly hökmünde NaCl, HNO_3 , NaOH maddalaryň erginlerini getirmek bolar. Na_2SO_4 we K_3PO_4 maddalar erände i -niň bahasy üçe we dörde ýakyndyr.

Ilki deňlemäniň (9.25) sag hem-de çep taraplaryny erginleri düzýän maddalaryň mukdarynyň jemine bölsek, onda molýar paýy üçin deňleme alarys:

$$N' = N_{AxBy} \cdot i.$$

Bu ýerden ýokarda görkezilen Raulyň kanunynyň matematiki aňlatmasyny elektrolitleriň erginlerinde aşakdaky ýaly görnüşde ulanmak bolar (B – ereýän madda, A – erediji):

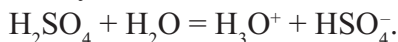
krioskopiki üçin: $-\Delta T_e = E_{kr} \cdot N_B [1 + (Z - 1)\alpha]$

ebullioskopiki üçin: $\Delta T_g = E_{eb} \cdot N_B [1 + (Z - 1)\alpha]$.

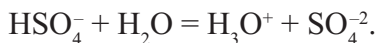
Bu deňlemeden görnüşi ýaly elektrolitiň ergininiň esasy häsiýetleriniň biri bolan ΔT_e we ΔT_g -iň bagly bolan ululyklaryny şeýle görkezmek bolar:

1. Elektrolitiki dissosiýasiýanyň derejesine baglydyr. Onuň san bahasy diňe güýçli elektrolitleriň gowşak erginleri üçin bellidir (dissosiýasiýa doly geçýändir). Gowşak elektrolitler üçin bolsa $\alpha \ll 1$ we tejribelerden ýa-da hasaplamalardan çykarylýar.

2. Berlen elektrolitleriň emele getirýän ionlarynyň sanyna baglydyr. Bu ululyk hem takyklygy talap edýär, ýagny köp elektrolitler bir däl-de, α -nyň dürli bahalary bilen birnäçe basgançakly dissosiýasiýany emele getirýärler. Mysal üçin, kükürt kislotasy birinji basgançagynda doly dissosirlenýär:



Ikinji basgançagynda bolsa gowşak elektrolitler ýaly ($K_{II} = 1,2 \cdot 10^{-2}$) dissosirlenýär.



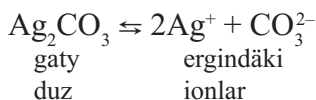
3. Erginleriň ideallygyndan üýtgemek derejesine baglydyr. Belläp geçişimiz ýaly, elektrolitleriň erginlerinde ionlar alamatlary boýunça gezekleşip käbir kanunlaýyklyklar esasynda ýerleşendir. Şol bir wagtyň özünde hem olar örän ýakynlaşyp, özleriniň ion sferasynda eredijiniň molekulalaryny saklap, birleşmeleriň gidratlaşan hem-de kompleks görnüşlerini emele getirmekleri mümkindir. Bulary bolsa hasaba almak juda kyndyr.

Elektrolitiki dissosiýasiýa prosesleriniň köpüsi öwrülişikli prosesdir hem-de, himiki deňagramlylygyň kanunlaryna boýun egýändirler. Gidratlaşan ionlarda zarýadyň peýda bolmagy suwuň strukturasynyň üýtgemegine, şeýle hem zarýadlanan bölejikleriň tertipli bölünmegine getirýär. Bu bolsa güýçli elektrolitleriň erginlerini (konsentrasiýasy örän pes erginlerden başgasy) ideal ýagdaýyndaky ýaly seretmäge mümkinçilik bermeyär. Güýçli elektrolitleriň suwdaky erginleri ahyryna çenli dissosirlenýärler, ýagny bu prosesler

öwrülišiksiz bolup olara himiki deňagramlylygyň nukdaý nazaryndan seredip bolmaýar. Tersine, gowşak elektrolitleriň dissosiasıasy ionlaryň konsentrasiýasynyň pesligi sebäpli öwrülišikli prosesdir. Himiki deňagramlylykda bolan bular ýaly sistemalary ideal erginler hökmünde seretmek bolar.

9.5.2. Ereýjiligiň köpeltmek hasyly

Ereýjiligi pes bolan duzlaryň we gidratlaryň doýgun erginleri güýçli gowşadylandyr. Bu maddalaryň erän bölegi ionlara doly dissosirlenendir. Ýagny, erginde birleşme molekula görnüşinde bolmaýar. Ereýjiligi pes bolan kümüşüň karbonarynyň eremeginiň deňagramlylyk prosesiniň mysalyna seredeliň.



Bu prosesler üçin deňagramlylygyň konstantasyny aşakdaky deňleme bilen aňlatmak bolar:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{Ag}_2\text{CO}_3]}.$$

Drobuň maýdalawjysy gaty duzuň konsentrasiýasydyr we hemişelik ululykdyr, onda $K[\text{Ag}_2\text{CO}_3] = K'$ diýip belgiläp alarys:

$$K' = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}].$$

Kümüşüň karbonatynyň eremeginiň deňagramlylyk prosesiniň termodinamiki ululyklaryny, ΔH_{298}° -yň we ΔS_{298}° -yň standart bahalaryndan taparys:

$$\Delta G_T = 41670 + T \cdot 72,6$$

ýa-da,

$$\Delta G_T^\circ = -19,14T \lg K', \quad 25^\circ\text{C-da } K' = 7,75 \cdot 10^{-12}.$$

Bu bahany peýdalanyp san bahasy ionyň deňagramlylyk konsentrasiýasyna deň bolan duzuň ereýjiligi hasaplap bolar. Deňlemelerden görnüşi ýaly Ag^+ ionyň konsentrasiýasy CO_3^{2-} -den iki esse köpdür.

$$2[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ag}^+]$$

Muny $K' = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]$ deňlemede ýerine goýup alarys:

$$K' = (2[\text{CO}_3^{2-}])^2[\text{CO}_3^{2-}] = 4[\text{CO}_3^{2-}]^3.$$

Bu ýerden duzuň ereýjiligiň san bahasyny taparys:

$$[\text{Ag}_2\text{CO}_3] = \sqrt[3]{\frac{K'}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,75 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$$

ýa-da, $3,45 \cdot 10^{-3} \text{ g/100g}$ erginde.

Ereýjiligi pes bolan elektrolitleriň doýgun erginindäki onuň ionlarynyň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasyly berlen temperaturada hemişelik ululykdyr. Bu ululyk ereýjiligi pes bolan elektrolitiň mukdar taýdan eremek ukybyny görkezýär we oňa ereýjiligiň köpeltmek hasyly (EKH) diýilýär. Onda alarys:

$$\text{EKH}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}].$$

Ereýjiligiň deňagramlylygyny aşakdaky ýaly umumy görnüşde ýazalyň:



Bu deňleme üçin ereýjiligiň köpeltmek hasyly şeýle bolar:

$$\text{EKH} = [A^{x+}]^m [B^{y-}]^n. \quad 9.29$$

Deňagramlylyk deňlemesinden alarys:

$$n[A^{x+}] = m[B^{y-}],$$

ýagny

$$[AmBn] = \frac{[A^{x-}]}{m} = \frac{[B^{y-}]}{n}.$$

Bu konsentrasiýalary EKH-nyň deňlemesinde (9.29) goýup duz-laryň ereýjiligi üçin aşakdaky aňlatmany alarys:

$$[AmBn] = \sqrt[m+n]{\frac{\text{EKH}}{m^m n^n}}. \quad 9.30$$

Iki sany ionlara dissosirlenýän duzlar üçin:

$$[AB] = \sqrt{\text{EKH}}.$$

Käbir ereýjiligi pes bolan duzlaryň ereýjiliginiň we ereýjiligiň köpeltmek hasylynyň bahalary 9.4-nji tablisada görkezilendir.

Ereýjiligi pes bolan duzuň erginine oňat ereýän hem-de erän-de erginde bar bolan ionlary berýän madda goşulsa, onda başky maddanyň ereýjiligini peselder. Bu hadysa kümşiň hloridiniň mysalynda seredeliň. Meselem:

$$\text{EKH}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,56 \cdot 10^{-10},$$

bu ýerden,

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,25 \cdot 10^{-5}$$

AgCl-yň ereýjiligi bolsa aşakdaka deňdir:

$$S = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ g/100g suw.}$$

Eger-de, kümşiň hloridiniň 1 l erginine oňat ereýän, ionlara doly dissosirlenýän AgNO_3 ($M = 170$) duzy goşulsa onda Ag^+ ionlarynyň konsentrasiýasy aşakdaky ýaly ulalar:

$$[\text{Ag}^+] = 1/170 = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3.$$

Onda ereýjiligiň köpeltmek hasylyny aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$\text{EKH} = 1,56 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 5,9 \cdot 10^{-3} [\text{Cl}^-],$$

bu ýerden

$$[\text{Cl}^-] = 1,56 \cdot 10^{-10} / 5,9 \cdot 10^{-3} = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ kmol/m}^3.$$

AgCl-iň AgNO_3 -iň ergininde ereýjiligi:

$$S = [\text{Cl}^-]M_{\text{Cl}}/10 = 2,6 \cdot 10^{-8} \cdot 35,45/10 = 10^{-7} \text{ g/100 suw.}$$

Bu ululyk kümşiň hloridiniň arassa suwda ereýjiliginden 1000 esse kiçidigini görkezýär.

Ereýjiligi pes bolan duzlaryň ereýjiligi, diňe erginde birmeňzeş ionlaryň artykmaç saklanmagyna däl-de eýsem, «üýtgeşik» ionlaryň saklanmagyna hem baglydyr. Mysal üçin, $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ KNO}_3$ goşulanda PbSO_4 -iň ereýjiligi 14 esse $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ Al(NO}_3)_3$ goşulanda bolsa ~ 77 esse artýar. Bu hadysanyň sebäbi, özüniň zarýady bolan «üýtgeşik» ionlar öňki ionlar bilen täsir edişip ereýjiligi pes bolan maddalaryň ereýjiligini artdyrýar. Bu hadysa *duz effekti* diýilýär. Ergine «üýtge-

şik» ionlar goşulanda $[A^{x+}]$ we $[B^{y-}]$ konsentrasiýalar ulalyp $[A^{x+}]$ we $[B^{y-}]$ bahalary alarlar. Onda, ereýjiligiň köpeltme hasyly üçin aňlatmamyz çylşyrymlaşar.

$$\text{EKH} = (\gamma[A^{x+}])^m (\gamma[B^{y-}]^n = \gamma^{m+n}[A^{x+}][B^{y-}], \quad 9.31$$

bu ýerde γ -ionlaryň aktiwliginiň koeffisiýentidir. Ony tapmak üçin aşakdaky deňlemeden peýdalansa bolar:

$$\lg \gamma = -0,509xy \sqrt{\frac{1}{2}(M_1 z_1^2 + M_2 z_2^2 + \dots + M_n z_n^2)} \quad 9.32$$

bu ýerde M_1, M_2, \dots, M_n – ergindäki «üýtgeşik» ionlaryň molýar konsentrasiýasy; z_1, z_2, \dots, z_n – bu ionlaryň zarýadlary.

9.4-nji tablisa

**Eremesi kyn bolan maddalaryň 25 °C-da
ereýjiligi (S) we ereýjiligiň köpeltmek hasyly(EKH)**

| Kristalliki faza | S g/100g H ₂ O | EKH | Kristalliki faza | S g/100g H ₂ O | EKH |
|---------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------|
| AgCl | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | $1,56 \cdot 10^{-10}$ | Mg(OH) ₂ | $1,15 \cdot 10^{-3}$ | $3,07 \cdot 10^{-11}$ |
| AgCN | $1,1 \cdot 10^{-6}$ | $7,5 \cdot 10^{-15}$ | Ni(OH) ₂ | $2,96 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-16}$ |
| BaSO ₄ | $2,4 \cdot 10^{-4}$ | $1,08 \cdot 10^{-10}$ | Pb(OH) ₂ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | $1,0 \cdot 10^{-15}$ |
| BaCO ₃ | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | $8,1 \cdot 10^{-9}$ | PbCl ₂ | 0,48 | $2,12 \cdot 10^{-5}$ |
| CaSO ₄ | 0,1 | $6,1 \cdot 10^{-5}$ | PbSO ₄ | $3,8 \cdot 10^{-8}$ | $1,6 \cdot 10^{-8}$ |
| Cd(OH) ₂ | $2,6 \cdot 10^{-4}$ | $2,3 \cdot 10^{-14}$ | Sn(OH) ₂ | $3,3 \cdot 10^{-8}$ | $5,0 \cdot 10^{-26}$ |
| Cr(OH) ₃ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | $6,7 \cdot 10^{-38}$ | SrCO ₃ | $6,0 \cdot 10^{-4}$ | $1,6 \cdot 10^{-9}$ |
| Fe(OH) ₂ | $6,2 \cdot 10^{-5}$ | $1,65 \cdot 10^{-15}$ | Zn(OH) ₂ | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | $1,3 \cdot 10^{-17}$ |
| MgCO ₃ | 0,12 | $2 \cdot 10^{-4}$ | ZnCO ₃ | 10^{-4} | $6 \cdot 10^{-11}$ |

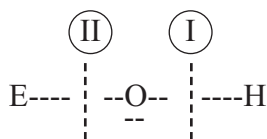
Ereýjiligiň köpeltmek hasylyny aktiwligiň koeffisiýentini ulanman hasaplanylssa, diňe ereýjiligi pes bolan elektrolitler üçin hemişelik ululykdyr. Oňat ereýän elektrolitler üçin ionlaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasyly doýgun erginde başga maddalaryň gatnaşmagynda güýçli üýtgemegi mümkin. Aktiwligiň koeffisiýentini ulanmak bilen erginde saklaýan «üýtgeşik» ionlary hasaba alyp ereýjilige degişli bolan meseleleri çözmek mümkindir.

9.5.3. Esas we kislota görnüşli ionlaşma

Formulasy umumy bolan gidrooksidleriň EOH elektrolitik ionlaşmasy E–O we O–H arasyndaky baglanyşyklaryň berkligine we polýarlygyna bagly bolup iki görnüşde geçip biler.

Birinji ýol. Haçanda E–O baglanyşygy O–H baglanyşyga garanynda has berk we polýar däl bolanda;

Ikinji ýol bolsa –O–H baglanyşygy E–O baglanyşyga garanynda has berk we polýar däl halatynda. Onda:



1. $\text{EOH} \rightleftharpoons \text{EO}^- + \text{H}^+$ – kislota häsiýetli dissosiasiya.
2. $\text{EOH} \rightleftharpoons \text{E}^+ + \text{OH}^-$ – esas häsiýetli dissosiasiya.

Baglanyşygyň polýarlygy atomlaryň elektrootrisatelligine, onuň radiusyna, ölçegine we zarýadyna baglydyr.

Aşgar we aşgar ýer metallarynyň ionlarynyň zarýadlary kiçi bolup, atomlarynyň radiuslary bolsa otnositel uludyr. Şol sebäpli bular ýaly ionlaryň udel zarýadlary has azdyr we polýarlaşdyryş häsiýetleri gowşakdyr. Netijede, E–O baglanyşygyň otnositel berkligi (O–H) garanynda pesdir we dissosiasiya OH gruppanyň bölünmegi bilen geçýär.

Okislenme derejesiniň ulalmagy bilen bolsa E udel zarýady artýar, gidrooksid kislota görnüşli dissosirlenýär. Sebäbi, E–O baglanyşygy berkleşýär. Elektron bulutlarynyň dykzlygy wodoroddan kisloda tarap süýşýär we O–H baglanyşygynyň berkligi gowşaýar. Netijede bolsa, dissosiasiya wodorod ionynyň bölünip çykmagy bilen geçýär.



Şeýlelikde, gidrooksid $E_{\text{O-H}} \gg E_{\text{E-O}}$ bolanda esas häsiýetli $E_{\text{O-H}} \ll E_{\text{E-O}}$ bolanda bolsa kislota häsiýetli dissosirlenýär.

Eger-de, E–O we O–H baglanyşyklaryň berklikleri birmeňzeş, golaý bolsalar, onda gidrooksidin dissosiasiasy bir wagtyň özünde

gidrooksid gruppasynyň we wodorod ionynyň bölünip çykmagy bilen esas we kislota häsiýetli dissosirlenip biler.

Erginde bir wagtyň özünde kislota we esas häsiýetli dissosirlenip bilýän elektrolitlere amfoter elektrolitler ýa-da amfolitler diýilýär.

Esas ýa-da kislota görnüşli dissosirlenmek mukdar taýdan ionlaşma konstantasy bilen häsiýetlendirilýär.



$$K_{\text{kis}} = [EO][H^+] / [EOH], K_{\text{esas}} = [E^+][OH^-] / [EOH]$$

Iki konstantanyň gatnaşygy bolsa şu aşakdaky ýaly aňladylýar:

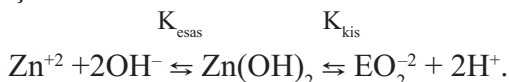
$$K_{\text{es}} / K_{\text{kis}} = [E^+] \cdot [OH^-] / [H^+] [BO]. \quad 9.33$$

Eger-de, $K_{\text{es}} / K_{\text{kis}} \gg 1$ onda, erginde ionlaşma esas häsiýetlidir we OH^- ionlarynyň konsentrasiýasy H^+ ionlarynyň konsentrasiýasyndan has ýokarydyr.

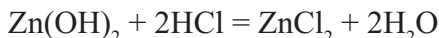
$K_{\text{es}} / K_{\text{kis}} \ll 1$ bolsa erginde kislota häsiýetli dissosiasıya geçýär.

$K_{\text{es}} / K_{\text{kis}} \approx 1$ -e deň bolanda bir wagtyň özünde deň mukdarda dissosiasıya kislota we esas görnüşinde geçýär. Meselem:

$Zn(OH)_2$ üçin:



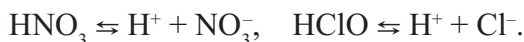
9.33-nji deňleme-den görnüşine görä, erginde gidrooksid ionynyň konsentrasiýasynyň ulalmagy amfolitiň kislota häsiýetli dissosiasıyasyny artdyrýar, tersine wodorod ionynyň konsentrasiýasynyň ulalmagy bolsa onuň esas görnüşli dissosiasıyasyny güýçlendirýär.



Diýmek, amfolitler kislotalar bilen täsir edişenlerinde özlerini esas görnüşinde, aşgarlar bilen täsir edişenlerinde bolsa, edil kislotalar ýaly alyp barýarlar.

Ýokardaky seredilen elektrolitiki dissosiasıya esasynda kislotalara we esaslara S.Arrenius aşakdaky ýaly kesgitleme berdi.

Kislotalar diýlip, suwda eräp dissosirlenende diňe bir görnüşli kationy ýagny, gidratlaşan wodorod ionyny emele getirýän elektrolitlere aýdylýar. Diýmek, kislotalar dissosirlenende wodorodyň ionlary, has takygy gidroksoniýa ionlary emele gelýärler we ondan başga kationlar emele gelmeýärler.



Kislotanyň bir molekulasy darganda emele gelip biljek wodorod ionlarynyň sany onuň esaslygyny kesgitleýär. Mysal üçin, HCl hem-de, HNO_3 – bir esasly, H_2SO_4 we H_2CO_3 – iki esasly, H_3PO_4 – üç esasly kislotalardyr.

Iki we köp esasly kislotalar suwda erände özlerinden wodorod ionyny ýeke-ýekede aýyrmak bilen basgançakly dissosirlenýärler. Mysal üçin, kömür kislotasynyň dissosiýasiýasy iki basgançaklydyr.



Kislotalar birinji basgançakda ikinjä garanynda ýokary derejede dissosirlenýärler. Meselem, kömür kislotasynyň suwly ergininiň analiziniň görkezişi ýaly düzüminde dissosirlenmedik molekulalar we wodorod ionlary bilen bir hatarda HCO_3^- hem-de, CO_3^{2-} ionlary bardyr. HCO_3^- ionlarynyň mukdary bolsa CO_3^{2-} ionlardan köpdür.

Üç esasly fosfor kislotasynyň dissosiýasiýasy üç basgançakda geçýär:



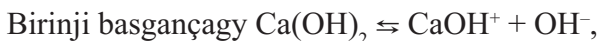
Fosfor kislotasynyň dissosiýasiýasynyň derejesi birinji basgançagynda uludyr, üçünji basgançagynda bolsa has kiçidir.

Esaslar diýlip, suwda eräp dissosirlenende diňe bir görnüşli aniony ýagny, gidrooksid ionyny emele getirýän elektrolitlere aýdylýar. Ýagny, esaslar dissosirlenende gidrooksid ionlaryny emele getirýärler. Bu bolsa olaryň esas häsiýeti bilen baglanyşyklydyr. Mysal üçin,

gidroksid natriýniň dissosiasıyasyny aşakdaky deňleme bilen görkezmek bolar:



Esasyň bir molekulasy darganda emele gelip biljek gidroksid ionlarynyň sany onuň kislotalylygyny kesgitleýär. Mysal üçin, NaOH we KOH bir kislotaly, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ we $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – iki kislotaly, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ we $\text{La}(\text{OH})_3$ – üç kislotaly esaslardyr. Iki ýa-da köp kislotaly esaslar suwda erände özlerinden gidrooksid ionyny ýeke-ýekeden aýyrmak bilen basgançakly dissosirlenýärler. Meselem, gidrooksid kalsiniň dissosiasıyasy iki basgançakly geçýändir.



Ýokarda käbir maddalaryň kislota hem-de esas häsiýetini ýüze çykaryandygyny belläpdik. Şeýle hem kislotalary we esaslary umumy EOH bilen belgiläp olaryň iki hili, ýagny kislota we esas mehanizmleri bilen dissosirlenýändigini görkezipdik. EOH-da dissosiasıyanyň haýsy mehanizm bilen geçjekdigi D. I. Mendeleyewiň periodik sistemasynda elementiň ýerleşişine baglydyr.

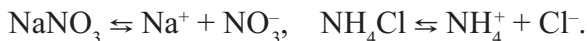
EOH-yň kislota häsiýetiniň güýçlenmegi we esas häsiýetiniň peselmegi periodlara çepden saga, toparlarda bolsa aşakdan ýokaryk gidende bolýar. EOH-yň häsiýetiniň üýtgemegini 3-nji periodyň mysalynda aşakdaky ýaly aňlatmak bolar:

| EOH häsiýeti | NaOH güýçli esas | Mg(OH) ₂ gowşak esas | Al(OH) ₃ amfoter birleşme | H ₂ SiO ₃ gowşak kislota | H ₃ PO ₄ güýçlüräk kislota | H ₂ SO ₄ güýçli kislota | HClO ₄ güýçli kislota |
|------------------------------|------------------------|---------------------------------------|--|--|--|---|--|
| esas häsiýetiniň güýçlenmegi | | | | kislota häsiýetiniň güýçlenmegi | | | |

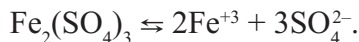
Kislotanyň ýa-da esasyň güýji dissosiasıyasynyň konstantasyna baglydyr. Ýagny, dissosiasıyanyň konstantasy näçe uly bolsa, şonça-da berlen kislota ýa-da esas güýçlidir.

Bu teoriýanyň esasynda duzlary hem kislotalar we esaslar ýaly kesgitlemek bolar. *Duzlar diýlip suwda eräp dissosirlenende me-*

tallaryň ýa-da ammoniý NH_4^+ kationlaryny we kislota galyndylaryny emele getirýän elektrolitlere aýdylýar. Mysal üçin:

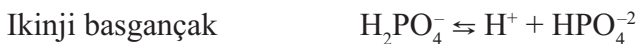


Olar üç topara, ýagny aram, turşy we esas duzlara bölünýärler. Aram duzlar doly dissosirlenýärler. Ýagny:



Netijede bolsa, diňe metalyň kationy hem-de kislota galyndysynyň aniony emele gelýärler.

Turşy hem-de esas duzlarynyň dissosiasıyasy basgançakly geçýändir. Turşy duzlaryň mysalynda digidrofوسفат калиýniň KH_2PO_4 dissosiasıyasyna seredeliň:



Turşy duzlaryň dissosiasıyasynyň netijesinde bolsa kationlaryň iki görnüşi, ýagny metalyň kationy we wodorodyň iony emele gelýär.

Gidrooksihlorid kalsiniň mysalynda bolsa esas duzlarynyň dissosiasıyasyna seredeliň.

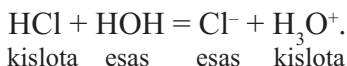


Esas duzlar dissosirlenende hemişe anionlaryň iki görnüşi, ýagny, kislota galyndysynyň aniony we gidroksid iony emele gelýär.

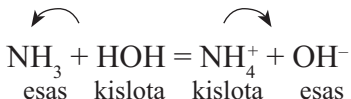
Ýöne himiýanyň ösüş prosesinde birleşmeleriň bu toparyny ýokardaky ýaly kesgitlemek ýeterlikli däl. Ýagny, esas häsiýetini gidroksid toparyny saklamaýan organiki birleşmeleriň köpüsiniň hem ammiak ýaly maddalaryň ýüze çykarýandygy belli boldy. Şeýle hem wodorody saklamaýan maddalaryň köpüsiniň kislota häsiýetiniň barlygy anyklanyldy.

Şonuň üçin hem, J.Brensted we T.Louri tarapyndan hödürlenen bu teoriýa esasynda kislotalara protonlaryny bermäge ymtyl-

ýan, esaslara bolsa protonlary birleşdirmäge ymtylýan maddalar hökmünde seredilýär. Ýagny, kislota – H^+ + esas. Belli bolşy ýaly erkin proton erginlerde bölejik görnüşinde bolup bilmeýär. Ol haýsy hem bolsa başga bir bölejik bilen birleşip umumy položitel zarýady emele getirýär. Ýagny, hlorwodorody suwda eredilende protolitiki deňagramlylyk emele gelýär:

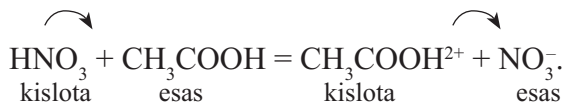


Munuň özi hlorwodorodyň kislota häsiýetini diňe eredijiniň (bu ýerde suwuň) oňa otnositellikde esas häsiýeti bolanda, ýüze çykarýandygyny aňladýar. Tersine, ammiak suwda erände, suwuň molekulary protony berip kislota häsiýetini emele getirýär:



Suwuň molekulary gidrokson H_3O^+ ionynda protony berk saklaýanlygy üçin organiki kislotalaryň köpüsi suwa görä kislotalylygy güýçli bolup ionlara oňat dissosirlenýär.

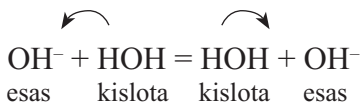
Eger-de, erediji hökmünde 100%-li uksus kislötasy alynsa, proton bilen gowşak täsir edişer we organiki däl kislotalaryna görä gowşak esasydyr. Onda prosesi aşakdaky ýaly görkezmek bolar:



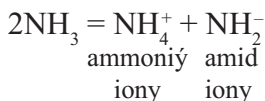
Bular ýaly prosesler deňagramlylyk ýagdaýyna çenli geçýärler we kislotalaryň otnositel güýçliliginiň aşakdaky ýaly hataryny düzmäge mümkinçilik berýär:



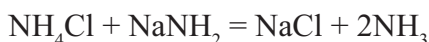
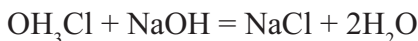
Ýöne bu teoriýa hem çäklidir. Ol anyk kislota we esas häsiýetini ýüze çykarýan köp birleşmeler üçin ulanarlyksyzdyr. Mysal üçin:



teoriýanyň bu çäkliligi haçanda erediji hökmünde suwy däl-de suwuk ammiagy, fosgeni, kükürdiň dioksidini we ş.m. ulanylanda belli boldy. Şol bir wagtda suwdaky hem-de suwda däl (meselem, suwuk ammiakda) erginlerdäki kislota esas reaksiýalarynyň meňzeşligini tejribeler görkezdi. Bu eredijiniň molekulalarynyň hususy elektrolitiki dissosiasıya prosesleriniň meňzeşligi bilen kesgitlenilýär:



Şu nukdaý nazardan güýçli kislotalar bilen güýçli esaslaryň suwdaky hem-de ammiakdaky erginlerde geçýän bitaraplaşma reaksiýasy birmenşeşdir:

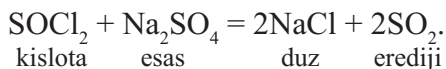


ýagny, *kislota + esas = duz + erediji*.

Bular ýaly kislota esas reaksiýalary baradaky düşüňjani berýän teoriýany G. Kedi we G. Elseý hödürledi. Bu teoriýa esasynda ereýän madda gönümel dissosirlenmäge ýa-da erediji bilen reaksiýa girip kation emele getirmäge ukyplydyr. Erediji kation emele getirenden soň, kislota maddanyň özi anion emele getirip, esas häsiýetini ýüze çykarýar. Eger-de, erediji suwuk kükürdiň dioksidi bolsa, elektrolitiki dissosiasıya şeýle bolar.

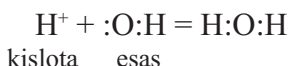


Onda reaksiýa aşakdaky ýaly geçer:

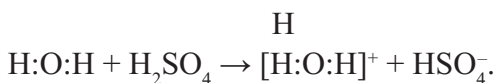


Bu reaksiýa kislota bilen esasyň özara täsir edişip duz we eredijini emele getirmek reaksiýasydyr. Kislotalar we esaslar baradaky has köp düşüňjani öz içine alýan teoriýa G. Lýuisiň elektron teoriýasydyr. Bu teoriýa boýunça kislota başga molekulalaryň erkin elektron jübütlerini himiki baglanyşygy emele getirmek üçin ulanyp, ýagny olary

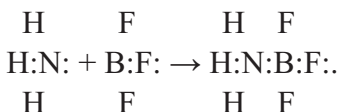
özüne alyp bilmäge ukyply maddalardyr. Esaslar hem elektron jübütlerini bermäge ukyply maddalardyr. Mysal üçin, aşakdaky reaksiýada wodorod iony



gidroksid ionynyň jübüt elektronlaryna birleşýär. Şonuň üçin hem ol kislotaadyr. Gidrooksid ionlary bolsa wodorod ionlary bilen kowalent baglanyşygyny emele getirmäge zerur bolan erkin elektron jübütlerini saklaýarlar, ýagny, ol esasydyr. Lýuisiň teoriýasy boýunça kükürt kislotasynyň elektrolitiki dissosiasıasy prosesi aşakdaky ýaly ýazylýar:



Umuman maddalaryň kislota we esas häsiýetleri erginlerdäki elektrolitiki dissosirlenmek ukyplylygyna bagly dälidir. BF_3 we NH_3 -iň özara täsirine seredeliň:



Bu ýerde, görşümüz ýaly ionlara dargamak prosesi bolmaýar. Şonda-da, bu reaksiýa kislotalar bilen esaslaryň özara täsir reaksiýasydyr.

Lýuisiň teoriýasy kislotalaryň we esaslaryň özara täsir edişmek prosesleriniň mehanizmi barada örän çuňňur düşünje berýär. Ýöne ol kislotalaryň güýji baradaky meseläni çözmekde güýçsizdir. Şonuň üçin hem protonly kislotalaryň häsiýetleri öwrenilende, Brensted-Louriniň teoriýasyny, kompleksi emele getiriji kislotalary öwrenilende bolsa, Lýuisiň teoriýasy peýdalanylýar.

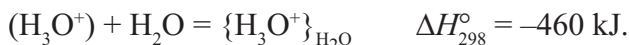
9.5.4. Elektrolitleriň wodorod görkezijisi. Indikatorlar

Eksperimentleriň görkezijisi ýaly arassa suw örän gowşak hem bolsa elektrolitdir. Onuň käbir molekularalarynyň täsir edişmegi netijesinde elektrolitiki dissosiasıýa geçýär. Netijede bolsa, wodo-

rod hem-de gidroksid ionlary emele gelyär. Wodorodyň iony ölçegi boýunça wodorodyň atomyndan 10^5 esse kiçi bolan elementar bölejikdir, protondyr. Şular ýaly kiçi ölçegli we örän uly otnositel zarýadly (+1) izolirlenen protonyň, suwuň polýarlaşan molekulalary bilen täsir edişmek energiýasy uludyr:

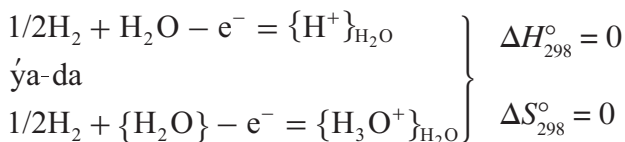


Položitel zarýadlanan H_3O^+ iony suw bilen güýçli ekzotermiki täsir edişýär we gidratlaşan gidroksoniýa iony emele gelyär.



Wodorodyň iony bilen suwuň molekulasyň has çylşyrymly täsir edişmegi hem mümkindir. Ýagny, $\text{H}_{5\text{O}^{2+}}$ – görnüşinde bolup, gidroksid iony bolsa H_3O^+ bolup biler. Ýöne ýönekeýlik üçin wodorodyň iony diýip atlandyrylýan H^+ – görnüşinde ulanylyar.

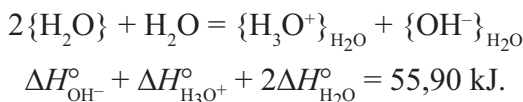
Erginlerde gazlardan tapawutlylykda ol ýa-da beýleki zarýadyň ionlaryny aýratyn bölüp alyp öwrenmek mümkin däl. Şonuň üçin hem sada maddalardan bolan erginlerde gidroksoniýa ionynyň emele gelmeginiň ýylylygyny hem-de entropiýasyny kesgitlemek mümkin däl. Şoňa görä-de aşakdaky ýaly prosesiniň ΔH_{298}° we ΔS_{298}° ululyklaryny şertleýin nola deň diýlip kabul edilendir.



Şonuň ýaly hem gidroksid ionlaryny aýratyn bölüp alyp öwrenmek mümkin däl. Onda aşakdaky ýaly shema bilen görkezilen sada maddalardan bolan erginde OH^- – ionyň emele gelmeginiň ýylylygy belli däl:



Ýöne deňagramlylygyň elektrohimiiki barlaglary netijesinde onuň üçin aşakdaky ýylylyk effekti anyklanyldy:



Bu deňlemeden $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ we $\Delta H_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ$ ululyklaryň bahalaryny ýerinde goýup, reaksiýa üçin $\Delta H_{\text{OH}^-}^\circ = -229,94 \text{ kJ}$ alarys. Bu 1 mol gidroksid ionynyň $\{\text{OH}^-\}_{\text{H}_2\text{O}}$ emele gelmegi, 1 mol gidroksoniýa ionynyň emele gelmeginden $\{\text{H}_3\text{O}^+\}_{\text{H}_2\text{O}}$ (ýa-da wodorod iony $\{\text{H}^+\}_{\text{H}_2\text{O}}$) 229,94 kJ amatlydygyny görkezýär. Edil şunuň ýaly gidroksid ionynyň emele gelmek prosesi üçin $\Delta S_{298}^\circ = -80,483 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Bu ýerden $\{\text{OH}^-\}_{\text{H}_2\text{O}}$ ionyň entropiýasy $-10,54 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ -e deňdir.

Suw diňe bir giňden ulanylýan erediji bolman, eýsem onuň özi hem amfolitdir we onuň elektrolitiki dissosiasiasyny gysgaldylan görnüşde aşakdaky ýaly ýazyp bolar:



Deňagramlylyk ýagdaýyndan suwuň ionlaşmagy, wodorodyň kationynyň we gidroksid anionynyň ekwiwalent mukdaryny emele getirýär.

Suwuň ionlaşma konstantasy:

$$K = [\text{OH}^-][\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{O}] \quad 9.34$$

22 °C-da bary-ýogy $1,8 \cdot 10^{-16}$ deňdir.

Diýmek, suwuň dissosiasiasy örän azdyr, şonuň üçin hem suwa praktiki taýdan ionlara dargamaýar diýmek bolar.

Şeýlelikde, ionlaşmadyk molekulalaryň konsentrasiýasyny 1 l suwdaky molekulalaryň mukdaryna deňdir diýip alynsa, onda (9.34) deňlemenden alarys:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$$

ýa-da

$$[\text{OH}^-][\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

onda 25 °C-da suwuň ionlarynyň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasylyny aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$[\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14}$$

Bu ululyga *suwuň ionlarynyň köpeltmek hasyly* diýilýär we gysgaça $K_{\text{H}_2\text{O}}$ bilen belgilenýär. Onuň ululygynyň örän kiçiligi suwda H^+ we OH^- ionlarynyň konsentrasiýasynyň ujypsyzlygyna şaýatlyk

edýär. Suwda gidrooksid we wodorod ionlarynyň konsentrasiýalary deňdir. Onda alarys:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1}{10^{-14}}} = 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{ion/l}.$$

Berlen temperaturada suwuň ionlarynyň köpeltmek hasyly üýt-gemeýär, şonuň üçin hem suwuň üstüne kislotanyň goşulmagy wo-dorod ionynyň konsentrasiýasynyň artmagyna, gidrooksid ionynyň konsentrasiýasynyň bolsa kemelmegine getirýär. Tersine, oňa aşgar-laryň goşulmagy gidrooksid ionynyň konsentrasiýasynyň artmagyna, wodorod ionynyň konsentrasiýasynyň bolsa kemelmegine getirýär.

Netijede, erginde wodorod ionynyň konsentrasiýasy sredanyň kislotalyk ýa-da aşgarlyk derejesiniň ölçegi bolup biler.

$$\begin{array}{ll} \text{Ýagny: } [\text{H}^+] > 10^{-7} & \text{sreda turşy häsiýetli} \\ [\text{H}^-] < 10^{-7} & \text{sreda aşgar häsiýetli} \\ [\text{H}] = 10^{-7} & \text{sreda bitarapdyr} \end{array}$$

Amatlylyk üçin $K_{[\text{H}_2\text{O}]} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$ deňlemäni logarifmirläp alarys:

$$\lg K_{[\text{H}_2\text{O}]} = \lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-]$$

ýa-da 25 °C temperatura üçin aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$-14 = \lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-].$$

Hasaplaýyş praktikasynda wodorod ionynyň konsentrasiýasyny ulanmak amatsyzdyr. Şonuň üçin hem hasaplamalarda onuň ionynyň konsentrasiýasynyň otrisatel logarifmi ulanylýar we oňa wodorod görkezijisi pH diýilýär:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ meselem: } [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ g ion/l}$$

$$\text{pH} = 3.$$

Onda, bitarap sreda üçin $\text{pH} = 7$, turşy sreda-da $\text{pH} < 7$ we aşgar sredada bolsa $\text{pH} > 7$ bolar.

Wodorod görkezijisine meňzeşlikde reaksiýanyň sredasyny gi-drooksid görkezijisi bilen hem häsiýetlendirmek bolar:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Suw üçin $\text{pH} = \text{pOH} = 7$. pOH turşy we aşgar sredaly erginlerde pH -a ters üýtgeýändir.

Meselem: $\text{pH} < 7$ bolanda sreda turşy bolsa $\text{pOH} < 7$ sreda aşgardy. Eger-de $\text{pH} > 7$ bolanda, sreda aşgar bolsa $\text{pOH} > 7$ sreda turşydyr.

Suwuň ionlarynyň köpeltmek hasylyny logarifmirläp alan deňlemämizi $\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14$ otrisatel logarifmirläp alarys:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Diýmek, erginlerde pH (pOH) bahasy 0-dan 14-e çenli üýtgäp biler:

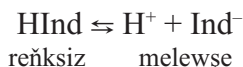
| 0 | 7 | 14 |
|-------|---------|-------|
| turşy | bitarap | aşgar |

Erginleriň sredasyny (pH) kesgitlemek üçin aşgar-kislota häsiýetli indikatorlar ulanylýar.

Indikatorlar diýip molekulasyňyň we dissosirlenen görnüşiniň reňkleri üýtgeşik bolan gowşak kislota we esas häsiýetli organiki maddalara aýdylýar.

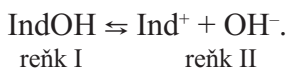
Meselem, giňden ulanylýan indikator fenolftalein gowşak organiki kislotaadyr. Fenolftalein umumy HInd görnüşinde ýazmak bolar.

Suw ergininde fenolftalein aşakdaky shema boýunça dissosirlenýär:



Emma $[\text{Ind}^-]$ konsentrasiýasynyň has azlygy sebäpli ol reňksizligine galýar. Suw ergininiň üstüne aşgar goşulanda deňagramlylyk sag tarapa gyşarýar, sebäbi wodorod ionlary gidrooksid ionlary bilen baglanyşyp ionlaşmasy kyn bolan suwuň molekulasyňy emele getirýärler, netijede erginiň reňki melewşe reňke öwürülýär.

Turşy sredaly erginler bilen işlenilende indikator hökmünde dissosiasıyasy esas häsiýetli bolan gowşak organiki esaslar ulanylýar:



Erginde wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň artmagy (OH^- toparynyň H^+ iony bilen baglanyşmagy netijesinde) deňagramlylygyň

sag tarapa gyşarmagyna we erginiň reňkiniň üýtgemegine getirýär. Käbir indikatorlaryň reňkleriniň üýtgemek aralyklary 9.5-nji tablisa-da görkezilendir.

9.5-nji tablisa

**Aşgar – kislota häsiýetli indikatorlaryň
häsiýetleri**

| Indikator | Reňki | | Reňkiniň üýtgemeginiň pH aralygy |
|---------------------|---------------|---------------|--|
| | turşy sredada | Aşgar sredada | |
| Tropeolin 00 | Gyzyl | Sary | 1,3–3,2 |
| Metil mämişisi | Gyzyl | Mämişi-sary | 3,0–4,4 |
| Lakmus | Gyzyl | Gök | 5,0–8,0 |
| Bromfenol – gyzlyly | Sary | Gyzyl | 5,2–7,0 |
| fenolftalein | Reňksiz | Gyzyl | 8,2–10,0 |
| Timolftalein | Reňksiz | Gök | 9,4–10,5 |
| indigokarmin | Gök | Sary | 11,6–14,0 |

9.5-nji tablisadan görnüşi ýaly, dürli aralyklardaky indikatorlary saýlap almak bilen pH-y kesgitlemek bolar. pH-y has takyk kesgitlemek üçin ýörite gurallar, ýagny pH-metrler ulanylýar.

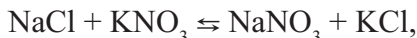
Sredanyň turşulygyny kesgitlemek örän möhüm meseleleriň biridir. Tebigy obýektleriň hem-de senagatda we oba hojalygynda ulanylýan erginleriň köpüsi üçin pH-yň örän kesgitli bahasy bolmalydyr. Käbir mysallara seredeliň. Wolframy öndürmekdäki etaplaryň birinde wolfram ammoniý duzy alynýar. Bu duz diňe $\text{pH} = 7,3–7,4$ bolanda çökündi görnüşinde bölünýär.

Aşgazan şiresiniň wodorod görkezijisi 1,7-ä deňdir. Onuň ulalmagy ýa-da kiçelmegi adamyň aşgazanynyň funksiýasynyň bozulmagyna getirýär.

Oba hojalygynda topragyň turşulygyna gözegçilik edilýär. Mysal üçin, bagçylyk üçin toprakda $\text{pH} = 5–6$ diýlip kabul edilendir. pH-yň bu bahasyndan üýtgese bolsa, topraga turşy ýa-da aşgar häsiýetli maddalary goşýarlar.

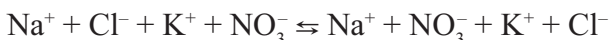
9.5.5. Elektrolitlerdäki ion-çalyşma reaksiýalary

Güýçli elektrolitler we gowşak elektrolitleriň ýeterlik derejede gowşadylan erginleri erginde doly ionlaşandyr. Şonuň üçin hem molekulýar görnüşde ýazylan deňlemäni, meselem:



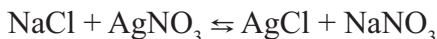
ergindäki reaksiýa üçin ulanmak bolmaz. Sebäbi, bu deňleme erginde maddanyň hakyky ýagdaýyny görkezmeýär we prosesiniň ugruny kesgitlemäge hem mümkinçilik bermeýär. Sistemada dissosirlenmedik molekula bolman, onda Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^- ionlary bardyr.

Eger-de, reaksiýanyň deňlemesini ion görnüşinde ýazsak:



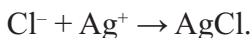
onda sistemada ionlaryň arasynda hiç hili himiki täsir edişmeleriniň ýokdygyny görmek bolar. Sebäbi, deňlemäniň çep we sag tarapynda konsentrasiýalary deň bolan şol bir ionlar bardyr.

Ýokarda mysal getirilen deňlemede KNO_3 -iň deregine AgNO_3 erginini alsak, onda reaksiýanyň deňlemesini molekulýar görnüşde şeýle ýazmak bolar:



ýa-da ion görnüşinde: $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow + \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$

Ýagny, reaksiýanyň netijesinde ereýjiligi pes bolan madda emele gelip, deňagramlylyk sag tarapa gyşarýar. Ýazgydan deňlemäniň çep we sag tarapyndan bir atly ionlary gysgaldyp alarys:



Bu deňlemä *reaksiýanyň gysga ion deňlemesi* diýilýär. Şeýlelikde, reaksiýanyň netijesinde oňa gatnaşýan maddalaryň ionlarynyň zaryadlary üýtgemeýän bolsalar, onda bular ýaly reaksiýalara *ion-çalyşma reaksiýalary* diýilýär.

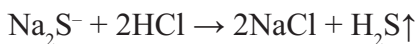
Erginde ionlaryň arasyndaky reaksiýa, himiki deňagramlylyk ýagdaýynda bolanlygy sebäpli oňa deňagramlylygyň gyşarma düzgünini ulansa bolar.

Bu düzgüniniň esasynda deňagramlylygy belli bir tarapa gyşartmak bolar. Munuň üçin bolsa, reaksiýanyň emele getirýän haýsy hem bolsa bir maddasyny sistemadan aýryp durmak zerur.

Maddalary sistemadan şu aşakdaky üç ýagdaýda aýyrmak bolar:

- a) eremegi kyn bolan çökündi emele gelende;
- b) gaz görnüşli madda bölünip çykanda;
- g) dissosirlenmesi kyn bolan birleşme emele gelende.

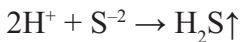
Reaksiýanyň birinji görnüşinde ýokarda görkezilen AgNO_3 -iň NaCl bilen bolan reaksiýasyny mysal getirmek bolar. Na_2S duz kislotasy bilen täsir edişende kükürtli wodorod gazy emele gelýär we deňagramlylyk sag tarapa gyşarýar:



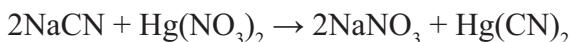
Doly ion deňlemesi görnüşinde:



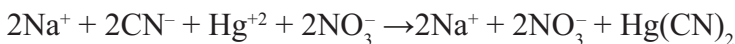
Gysga ion deňlemesi görnüşinde:



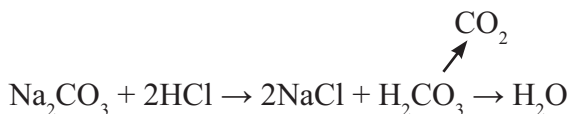
Dissosirlenmesi kyn bolan maddanyň emele gelmegi bilen geçýän reaksiýa mysal edip simap sianidiniň emele gelmegini görkezmek bolar:



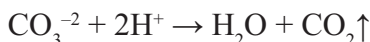
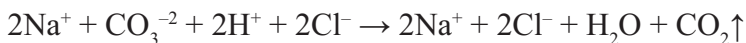
doly we gysga ion deňlemeleri görnüşinde:



Erginde Na_2CO_3 duz kislotasy bilen täsir edişende bir wagtyň özünde gaz we dissosirlenmesi kyn bolan madda hem emele gelýär:



Doly we gysga ion deňlemeleri görnüşinde:



Ergindäki ion-çalyşma reaksiýalarynyň praktiki taýdan ähmiýetlisi çökündi emele getirmek bilen geçýän reaksiýalardyr.

Reaksiýany ahyryna çenli we çökmekligi doly geçirmek üçin reaksiýanyň netijesinde emele gelýän eremesi kyn bolan maddalary çökdürmek himiki hil we mukdar analizleriniň esasy amallarynyň biridir.

9.5.6. Duzlaryň gidrolizi

Belläp geçişimiz ýaly, suw gowşak elektrolitdir. Arassa suwda wodorod H^+ hem-de gidrooksid ionlarynyň sany deňdir. Ýagny, $pH = 7$. Eger-de suwda haýsydyr bir duz eredilse, onda suwuň dissosiasiasynyň deňagramlylygy $[H^+]$ we $[OH^-]$ ionlaryň konsentrasiýasynyň üýtgemeginiň hasabyna bozulýar. Bu ýagdaýda pH -yň bahasy 7-den üýtgär. Ýagny natriniň karbonatynyň ergininde reaksiýanyň sredasy aşgadyr ($pH > 7$), misiň (II) hlорidiniň ergininde bolsa ($pH < 7$) turşydyr. Bularyň şeýledigini indikatorlaryň kömegi bilen aňsat kesgitläp bolar. Wodorod H^+ hem-de gidrooksid OH^- ionlarynyň konsentrasiýasynyň üýtgemegi, olaryň gowşak elektrolitlerde baglanyşmagynyň hasabyna bolýar.

Duzlaryň ionlarynyň suwuň molekulalary bilen orun çalyşma reaksiýasynyň netijesinde gowşak elektrolitleriň alynmagyna *duzlaryň gidrolizi* diýilýär. Ionlaryň suwuň molekulasy bilen özara täsir prosesi bolan gidratlaşmakdan tapawutlylykda, gidroliz suwyň molekulasyň bozulmagy bilen bolup geçýär.

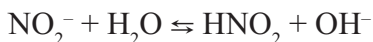
Duzlaryň gidrolizi olaryň tebigatyna baglydyr. Bu baglylyga seredip geçeliň:

1. Güýçli esas bilen gowşak kislótadan emele gelen duzlaryň gidrolizi. Mysal üçin, natriniň nitriti $NaNO_2$ güýçli esas bolan $NaOH$ bilen gowşak kislota HNO_2 -den emele gelen duzdyr. Duz erginde aşakdaky ýaly dissosirlenýär:

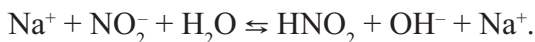


Emele gelýän položitel zarýadlanan natriniň ionlary suwuň molekulasynda diňe otrisatel zarýadlanan gidroksid ionlaryny alyp biler.

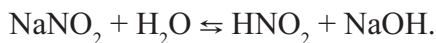
Ýöne bu ýagdaýda gowşak elektrolit emele gelmeýär. Sebäbi, NaOH güýçli elektrolitdir. Otrisatel zaryadlanan nitrit ionlary bolsa suwdan položitel zaryadlanan wodorod ionlaryny almaga ukyplydyr. Bu ýagdaýda azotly kislota emele gelip, ol gowşak elektrolitdir.



Bu duzlaryň gidroliziniň gysgaldylan ion deňlemesidir. Ol şu ýagdaýda reaksiýanyň gowşak kislota anyony bilen suwuň molekulasyň özara täsir edişmegi netijesinde geçýändigini görkezýär. Reaksiýanyň gysgaldylan ion görnüşinden doly ion deňlemesine geçeliň:



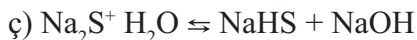
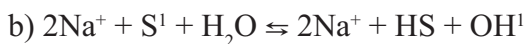
Reaksiýanyň molekulýar deňlemesi aşakdaky görnüşde bolar:



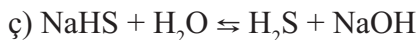
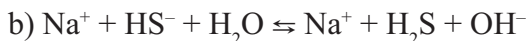
Duzlaryň gidrolizine seredilende olaryň gysgaldylan ion, ion we molekulýar deňlemelerini ýazmaklyk saklanylyp galandyr.

Eger-de duz güýçli esas bilen köp esasly gowşak kislota alnan bolsa, onda gidroliz basgançakly geçýändir. Mysal üçin, natriý sulfidiniň gidrolizi (NaOH güýçli esasan we H_2S iki esasly gowşak kislota emele gelendir) iki basgançaklydyr:

Birinji basgançagy: a) $\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^+ + \text{OH}^-$



Ikinji basgançagy: a) $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}^- + \text{OH}^-$



Bular ýaly gidroliziň derejesi birinji basgançagynda uludyr. Güýçli esaslar bilen gowşak kislotalaryň duzlarynyň gidrolizi erginde gidroksid ionlarynyň köpelmegine getirýär. Netijede, reaksiýanyň sredasy aşgadyr ($\text{pH} > 7$).

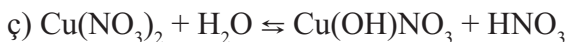
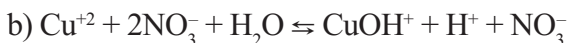
2. Gowşak esas bilen güýçli kislotalardan emele gelen duzlaryň gidrolizi. Misiň (II) nitratynyň gidrolizine seredeliň. $(\text{Cu}(\text{OH})_2$

– gowşak esas, HNO_3 – güýçli kislota). Bu duzuň dissosiasiasynyň deňlemesini ýazaly:

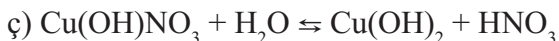
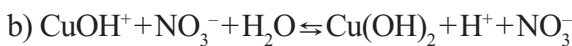


Cu^{2+} – ionlar suwuň molekulasyndan OH^- – iony alyp, gowşak elektroliti CuOH^+ emele getirer. NO_3^- ionlar bolsa wodorod H^+ ionlary bilen gowşak elektroliti emele getirmeýär. Ýagny gowşak esasyň kationlary gidrolizi geçirýändir:

Birinji basgançagy: a) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$



Ikinji basgançagy: a) $\text{CuOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$



Bular ýaly duzlaryň gidrolizi erginde wodorod ionlaryny köpeldýär, ýagny $\text{pH} < 7$. Deňlemelerden görnüşi ýaly, gidroliz öwrülişikli prosesdir. Sebäbi reaksiýanyň soňuna çenli gitmegine emele gelen kislotanyň ýa-da esasyň bitaraplaşmak reaksiýasy päsgel berýär.

3. Gowşak esaslardan we gowşak kislotalardan emele gelen duzlaryň gidrolizi. Bu ýagdaýda suw bilen gowşak esasyň kationy we gowşak kislotanyň aniony täsir edişýär. Mysal üçin:



Iki sany gowşak elektrolitlerden emele gelen duzlaryň gidroliziniň reaksiýasy köplenç ahyryna çenli geçýär (çökünci ýa-da gaz bölünip çykýar). Diýmek, proses öwrülişiksizdir.

Gowşak esaslardan we gowşak kislotalardan emele gelen duzlaryň reaksiýasynyň sredasyny, gidroliziň netijesinde alnan esasyň hem-de kislotanyň elektrolitiki dissosiasiasynyň konstantasyny deňeşdirmek bilen kesgitlemek bolar. Ýagny ýokarky reaksiýada emele gelen esasyň we kislotanyň elektrolitiki dissosiasiasynyň konstantasy aşakdaka deňdir.



Bu ýerden görnüşi ýaly, gidroksid ionlarynyň konsentrasiýasy wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyndan ulurakdyr ($K_1 > K_2$). Onda, Al_2S_3 duzuň gidroliz geçmegi bilen reaksiýanyň gowşak aşgar sredasy bolar ($\text{pH} > 7$).

4. Güýçli esaslardan we güýçli kislotalardan emele gelen duzlar gidroliz geçmeýärler. Sebäbi, olaryň ionlary suw bilen gowşak elektrolitleri emele getirmeýärler. Bular ýaly duzlara mysal edip NaCl , KNO_3 , BaCl_2 , Na_2SO_4 ýaly birleşmeleri görkezmek bolar. Bu duzlaryň erginde reaksiýanyň sredasy bitarapdyr ($\text{pH} = 7$).

Umuman, duzlaryň gidroliziniň näçeräk geçjekligi köplenç olaryň tebigaty bilen kesgitlenýär. Gidroliziň mukdar ölçegi, beýleki himiki reaksiýalaryňky ýaly prosesin işidir ýa-da Gibbsiň energiýasynyň üýtgemegidir:

$$\Delta G_{\text{gidr.}}^{\circ} = \Delta H_{\text{gidr.}} - T\Delta S_{\text{gidr.}}^{\circ}$$

Bu ölçegini esasy daýanjy bolsa gidroliziň konstantasydyr:

$$K_{\text{gidr.}} = e^{\frac{-\Delta G_{\text{gidr.}}^{\circ}}{RT}}.$$

Bu ululygy bilmek bilen duzlaryň gidroliziniň derejesini kesgitlemek bolar:

$$\beta_1 = \frac{C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{duz}}^{\circ}} \quad \text{ýa-da} \quad \beta_2 = \frac{C_{\text{OH}^+}}{C_{\text{duz}}^{\circ}} \quad 9.35$$

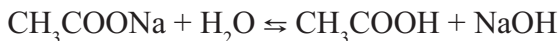
Bu ýerden β_1 gowşak kislotalaryň elektrolitiki dissosiasiýasynyň deňagramlylygyna, β_2 bolsa gowşak esasa degişlidir. Deňagramlylygyň bu iki görnüşi üçin β ululygyň, $K_{\text{gidr.}}$ -iň we duzlaryň başky konsentrasiýasynyň C_{duz}° – arasyndaky baglanyşy aşakdaky ýaly aňladylýar:

$$K_{\text{gidr.}} = C_{\text{duz}}^{\circ} \frac{\beta^2}{1 - \beta}. \quad 9.36$$

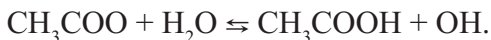
$$\text{Eger-de } \beta \ll 1 \text{ bolsa, onda: } \beta = \sqrt{\frac{K_{\text{gidr.}}}{C_{\text{duz}}^{\circ}}}.$$

Bu deňlemeden görnüşi ýaly, duzyň ergini näçe gowşadylan bolsa, şonça-da onuň gidroliziniň derejesi uludyr. Gidroliziň derejesi bilen bir hatarda, $K_{\text{gidr.}}$, K_{HR} , K_{ROH} (gowşak esasyň ýa-da kislotaňyň elektrolitiki dissosiasiýasynyň konstantalary) ululyklarynyň arasyndaky baglanyşyklary bilmek möhüm meseleleriň biridir. Deňagramly gidroliziň mysallaryna seredeliň.

1. Gowşak kislota dan we güýçli esasdan emele gelen natriý asetatynyň gidroliziniň molekulýar deňlemesi aşakdaky ýaly bolar:



ýa-da ion deňlemesini ýazalyň:



Bu ýerden görnüşi ýaly, OH^- ionlary H^+ ionlary bilen deňşdireniňde köpdür. Şonuň üçin hem erginiň sredasy aşgadyr. Bu deňagramlylygyň konstantasyny ýazalyň:

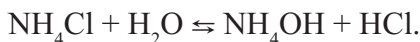
$$K_{\text{gidr.}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}} \cdot C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = \frac{K\omega}{K_{\text{kisl.}}}$$

Umumy görnüşinde aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

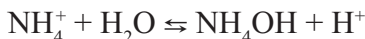
$$K_{\text{gidr.}} = \frac{K\omega}{K_{\text{ROH}}}$$

Bu ýerde ROH – gowşak kislota dyr.

2. Güýçli kislota bilen gowşak esasdan emele gelen duzlaryň gidroliziniň molekulýar deňlemesini ýazalyň:



Ion görnüşi:



Bu duzuň $K_{\text{gidr.}}$ -ny ýazalyň:

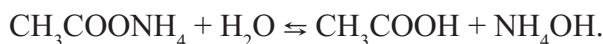
$$K_{\text{gidr.}} = \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{OH}^-}} = \frac{K\omega}{K_{\text{esas}}}$$

ýa-da

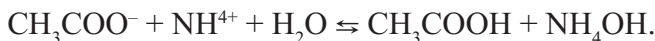
$$K_{\text{gidr.}} = \frac{K\omega}{K_{\text{ROH}}}.$$

Umuman, gowşak kislotalar we gowşak esaslar üçin ýokarky aňlatma meňzeşdir.

3. Gowşak kislotadan we gowşak esasdan emele gelen duzyň gidrolizini ýazalyň:



Duzyň doly dissosirlenýänligi üçin şeýle aňlatmak bolar:



Bu duzyň K_{gidr} -ni ýazalyň:

$$K = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{NH}_4^+}} = \frac{K_{\omega}}{K_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot K_{\text{NH}_4\text{OH}}}$$

ýa-da

$$K_{\text{gidr}} = \frac{K_{\omega}}{K_{\text{kislota}} \cdot K_{\text{esas}}}.$$

Bular ýaly deňagramlylyk üçin gidroliziň derejesini β aşadaky gatnaşyk bilen aňlatmak bolar:

$$\beta = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{duz}}^0} = \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{duz}}^0}.$$

Gidroliziň reaksiýasynyň ähli ýerlerinde konsentrasiýany C_{duz}^0 we β -ululyklaryň üsti bilen aňladylsa, onda:

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_{\text{NH}_4^+} = C_{\text{duz}}^0(1 - \beta); \quad C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{NH}_4\text{OH}} = C_{\text{duz}}^0\beta.$$

Bu ýerden:

$$K_{\text{gidr}} = (\beta/1 - \beta)^2$$

ýa-da

$$\beta = \frac{\sqrt{K_{\text{gidr}}}}{1 + \sqrt{K_{\text{gidr}}}}.$$

ýagny, gidroliziň derejesi duzyň konsentrasiýasyna bagly dälidir.

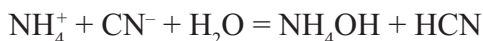
Indi bolsa suwdaky erginleri turşy we esas häsiýetli reaksiýalary berýän duzlaryň bilelikdäki gidrolizine seredeliň. Goý, iki duzyň 1 mol erginleri taýýarlansyn. Birinji turşy reaksiýany berýän NH_4Cl :

$$-RT \ln [C_{\text{H}^+} C_{\text{NH}_4\text{OH}} / C_{\text{NH}_4^+}] = 51350 + T \cdot 4,7 \text{ (pH 4,5)}.$$

Ikinjisi aşgar reaksiýasyny berýän NaCN:

$$-RT \ln [C_{H^+} C_{NH_4OH} / C_{CN^-}] = 10290 + T \cdot 69,9 \text{ (pH 11,7)}$$

Eger-de gidroliziň bu reaksiýalary bir sistema birleşdirilse, onda himiki prosesi duzlaryň reaksiýalarynyň hem-de OH^- we H^+ ionlarynyň bitaraplaşma reaksiýasynyň jemi bilen aňladylar:



$$\Delta G_{298}^0 = -R \cdot 298 \ln K_{\text{gidr.}} = 5740 + 298 \cdot 6,2 = 7500 \text{ J.}$$

Netijede, gowşak kislotadan we gowşak esasdan emele gelen duzlaryň gidrolizi alyndy we proses ahyryna çenli geçýändir. Mysal üçin: $K_{\text{gidr.}} = 21,4$ gidroliziň derejesi bolsa aşakdaka deňdir:

$$\beta = \frac{\sqrt{21,4}}{1 + \sqrt{21,4}} = 0,82 \quad \text{ýa-da} \quad 82\%.$$

Şeýlelikde, iki sany turşy we esas reaksiýany berýän duzyň bilelikdäki gidrolizi netijede kislotanyň we esasyň bitaraplaşma reaksiýasyny ýa-da gowşak kislotadan we gowşak esasdan emele gelen duzyň gidrolizini berýär.



X bap

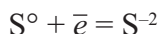
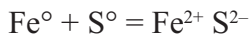
OKISLENME – GAÝTARYLMA REAKSIÝALARY

10.1. OKISLENME – GAÝTARYLMA REAKSIÝALARYNYŇ GEÇIŞI

Okislenme – gaýtarylma reaksiýalary köp sanly bolup, şonuň ýaly hem dürli-dürlidir. Olar tebigatda ýanmak, çüýremek, poslamak ýaly görnüşinde hemişelik geçip durýandyr. Magdanlardan metallaryň alnyşy, energiýanyň, dermanlaryň öndürilişi bularyň hemmesiniň esasynda ýörite ugrukdyrylan okislenme-gaýtarylma prosesleri ýatandyr. Okislenme – gaýtarylma prosesleri janly organizmlerde hem örän uly rol oýnaýarlar.

Reaksiýa geçende elektronlar bir atomdan ýa-da iondan başga bir atoma ýa-da iona geçýän bolsalar, onda bular ýaly *reaksiýalara okislenme-gaýtarylma reaksiýalary* diýilýär.

Demir sulfidiniň sada maddalardan emele gelmegi – (demirden we kükürtden) okislenme – gaýtarylma reaksiýasyna ýönekeý mysaldyr. Reaksiýa geçende demir iki elektron ýitirip okislenýär, ýagny demriň položitel iki zaryadly ionyna öwürülýär. Kükürt bolsa iki elektrony kabul edip gaýtarylýar we otrisatel iki zaryadly kükürt ionyna öwürülýär:



Okislenen demir bu reaksiýada gaýtaryjynyň funksiýasyny ýerine ýetirýär, ýagny ol gaýtaryjydyr (özünden elektron giderýär). Okislendirijiniň funksiýasyny bolsa kükürt ýerine ýetirýär, ol okis-

lendirijidir (özüne elektron kabul edýär). Şeýlelikde, gaýtaryjy okislenýär, okislendiriji bolsa gaýtarylýar. Okislenme – gaýtarylma reaksiýalarynda elektron balansy atamlaryň we ionlaryň okislenme derejesiniň üýtgemeginiň esasynda düzülýär.

Birleşmelerde atamlaryň okislenme derejesini kesgitlemek üçin şu aşakdaky düzgünlerden peýdalanmak bolar:

1) Wodorod özüniň ähli birleşmelerinde diýen ýaly (metallaryň gidridlerinden başga NaH, KH, CaH₂ we ş.m.) +1 okislenme derejesini görkezýär;

2) Kislorodyň okislenme derejesi peroksidlerden we ftoridlerden başga onuň hemme birleşmelerinde –2-ä deňdir;

3) Molekulalary düzýän atamlaryň zarýadlarynyň algebraik jemi nola deňdir.

Eger-de haýsy-da bolsa bir atomyň okislenme derejesi näbelli bolsa, onda ony ýokardaky düzgünleriň esasynda kesgitlemek bolar. Meselem: goý, H₂SO₄ molekulasynda, kükürdiň okislenme derejesi näbelli bolsun. Onda: ýokarda getirilen düzgünlerden peýdalanyň alarys:

$$\text{H}_2^{+1} \text{S}^x \text{O}_4^{-2} \quad (+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0,$$

$x = 6$ deňdigini taparys.

Bu usul praktikada giňden peýdalanylýar.

4) Atamlaryň okislenme derejesi sada maddalarda (gaty, amorf we kristal strukturaly) nola deň diýlip alynýar.

Okislenme – gaýtarylma reaksiýalarynda elektronlaryň bir atomdan (iondan) başga atoma (iona) geçiş shemalary düzülende şu aşakdaky düzgünden peýdalanmak bolar. Okislendirijiniň kabul edýän we gaýtaryjynyň giderýän elektronlarynyň sany, olaryň her biri üçin uly we kiçi okislenme derejesiniň algebraik aratapawudyna deňdir.

Meselem: $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{-2}$ okislendiriji bolan kükürt

$6 - (-2) = 8$ elektron kabul edýär.

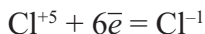
$\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Mn}^{+7}$ gaýtaryjy marganes

$7 - 2 = 5$ elektron giderýär.

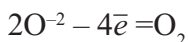
Okislenme – gaýtarylma reaksiýalarynda bir wagtyň özünde okislendirijiniň we gaýtaryjynyň reaksiýa gatnaşygy hökmanydyr.

Eger-de reaksiýa diňe bir madda gatnaşýan hem bolsa, hökman okislendiriji we gaýtaryjy bolmalydyr.

Meselem: $2\text{KCl}^{+5} \text{O}_3^{-2} = 2\text{KCl}^{-1} + 3\text{O}_2^0$ dargamak reaksiýasynda Cl^{+5} okislendiriji



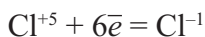
O^{-2} bolsa gaýtaryjydyr



2) $4\text{KCl}^{+5}\text{O}_3 = 3\text{KCl}^{+7}\text{O}_4 + \text{KCl}^{-1}$ üçin bolsa Cl^{+5} bir bölegi gaýtaryjy, başga bir bölegi bolsa okislendiriji bolup hyzmat edýär.



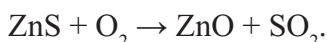
Cl^{+5} gaýtaryjy



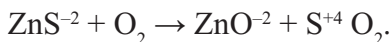
Cl^{+5} bolsa okislendirijidir.

Birinji görnüşli reaksiýalara *içki molekulýar*, soňky reaksiýalara bolsa *disproporsionirlenme reaksiýalary* diýilýär. Reaksiýa gatnaşýan we emele gelýän maddalar belli bolanda, dürli görnüşdäki okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň deňlemeleriniň nähili yzygiderlilikde düzülişini mysallarda garap geçeliň.

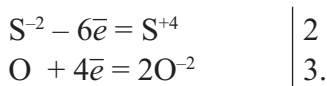
1) Sink sulfidiniň ýanmak reaksiýasy:



Reaksiýanyň netijesinde atomlaryň ýa-da ionlaryň üstünde olaryň üýtgeýän okislenme derejesini görkezip ýazalyň:

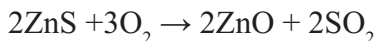


Elektronlaryň atomlardan atomlara (ionlardan ionlara) geçiş shemasyny düzeliň (elektron balansyny):

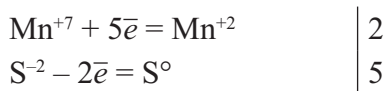
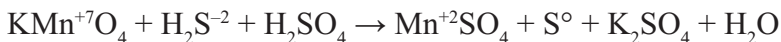


Gaýtaryjydan okislendirijä geçýän elektronlaryň sanyny deňleýäris. Munuň üçin iň kiçi bolan we gaýtaryjydaky hem-de okislendirijidäki elektronlaryň sanyna galyndysyz bölünýän sany tapýarys. Ol biziň mysalymyzda 12-ä deňdir.

Shema kabul edilýän we giderilýän elektronlaryň sanyny deňleşýän koeffisientleri goýup, reaksiýanyň doly deňlemesini alarys.



2) H_2S -iň turşy sreda-da kaliý permanganaty bilen okislen-dirilişi. Reaksiýanyň we elektron balansynyň shemasy:



Elektronlaryň sanyna galyndysyz bölünýän bölüniji sana esaslanyp (bu mysalda ol 10-a deň), KMnO_4 we H_2S önündäki koeffisientleri taparys, olar degişlilikde 2 we 5-e deňdir.

Soňra $\text{H}_2\text{SO}_4(x)$, $\text{K}_2\text{SO}_4(y)$ we $\text{H}_2\text{O}(z)$ bilen belgiläp olaryň önündäki koeffisientleri kesgitleýäris.

Kaliýniň atomynyň sanynyň esasynda $y=1$ deňdigini, SO_4^{-2} anionynyň sanyna esaslanyp bolsa x - üçe deňdigini tapýarys:

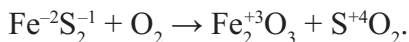
$(2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4)$ wodorodyň sanynyň esasynda $(5\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot Z = 8$ deňdir.

Okislenme – gaýtarylma reaksiýasynyň doly deňlemesini aşakdaky görnüşde alarys:

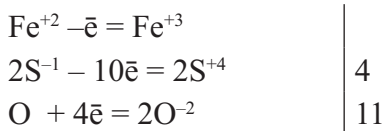


Deňlemäniň dogry düzüldigine, onuň çep we sag tarapyndaky atomlaryň sanyny deňeşdirmek arkaly barlap görmeli.

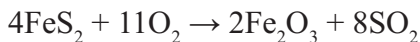
3) Kükürt kolçedanynyň ýakylş shemasy:



FeS_2 – iki gaýtaryjydan durýar

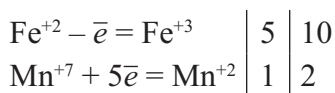
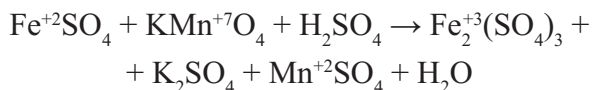


Netijede, reaksiýanyň doly deňlemesini alarys:



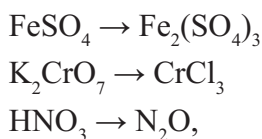
Şu mysalyň esasynda aşakdaky netijä gelmek bolar. Eger-de okislendirijiniň (gaýtaryjynyň) molekulasynda iki ýa-da ondan köp atom özüniň okislenme derejesini üýtgedýän bolsa, onda kabul edilýän (giderilýän) elektronlaryň hasaby molekula üçin umumy geçirilýär.

4) Demir (II) sulfatynyň turşy sreda-da KMnO_4 bilen okislendirilişi. Reaksiýanyň we onuň elektron deňlemesiniň shemasy:



Eger-de FeSO_4 -iň we KMnO_4 -iň önündäki koeffisientleri degişlilikde 5-e we 1-e deň diýip alsak, onda $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -yň önünde drob sanly (2,5) koeffisient goýmaly bolýar. Elbetde, ol koeffisienti şol durşuna galdyrmak bolar, ýöne ol hasaplamalar üçin örän oňaýsyzdyr. Şonuň üçin hem ol koeffisienti bitin sana öwürmeli we shemadaky 5 : 1 gatnaşygy 10 : 2 gatnaşyk bilen çalşyrmaly.

Reaksiýanyň esasynda netije çykarýarys. Eger-de reaksiýa girýän we reaksiýanyň netijesinde emele gelýän maddalaryň molekulalarynyň düzümlerinde gaýtaryjynyň (okislendirijiniň) atomlarynyň sanlary deň bolmasalar, meselem:



onda, giderilýän (kabul edilýän) elektronlaryň hasaby atomy köp saklaýan molekulalaryň esasynda geçirilýär.

Okislenme – gaýtarylma reaksiýasynyň deňlemesiniň ýokardaky görkezilen usullary (okislenme derejesiniň üýtgemegine esaslanan) islendik sistema üçin ulanmak bolar. Meselem, gomogen we geterogen häsiýetli okislenme-gaýtarylma prosesli sistema.

Şeýle hem bolsa «okislenme derejesi» düşüňjesiniň formal bolanlygy sebäpli ulanylýan shemalar hem formaldyr.

Meselem, şol shemalar erginler üçin ulanylanda, olar erginde geçýän real hadysalary görkezmeýärler.

Erginlerde bolup geçýän okislenme-gaýtarylma hadysalaryny reaksiýanyň deňlemesini elektron – ion usuly arkaly düzülen-de has aýdyň görmek bolýar.

Adyndan görnüşi ýaly, ion-elektron usuly erginde molekulalaryň we ionlaryň real üýtgemelerini görkezýär.

Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň elektron-ion deňlemelelerinde we shemalarynda ionlaryň zaryadlaryny sanlar arkaly belgiläp, sanlaryň yzyndan «–» ýa-da «+» alamatlaryny goýýarlar.

Elektron-ion shemasy düzülen-de diňe bir ionlaryň zaryadlarynyň üýtgeýşi däl, eýsem olaryň düzüminiň üýtgeýşi hem göz önünde tutulmalydyr. Meselem:

Nitrit-ionynyň, nitrat-iona okislenişi ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$) ýa-da permanganat ionynyň marganese gaýtarylyşy ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) we ş.m.

Ionlaryň düzüminiň üýtgemegi umumy ýagdaýda ergindäki suwuň molekulasy ýa-da ergindäki H^+ we OH^- ionlaryna baglydyr.

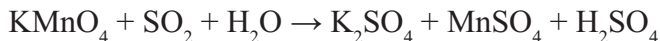
Şeýlelikde, aşakdaky halatlarda reaksiýanyň sredasyna baglylykda suwuň molekulasy, H^+ , OH^- ionlary okislendirijiniň we gaýtaryjynyň molekulasy (iony) bilen özara täsir edişip, ýa-da reaksiýanyň emele getirýän maddasy bolup bilerler:

- a) Sreda turşy bolanda – suwuň molekulasy we H^+ iony;
- b) Sreda aşgar bolanda – suwuň molekulasy we OH^- iony;
- g) Sreda bitarap bolanda – suwuň molekulasy we H^+ , OH^- ionlary;

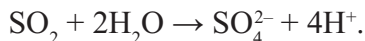
Okislenme – gaýtarylma reaksiýalarynyň molekulýar-ion deňlemeleri düzülen-de eremeýän, dissosirlenmeýän we uçujy maddalary molekulada görnüşinde ýazmaly (ion-çalyşma reaksiýasyna seret).

Elektron-ion shemalarynyň düzülişine mysallar arkaly seredip geçeliň.

1) Suwly erginde KMnO_4 -yň we SO_2 -niň özara täsir edişme reaksiýasy:



Turşy sredada SO_2 gaz suwdan kislorody özüne şu aşakdaky shema boýunça birleşdirýär:



Kükürtli angidridiň iki atom kislorody özüne birikdirmegi, erginde ekwiwalent mukdardaky H^+ ionynyň emele gelmegine getirýär (getiren mysalymyzda 4H^+).

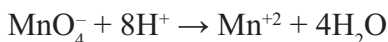
Shemadaky zarýadlaryň sanyny deňlemek üçin onuň sag tarapy-na iki elektron goşýarys.



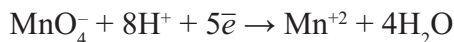
Turşy sreda-da okislendiriji MnO_4^- , marganes Mn^{2+} ionyna çenli gaýtarylýar.

MnO_4^- özünden dört atom kislorody goýberýär.

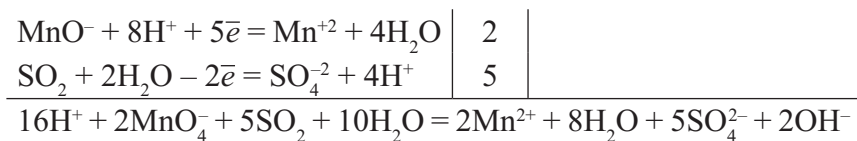
Kislorod ekwiwalent sandaky H^+ iony bilen birleşip suw emele getirýär.



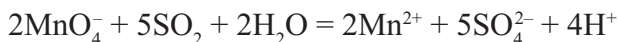
Zarýadlaryň deňligini gazanmak üçin shemanyň çep tarapyna baş elektron goşýarys, şeýlelikde:



Kabul edilýän we giderilýän elektronlaryň sanlaryny deňlänimizden soň deňlemeleri goşýarys:



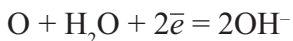
Deňlemäni tertibe getirenimizden soňra alarys:



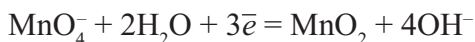
2) K_2SO_3 kaliý permanganaty bilen okislendirilişi:

Neýtral we aşgar sredalarynda geçýän okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň elektron-ion shemalary düzülende şu aşakdaky ýagdaýlardan ugur almak bolar.

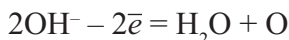
Okislendirijiniň kislorody OH^- emele getirmäge harç edilýär.



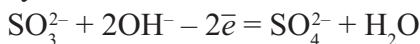
Bir atom kisloroddan we suwuň molekulasyndan 2OH^- emele gelýär.



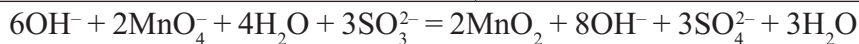
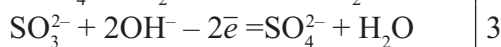
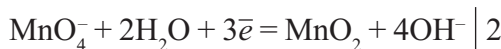
Gaýtaryjy aşgar sredasynda OH^- -yň düzümindäki kislorody özüne birleşdirýär.



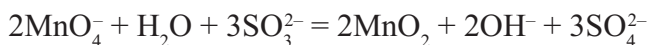
Shemadan görnüşi ýaly, iki OH^- iony bir atom kisloroda we suwuň molekulasynda dargaýar. Netije-de, gaýtaryjy kislorod atomyny özüne kabul edip alýar.



Birinji mysala salgylanyp ýazýarys.



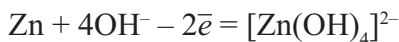
Gysgaldanymyzdan soňra reaksiýany molekulýar-ion deňlemesini gutarnykly alarys:



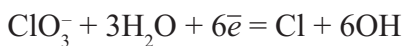
3) Aşgar sredasynda hlorat kaliniň sink bilen gaýtarylyşy.

Reaksiýanyň netijesinde kaliý hloridi we gidroksisinkat emele gelýär.

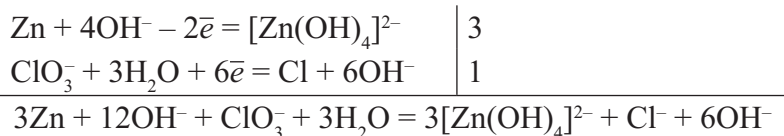
Gaýtaryjy düzüminde kislorod saklamaýar. Onuň okislenmesi şu görkezilen shema boýunça geçýär:



Gaýtarylma prosesi bolsa, aşadaky shema boýunça gidýär:



ýa-da



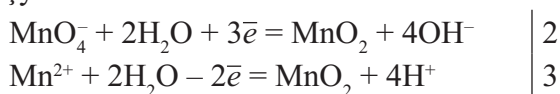
Gysgaldyp alarys:



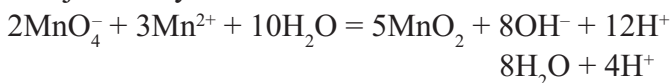
4) MnSO_4 we KMnO_4 -niň özara täsir edişi.

Reaksiýanyň netijesinde marganesiň ikili okisi emele gelýär.

Mn^{2+} okislenişi we MnO_4^- gaýtarylyşy şu aşakdaky shemalar boýunça geçýär:



Birinji proses OH^- ionyň konsentrasiýasynyň köpelmegine getirýän bolsa, ikinji proses H^+ ionyň konsentrasiýasynyň artmagyna getirýär. Netijede alarys:



12H^+ we 8OH^- ionlaryndan 8 molekula suw we 4H^+ iony emele gelýär.

H^+ ionynyň artykmaçlyk etmegi bolsa, reaksiýanyň sredasynyň turşudygyny görkezýär. Netijede, reaksiýanyň gutarnykly deňlemesini alarys:



Mysaldan görnüşine görä, bitarap sredada geçýän reaksiýanyň molekulýar-ion deňlemesi düzülende, onuň elektron-ion shemasyna suwuň molekulasy gatnaşýar.

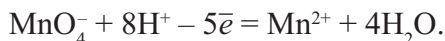
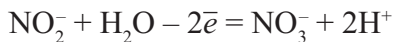
Mysalda sredanyň bitaraplygy diňe ilki başdaky okislendirijiden we gaýtaryjydan durýan reaksiýa ergine kislotanyň ýa-da aşgarylýan guýulmagyny aňladýar. Reaksiýa geçip gutarandan soňra bolsa, reaksiýanyň sredasy üýtgap, turşy ýa-da aşgar bolup biler.

Reaksiýanyň sredasy onuň molekulýar-ion deňlemesi düzülen-den soňra, erginde H^+ we OH^- ionynyň haýsysynyň agdyklyk edýänligine baglydyr.

10.2. OKISLENME – GAÝTARYLMA POTENSIALлары

Mälim bolşy ýaly, dürli okislendirijileriň we gaýtaryjylaryň okislendirip we gaýtaryp bilijilik ukyby dürli-dürlidir. Bir okislendiriji haýsy hem bolsa bir maddany aňsatlyk bilen okislendirýän bolsa, onda başga biri şonuň ýaly okislendirme prosesini geçirmäge ukypsyzdyr. Okislendirijileriň we gaýtaryjylaryň himiki aktiwlikleriniň örän dürli bolmagy, olaryň elektronlary kabul edip we giderip bilijilik ukyplarynyň birmeňzeş däldigi bilen düşündirilýär. Şol bir atomyň elektrony kabul edip bilijilik ukyby näçe ýokary boldugyça onuň okislendirijilik ukyby hem şonça ýokarydyr. Belli bolşy ýaly, demir (III) hloridi bilen kaliý bromidiniň arasynda reaksiýa geçmeýär. Emma KBr derek KI alynsa, onda Fe^{3+} , Fe^{2+} , çenli gaýtarylma prosesi ýeňillik bilen geçýär. Diýmek, I^- ionynyň gaýtaryjylyk ukyby Br^- ionynyňkydan has ýokarydyr. Atomlaryň ýa-da ionlaryň elektronlary kabul edip şonuň ýaly-da giderip bilijilik ukybyny mukdar taýdan kesgitlemäge standart okislenme-gaýtarylma potensiallary hyzmat edýär. Muny mysalyň üsti bilen düşündirmek bolar. Goý, haýsy hem bolsa bir gaba NaNO_2 , başga bir gaba bolsa kaliý permanganatynyň turşadylan ergini guýulan bolsun. Eger-de erginli gaplara platina elektrody goýberilip olar potensiometre birikdirilse, elektrolitli gaplar bolsa «elektrolit açary» bilen birleşdirilse, onda ýapyk zynjyrly sistema emele gelip potensiometr potensiallaryň aratapawudynyň (e.h.g.) emele gelýändigini görkezzer. Munuň sebäbi elektronlaryň NaNO_2 – ergindäki elektroddan KMnO_4 – erginindäki elektroda geçmeginiň netijesidir. NO_2^- ionyny saklaýan erginde ýerleşen elektrodyň üsti bilen elektronlaryň beýleki elektroda geçmegi NO_2^- – elektron gidermek bilen öwrülmä sezewar bolup, özünde has ýokary okislenme derejeli azody saklaýan NO_3^- – ionyna öwrüldiğine şaýatlyk edýär. Elektronlaryň KMnO_4 ergininde ýerleşen elektroda geçýändigi sebäpli, şol elektrodyň üstünde MnO_4^- elektron kabul etmek bilen Mn^{2+} has pes okislenme derejeli marganes ionyna öwrülýär. Turşy sredada bu diňe Mn^{2+} -iony bolup biler.

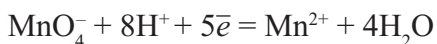
Şeýlelikde elektrodларыň birinde okislenme, beýlekisinde bolsa gaýtarylma, prosesi geçýär:



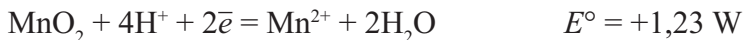
Indi gaplaryň her haýsynda birleşmeleriň okislenen we gaýtarylýan görnüşleri bardyr. Sistemanyň okislenen görnüşü has ýokary okislenme derejeli atomlary saklaýan ionlar ($\text{N}^{+5}\text{O}_3^-$, $\text{Mn}^{+7}\text{O}_4^-$) görnüşü bolsa okislenme derejesi has pes atomlary saklaýan ionlar ($\text{N}^{+3}\text{O}_2^-$, Mn^{+2}) emele getirýärler. Inert elektrody (Pt) we birleşmeleriň okislenen hem-de gaýtarylýan görnüşlerini saklaýan erginiň serhedinde emele gelýän potensiala *okislenme-gaýtarylma potensialy* diýilýär. Eger-de erginde birleşmeleriň okislenen we gaýtarylýan görnüşleriniň aktiwligi bire deň bolsa, onda elektrod-ergin serhedinde emele gelýän potensiallaryň aratapawudyna *standart okislenme-gaýtarylma potensialy* diýip at berilýär we E° –bilen belgilenýär. Okislenme-gaýtarylma potensialynyň absolýut bahasyny eksperimental ýol bilen ölçemek mümkin däl, şonuň üçin hem ony potensialy şertleýin nola deň diýip alynýan wodorod elektrodyna oňositel kesgitlenilýär (XI baba seret). Munuň üçin adaty bir ýarym elementi okislenen we gaýtarylýan görnüşleriniň konsentrasiýasy 1 g-ion/l deň bolan öwrenilýän okislenme–gaýtarylma garyndysynyň (meselem, MnO_4^- , Mn^{2+}) erginine goýberilen inert elektroddan we beýleki ýarym elementi standart wodorod elektrodundan ybarat bolan galwaniki elementden peýdalanýarlar.

Şeýlelik bilen 25 °C-da alnan şol galwaniki elementiň elektrik hereketlendiriji güýjüniň (e.h.g.) ululygy öwrenilýän garyndynyň standart okislenme-gaýtarylma potensialyna gabat gelýär. Standart okislenme-gaýtarylma potensialy okislenme we gaýtarylma proseslerini mukdar taýdan häsiýetlendirýär. Ol okislendirijiniň hem-de gaýtaryjynyň okislendirijilik we gaýtaryjylyk ukybyny kesgitleýär. Standart okislenme-gaýtarylma potensialy näçe uly boldugyça okislendiriji şonça hem güýçlüdir. Tersine, gaýtaryjy näçe güýçli boldugyça standart okislenme-gaýtarylma potensialy şonça hem kiçidir.

Meselem, turşy sredada KMnO_4 we MnO_2 okislendirijilik ukyp-laryny deňeşdireliň:



$$E^\circ = +1,50 \text{ W}$$



Birinji reaksiýanyň potensialy uly. Şonuň üçin hem MnO_4^- elektron kabul etmäge has ukyplydyr. Ol MnO_2 garanynda aktiw, hereket edýän has güýçli okislendirijidir.

Deňagramlylyk ýagdaýyndaky okislenme-gaýtarylma potensialynyň bahasy Nernstiň deňlemesiniň kömegi bilen tapylýar.

$$E_{\text{okisl./gaýt.}} = E_{\text{okisl./gaýt.}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{okisl.}}}{a_{\text{gaýt.}}}, \quad 10.1$$

bu ýerde $E_{\text{okisl./gaýt.}}$ – ergin-elektrod sistemasynyň okislenme–gaýtarylma potensialy.

$E_{\text{okisl./gaýt.}}^\circ$ – ergin-elektrod sistemasynyň standart okislenme–gaýtarylma potensialy. R – bahasy $8,314 \text{ kJ/mol} \cdot \text{gradusa}$ deň bolan uniwersal gaz hemişeligi.

T – absolýut temperatura.

F – Faradeýiň sany.

$a_{\text{okisl.}}$ – birleşmäniň okislenen görnüşiniň aktiwligi (aktiw konsentrasiýa).

$a_{\text{gaýt.}}$ – birleşmäniň gaýtarylan görnüşiniň aktiwligi.

n – bir molekula okislendirijiniň ýa-da gaýtaryjynyň kabul eden ýa-da gideren elektronynyň sany.

Eger-de Nernstiň deňlemesine R , T , F – bahalary goýulsa we natural logarifm onluk logarifm bilen çalşylsa, onda deňleme aşakdaky görnüşe geler:

$$E_{\text{okisl./gaýt.}} = E_{\text{okisl./gaýt.}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{okisl.}}}{a_{\text{gaýt.}}}. \quad 10.2$$

Mälim bolşy ýaly, gowşadylan erginler üçin aktiwlik takmynan onuň konsentrasiýasyna deňdir. Şonuň üçin hem Nernstiň deňlemesinde aktiwligi erginiň konsentrasiýasy bilen çalşyp ýazmak bolar.

$$E_{\text{okisl./gaýt.}} = E_{\text{okisl./gaýt.}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{okisl.}}}{C_{\text{gaýt.}}} \quad 10.3$$

Eger-de reaksiýanyň deňlemesinde şol bir gaýtarylan we okislenen görnüşleriň jübütleri üçin koeffisiýentleri bire deň bolmasa, onda olar Nernstiň deňlemesine görkezijiniň derejesi hökmünde girýär.

Meselem, $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ prosesine gatnaşýan $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ jübüti üçin deňleme aşakdaky görnüşe eýe bolar:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}. \quad 10.4$$

Düzümi üýtgeşmelere sezewar bolýan çylşyrymly ionlar üçin okislenme-gaýtarylma potensialy erginiň pH-na baglydyr.

Meselem, $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ proses üçin Nernstiň deňlemesini aşakdaky görnüşde ýazmak bolar:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

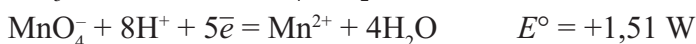
10.3. OKISLENME – GAÝTARYLMA REAKSIÝALARYNYŇ UGRY

Ýokarda okislenme – gaýtarylma reaksiýalary praktikada giňden ulanylýar diýlip bellenilipdi. Şonuň üçin hem prosesin haýsy ugur boýunça geçjekdigini, umuman belli şertlerde şol reaksiýanyň geçmek mümkinçiligini kesgitlemek örän möhümdir.

Okislenme – gaýtarylma prosesleri üçin reaksiýanyň geçýän ugry elektronlaryň öz erkine potensialy ýokary bolan elektroddan, potensialy pes bolan elektroda geçmegi bilen kesgitlenilýär. Muňa natriý nitriti bilen kaliý permanganatynyň gaýtarylmagynyň reaksiýasynda seredeliň. Aşakdaky galwaniki elementi düzeliň:

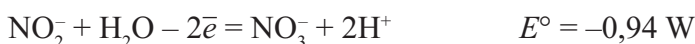


Elektrodlarda:



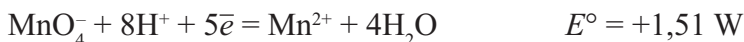
shemada getirilen prosesler geçýär.

Berlen galwaniki elementde natriý nitritiniň erginindäki elektrodyň potensialy pes bolup, sistema ýapyk zynjyry bolanda, bu elektrodda proses elektron giderýän reaksiýanyň ugry boýunça geçer.



Diýmek potensialynyň bahasy kiçi bolan elektrod reaksiýasy (gaýtaryjy bolup hyzmat edýän) tersligine ýazylyar, netijede potensialyň bahasynyň alamaty hem üýtgeýär.

$\text{MnO}_3^-/\text{Mn}^{2+}$ elektrodynda proses elektrony kabul etmek bilen geçýän reaksiýanyň ugry boýunça gidýär.

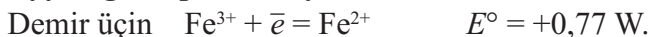


Öz erkine geçýän elektrod reaksiýasyny we şol reaksiýanyň täsiri astynda geçýän beýleki elektrod reaksiýasyny jemlemek bilen galvaniki elementde öz erkine geçýän reaksiýanyň umumy deňlemesini alarys. Elektrod potensiallaryny jemlemek arkaly elementiň e.h.g.-ni taparys:

$$\text{e.h.g.} = -0,94 + 1,51 = +0,57 \text{ W.}$$

E.h.g položitel bahasy umuman reaksiýanyň geçmek mümkinçiliginiň bardygyny tassyklaýar. Örän ýygy-ýygydan haýsy hem bolsa bir iki sany maddanyň suwly erginde täsir edişip biljekdigini ýa-da bilmejekdigini kesgitlemek zerurlygy ýüze çykýar. Mysallara garalyň:

1) Galogenleriň täsiri astynda iki walentli demiri üç walentli ýagdaýyna geçirip bolarmy?



Ftoryň, hloryň we bromyň potensialy demiriňkiden ýokary, ýoduňky bolsa kiçi bolup, olar degişlilikde:

$$E_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^\circ = +2,87 \text{ W.} \quad E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^\circ = +1,36 \text{ W.}$$

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^\circ = +1,07 \text{ W.} \quad E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ = +0,53 \text{ W.}$$

deňdir.

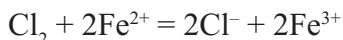
Diňe potensialy uly bolan reaksiýalaryň geçmegi mümkindir.



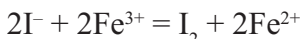
Bu ýagdaýda demir üçin diňe ters reaksiýanyň geçmegi mümkindir.



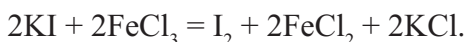
Onda öz erkine geçýän reaksiýanyň umumy deňlemesi aşakdaky görnüşde aňladylyar:



Onuň E.H.G. = $1.36 - 0,77 = +0,59$ W. deňdir. E.H.G. položitel bahaly okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň mümkindigine şaýatlyk edýär. Şeýlelikde, F, Cl, Br iki walentli demiri üç walentli demre öwürip bilerler. Potensialynyň bahasynyň pes bolanlygy sebäpli, iod $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ geçirip bilmeýär. Iod üçin diňe ters reaksiýanyň, ýagny I^- okislenmegi we Fe^{3+} gaýtarylmagy bilen geçýän reaksiýa mümkindir:



Molekulýar görnüşde aşakdaky ýaly ýazmak bolar:



2) Fe^{3+} we $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlarynyň täsir edişmegi mümkinmi?

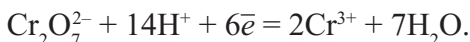
Ilki bilen asla, bu ionlaryň arasynda reaksiýanyň geçmek mümkinçiliginiň bardygyny ýa-da ýokdugyny subut etmeli. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionynda hrom özüniň ýokary okislenme derejesindedir, şonuň üçin hem proses diňe onuň okislenme derejesiniň peselýän, ýagny elektrony kabul edýän reaksiýanyň ugry boýunça geçmäge ukyplydyr. Demir Fe^{3+} mundan ýokary zarýadly durnukly iona öwrülip bilmez, şonuň üçün hem ol diňe elektrony kabul edýär.

Netijede, bu ionlaryň arasynda reaksiýanyň geçmegi mümkin däldir.

3) Has çylşyrymly mysala seredeliň.

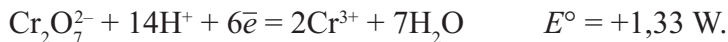
Turşy sredada ftor-ionynyň bihromat-iony bilen täsir edişmegi mümkinmi? Reaksiýany ýazmak üçin elementleriň we olaryň birleşmeleriniň häsiýetlerini gowy bilmek gerek.

Okislendiriji bihromat-ion turşy sredada üç walentli hromyň ionyna geçýär. Reaksiýanyň ion-elektron deňlemesini ýazalyň.

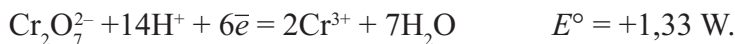


Bihromat-ion diňe okislendiriji bolup, ftor-iony bolsa diňe $2\text{F}^- - 2\bar{e} = \text{F}_2$ gaýtaryjydyr. Şeýlelikde, reaksiýalaryň birinde elektron kabul edilýär, beýlekisinde bolsa elektron giderilýär. Diýmek, okislenme-gaýtarylma reaksiýasyny ýazmak mümkinçiligi bar. Indi ol

reaksiýanyň geçmek mümkinçiligini san bahalarynyň üsti bilen kesgitlemek gerek.



Ikinji reaksiýanyň potensialy birinjiňkiden uly. Diýmek, öz erkine diňe ikinji reaksiýa geçip biler. Ikinji reaksiýanyň täsiri astynda birinji reaksiýa bolsa diňe ters tarapa geçmäge ukyplydyr. Şeýlelik bilen F^- we $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlarynyň täsir edişme reaksiýasy mümkin däl-dir. Indi fluor ionyna derek hlor ionyny alalyň we ýene reaksiýalaryň potensiallaryny deňeşdireliň:



Ikinji reaksiýanyň potensialy ýene-de birinji reaksiýanyňkydan ýokary, şonuň üçin hem standart şertde birinji reaksiýa diňe ters ugur boýunça geçýär.

Muňa garamazdan şol bir 1 M bihromat ergininiň üstüne has konsentirlenen duz kislotasy (2M) guýulsa, onda hloryň gysylyp çykarylmagynyň we Cr^{3+} emele gelmeginiň öz erkine geçýän reaksiýa başlanýar. Teoriýa we praktikanyň arasynda ýüze çykýan gapma-garşylygy $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^\circ = +1,33 \text{ W.}$ Hemme ionlarynyň konsentrasiýasy 1 g-ion/l deň bolan ergine degişlidigi bilen düşündirilýär. Wodorod ionynyň konsentrasiýasy ýokary bolan erginler (meselem, 2M HCl ergini) üçin $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^\circ$ kesgittläliň.

Nernstiň deňlemesine laýyklykda

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^\circ + \frac{0,059}{6} \lg \frac{C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot C_{\text{H}^+}^{14}}{C_{\text{Cr}^{3+}}^2};$$

Goý,

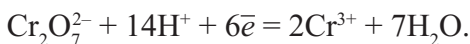
$$C_{\text{Cr}^{3+}} = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1 \text{ g-ion/l} \quad \text{bolsun.}$$

2M HCl ergininde $C_{\text{H}^+} = 2 \text{ g-ion/l}$, şonuň üçin alarys:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{2^{14}}{1} =$$

$$= 1,33 + \frac{0,059 \cdot 14 \cdot 0,301}{6} = 1,37 \text{ W};$$

Diýmek, 2M kislotanyň ergininde potensial $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} > E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$. Bu erginde reaksiýa



öz erkine ýazgydaky ýaly geçýär. Ikinji reaksiýanyň geçmegi diňe $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$ tersligine mümkindir. Erginde ionynyň konsentrasiýasyny artdyryp bahasyny has hem ulaltmak bolar. Okislenme-gaýtarylma potensiallarynyň kömegi bilen diňe bir reaksiýalaryň geçmek mümkinçilikleri däl, eýsem islendik okislenme-gaýtarylma prosesi üçin onuň deňagramlylyk hemişeligini hem kesgitlemek bolýar.

Belli bolşy ýaly, reaksiýalaryň çepden saga geçmek derejesi deňagramlylygyň hemişeligi bilen kesgitlenilýär. Okislenme–gaýtarylma reaksiýalarynda elektronlaryň bir elektrodan başga elektroda geçmegi, potensiallaryň tapawudy nola deň bolýança dowam edýär.

Haçan-da potensiallaryň tapawudy nola deň bolanda okislenme-gaýtarylma reaksiýasy deňagramlylyk ýagdaýyna geçýär, ýagny bu ýagdaýda okislendirijiniň we gaýtaryjynyň potensiallary birmeňzeşdir hem-de deňdir. Meselem, kaliý permanganatynyň iki walentli demir bilen gaýtarylýan reaksiýasynyň deňagramlylyk ýagdaýynda okislendirijiniň potensialy gaýtaryjynyň potensialyna deňdir.

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

Bu reaksiýada okislendiriji özüne 5 elektron kabul edýär, şonuň üçin hem gaýtaryjy 5 elektron bermelidir, onda Fe^{2+} -iň Fe^{3+} çenli okislenme prosesi şu ion-elektron $5\text{Fe}^{2+} - 5e^- \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+}$ deňlemesi bilen aňladylýar. Netijede, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jübütiniň potensialynyň bahasy üýtgemän öňkiligine galar. Muny Nernstiň deňlemesiniň esasynda geçirilen hasaplamalaryň kömegi bilen aýdyň görkezmek bolar:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,0591 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5}.$$

Diýmek, deňagramlylyk ýagdaýy üçin ýazmak bolar.

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot \alpha_{\text{H}^+}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} =$$

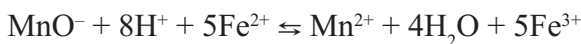
$$= E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5}$$

Indi çep tarapda potentsiallary, sag tarapda bolsa logarifimli aňlatmalary toplalyň:

$$E_{\text{MnO}_4^-}^{\circ} + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^{\circ} =$$

$$= \frac{0,059}{5} \left[\lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5} - \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot \alpha_{\text{H}^+}^7}{a_{\text{Mn}^{2+}}} \right] = \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5 - a_{\text{MnO}_4^-} \cdot \alpha_{\text{H}^+}^8}$$

Deňlemeden görnüşi ýaly, logarifm aňlatmanyň aşagynda duran aňlatma aşakdaky reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyna K deňdir.



$$K = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} - \alpha_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{MnO}_4^-} - \alpha_{\text{H}^+}^8}.$$

şeylelikde indi ýazyp bileris:

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^{\circ} = \frac{0,059}{5} \lg K$$

ýa-da

$$\lg K = \frac{5(E_{\text{Mn}^{4+} + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^{\circ})}{0,059};$$

potentsiallaryň bahasyny goýup alarys:

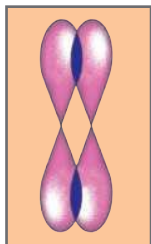
$$\lg K = \frac{5(= 151 - 0,77)}{0,059} = \frac{5 \cdot 0,74}{0,059} \approx 64;$$

Diýmek, garalýan mysal (turşy sredada kaliý permanganatynyň iki walentli demir bilen gaýtarylýan reaksiýasy) üçin $K = 10^{64}$ deň bolup, öwrülišiksiz reaksiýa ahyryna çenli gidýär diýilidigidir. Islendik okislenme-gaýtarylma reaksiýasy üçin deňagramlylyk konstantasynyň okislenme-gaýtarylma potensialyna bolan garaşlylygyny

$$\lg K = \frac{n(E_{\text{okis.}}^{\circ} - E_{\text{gaýt.}}^{\circ})}{0,059} \quad 10.5$$

formula bilen aňlatmak bolar. Bu ýerde K – garalýan okislenme – gaýtarylma reaksiýasynyň deňagramlylyk konstantasy; n – okislendirijiniň kabul edýän, gaýtaryjynyň giderýän elektronynyň sany. $E_{\text{okisl.}}^{\circ}$ we $E_{\text{gaýt.}}^{\circ}$ – okislendirijiniň we gaýtaryjynyň standart potensialy. Ýokarda aýdylanlary jemlemek bilen okislenme-gaýtarylma potensialynyň, ähli reaksiýalaryň islendik şertde geçmek mümkinçiligini kesgitleýän izobar-izotermiki potensialyň belli bir şertde ulanylýan aýratyn potensial bölegidigini bellemek gerek.

Okislenme – gaýtarylma potensiallary diňe 1 atm. we 25 °C şerti üçin ulanylýar.



XI**bap**

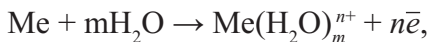
ELEKTROHIMIKI HADYSALAR

Himiki energiýanyň gönümel elektrik energiýasyna öwürilmegine we onuň tersine bolan proseslere *elektrohimiki hadysalar* diýilýär. Bu hadysalar iki sany fazanyň bölünýän ýerinde, ýagny zarýadlanan böljlikleriň gatnaşmagynda metalyň we erginiň arasynda bolup geçýär.

Elektrohimiki hadysalar praktikada örän uly ähmiýete eýedir. Olar metallary almakda we arassalamakda şeýle hem metallary korroziýadan goramak üçin örtülýän materiallary çäymakda giňden ulanylýar. Mundan başga-da elektrohimiki hadysalar elektrik toguny almagyň himiki çeşmeleri bolup durýar. Elektrohimiki öwürilmeleri adatça, galawaniki elementlerde geçirilýär. Elementlerde okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň geçmegi netijesinde himiki energiýa elektrik energiýasyna öwürülýär.

Ion geçirijiler (elektrolitler) bilen kontaktda ýerleşdirilen elektron geçirijilere (metallara) *elektrodlar* diýilýär.

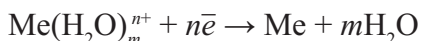
Elektrod hökmünde gaty metallary (poroşok, sim, plastinka, bölejik görnüşinde), suwuk metallary (simap, metallaryň gyzdyrylyp eredileni), dürli birleşmeleri (wolframýň karbidi, oksidler), metal dälleri (grafit, aýna-uglerod) we ýarymgeçirijileri ulanmak bolar. Eger-de arassa suwda metal bölegi (elektrod) ýerleşdirilse, onda onuň daşky gatlagyndaky kristal gözenegiň kationlary suwuň polýar molekulalary tarapyndan gurşalyp alynmak bilen gidratlaşýar. Bu bölünip çykýan energiýa, ionlary metaldan aýyryp, suwuklyga geçirmäge ýeterlik bolýar. Netijede, kationlar suwuklyga geçip, metal eräp başlaýar.



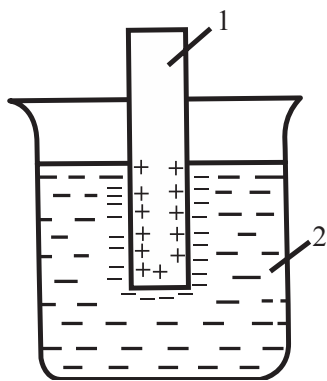
bu ýerde Me – metal, m – gidratlaşma gatnaşýan suw molekulalarynyň sany, $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m^{n+}$ – gidratlaşan metal kationy, n – her bir kationyň suwuklyga geçende metalda galdyrylan elektronlarynyň sany.

Şeýlelikde, metalda elektronlaryň artykmaçlyk etmegi bilen, ol otrisatel zarýadlanyp, suwuklyk bolsa kationlaryň hasabyna položitel zarýadlanýar. Elektrostatiki dartylma güýji ýüze çykmak bilen ergine geçýän kationlar metala tarap dartylýarlar. Netijede, olaryň köpüsi plastinka-ergin fazalarynyň arasynda saklanýarlar. Metal-ergin sistemasynda ikili elektrik gatlagynyň emele gelmegi netijesinde potensialyň tapawudy döreýär (11.1-nji surat).

Metaldan kationlaryň ergine geçmegi bilen bir wagtyň özünde garşylyklaýyn reaksiýa hem gidýär. Kationlar elektrodda atoma çenli gaýtarylýarlar.

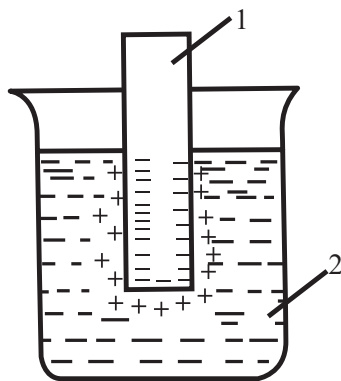


Ergin-elektrod araçäginde kationlaryň konsentrasiýasynyň artmagy göni reaksiýanyň tizliginiň peselmegine we garşylyklaýyn reaksiýanyň tizliginiň artmagyna getirýär. Netijede, ol reaksiýalaryň tizlikleri deňleşip dinamiki deňagramlylyk ýagdaýy emele gelýär, ýagny wagt birliginde metaldan ergine geçýän we yzyna dolanyp gelýän ionlaryň sanlary deňleşýärler.



11.1-nji surat.

(1 – metal plastinkasy 2 – ergin).



11.2-nji surat. Ikili elektrtik gatlagy

(1 – metal plastinkasy, 2 – ergin).



Şeýlelikde, metal-ergin araçäginde döreyän potensialyň tapawudyna deňagramlylyk ýagdaýynda *elektrod potensialy* diýilýär. Häzirki wagta çenli elektrod potensiallarynyň absolýut ululygyny kesgitlemäge mümkinçilik berýän eksperimental usullar ýokdur. Şonuň üçin hem elektrod reaksiýalaryna baha bermek üçin potensiallaryň otnositel ululygyndan peýdalanýarlar.

Potensialyň tapawudy dürli metallar üçin deň däl. Onuň ululygy metalyň kristal gözeneginde ion baglanyşygynyň berkligi we olaryň gidratlaşmaga bolan ukyplary bilen kesgitlenýär. Şonuň üçin elektrod potensialy metallaryň aktiwliginiň ölçegi bolup hyzmat edip biler.

Eger-de metal bölegi öz duzunyň ergininde ýerleşdirilse, onda emele gelyän potensial suw ergininde ýüze çykyan potensialdan tapawutlydyr. Has aktiw metallar (sink, kadmiý we başgalar) bu ýagdaýda hem kationlaryny ergine goýbermek bilen otrisatel zarýadlanýarlar. Aktiwligi pes metallar (mis, kümüş we ş.m.) bolsa tersine erginden kationlary kabul etmek bilen položitel zarýadlanýarlar. Şeýlelikde, metal bilen erginiň bölünýän araçäginde potensialyň tapawudy döreyär. Ýöne bu ýerde metal erginden geçen kationlaryň hasabyna položitel, ergin bolsa otrisatel (11.2-nji surat) zarýadlanýar.

Aýdylanlardan görnüşi ýaly, elektrod potensialy metalyň ergindäki öz ionlarynyň konsentrasiýasyna baglydyr.

11.1. ÝAKOBI – DANIELIŇ GALWANIKI ELEMENTI

Içinde okislenme-gaýtarylma reaksiýanyň geçmeginiň hasabyna, elektrik toguny öndürüp bilýän abzala *galwaniki element* diýilýär. Ýakobi-Danieliň elementi CuSO_4 erginine batyrylan mis we ZnSO_4 ergininde ýerleşdirilen sink plastinkasyndan ybaratdyr (11.3-nji surat). Erginler bir-birinden ýarym geçiriji membrana arkaly bölünendir. Sink plastinkasynyň ýüzünde ikitaraplaýyn reaksiýanyň:



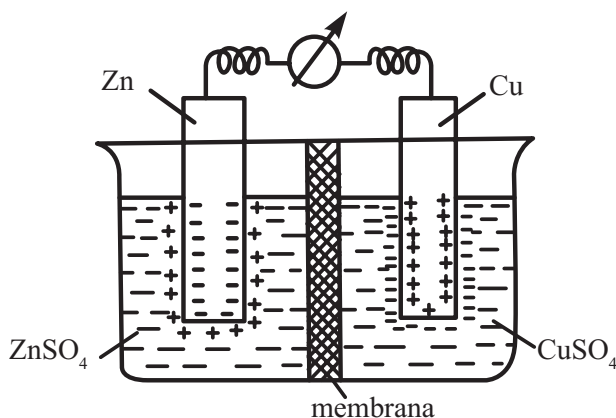
geçmegi netijesinde ikili elektrik gatlagy döräp, metalyň deňagramly elektrod potentsialy ýüze çykýar (elektrod reaksiýasyny ýönekeýleşdirmek üçin deňlemede ionlary gidratlaşmaga gatnaşýan suwuň molekulasy görkezilenok). Sink aktiw metal bolany üçin erginiň konsentrasiýasyna baglylykda kationlaryň belli bir mukdaryny ergine goýberip, özi (elektronlaryň artykmaçlygynyň hasabyna) otrisatel zarýadlanýar.

Mis plastinkasynda hem degişli reaksiýanyň:



geçmegi netijesinde misiň deňagramly elektrod potentsialy ýüze çykýar. Misiň aktiwligi boýunça pes metal bolany üçin, kationlaryny ergine goýberip bilmeýär. Onuň tersine, ergindäki ionlaryny belli bir mukdary (konsentrasiýa baglylykda) metala geçip, ony položitel zarýadlandyrýar.

Metal geçirijiniň kömegi bilen plastinkalar birikdirilende sink elektrodynyň potentsialy misiňkä görä has otrisatel bolany üçin elektronlar sinkden mise geçip başlaýar. Şeýlelikde, elektrik togunyň akymy ýüze çykýar we sink elektrodyndaky reaksiýanyň deňagramlylygy bozulyp, sag tarapa süýşmek bilen goşmaça sink ionlary ergine geçýär. Bu proses bilen bir wagtda mis elektrodyndaky reaksiýanyň deňagramlylygy çep tarapa süýşüp, mis ionlary gaýtarylýar. Netijede,



11.3-nji surat. Ýakobi – Danieliň galwaniki elementi.

daşky zynjyr arkaly birikdirilende öz-özünden geçýän prosesler ýüze çykýar: sink elektrodynda sink okislenip ergine geçýär, mis elektrodynda mis gaýtarylyp, bölünip çykýar.

Bu prosesler elektrodalaryň potensiallary deňleşýänçä ýa-da sink tutuş (ýa-da misiň hemmesi metaldan bölünip) gutarýança dowam edýär. Şeýlelikde, Ýakobi-Danieliň elementinde şu prosesler bolup geçýärler:

1. Sinkiň okislenme reaksiýasy: $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$

Elektrohimiýada okislenme reaksiýalaryna anod prosesleri diýlip, elektrodyň özüne bolsa anod diýilýär;

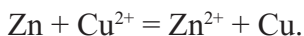
2. Mis ionlarynyň gaýtarylma reaksiýasy: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$

Gaýtarylma reaksiýalaryna katod prosesleri diýlip, elektrodyň özüne bolsa katod diýilýär;

3. Elektronlaryň daşky zynjyrdaky hereketi: elektrik togy emele gelýär;

4. Ionlaryň ergindäki hereketi: anionlar (SO_4^{2-}) anoda tarap, kationlar (Cu^{2+} , Zn^{2+}) katoda tarap. Netijede, galwaniki elementde elektrik zynjyrynyň ýapyk sistemasy işleýär.

Elektrodlarda geçýän reaksiýalary umumy görnüşde şeýle ýazyp bolar:

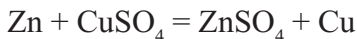


Şu reaksiýanyň geçmegi bilen galwaniki elementiň daşky zynjyrynda elektronlaryň, içinde bolsa ionlaryň gönükdirilen hereketi ýüze çykyp, elektrik togy emele gelýär we ony belli bir işi ýerine ýetirmek üçin ulanmak bolýar.

Galwaniki elementiň zynjyrynyň shemasyny ýazmak üçin elektron we ion geçirijileriň araçägini bir dik çyzyk, erginleriň araçägini iki dik çyzyk bilen belleýärler. Meselem, Ýakobi-Danieliň elementi şeýle ýazylýar:



Galwaniki elementde geçýän okislenme – gaýtarylma reaksiýasyny gönümel hem geçirmek bolýar. Sink metaly mis kuporosynyň ergininde ýerleşdirilende ol erginden misi doly gysyp çykarýar:



Bular ýaly reaksiýalaryň netijesinde emele gelýän himiki energiýany ulanyp bolmaýar.

11.2. GALWANIKI ELEMENTIŇ ELEKTRIK HEREKETLENDIRIJI GÜÝJI

Galwaniki elementiň ýapyk zynjyrynda elektrodларыň arasynda ýüze çykýan potensiallaryň maksimal tapawudyna onuň *elektrik hereketlendiriji güýji* (e.h.g.) diýilýär. Onuň ululygy elementiň katodynyň we anodynyň, deňagramly potensiallarynyň tapawudyna deňdir:

$$E = \varphi_K - \varphi_a. \quad 11.1$$

Faradeýiň kanuny boýunça bir gram-ekwiwalent maddany elektrohimi usul bilen okislendirmek ýa-da gaýtarmak üçin erginden 96 500 Kulon elektrik mukdaryny geçirmeli. Bu sana *Faradeýiň sany* diýilýär hem-de F harpy bilen bellenýär. Onda, n gram-ekwiwalent maddany okislendirmek ýa-da gaýtarmak üçin nF Kulon elektrik mukdary gerek bolar. Şeýlelikde, galwaniki elementiň maksimal elektrik işini A şu deňleme bilen aňlatmak bolar:

$$A = nFE, \quad 11.2$$

bu ýerde E – elementiň E.H.G. Görnüşi ýaly, elementiň iş ukyby onuň E.H.G.-e göni proporsionaldyr. Termodinamiki nukdaý nazardan basyş hemişelik bolan wagtynda sistemanyň maksimal işi reaksiýanyň geçmeginde izobar potensialynyň ΔG (Gibbsiň energiýasy) kemelmegine deňdir:

$$A = -\Delta G \quad 11.3$$

Onda, $\Delta G = -nFE$ deňlemeden peýdalanyň, reaksiýanyň izobar potensialy belli bolsa elementiň e.h.g.-ni hasaplap bolýar we tersine, E belli bolsa, elementdäki Gibbsiň energiýasyny kesgitlemek mümkindir. Bu deňleme himiki energiýanyň elektrik energiýa we tersine bolan öwrülişikleriniň deňlemesidir.

Eger-de reaksiýanyň deňlemesi umumy görnüşde ýazylyan bolsa, onda onuň üçin termodinamika boýunça izotermiki deňleme aşakdaký ýaly ýazylýar:

$$bB + dD = lL + mM$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\alpha_L \cdot \alpha_M}{\alpha_B \cdot \alpha_D} \quad 11.4$$

Bu ýerde ΔG – standart izobar potensialy, ýagny reagentleriň aktiwlikleri birlige deň bolandaky ($\alpha_L = \alpha_M = \alpha_B = \alpha_D = 1$) ululygy.

R – gaz hemişeligini aňladýar.

ΔG -iň ýerine bahasyny goýup alarys:

$$\begin{aligned} -nFE &= -nFE^\circ + RT \ln \frac{\alpha_L + \alpha_M}{\alpha_B \cdot \alpha_D^d}; \\ E &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_L + \alpha_M}{\alpha_B \cdot \alpha_D}, \end{aligned} \quad 11.5$$

– E° – elementiň standart E.H.G.,

N – reaksiýa gatnaşýan elektronlaryň sany.

Bu aňlatma *Nernstiň deňlemesi* ýa-da *galwaniki elementiň esasy deňlemesi* diýilýär. Onuň kömegi bilen elementiň E.H.G.-ni, reagentleriň berlen aktiwlikleri üçin hasaplap bolýar.

Ýakobi-Danieliň galwaniki elementiniň E.H.G. kesgitlemek üçin Nernstiň deňlemesini ýazalyň:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{d_{Zn^{2+}} \cdot \alpha_{Cu}}{\alpha_{Zn} \cdot \alpha_{Cu^{2+}}} \quad 11.6$$

reaksiýa gatnaşýan arassa kristal maddalaryň aktiwligi hemişelik diýip kabul edilýär. Onda:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{t_{Zn^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}}} \quad 11.7$$

Temperatura 25 °C-a deň bolanda hemişelik sanlaryň bahalaryny goýup alarys:

$$E = E^\circ - 0,029 \lg \frac{\alpha_{Zn^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}}}. \quad 11.8$$

Ionlaryň aktiwligi birlige deň bolsa ($\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \alpha_{\text{Cu}^{2+}} = 1$) elementiň e.h.g.-i. standart ululyga barabar bolýar ($E = E^\circ$). Elementiň e.h.g.-ni ölçemek üçin kompensasion usuly ulanylýar. Bu ýerde e.h.g. ölçemek üçin esas hökmünde hyzmat edýän elementiň üstünden geçýän toguň güýjiniň nola ýakyn bolmak şerti ýerine ýetirilýär (adaty woltmetriň kömegi bilen elementiň e.h.g.-ni takyk ölçäp bolmaýar).

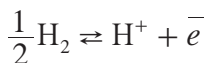
E.h.g. ölçemeklik elementde geçýän reaksiýalaryň termodinamiki parametrlerini kesgitlemek üçin örän amatly usuldur.

11.3. NORMAL WODOROD ELEKTRODY

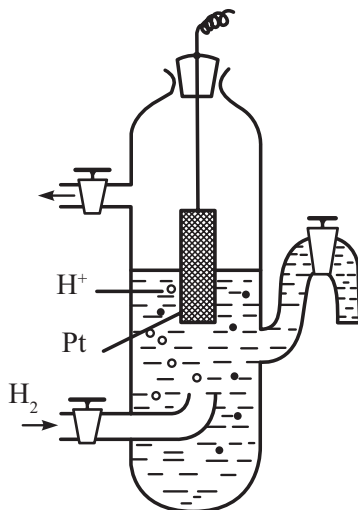
Elektrod potensialynyň absolýut ululygyny ölçäp bolmaýar. Eger-de haýsy hem bolsa bir elektrodyň potensialy şertleýin nola deň diýip kabul edilse, onda beýleki elektrodlaryň potensiallarynyň oňnositel ululygyny tapmak bolýar.

Potensialy nola deň diýip häzirki, wagtda normal (standart) wodorod elektrody kabul edilýär (11.4-nji surat). Ol wodorod ionlarynyň aktiwligi bire deň bolan ergine ýerleşdirilen we üstki gatlagy ýumşak platina bilen örtülen, platina elektrodyndan ybarat bolan sistemanyň üstünden 1 atmosfera basyşly arassa wodorod gazy geçirilýän elementdir. Wodorodyň köp bölegi platinada adsorbirlenýär. Platina inert metal bolany üçin elektrod reaksiýasyna gatnaşmaýar.

Adsorbirlenen wodorod okislenip ergine geçýär, şol bir wagtda ergindäki wodorod ionlary metalda zaryadsyzlanýar. Şeýlelikde, wodorod elektrodynda deňagramly reaksiýanyň geçmegi



bilen potensialyň tapawudy döreýär. Şol potensialyň ululygyny hemme



11.4-nji surat. Wodorod elektrody.

temperaturada şertleýin nola deň diýip kabul edilýär. Umuman, bu elektrodyň potensialynyň wodorod ionlarynyň aktiwligine baglylygy Nernstň deňlemesi bilen aňladylýar:

$$\varphi = \varphi^{\circ} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^{+}}, \quad 11.9$$

$\varphi^{\circ} = 0$ standart wodorod potensialy, onda alarys:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^{+}}. \quad 11.10$$

Wodorod şkalasynda elektrod potensialyny kesgitlemek üçin iki elektroddan (ýarymelement) ybarat bolan galwaniki element düzýärler: biri-normal wodorod elektrod, şondan soň, onuň e.h.g.-ni ölçeyärler.

Galwaniki zynjyry görkezilende, kabul edilen düzgün boýunça, wodorod elektrody çep tarapda, potensialy ölçemeli elektrod bolsa sag tarapda ýazylýar. Mysal üçin, sink elektrodynyň potensialyny ölçemek gerek bolsa düzülen galwaniki elementiň shemasy şeýle ýazylýar:



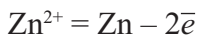
Elementiň e.h.g. sag we çep elektrodларыň potensiallarynyň tapawudyna deňdir.

Çepdäki wodorod elektrodyň potensialy şertleýin nola ($\varphi_2 = 0$) deň diýip kabul edileni üçin elementiň ölçenen e.h.g. sag elektrodyň potensialyna deň bolýar: $E = \varphi_3$. Şeýlelikde, çepinde-normal wodorod, sagynda-öwrenilýän elektrodlardan ybarat bolan elektrohimiki sistemanyň e.h.g. wodorod şkalasynda berlen elektrodyň potensialyna deň bolar. Galwaniki elementiň e.h.g. we degişlilikde elektrod potensialyny praktikada kompensasion usul bilen ölçäp ýa-da Gibbsiň energiýasynyň belli bahasy bilen termodinamiki hasaplamak bolýar.

Düzgün boýunça çep elektrodda okislenme, sagda-gaýtarylma reaksiýalary ýazmaklyk kabul edilendir. Ýokardaky element üçin: çepde



sagda



umumy reaksiýa $\text{H}_2 + \text{Zn}^{2+} = 2\text{H}^+ + \text{Zn}$

Elementiň standart E.H.G.:

$$E^\circ = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}}^\circ$$

Normal wodorod elektrodynyň potensialy nola deň ($\varphi_{\text{H}^+/\text{H}}^\circ = 0$) bolany üçin:

$$E^\circ = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ.$$

Sinkiň standart potensialyny 11.1-nji tablisadan alarys, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,763$ W. Reaksiýanyň öz-özünden geçip bilmeginiň mümkinçiligini termodinamikada izobar potensialynyň üýtgemeginiň ululygy bilen kesgitlenilýär. Üç hili ýagdaý bolup bilýär:

- a) $\Delta G > 0$ reaksiýa berlen şertlerde öz-özünden geçmeýär;
- b) $\Delta G < 0$ reaksiýanyň öz-özi geçýär;
- ç) $\Delta G = 0$ reaksiýa deňagramly ýagdaýynda.

Onda berlen reaksiýa üçin Gibbsiň standart energiýasynyň

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,763) = 147279 \text{ J}.$$

položitel bahasy reaksiýa gatnaşýan reagentleriň aktiwligi bire deň bolanda, onuň çepden saga öz-özünden geçip bilmeýändigini aňladýar. Hakykatdan hem, wodorod aktiwligi boýunça sink ionlaryny erginden gysyp çykaryp bilmeýär.

Elektrod potensialynyň ionlaryň aktiwligine baglylygyny Nernstiň deňlemesi bilen aňlatmak bolýar:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a^+, \quad 11.11$$

a^+ – kationlaryň aktiwligi, φ° – elektrodyň standart potensialy. Gowşak erginler üçin ionlaryň aktiwligini olaryň konsentrasiýasy bilen çalşyryp elektrod potensialyny hasaplap bolýar:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C^+.$$

Bu ýagdaýda erginiň konsentrasiýasy ulaldygyça hasabyň takyklygynyň peselýändigini bellemek gerek.

11.1-nji tablica

Metal we gaz elektrodalaryň standart potentsiallary
($T=298^\circ\text{K}$)

| Elektrod reaksiýasy: | φ°, W | Elektrod reaksiýasy: | φ°, W |
|---|---------------------------|--|---------------------------|
| $\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$ | -3,04 | $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ | 0,00 |
| $\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$ | -2,92 | $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$ | +0,34 |
| $\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$ | -2,87 | $\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$ | +0,40 |
| $\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$ | -2,71 | $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$ | +0,79 |
| $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$ | -2,36 | $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$ | +0,80 |
| $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$ | -1,66 | $\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$ | +0,99 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$ | -0,74 | $\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$ | +1,19 |
| $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$ | -0,44 | $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$ | +1,96 |
| $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$ | -0,40 | $\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$ | +1,50 |
| $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$ | -0,25 | $2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,68 |
| $\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$ | -0,14 | $\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}$ | +1,69 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$ | -0,13 | $\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$ | +2,84 |

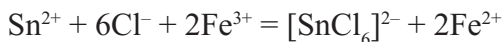
11.1-nji tablisada metallaryň standart potentsiallary (wodorod şkalasynda) görkezilendir. Şol bir wagtyň özünde bu tablica metallaryň aktiwlik hatary bolup hem hyzmat edýär we metal atomlarynyň gaýtarylmak hem-de metal ionlarynyň okislendirmek ukyplaryny görkezýär.

Metalyň potentsialynyň bahasy näçe otrisatel boldugyça, şonça hem ol güýçli gaýtaryjydyr. Mysal üçin, tablisanyň başynda ýerleşýän metallaryň (Li, K, Na we başgalar) uly otrisatel bahaly potentsiallary bolany üçin, olar güýçli gaýtaryjylara degişlidir.

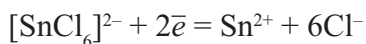
Eger-de metalyň potentsialynyň uly položitel bahasy bar bolsa, onda onuň ionlary örän güýçli okislendirijidir.

Tablisadan görnüşi ýaly altynyň, platinanyň, palladiniň ionlary güýçli okislendirijilere degişlidir.

Biz ýokarda metal elektrodalary bilen elektrolitleriň özara täsir edişmegindäki galwaniki elementlere seretdik. Bu hadysa okislenme – gaýtarylma reaksiýanyň netijesidir. Erginlerde okislenme – gaýtarylma reaksiýasy erginleriň metal elektrodalary bilen özara täsir edişmeýän ýagdaýynda hem geçýär. Ýagny:



Bu reaksiýany şeýle görnüşde ýazmak bolar:



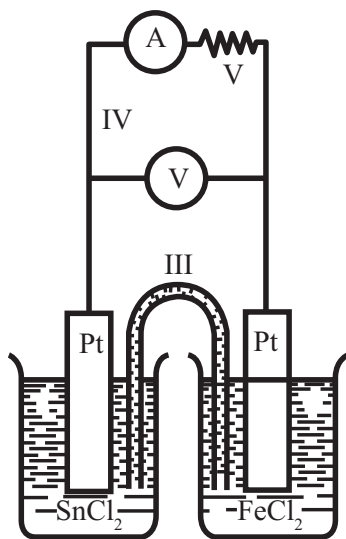
11.5-nji suratda görkezilişi ýaly bu reaksiýalaryň hersi aýratyn gapda geçsin.

Birinji gapda himiki reaksiýanyň dowamynda emele gelýän elektronlar platina elektrodynyň üstünde ýygnanýarlar. Şeýlelikde, onuň otrisatel potensialy ulalýar. Tersine, ikinji gapdaky geçýän reaksiýanyň netijesinde platina elektrodnyndan elektronlar gopýarlar we demiriň ionlarynyň (III) Fe^{3+} – gaýtarylmagyna getirýär. Bu ýagdaýda bolsa elektrodda položitel potensial toplanýar.

Goý birinji we ikinji gapdaky (I, II) erginleri elektrolitiki (III) geçiriji bilen, platina elektrodларыny bolsa metal geçirijisi bilen (IV) birikdireliň.

Şeýlelikde, elektronlaryň otrisatel potensialynyň has uly ýerinden has kiçi ýerine hereket etmegiň netijesinde elektrik togy emele gelýär. Elementiň işini (V) bolsa okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň işi hökümünde seretmek bolar. Şol wagtda ikinji gapdan (II), elektrolitiki geçirijileriň üsti bilen birinji gaba (I) tarap hlor Cl^- ionlary kompleks anionlary $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ emele getirmek üçin hereket edýärler.

Her gapdaky geçýän reaksiýanyň potensialy normal wodorod elektrodyna otnositellikde kesgitlenilýär (wodorod şkalasynda). Sere dilýän galwaniki elementde her bir elektrodyň potensialyny konsentra-



11.5-nji surat. Okislenme – gaýtarylma reaksiýasyna metal elektrodлары gatnaşmaýan galwaniki elementiň shemasy.

siýalar deň däl wagtynda Nernstiniň deňlemesiniň kömegi bilen hasaplamak bolar.

Birinji gapdaky elektrod üçin:

$$\varphi_1 = -0,154 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Sn}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^{6-}}}{C_{[\text{SnCl}_6]^{2-}}} \quad 11.12$$

Ikinji gapdaky elektrod üçin bolsa:

$$\varphi_2 = 0,771 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}^2}{C_{\text{Fe}^{2+}}^2} \quad 11.13$$

Şeýle galwaniki elementiň işini aşakdaky ýaly görkezmek bolar.

$$A = nF\Delta\varphi = nF(\varphi_2 - \varphi_1) \quad 11.14$$

Konsentrasiýalar deňleşende:

$$A = nF\Delta\varphi^\circ = RT \lg K (\Delta\varphi^\circ = 0,771 - 0,154 = 0,617)$$

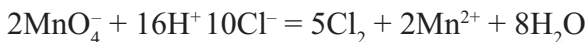
Ýagny, standart şertlerde deňdir:

$$\lg K = \frac{nF \cdot 0,617}{R \cdot 298} = \frac{2 \cdot 96487 \cdot 0,617}{8,31 \cdot 298} = 21;$$

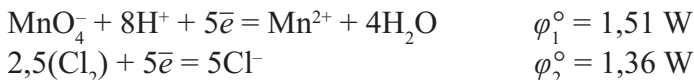
Bu deňlemeden $K = 10^{21}$ gelip çykyar. Bu bolsa SnCl_2 bilen FeCl_3 özara täsir edişýän reaksiýasynyň soňuna çenli gidýänligini häsiýetlendirýär.

Şeýlelikde, islendik elektrolitiki okislenme – gaýtarylma reaksiýasyny galwaniki element hökmünde ulanmak bolar. Olaryň her-si aýratynlykda reaksiýalary (okislenmek ýa-da gaýtarylmak) emele getirýär we standart şertlerde standart okislenme-gaýtarylma potensiallary bilen kesgitlenilýär.

Eger-de okislenme – gaýtarylma hadysalarynyň geçmegi üçin esasy şertleriň biri erginiň pH – sredasydyr. Duz kislotasy bilen permanganatyň özara täsir reaksiýasyna seredeliň:



bu reaksiýada diňe güýçli konsentrlenen turşy erginlerde geçýär, ýagny $\text{pH} < 7$ bolanda:



Bu reaksiýa üçin potentsiallaryň tapawudy $\Delta\varphi^0 = 0,15$ W deňdir. Eger Ci we Pi deňleşse, onda:

$$K = \frac{P_{\text{Cl}_2}^5 \cdot C_{\text{Mn}^{2+}}^2}{C_{\text{MnO}_4^-}^2 \cdot C_{\text{H}^+}^{16} \cdot C_{\text{Cl}^-}^{10}} = 10^{\frac{nF\Delta\varphi^0}{RT}} = 10^{25}$$

$K = 10^{25}$ reaksiýanyň çepden saga doly geçýändigini görkezýär.

Wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyny 1-den 10^{-7} kmol/m³-a çenli azaldalyň. Onda beýleki şertleriň üýtgemän galmagyna garamazdan $\Delta\varphi$ (potentsiallaryň tapawudy) başgaça bolar. Bu ululygy tapmak üçin Nernstiň deňlemesinden peýdalanýarys (Ci we Pi deň bolmadyk ýagdaýynda):

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= 0,15 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-} C_{\text{H}^+}^8 \cdot C_{\text{Cl}^-}^5}{P_{\text{Cl}_2}^{2,5} \cdot C_{\text{Mn}^{2+}}} = \\ &= 0,15 + 0,0118 \cdot \lg C_{\text{H}^+}^8 \end{aligned} \quad 11.15$$

Wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň bahasyny $C_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ 11.15 deňlemede ýerine goýalyň:

$$\Delta\varphi = 0,15 - 0,0118 \cdot 56 = 0,15 - 0,66 = -0,51 \text{ W.}$$

$\Delta\varphi$ -iň bahasynyň otrisatel bolmagy, reaksiýanyň bitarap sredaly erginlerde geçmeýändigini aňladýar.

Şeýlelikde, okislenme-gaýtarylma hadysasy ergindäki wodorod ionynyň konsentrasiýasyna bagly bolup, bu baglylygy şeýle kesgitlemek bolar:

1) Eger okislenme – gaýtarylma reaksiýasy wodorod ionlarynyň gatnaşmagynda geçýän bolsa, onda olaryň konsentrasiýasynyň ulalmagy reaksiýany aktiwleşdirýär;

2) Eger reaksiýa gidroksid ionlarynyň gatnaşmagynda geçýän bolsa, onda olaryň konsentrasiýasynyň artmagy reaksiýany aktiwleşdirmäge mümkinçilik berýär;

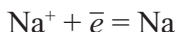
3) Eger okislenme-gaýtarylma reaksiýasy bitarap erginde geçýän hem-de, wodorod ýa-da gidroksid ionlary diňe reaksiýanyň önümi bolup durýan bolsa, onda ionlaryň konsentrasiýasynyň erginde ulalmagy reaksiýanyň togtamagyna getirer.

11.4. ELEKTROLIZ

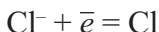
Hemişelik elektrik togunyň täsiri bilen erginlerde we metallaryň gyzdyrylyp eredilen erginlerinde geçýän okislenme – gaýtarylma proseslerine *elektroliz* diýilýär. Elektrolizde elektrik energiýasy himiki energiýa öwrülýär. Bu hadysalar elektrodarda geçýärler. Erginden hemişelik togy geçirilende ondaky položitel ionlar katoda, otrisatel ionlar bolsa anoda tarap hereketlenýär (*položitel iona kation, otrisatel iona anion diýilýär*). Katod tok çeşmesiniň otrisatel polýusyna birikdirilendir. Onda gaýtarylma prosesi bolup geçýär.

Anod-položitel polýusa birikdirilendir, bu ýerde okislenme reaksiýasy geçýär.

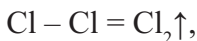
Hlorly natriýniň gyzdyrylyp eredilen ergininiň elektrolizine sere deliň. Bu erginde tok geçiriji bolup Na^+ hem-de Cl^- ionlary hyzmat edýärler. Eger-de duz erginine iki grafit elektrodyny ýerleşdirip, daşky tok çeşmesine birikdirilse, onda erginden tok geçip başlaýar. Katodda daşky tok çeşmesinden gelýän elektronlaryň hasabyna Na^+ ionlary natriýniň metal görnüşine çenli gaýtarylýarlar:



Şol bir wagtyň özünde anodda Cl^- ionlary atoma çenli okislenýärler (elektronlar tok çeşmesine geçýärler).

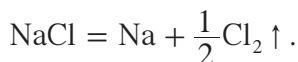


Hlor atomlary öz gezeginde iki-ikiden birleşip:



hloryň molekulasyňy emele getirip gaz görnüşinde erginden çykarýarlar.

Şeýlelikde, hlorly natriýniň gyzdyrylyp eredilen ergininiň elektrolizini şeýle okislenme – gaýtarylma reaksiýasy bilen aňladyp bolýar:

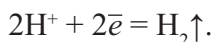


Nahar duzunyň gyzdyrylyp eredilen ergininde kationlaryň we anionlaryň hersiniň diňe bir görnüşi bolany üçin görşümüz ýaly, onuň elektroliz reaksiýasy hem ýönekeýdir.

Eger erginde ionlaryň birnäçe görnüşi bar bolsa, onda elektroliz shemasy çylşyrymlaşýar. Duzlaryň suw ergininde olaryň hususy kationlaryndan we anionlaryndan başga, suwuň az mukdarda hem bolsa dissosirlenmegi netijesinde H^+ we OH^- ionlary erkin ýagdaýynda bolýarlar.

Katod hadysalary. Suw erginleriniň elektroliz prosesi geçirilende katod giňişliginde metal kationlary bilen bir wagtda wodorod ionlary hem bolýarlar. Bularyň arasynda katoddan elektronlary almak, ýagny gaýtarylmak üçin özboluşly bäsdeşlik döreýär. Kationlaryň zarýadsyzlanmak yzygiderligini metallaryň aktiwlik hataryndan (11.1-nji tablisa) kesgitlemek mümkin. Belli bolşy ýaly, katodda ilki bilen has güýçli okslendiriji gaýtarylmaly. Başgaça aýdylanda, položitel potensialy has uly bolan reaksiýa geçmeli. Şu esasyda elektrolitleriň suw erginleri elektrolizlenende kationlar, gaýtaryp bilijilik ukyplary boýunça üç topara bölünýärler:

a) wodorod elektrodynyň potensialyndan has uly otrisatel potensialy bolan metal ionlary. Bulara aktiwlik hataryň başyndaky metallaryň (alýuminiýä çenli) ionlary degişlidir. Suw ergininde bu ionlar zarýadsyzlanmaýarlar, sebäbi katodda wodorod bölünip çykýar:



bular ýaly aktiw metallary elektroliz bilen almak üçin olaryň duzlarynyň gyzdyrylyp eredilen ergini ulanylýar;

b) wodorod elektrodynyň potensialyndan has uly potensialy bolan ionlar. Bulara aktiwlik hatarynyň ahyrynda ýerleşen metallaryň (mis, kümüş, altyn, platina) ionlary degişlidir. Erginler elektrolizlenende ilki bilen şol ionlar zarýadsyzlanýarlar, wodorod ionlary elektrod reaksiýasyna gatnaşmaýarlar;

ç) wodorod elektrodynyň potensialy bilen deňräk potensialy bolan ionlar. Bulara aktiwlik hatarynyň ortasynda ýerleşen metallaryň (galaýy, gurşun, nikel, kobalt, sink, kadmiý) ionlary degişlidir. Bu metallaryň we wodorodyň standart potenciallary deňeşdirilende katodda ilki bilen metal ionlary gaýtarylýarlar diýip netije çykarmak bolýar. Emma köplenç halatda elektroliz üçin ulanylýan erginlerde wodo-

rod ionlarynyň aktiwligi bire deň bolmaýar. Erginiň pH-y ulaldygyça wodorod elektrodynyň potensialy has otrisatel bolýar:

$$\varphi = -\frac{RT}{F} \text{pH}. \quad 11.16$$

Mysal üçin, pH 5-e deň bolan erginde wodorod elektrodynyň potensialy, takmynan $-0,3$ W çenli peselip, galaýynyň, gurşunyň, kobaltyň we nikeliň standart potensialaryndan hem aşak düşýär. Ondan başga-da wodorodyň katodda gaýtarylmagy metal ionlarynyň zarýadsyzlanmagyna garanynda uly, aşa naprýaženiýe bilen geçýär, (aşa naprýaženiýe barada indiki paragrafa seret).

Netijede, katodda bir wagtda metal kationlary we wodorod ionlary gaýtarylýarlar. Sistemadan geçirilýän elektrigiň umumy mukdary degişlilikde wodorodyň we metalyň bölünip çykmagyna sarp edilýär.

Haýsy-da bolsa bir maddanyň elektrohimiiki öwrülişigine sarp edilýän elektrik mukdarynyň prosent hasabyndaky bölegine berlen maddanyň tok boýunça çykymy diýilýär:

$$B_m = \frac{Q_m}{Q} = 100, \quad 11.17$$

bu ýerde B_m – maddanyň tok boýunça çykymy;

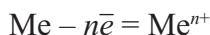
Q_m – maddanyň elektrohimiiki öwrülmegine sarp edilýän elektrik mukdary;

Q – erginden geçen elektrigiň umumy mukdary.

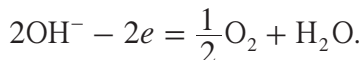
Toguň dykzyzlygy artdygyça wodorodyň aşa naprýaženiýesi ulalýar. Ol bolsa metalyň tok boýunça çykymyny köpeldip, wodorodyňkyny peseldýär. Wodorodyň aşa naprýaženiýesiniň uly bolmagynyň hasabyna margenesi, sinki, hromy, demri, nikeli we başga metallary suw erginlerden hem elektroliz bilen çykaryp bolýar.

Anod prosesleri. Anodda gaýtaryjylaryň öz elektronlaryny bermegi bilen okislenme reaksiýasy geçýär. Şonuň üçin ilkinji bolup, anod reaksiýasyna güýçli gaýtaryjylar girmelidir. Suw erginleriniň elektrolizinde anodda birnäçe reaksiýa geçip biler:

a) anod metalyň okislenmegi:



b) gidroksid ionynyň okislenmegi:



ç) ergindäki başga gaýtaryjylaryň okislenmegi.

Eger-de anod hökmünde ulanylýan metalyň potensialy gidroksid we ergindäki başga ionlaryň potensiallaryndan has otrisatel bolsa, onda ilki metalyň özi okislenip, ergin ýagdaýa geçýär. Şolar ýaly elektroda ereýän anod diýilýär.

Eger-de metalyň potensialy beýleki elektrod reaksiýalarynyň potensiallaryna deňräk bolsa, onda metalyň eremegi bilen bir wagtda başga anod prosesleri hem bolup geçýär. Mysal üçin, OH^- ionlarynyň zarýadsyzlanmagy şeýle prosese degişlidir. Şular ýaly ýagdaýda-da ereýän anod bilen iş salyşylýar, ýöne bolup geçýän beýleki okislenme reaksiýalary hem hasaba alynýar.

Anod hökmünde ulanylýan metalyň potensialy has položitel bolsa, onda ol eremeýär. Şonuň üçin hem oňa *eremeýän anod* diýilýär. Grafit, altyn we platina metallary eremeýän anod hökmünde elektrolizde ulanylýarlar.

Aşgarlaryň, kislorodly kislotalaryň we olaryň duzlarynyň suwly erginleri elektrolizlenende anodda OH^- ionlary okislenip, kislorod bölünip çykýar. Kislorodly anionlaryň (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-) okislenmäge ukýby örän gowşak bolany üçin, olar uly potensiallarda okislenip bilerler.

Kislorodsyz kislotalaryň we olaryň duzlarynyň suwly erginleriniň elektrolizinde anodda anionlar zarýadsyzlanýarlar. Mysal üçin, HI , HBr , HCl we olaryň duzlarynyň ergini elektrolizlenilende kislorodyň bölünip çykmaq reaksiýasynyň potensialy galoid ionlaryňkydan otrisatel bolmagyna garamazdan, onuň aşa naprýaženiýesiniň ululygy sebäpli, anodda degişli galogen bölünip çykýar. Emma ftoryň uly položitel potensialy bolandygy sebäpli, ol suwly erginden bölünip çykmaýar. Ony arassa halýnda almak üçin ftoridleriň gyzdrylyp eredilen erginini elektrolizleýärler.

Käbir duzlaryň suw ergininiň elektrolizine seredeliň:

a) CuCl_2 suw ergininiň eremeýän anod bilen elektrolizi. Erginde Cu^{2+} , Cl^- , H^+ we OH^- ionlary bar. Metallaryň aktiwlik hatarynda

(11.1-nji tablisa) misiň wodoroddan soň ýerleşýändigini sebäpli, katodda Cu^{2+} ionlary gaýtarylyp, metal görnüşinde bölünip çykýar. Anodda bolsa hlor ionlary zaryadsyzlanýarlar. Şeýlelikde,



b) NaNO_3 -niň suw ergininiň eremeýän anod bilen elektrolizi. Erginde H^+ , OH^- , Na^+ we NO_3^- ionlary bar. Katod giňişliginde (natriý has aktiw metal bolany üçin) wodorod bölünip we OH^- ionlary köpeliýär. Anod giňişliginde bolsa kislorod bölünip çykýar we H^+ ionlary köpeliýär. Şol bir wagtda katod giňişliginde Na^+ ionlary, anodyňkyda bolsa NO_3^- ionlary ýygnaýarlar. Şeýlelikde, erginiň ähli ýerinde elektrobitaraplyk ýagdaýy saklanýar. Emma katod giňişligindäki erginde aşgar, anodyňkyda bolsa kislota häsiýeti ýüze çykýar. Elektroliziň shemasyny şeýle görkezmek bolar:



Görnüşini ýaly, ergindäki elektrolitiň ionlary elektrohimiýa reaksiýa gatnaşmaýarlar, diňe suwuň elektrolizi geçýär.

ç) nikel anody bilen NiSO_4 -niň suw ergininiň elektrolizi. Nikeliň standart potensialynyň bahasy ($-0,25 \text{ W}$) wodorodyň bitarap ergindäki potensialyndan ($-0,41 \text{ W}$) uly bolany üçin erginiň elektrolizinde katodda esasan, Ni^{2+} ionlary zaryadsyzlanyp, metal bölünip çykýar. Nikeliň potensialynyň OH^- we SO_4^{2-} ionlaryň okislenme potensialaryndan has pes bolany üçin anodda metalyň özi okislenip, ergine geçýär:



Şeýlelikde, NiSO_4 erginiň elektrolizinde anodda metal ereýän bolsa, katodda ol bölünip çykýar. Bular ýaly prosesler metallary arasalamakda (rafinirlmekde) giňden ulanylýar.

Elektroliziň praktikada ulanylyşy. Elektroliz prosesi senagatda giňden ulanylýar. Duzlaryň erginlerini elektrolizläp, gidrometallurgiýada mis, sink, kadmiý, nikel, kobalt we beýleki metallar alynýar. Bu prosesde eremeýän anod ulanylyp, katodda metal ionlary zaryadsyzlanýarlar.

Metallary mis, altyn, kümüş, gurşun we galaýy arassalamakda hem elektroliz giňişleýin peýdalanylýar. Onuň üçin anod hökmünde arassalanylmaly metal ulanylýar. Ol okislenip, ergine geçýär-de, katodda arassa halynda bölünip çykýar. Garyndylar bolsa erginde galýar.

Elektroliz-erkin ftory almagyň mümkin bolan, ýeke-täk usuly bolup himiki taýdan has aktiw metallary almagyň has amatly ýoludyr. Birleşmeleriň gyzdyrylyp eredilen erginini elektrolizläp, aktiw metallary (alýuminiý, magniý, natriý, litiý, berilliý we başgalar) alýarlar.

Metal we plastmassa önümlerini metal bilen örtmekde hem elektroliz prosesi giňden ulanylýar (galwaniki örtmek). Katod hökmünde şol önümleriň özleri hyzmat edýärler.

Elektroliz arkaly metallary relýefli predmetleriň ýüzüne çökdürüp, olaryň takyk galdyran yzyny alýarlar (galwanoplastika).

Himiki senagatda elektroliz, köp sanly gymmat bahaly önümleri: suwdan wodorody we kislorody, NaCl ergininden hlory we natrini, NaF bilen HF garyndysynyň gyzdyrylyp eredilen ergininden ftory; birnäçe okislendirijileri we organiki maddalary almak üçin ulanylýar.

Elektroliz bilen agyr suwy alýarlar. H^+ ionlarynyň çalt gaýtarylmagynyň hasabyna suwda D_2O konsentrasiýasy köpeliýär.

Elektroliz usuly bilen nahar duzunyň suwly ergininden natriý aşgary (kaustik soda) we hlor alynýar. Senagatda öndürilýän natriý aşgarynyň ählisi diýen ýaly şu usul bilen alynýar.

11.5. ELEKTROLIZIŇ KANUNLARY

Sistemadan geçirilýän elektrik mukdary bilen elektrohimiki öwürmelere sezewar bolýan maddanyň massasynyň arasynda belli bir gatnaşyklar berk saklanylýar. Bu gatnaşygy iňlis alymy Faradeý açypdyr. Onuň birinji kanuny boýunça elektrodarda elektrohimiki

öwrülmelere gatnaşýan maddalaryň mukdary sistemadan geçirilýän elektrik mukdaryna göni proporsionaldyr.

Hakykatdan hem, eger her bir elektrod reaksiýasyna gatnaşýan, ion elektronlaryň kesgitli sanyny alýan ýa-da berýän bolsa, onda olaryň umumy sany, şeýle hem sistemadan geçýän elektrigiň umumy mukdary reaksiýa gatnaşýan ähli ionlaryň sanyna, başgaça aýdylanda reagirleşýän maddanyň mukdaryna proporsionaldyr.

Faradeýiň ikinji kanuny boýunça dürli elektrolitiň ergininden elektrigiň birmeňzeş mukdary geçirilende elektrohimi öwrülýän maddalaryň her biriniň mukdary olaryň himiki ekwiwalentlerine proporsionaldyr.

Islendik maddanyň bir gram-ekwiwalentini elektrodarda çykar-mak üçin erginden 96500 Kulon (Amper-sekund) elektrik mukdaryny geçirmeli. Elektrigiň bu mukdary fizikada esasy hemişelikleriň biri bolup, oňa *Faradeýiň sany* ýa-da *hemişeligi* F diýilýär.

Faradeýiň kanunlary umumy görnüşde şu deňleme bilen aňladyp bolýar:

$$m = \frac{\mathfrak{A} \cdot Q}{F} = \frac{\mathfrak{A} \cdot I \cdot t}{96500}, \quad 11.18$$

bu ýerde m – maddanyň elektrod reaksiýasyna gatnaşýan massasy (g). I – erginden geçýän elektrik toguň güýji (A), t – elektroliziň dowam edýän wagty (S), \mathfrak{A} – maddanyň gram-ekwiwalenti.

Erginde 1 kulon elektrik geçirilende bölünip çykýan maddanyň mukdaryna onuň elektrohimi ekwiwalenti diýilýär. Maddalaryň elektrohimi (ε) we himiki (\mathfrak{A}) ekwiwalentleriniň baglanyşygy şeýle aňladylýar:

$$\mathfrak{A} = F\varepsilon \quad 11.19$$

Görnüşi ýaly, Faradeýiň hemişeligi himiki ekwiwalentliligiň elektrohimi ekwiwalentlige gatnaşygydyr.

Belli bolşy ýaly, himiki birleşmelerde elementiň walentliligi (X) onuň atom massasy (A) bilen aşakdaky gatnaşykda baglydyr:

$$X = \frac{A}{\mathfrak{A}} \quad 11.20$$

Bu aňlatmada (11.20) Faradeýiň kanundan (11.18) ekwiwalentligiň bahasyny ýerine goýup praktiki maksatlar üçin örän möhüm gatnaşygy alarys:

$$A = \frac{mFX}{It} \quad 11.21$$

Elektrolitleriň erginleri bilen işlenende olaryň massasy däl-de, konsentrasiýasy bellidir. Mol-ekwiwalent konsentrasiýasyny (C) kesgitlemekde şeýle gatnaşykda aňladylýar:

$$C = \frac{m}{\Delta V}, \quad 11.22$$

bu ýerde: V – erginiň göwrümi, m – maddanyň massasy.

11.22 deňlemenden we Faradeýiň kanunyndan (11.18) elektrolizde maddalaryň doly dargaýan wagtyň ýa-da başgaça elektroliziň dowam edýän wagtyň taparys.

$$t = \frac{CVF}{I}. \quad 11.23$$

Faradeýiň kanunlary örän takyk ýerine ýetirilýän kanunlara deňşlidirler. Şonuň üçin olar elektroliz prosesinde praktiki hasaplamlar geçirmekde giňden ulanylýar.

Erginleriň elektrolizinde praktikada her hili goşmaça prosesleriň geçmegi netijesinde, hakyky sarp edilýän tok Faradeýiň kanuny boýunça hasaplanandan birneme köpräk bolýar. Maddanyň hakyky alnan mukdarynyň kanun boýunça alynmasynyň gatnaşygyna tok bilen çykamak diýilýär. Ol adatça prosent hasabynda aňladylýar.

11.6. ELEKTROHIMIKI POLÝARLAŞMA. DARGAMA WE AŞA NAPRÝAŽENIÝE

Elektrodlaryň deňagramly potensiallaryny ölçemek üçin sistemadan elektrik togy geçmez ýaly şertler döretmeli bolýar. Elektrik togyň geçmegi elektrod reaksiýalaryň deňagramlylygyny bozýar we potensialynyň ululygyny üýtgedýär. Elektrod potensiallarynyň elektrik togunyň geçmegi netijesinde üýtgemegine *elektrohimiki polýarlaşma* diýilýär.

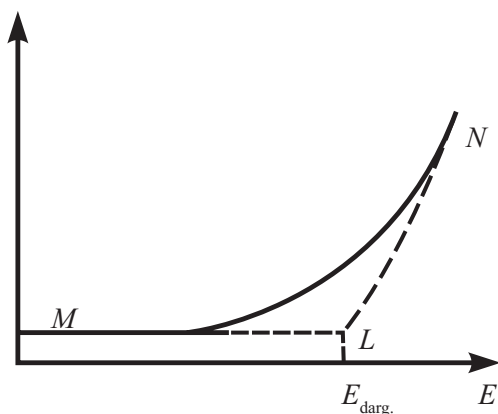
Elektrodlaryň polýarlaşmasy elektroliziň tizligine uly täsir edip ony peseldýär. Belli bolşy ýaly, elektroliz azyndan üç stadiýa bilen geçýär:

- a) ergindäki reagentleriň elektroda ýakynlaşmagy;
- b) elektrohimiki reaksiýa;
- ç) reaksiýanyň önümleriniň elektroddan daşlaşmagy.

Ýokarky stadiýalaryň tizligi tutuş elektroliziň tizligine täsir edýär, ýagny has haýal geçýän stadiýa tutuş elektroliz prosesiniň tizligini kesgitleýär. Elektrolizi belli bir tizlikde geçirmek üçin elektrodlaryň potensiallaryny üýtgetmeli bolýar, ýagny olary polýarlaşdyrmaly. Şeýlelik-de, elektrohimiki polýarlaşmagyň esasy sebäbi, elektrohimiki prosesiniň aýratyn stadiýasynyň haýallygy bilen düşündirilýär. Haýal stadiýanyň häsiýetine baglylykda elektrod konsentrasion ýa-da himiki polýarlaşyp biler.

Sistemadan elektrik togy geçende metala ýanaşyk suwuklyk gatlagynda reagentleriň konsentrasiasynyň üýtgemeginiň hasabyna elektrod konsentrasion polýarlaşma sezewar bolýar. Elektrohimiki aktiw maddalaryň konsentrasiasynyň üýtgemegi bolsa, olaryň elektroda ýakynlaşmak ýa-da reaksiýa önümleriniň elektroddan daşlaşmak tizliginiň has pes bolmagy bilen şertlendirilýär.

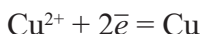
Ergini intensiw garyşdyrmak bilen konsentrasion polýarlaşmany peseldip, elektroliziň tizligini ulaldyp bolýar.



11.6-njy surat. Dargama naprýaženiýesiniň tapylyşy.

Elektrohimiki reaksiýanyň hut özüniň tizliginiň pes bolmagy bilen şertlendirilýän polýarlaşma **himiki polýarlaşma** diýilýär. Polýarlaşmanyň bu görnüşini peseltmek üçin depolýarizatorlar hökmünde we dürli hili okislendirijiler we gaýtaryjylar peýdalanylýar.

Erginiň elektrolizine berlen tizlikde geçirmek üçin elektrolizýoryň klemmalarynda belli bir naprýaženiýäni saklamaly bolýar. Sistemada elektrolizi amala aşyrmak üçin gerek bolýan in kiçi naprýaženiýä *dargama naprýaženiýesi* (potensialy, $E_{\text{darg.}}$) diýilýär. Bu potensialyň



bahasyny tejribeler esasynda tapýarlar. Onuň üçin erginli elektrolizýoryň (elektroliz geçirilýän gap) klemmalaryna berilýän naprýaženiýäni kem-kemden ulaldýarlar. Ilki naprýaženiýe pes wagty, toguň güýji örän kiçi bolýar: elektroliz görnüp duran tizlik bilen geçmeýär (11.6-njy suratda egri çyzygyň MLN başlanýan ýeri).

Her bir berlen sistema üçin kesgitli naprýaženiýeden ($E_{\text{dar.}}$) başlap, toguň güýji çalt ulalýar: elektroliz uly tizlik bilen geçip başlaýar. Şol naprýaženiýe dargama naprýaženiýesi diýlip kabul edilýär.

11.2-nji tablisada käbir elektrolitler üçin dargama potensiallary berlendir.

11.2-nji tablisa

Käbir elektrolitleriň dargama potensiallary

| Elektrolit | $E_{\text{darg.}}, W$ | Elektrolit | $E_{\text{darg.}}, W$ |
|--------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| HNO ₃ | 1,69 | KOH | 1,67 |
| H ₂ SO ₄ | 1,67 | NaNO ₃ | 2,15 |
| H ₃ PO ₄ | 1,70 | Na ₂ SO ₄ | 2,21 |
| NaOH | 1,69 | ZnSO ₄ | 2,30 |

Birinji hatardaky sanlaryň ählisiniň deňräk bolmagy ol maddalaryň suwly ergininiň elektrolizinde birmeňzeş elektrohimiki reaksiýanyň geçmegi, ýagny suw dargap katodda-wodorod, anodda-kislorod çykmaklary bilen düşündirilýär.

Elektroliz prosesi galwaniki elementiň işiniň garşysyna gönükdirilen proses bolany üçin, olaryň termodinamiki häsiýeti gabat gel-

melidir. Emma praktikada her hili goşmaça hadysalaryň ýüze çykmany bilen olar köplenç gabat gelmeýärler. Mysal üçin, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , NaOH , KOH ýaly maddalaryň suw erginleri elektrolizlenende dargama potensialy wodorod-kislorod galwaniki elementiň e.h.g. deň bolmaly. Ol erginleriň dargama potensialy 11.2-nji tablisadan görnüşi ýaly, 1,70 W deňräk, emma wodorod-kislorod elementiň e.h.g. has pes, ýagny 1,07 W deňdir. Görşümüz ýaly, ol erginleriň dargama potensialy degişli elementiň e.h.g.-den 0,65 W uly. Beýleki erginleriň elektrolizini geçirmek üçin hem garşylyklaýyn zynjyryň e.h.g. ulurak potensiallaryny ulanmaly bolýar. Şular ýaly hadysa *elektroliziň aşa naprýaženiýesi* (ΔE) diýilýär. Onuň ululygy dargama potensialy ($E_{\text{darg.}}$) bilen garşylyklaýyn galwaniki elementiň e.h.g.-iň tapawudyna deňdir:

$$\Delta E = E_{\text{darg.}} - E. \quad 11.24$$

Aşa naprýaženiýe termini tutuş elektroliz prosesi bilen bir hatarda aýratyn elektrod reaksiýasy üçin hem ulanylýar. Elektrod aşa naprýaženiýesi (η°) maddanyň bölünip çykman (ýa-da eremek) potensialy bilen elektrodyň deňagramly potensialynyň tapawudyna deňdir:

$$\eta^\circ = \varphi_{\text{cyk.}} - \varphi. \quad 11.25$$

Metallaryň (Ag, Cd, Zn we başg.) katodda bölünip çykman potensiallary köplenç halatda erginleriň berlen konsentrasiýasyna degişlilikde olaryň elektrod potensiallaryna deňräkdir, ýagny bu elektrodalaryň aşa naprýaženiýesi örän ujypsyzdyr. Meselem, CdSO_4 normal ergininden kadminiň çykman potensialy 0,42 W deň bolup, ol onuň şol ergindäki elektrod potensialyna doly gabat gelýär. Emma käbir metallaryň aşa naprýaženiýesi uly hem bolup bilýär: 1 normal sulfat ergininden demir elektrolizlenende aşa naprýaženiýe 0,24 W, nikel çykanda 0,23 W, kobalt çykanda 0,28 W deňdir.

Gazlaryň bölünip çykman potensiallary degişlilikdäki elektrod potensiallaryndan has uly bolup, aşa naprýaženiýäniň ululygy elektrodyň materialyna güýçli baglydyr.

Aşa naprýaženiýe hadysasy tebigaty boýunça çylşyrymlydyr hem-de köp faktorlara baglydyr. Elektrodyň materialy we onuň üstü-

niň häsiýeti, elektrodda bölünip çykýan maddalaryň agregat hal-ýag-daýy, toguň dykzlygy we temperatura ýaly faktorlara baglydyr. Bu hadysany düşündirmäge synanyşalyň. Her bir gaty ýa-da suwuk halyndaky maddanyň ýüzünde uly üst dartylmasy emele gelýär. Elektroliz hadysasynda gaz görnüşli maddalaryň toplanmagynda, gaz düwmejikleriniň emele gelmek stadiýasy hökmanydyr. Sebäbi, gazyň we suwuklygyň arasynda täze bir gatlak ýüze çykýar. Bu hadysanyň dowamynda üst dartyлма güýjüniň garşysyna belli bir iş ýerine ýetirilýär. Elektroliziň netijesinde haýsy-da bolsa bir gaty madda bölünip çykanda hem ýokardaky ýaly hadysa bolup geçýär. Ýöne, bu ýerdäki hadysa iki sany kondensirlenen fazalaryň ýagny, metal ýa-da ergin metalyň arasynda bolup geçýär. Üst dartyлма güýjüniň tapawudy soňkyda örän az bolany sebäpli, onuň garşysyna edilýän iş hem kiçidir. Ýokarda belläp geçişimiz ýaly, elektroda gazlar bölünip çykanda aşa naprýaženiýe uly bolýar we ol hökman hasaba alynmalydyr. Metallar bölünip çykanda bolsa onuň bahasy kiçi bolup, käbir halatlarda ol hasaba alynmasa hem bolýar.

11.3-nji tablisada wodorodyň we kislorodyň käbir metallarda bölünip çykmagynyň aşa naprýaženiýesiniň bahasy berlendir. Ýöne bu bahalar hemişelik bolup bilmez. Sebäbi, ol temperatura, garyşmagyň intensiwligine, togyň dykzlygyna we başga-da elektroliziň beýleki şertlerine gönüden-göni baglydyr.

11.3-nji tablisa

**Wodorodyň we kislorodyň bölünip çykmagynyň
aşa naprýaženiýesi**

| Elektrodyň metaly | Wodorodyň aşa naprýaženiýesi, W | Kislorodyň aşa naprýaženiýesi, W | Elektrodyň metaly | Wodorodyň aşa naprýaženiýesi, W | Kislorodyň aşa naprýaženiýesi, W |
|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Pt (platina) | 0 | 0,25 | Cu | 0,23 | — |
| Pd | 0 | 0,43 | Cd | 0,48 | 0,43 |
| Au | 0,02 | 0,53 | Sn | 0,53 | — |
| Fe | 0,08 | 0,25 | Pb | 0,64 | 0,31 |
| Pt (tekiz) | 0,09 | 0,45 | Zn | 0,70 | — |
| Ni | 0,21 | 0,06 | Hg | 0,90 | — |

Aşa naprýaženiýe hadysasy praktikada uly rol oýnaýar. wodorodyň aşa naprýaženiýesi giňden öwrenilýän we ulanylýan hadysadyr. Mysal üçin, Fe, Pb, Zn ýaly wodoroddan aktiw metallary suw erginlerinden elektrolizläp çykarylmany olaryň aşa naprýaženiýesiniň wodorodyňkydan has pesligi bilen düşündirilýär. Wodorodyň aşa naprýaženiýesiniň uly bolmagynyň hasabyna, onuň çykamak potensialy berlen metallaryňkydan has uly bolýar. Şeýlelikde, suw erginleri metallary bölüp çykarmak üçin elektrolizlenende wodorodyň uly aşa naprýaženiýesi praktikada peýdaly hadysadyr. Emma başga proseslerde, mysal üçin, wodorodyň özüni elektroliz bilen almakda onuň uly aşa naprýaženiýesi zyýanly bolýar. Bu ýagdaýda elektrik energiýasy artykmaç (goşmaça) sarp edilýär.

11.7. METALLARYŇ KORROZIÝASY

Metallaryň we olaryň splawlarynyň töweregi gurşap alan sreda bilen himiki ýada elektrohimiki özara täsir etmekleri sebäpli, zaýalanmagyna *korroziýa* diýilýär (latynça «korroziýa-iýilmek» diýmekdir).

Atmosfera şertlerinde metallaryň erkin halynyň olaryň energetik taýdan ionlaryň birleşmesindäki ýagdaýyndan has amatsyz bolany zerarly metallaryň köpüsi korroziýa prosesine sezewar bolýarlar (Au, Pt we beýleki aktiw däl metallar korroziýa zerarly bozulmaýarlar). Şonuň üçin atmosfera şertlerinde metallaryň aglabasy öz-özi okislenip, zaýalanyp başlaýar. Emma bu prosesleriň tizligi her hili faktorlaryň täsir etmegi netijesinde adaty, uly bolmaýar.

Korroziýa sezewar bolan metallar iň gowy häsiýetlerini ýitirýärler. Olaryň berkligi we maýyşgaklygy peselýär, ownuk detallaryň zaýalanmagy tutuş agregatlaryň we maşynlaryň hatardan çykmagyna eltýär. Awtomobil we traktor motorlarynyň hyzmat etmek möhleti hem korroziýa hadysasy bilen kesgitlenilýär.

Korroziýanyň esasy görnüşleri– himiki we elektrohimiki korroziýalardyr.

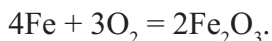
Metallaryň sreda bilen gönümel himiki täsir astynda okislenmegine *himiki korroziýa* diýilýär. Metallary himiki zaýalanmaga duçar

edýän *sreda agressiw* diýilýär. Himiki korroziýanyň iki görnüşi duş gelyär:

a) gaz korroziýasy-metallaryň gaz görnüşli okslendirijiler bilen okislenmegi (howa kislorody, daşkömrün ýanmagynyň önümleri we başgalar);

b) suwuklyk korroziýasy-metallaryň tok geçirmeýän *sreda-da* (nebit, benzin, kerosin we başgalaryň) okislenmegi.

Metallar üçin gaz görnüşli okslendirijileriň howplysy kislorod O_2 , suwuň budy $H_2O_{(g)}$, uglerodyň (IV) oksidi CO_2 , kükürdiň (IV) oksidi we başgalardyr. Demriň we onuň splawlarynyň atmosferada kislorodyň täsir etmeginde korroziýa sezewar bolmagy şeýle reaksiýa bilen aňladylýar:



Temperaturanyň artmagy bilen korroziýanyň tizligi artýar.

Metalyň ýa-da metal önüminiň aýratyn böleklerinde galwaniki elementleriň döremegi we işlemekleri netijesinde zaýalanmagyna *elektrohimiki korroziýa* diýilýär. Arassa metal suw (ýa-da ergin) bilen täsir edişende, potensialyň tapawudynyň ýüze çykmagy netijesinde metal korroziýa sezewar bolmaýar. Emma iki sany biri-birine galtaşdyrylan (ýa-da sim bilen birikdirilen) metallar (mysal üçin, berlen abzalyň dürli metallardan ýasalan iki detaly) suwda ýerleşdirilse, onda galwaniki elementiň emele gelmeginiň hasabyna has aktiw metal öz-özünden eräp korroziýa sezewar bolýar. Splawlarda dürli metallaryň örän kiçi kristallarynyň galtaşmagy netijesinde, köp sanly mikroskopik galwaniki elementler (mikroelementler) döreýärler, olaryň işlemekleri bilen splawyň aktiw komponenti okislenýär we metalyň üsti zaýalanyp başlaýar. Şeýlelik-de, ýa-ha eremeýän önüm (mysal üçin, pos) emele gelýär, ýa-da metal ion görnüşinde ergine geçýär.

Metallaryň elektrohimiki korroziýa sezewar bolmak mümkinçiligi, olaryň standart elektrod potensiallarynyň bahasy bilen kesgitlenilýär (11.1-nji tablisa seret). Şonuň esasynda olar 4 topara bölünýärler.

1) Aktiwligi ýokary bolan metallar. Bulara aşgar metallaryndan kadmiýä çenli metallar degişlidir ($\varphi^\circ \leq -0,4\text{ W}$). Bu metallar

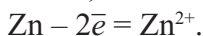
suw sredasynyň bitarap ýagdaýynda kislorodyň ýa-da beýleki okislendirijileriň galtaşmaýan wagtynda hem korroziýa geçýärler.

2) Aktiwligi aralyk bolan metallar. Bulara kadmiýden wodoro-da çenli bolan metallar degişlidir ($\varphi^\circ = -0,4 - 0,0$ W). Bu topara degişli metallar bitarap erginlerde kislorodyň gatnaşmaýan wagtynda durnuklydyrlar, turşy sredada bolsa durnuksyzdyrlar.

3) Aktiwligi pes bolan metallara wismut, mis, surma, myşşak, kümüş, simap, radiý ($\varphi^\circ = 0,0 -/+ 0,88$) degişlidirler. Olar kislorodyň hem-de beýleki okislendirijileriň gatnaşmaýan ýagdaýynda diňe bir bitarap sredada däl, eýsem turşy sredada hem durnuklydyrlar.

4) Altyn, platina, iridiý, palladiý, inert metallaryna degişlidirler. Olar diňe güýçli okislendirijileriň gatnaşmagynda turşy sreda durnuksyzdyrlar. Başga ýagdaýlarda ähli sredalarda hem durnuklydyrlar.

Iki metal galtaşdyrylan halatda geçýän korroziýa prosesine garap geçeliň. Tejribelerden görnüşi ýaly, korroziýa galwaniki elementiniň işinde ergine diňe has aktiw komponentiň ionlary geçýärler. Mysal üçin, sink demir bilen galtaşdyrylyp, çygly howada (ýa-da haýsy hem bolsa bir elektrolitiň ergininde) ýerleşdirilse (atmosfera korroziýasy) sink has aktiw metal (11.1-nji tablisa) bolany üçin okislenip, ergine geçip başlaýar (anod okislenmesi):

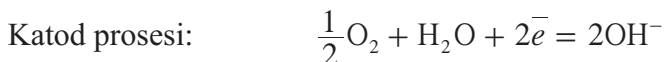


Bu prosesin, başgaça metalyň eremeginiň geçýän ýerine anod meýdançasy diýilýär. Bu ýerde elektronlaryň artykmaçlyk etmeginiň hasabyna metalyň üsti otrisatel zarýadlanyp, onuň eremegine päsgel berýär we elektronlar başga topara hereket edenlerinde metalyň eremegi çaltlanýar.

Ýagny, korroziýada galwaniki elementi işlände ol elektronlar sistemanyň içinde başga ýerlere geçip, haýsy usul bilen bolsa-da baglanyşýarlar. Elektronlaryň baglanyşyk geçýän ýerine *katod meýdançasy* diýilýär. Biziň mysalymyzda demriň üsti katod meýdançasy bolup hyzmat edýär. Bu ýerde gaýtarylma prosesi bolup geçýär. Şeýlelikde, aktiw metalyň anod okislenmegini (korroziýalaşmagyny) dowam etmegine mümkinçilik döredýär. Metalyň korroziýasy bir wagtda anod we katod prosesiniň geçmegi netijesinde dowam edip bi-

ler. Olaryň biriniň haýallamagy eýýäm tutuş korroziýa prosesiniň tizligini peseldýär. Köplenç halatlarda, katod haýal bolýar. Şonuň üçin katod polýarlaşmany peseldýän faktorlaryň hemmesi korroziýany çaltlaşdyrýarlar. Elektronlaryň polýarlaşmasynyň peselmegine *depolýarlaşma* diýilýär.

Belli bolşy ýaly, katodda elektronlar okislendirijiler bilen baglanyşýarlar. Köplenç halatda korroziýa kislorodyň ionlaşmagy ýa-da wodorod ionlarynyň gaýtarylmagy bilen geçýär. Kislorodyň gatnaşmagy bilen geçýän korroziýa *kislorodly depolýarlaşma korroziýasy* diýilýär. Ony ýönekeý görnüşde şeýle görkezmek bolýar:

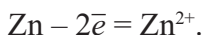


Wodorod ionlaryň gatnaşmagy bilen geçýän korroziýa *wodorodly depolýarlaşma korroziýasy* diýilýär. Ony şeýle deňlemeler bilen aňladyp bolýar:

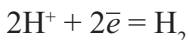


11.7-nji suratda sinkiň demir bilen galtaşmagyndaky elektrohimiki korroziýasynyň shemasy görkezilendir.

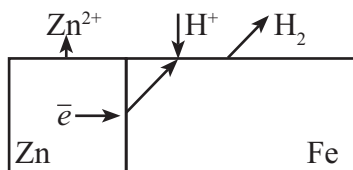
Anod uçastogynnda sink okislenip ergine geçýär:



Katod uçastogynnda (demiriň üsti) wodorod ionlary gaýtarylýar:



Şeýlelikde, wodorodly depolýarlaşma bilen sink, korroziýa sezewar bolýar. Adaty galwaniki elementiň işleýşinden tapawutlylykda,



11.7-nji surat. Sinkiň kislota ergindäki elektrohimiki korroziýasynyň shemasy.

korroziýada okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň energiýasy elektrik toguna öwrülmeýär, ol diňe ýylylyga geçip bilýär.

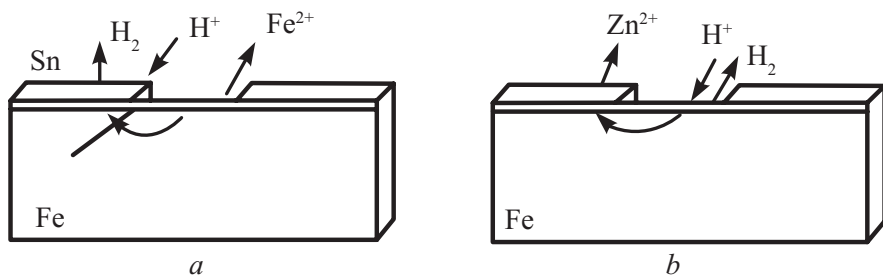
Metallaryň elektrohimi korroziýasy daşky elektrik tok çeşmesiniň täsiri bilen hem geçip bilýär. Mysal üçin, yzgarly ýerde gömlen demir turba geçirijiler azaşan-toklaryň täsiri astynda korroziýa sezewar bolýarlar. Azaşan toklar elektrikleşdirilen transportlaryň relslerinden togyň topraga geçmegi bilen döräp bilýärler. Korroziýanyň bu görnüşinde özboluşly elektroliz prosesi bolup geçýär. Netijede, metal desgalaryň aýry-aýry ýerlerinde metal okislenip zaýalanýar, beýleki ýerlerinde bolsa gaýtarylma prosesi geçýär.

11.8. METALLARY KORROZIÝADAN GORAMAGYŇ USULLARY

Metallaryň korroziýasynyň halk hojalygyna ýetirýän zyýany örän uludyr. Bu zaýaçylygyň garşysyna göreşmek maksady bilen yzygiderli ylmy işler alnyp barylýar we ylmyň gazananlary praktikada ornaşdyrylýar.

Metallary korroziýadan goramagyň giňden ýaýran usullarynyň biri hem olary agressiw sredadan izolirlmekdir. Munuň üçin detallaryň üstlerine gorag örtüklerini (metal we metal däl) örtýärler. Metal däl gorag örtükleri hökmünde ýaglar, reňkler, nitrosellýuloza laklary, syrçalar we her hili plastiki metallar köp ulanylýar. Bu örtükleriň ählisi diňe bütewi wagtynda metallary korroziýadan goraýarlar. Bitewiliği bozulan ýerinde metal korroziýa sezewar bolýar (mysal üçin, syrçaly gaplaryň syrçasynyň gopmagy).

Metal önümleriniň üstlerini başga metallar bilen örtmek işi hem senagatda giňden ulanylýar. Mysal üçin, gara metaldan (polat, demir) ýasalan konstruksiýalary sink, galaýy we hrom bilen örtýärler. Korroziýa garşy gorag häsiýetine baglylykda, anod hem-de katod örtükleri tapawutlandyrylýar. Eger-de örtük hökmünde ulanylýan metalyň elektrod potensialy berlen sreda-da korroziýadan goralýan metalyňkydan has otrisatel bolsa, onda oňa anod örtügi diýilýär (mysal üçin, sinklenen demir). Katod örtüginde bolsa, onuň tersine, üsti



11.8-nji surat. Metal örtükleri bozulanda demriň korroziýasynyň shemasy:

a) galaýýlanan demir (katod örtügi); b) sinklenen demir (anod örtügi).

örtülyän metalyň potensialy has otrisatel bolýar (mysal üçin, mis ýa-da galaýy bilen örtülen demir).

Örtülyän metalyň gorag gatlagy bitewi bolup, daşky sredadan doly izolirlenýän wagty anod we katod örtükleriniň gorag häsiýetlerinde düýpli tapawut döremeýär. Emma örtügiň bitewiligi bozulanda düýbünden üýtgeşik ýagdaý ýüze çykýar. Şular ýaly ýagdaýda katod örtügi (mysal üçin, demriň üstündäki galaýy) öz goramak häsiýetini ýitirýär. Esasy metal bilen galwaniki element döredip, onuň korroziýasyny has hem güýçlendirýär. Anod örtügi (mysal üçin, demriň üstündäki sink) bitewiligi bozulanda onuň diňe özi okislenip, esasy metaly korroziýadan goraýar. Belli bolşy ýaly, sink bilen örtülen demirden ýasalan bedre we beýleki abzallar üst örtügiňiň zaýalanmagyna garamazdan, korroziýa sezewar bolmaýar. Şonuň üçin katod örtügi doly jebislik zerur bolýan bolsa, anod örtügi ol jebislik zerur däl.

11.8-nji suratda anod we katod örtükleriniň metallaryň korroziýasyna täsiri görkezilendir.

Birnäçe metallaryň daşky gurşaw bilen himiki täsir etmegi netijesinde, olaryň üstünde gorag bardasy emele gelýär. Mysal üçin, alýuminiň howadaky kislorod bilen reagirleşende emele gelýän alýuminiň oksidi onuň üstüni ýukajyk gatlak bilen örtýär. Alýumini oksidi korroziýa örän çydamly bolup, metalyň özüni zaýalanmaktan goraýar.

Metallaryň üstünde emeli gorag örtügi döretmeklik hem giňden ulanylýar. Metal abzallaryň ýüzüne gorag oksid örtüklerini örtmekli-

ge tehnikada *oksidirlemek* diýilýär. Demri himiki oksidirlemek üçin aşgaryň uly konsentrasiýaly okislendirijiler goşulan ergini ulanylýar (NaNO_2 , MnO_2). Elektrohimi usul bilen oksidirlmäge *anodirlemek* diýilýär. Bu usul bilen alýuminiý ýaly metallaryň oksid örtüklerini galňadýarlar. Metallarda oksid örtügini emele getirmek bilen bir hatarda gorag örtügi hökmünde fosfat, sulfid we başga bardalary hem döredýärler. Polatdaky fosfat örtügini ortofosfat kislotasynyň we margenes ortofosfatynyň erginlerinden alýarlar.

Metallaryň elektrohimi korroziýasyna garşy göreşmekde ýörite goragy amala aşyrmak üçin goralýan metal konstruksiýasyny ýa-da detalyny daşky tok çeşmesiniň otrisatel polýusyna birikdirip, katoda öwürýärler. Kömekçi anod hökmünde bolsa demir bölekleri ulanylýar. Sistemadan tok geçirlende anod okislenip, esasy metaly (katod) korroziýadan goraýar. Bu hili goraýyş usulyna *katod goraýyşy* diýilýär.

Protektorlar usulynda goralýan konstruksiýany elektrod potensially has otrisatel bolan uly metal listine birikdirýärler. Ol liste *protektor* diýilýär. Polat detallaryny goramakda protektor hökmünde sink ýa-da magniý esasy splawlar ulanylýar. Protektor anod hökmünde hyzmat edip, belli tizlik bilen ereýär. Netijede, goralýan detal katoda öwrülüp, korroziýadan halas bolýar. Elektrohimi goragy elektrik toguny oňat geçirýän gurşawlarda, mysal üçin, deňiz suwunda ulanmaklyk has gowy netije berýär. Şonuň üçin bu usul, diňe bir suwasty gämileriň däl, eýsem ähli gämileriň suwuň aşagyndaky böleklerini korroziýadan goramak üçin giňden ulanylýar.

Mundan başga-da, ýere gömülýän turbalary we kabelleri goramakda hem şu usuldan peýdalanylýar.

Korroziýa prosesine metalyň himiki düzümi örän uly täsir edýär. Şonuň üçin abzallar ýasalanda köplenç halatda arassa halýnda ulanylman, eýsem düzümine her hili garyndylar goşulyp, splawlar görnüşinde peýdalanylýar. Himiki durnuklylygy bilen tapawutlanýan splawlardan bellisi – poslamaýan polatdyr. Onuň düzümine 13% hrom girýär.

Bulardan başga-da, metallary korroziýadan himiki usul bilen hem goraýarlar. Bu usul korroziýa ingibitorlaryň, başgaça korroziýanyň

tizligini peseldýän maddalaryň ulanylmagyna esaslanandyr. Ingibitorlar metalyň üstüne adsorbirlenýär (siňdirilýär) we şol metalda korroziýanyň geçmegine päsgel berýär. Birnäçe ingibitorlar korroziýanyň geçýän sredasyndan kislorody (okislendirijini) aýyrýar. Bu bolsa korroziýa hadysasynyň peselmegine getirýär. Ingibitorlar hökmünde organiki we organiki däl maddalar, şeýle hem maddalaryň dürli görnüşli garyndylary ulanylýarlar.

11.9. AKKUMULÝATORLAR

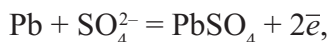
Akkumulýatorlar, galwaniki elementleriň bir görnüşi bolup, hemişelik elektrik togunyň çeşmesi hökmünde giňden ulanylýar. Olar gaýtadan zarýadlandyrylyp, zerur wagty ýene-de tok çeşmesi hökmünde ulanyp bolýan abzaldyr.

Akkumulýator zarýadlanan wagtynda elektroliz netijesinde, elektrodlarda we erginde himiki öwrülmeler geçip, elektrik togunyň işi reaksiýanyň önümleriniň himiki energiýasy görnüşinde akkumulirlenýär (ýygnaýar). Zarýadlanan akkumulýator işlände elektrik toguny berýär.

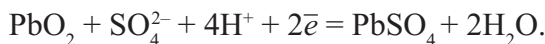
Elektrik togunyň çeşmesi hökmünde ulanylýan akkumulýatorlardan has giň ýaýrany gurşunly (kislotaly) hem-de demir-nikelli (aşgarly) akkumulýatorlardyr.

Gurşunly akkumulýatorlarda elektrod hökmünde gözenek görnüşli gurşun plastinkalary ulanylýar. Olaryň biri gurşunyň dioksidi, beýlekisi gurşun gubkasy bilen örtülendir. Plastinkalar kükürt kislotasynyň 30–35 %-li ergininde ýerleşdirilendir.

Akkumulýator işlän wagtynda, ýagny zarýadsyzlananda, okislenme – gaýtarylma reaksiýasy geçip, gurşun metaly okislenýär (anod prosesi):



gurşun dioksidi bolsa gaýtarylýar (katod prosesi):



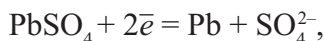
Bu reaksiýalara gatnaşýan elektronlar daşky zynjyr boýunça hereket edip, bir elektroddan beýlekä geçýärler. Şeýlelikde, elektrik togy

ýüze çykýar. Okislenme – gaýtarylma reaksiýany umumy görnüşde şeýle ýazyp bolýar:



Akkumulýator işlän wagtynda elektrodalaryň materiallary (Pb, PbO_2) we elektrolit (H_2SO_4) harçlanýar. Onuň naprýaženiýesi peselýär. Şonuň üçin akkumulýatory wagtal-wagtal zarýadlandyryp durýarlar.

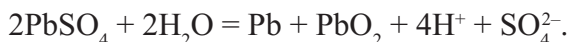
Akkumulýatora zarýad bermek üçin ony daşky tok çeşmesine birikdirýärler. Şonda sistemadan geçýän togyň ugry akkumulýator işleýän wagtyndaky togyň garşysyna gönükdirilendir, ýagny ters elektrohimiýa proses geçýär. Gurşun elektrodynda indi gaýtarylma (katod) prosesi geçýär:



PbO_2 elektrodynda bolsa okislenme (anod) prosesi geçýär:



Bu iki deňlemäni goşup, akkumulýator zarýadlanan wagtynda geçýän reaksiýanyň deňlemesini alarys:



Görşümiz ýaly, bu proses akkumulýatoryň işleýän ýagdaýyndaky doly garşylyklaýyn prosesdir. Onda akkumulýatoryň iş we zarýadlanma proseslerini umumy görnüşde şeýle ýazyp bolar:



Bu reaksiýa degişli galwaniki zynjyryň

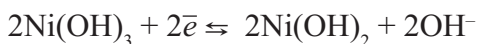
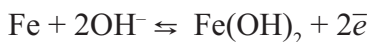


E.H.G., takmynan 2,0 W deň. Akkumulýatorlaryň birnäçesini yzygiderli birikdirip, ulurak E.H.G. hem almak bolýar.

Gurşunly akkumulýatorlar durnukly iş režimi we gowy tok bermek koeffisiýenti bilen häsiýetlendirilýär. Emma agramynyň uly bolmagy olary göçürip ulanmakda birneme kynçylyk döredýär.

Aşgarly akkumulýatorlardan has giň ulanylýan demir-nikelli akkumulýatorlardyr. Bu abzalda iýji kaliýniň 20%-li erginine ýerleş-

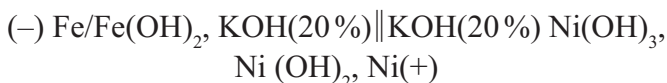
dirilen nikeliň gidroksidi we demir metaly elektrodlar bolup hyzmat edýärler. Elektrodlarda degişli okislenme-gaýtarylma reaksiýalary geçýärler:



Elektrohimiki elementde geçýän umumy reaksiýa:



Bu reaksiýa degişli galwaniki zynjyryň



E.H.G., takmynan 1,35 W deň. Bu akkumulýator ýeňilligi, işleýiş möhletiniň uzaklygy we ýönekeýligi bilen gürşunly akkumulýatordan tapawutlanýar. Ýöne işlän wagtynda naprýaženiýesiniň çalt peselmegi we tok bermek koeffisiýentiniň kiçi bolmagy onuň uly kemçilikli tarapydyr.

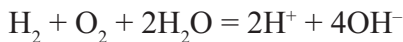
Galwaniki elementleriň ýene bir görnüşi hem ýangyç elementleridir. Bu elementlerde elektrik energiýasy ýangyjyň ýanmagynyň (okislenmeginiň) hasabyna emele gelýär (mysal üçin, wodorod). Bu hadysanyň geçmegi üçin okislendirijini we gaýtaryjyny (ýangyjy) daşardan sistema üznüksiz berip durmaly. Olaryň giňden ýaýranlarynyň biri wodorod-kislorod ýangyç elementidir. Bu elementde gidroksid kaliýniň erginine batyrylan nikel elektrody ulanylýar. Elektroda yzygiderli wodorod hem-de kislorod berilýär. Şeýle elementiň degişli galwaniki zynjyryny aşakdaky ýaly ýazmak bolar:



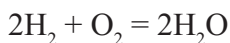
Element işlän wagty wodorod okislenýär, kislorod bolsa suwuň molekulasyňyň gatnaşmagynda gidroksid ionlaryny emele getirmek bilen gaýtarylýar.



Ýangyç elementiň işlän wagtyndaky geçýän umumy prosesi şeýle ýazmak bolar:



ýa-da



ýagny, wodorodyň ýanmak reaksiýasy hökmünde seretmek bolar.

Ýangyç elementleri özleriniň ýokary netijeliligi bilen tapawutlanýar. Ýöne ýangyjy daşamak we saklamak (esasan hem wodorody) kynçylyklary döredýär. Şular ýaly ýetmezçiliklere garamazdan, ýangyç elementleri halk hojalygynda giňden ulanylyp başlandy.



XIIbap

ORGANIKI BIRLEŞMELER

Uglerodyň emele getirýän birleşmeleri örän köp bolup, olaryň sany häzirki wagtda baş milliona golaýdyr. Bu ýagdaý himiýada uglerodyň birleşmelerini giňden we çuňňur öwrenýän *organiki birleşmeler diýlip* atlandyrylýan aýratyn pudagyň emele gelmegine getirdi. Beýleki elementlerden tapawutlylykda, uglerod atomynyň walent elektronlarynyň sany walent orbitallarynyň sanyna deňdir. Bu bolsa onuň örän durnukly C–C baglanyşygyny we uglerod-uglerod zynjyrlaryny emele getirmäge bolan ukyplylygynyň esasy sebäpleriniň biridir. Meselem, aşakda dürli birmeňzeş elementleriň özara-larynda emele getirýän baglanyşyklarynyň energiýalary getirilendir:

| | | | | |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | $\equiv \text{C} - \text{C} \equiv$ | $= \text{N} - \text{N} =$ | $-\text{O} - \text{O} -$ | $:\text{F} - \text{F}:$ |
| | $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ | $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$ | $\text{HO} - \text{OH}$ | $\text{F} - \text{F}$ |
| E, kJ/mol | 447 | 160 | 210 | 151 |

$= \ddot{\text{N}} - \ddot{\text{N}} =$ baglanyşygyna garanyňda $\equiv \text{C} - \text{C} \equiv$ baglanyşygyň energiýasy has uludyr. Munuň esasy sebäbi bolsa, azodyň atomlaryndaky jübütleşen, baglanyşyga gatnaşmaýan elektronlaryň özara itekleşmegi bilen düşündirilýär. Netijede, uglerod atomlary bir-birleri bilen kowalent baglanyşykly dürli konfigurasiýaly we uzynlyklary boýunça bir-birinden tapawutlanýan molekulýar zynjyrlary emele getirýärler. Molekulýar uglerod zynjyrlary diňe göni çyzykly bolman, eýsem halka görnüşinde hem bolup bilerler. Mundan başga-da, molekulýar uglerod zynjyrlarynyň düzümindäki uglerod atomlary, goňşy uglerod atomlary bilen ikä we üçe deň bolan kowalent baglanyşygyny ýüze çykarýarlar.

Uglerod himiki elementleriň köpüsi bilen dürli möçberdäki açyk we halka görnüşli birleşmeleri emele getirmäge ukyplydyr. Organiki maddalaryň düzümine ugleroddan başga-da, kislorod, kükürt, fosfor, azot, demir we ş.m. elementler girýär. Organiki maddalaryň himiýasynyň ösmeginde A. M. Butlerowynyň organiki maddalaryň himiki gurluşy baradaky teoriýasy örän uly ähmiýete eýedir.

Himiki gurluş teoriýasynyň esasy ýagdaýlary aşakdakylardan ybaratdyr:

1) Her bir maddanyň özüne mahsus bolan, kesgitli himiki gurluşy bardyr, ýagny maddalaryň molekulalarynda atomlar bir-birleri bilen örän tertipli, yzygiderli suratda birleşendirler.

2) Molekulalaryndaky atomlar gös-göni ýa-da başga atomlar arkaly baglanyşmaklaryna garamazdan, bir-birlerine täsir edýärler.

3) Maddalaryň häsiýetleri, atomlaryň molekulalaryndaky baglanyş tertiplerine we olaryň bir-birlerine bolan täsirlerine baglydyr.

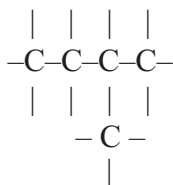
4) Çylşyrymly maddanyň gurluşyny onuň himiki öwrülişikleriniň üsti bilen kesgitlemek bolar we tersine, maddanyň gurluşynyň esasynda onuň häsiýetlerine baha bermek bolar.

Bu teoriýanyň mazmuny aşakdakylardan ybaratdyr:

a) Her bir uglerod atomy dört walentli bolup, başga elementleriň atomlaryny ýa-da atomlar toparyny özüne birleşdirmäge ukyplydyr.

b) Uglerodyň hemme dört walentlikleri birmeňzeşdir.

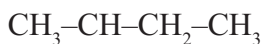
ç) Uglerod atomlary özara birleşmäge ukyply bolup, «Uglerod skeletli» molekulalary emele getirýärler.



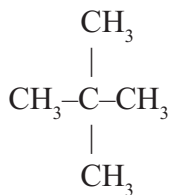
Düzümi we molekulýar massasy birmeňzeş, molekulalarynyň gurluşy we häsiýetleri bilen tapawutlanýan organiki birleşmelere *izomerler* diýilýär. Meselem, C_5H_{12} üç sany uglerowodorod degişli bolup, olaryň himiki häsiýetleri birmeňzeş däldirler.



Normal pentan



Izopentan



izopentan (neopentan)

Izomeriýa hadysasy organiki birleşmeleriň köp dürliliginiň esasy sebäpleriniň biridir. Molekulalarynda uglerod atomlarynyň sanynyň artmagy bilen izomerleriň sany has-da köpeliýär (12.1-nji tablisa).

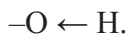
12.1-nji tablisa

Alkanlar hatarynda izomerleriň sany

| Formula | Atlar | Izomerleriň sany | Agregat ýagdaýy | Formula | Atlar | Izomerleriň sany | Agregat ýagdaýy |
|---------------------------|--------|------------------|-----------------|------------------------------|------------|------------------|-----------------|
| CH_4 | metan | 1 | gaz | C_8H_{16} | geptan | 9 | suwuklyk |
| C_2H_6 | etan | 1 | gaz | C_8H_{18} | oktan | 18 | suwuklyk |
| C_3H_8 | propan | 1 | gaz | C_9H_{20} | nonan | 35 | suwuklyk |
| C_4H_{10} | butan | 2 | gaz | $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ | undekan | 159 | suwuklyk |
| C_5H_{12} | pentan | 3 | suwuklyk | $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ | pentakozan | 36797578 | gaty |
| C_6H_{14} | geksan | 5 | suwuklyk | $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ | triakontan | 4111846763 | gaty |

Molekulalarda atomlaryň özara täsirine kislorod (–O–H) hem-de uglerod (–C–H) atomlary bilen birleşen wodorodyň reaksiýa ukyplylygynyň tapawutlanmagy mysal bolup biler. Meselem, –OH baglanyşygyny saklaýan molekulalar bilen aktiw metallaryň täsir edişmegi wodorod atomynyň ornuny metal atomlarynyň ýenillik bilen çalyşmagyna getirýär. Emma uglerod atomynda

ýerleşen wodorodyň ornuny metal atomlarynyň çalyşmagy örän kynlyk bilen geçýär we bu hadysa köplenç halatlarda mümkin hem dälidir. Wodorod atomynyň reaksiýa ukyplylygynyň tapawutlanmagy O–H we C–H baglanyşyklarynyň polýarlygyna hem baglydyr. O–H baglanyşygy C–H baglanyşygyna garanyňda has polýar bolup, elektron dykzlygy elektrootrisatel atom bolan kisloroda tarap süýşendir:

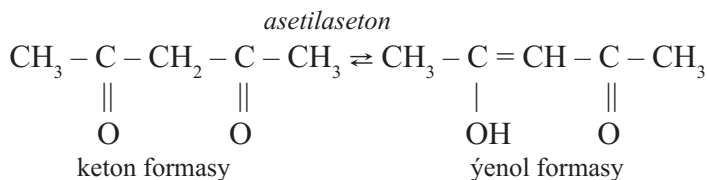


Biri-biri bilen gös-göni baglanyşmadyk atomlaryň özara täsiri-ne düzüminde galogenleri saklaýan karbon kislotalarynyň dissosirlenmeginiň güýçlenmegini mysal getirmek bolar. Meselem, uksus kislotasy $\text{CH}_3\text{--COOH}$ monofloruksus kislotasyna $\text{CH}_2\text{F--COOH}$ garanyňda has gowşak dissosirlenýär. Munuň sebäbi, fluor atomynyň täsiri bolup, ol karboksil toparyna näçe golaý ýerleşdigiçe onuň täsiri şonça hem güýçlidir. Uksus kislotasynyň düzümindäki fluor atomy onuň polýarlylygyny güýçlendirýär. Elektrootrisatel fluor atomy karboksil toparynda ýerleşen uglerod atomynyň elektron dykzlygyny özüne çekýär, bu bolsa molekulalaryň başga elektron dykzlyklarynyň hem fluor atomyna tarap süýşmekligine getirýär. Netijede, elektron dykzlygy wodoroddan kisloroda tarap süýşýär we molekulada kislorod-wodorod baglanyşygy gowşaýar, kislotanyň dissosirlenme mümkinçiligi artýar:

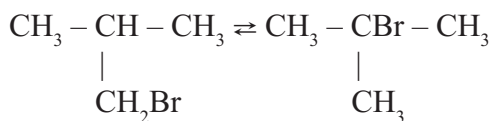


Organiki gurluş teoriýasy kwant himiýasy tarapyndan düşündirilip, ol himiki baglanyşygyň tebigaty, şeýlelikde hem organiki maddalaryň gurluşy baradaky düşüňjäniň ösmegine getirdi. A.M. Butlerow himiki baglanyşyga atomlaryň hereketiniň aýratyn görnüşi hökmünde garamak bilen, molekulalar hemişelik hereketde bolup, öwrülişmelere sezewar bolup durýandyrlar diýip düşündirýär. Şeýlelikde bolsa köp sanly içki gurluş üýtgeşmeleri bolup geçýär. Butlerowyň teoriýasy boýunça molekulalaryň izomerleriniň durnukly we durnuksyz görnüşleri barasyndaky düşüňje ýüzleýdir. Sebäbi käbir halatlarda izomer molekulalar bir görnüşden başga görnüşe

örän ýeňillik bilen geçýär, netijede, izomerleriň arasynda hereketdäki deňagramlylyk ýagdaýy ýüze çykýar.



Käbir ýagdaýlarda bolsa izomerleriň arasyndaky deňagramlylyk olaryň haýsy hem bolsa birine tarap örän güýçli ýa-da doly gyşarýar.

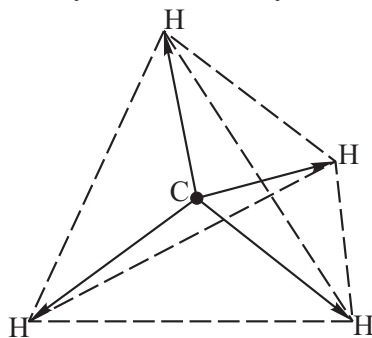


Izomerleriň özara öwrülmeleri daşky täsiriň ýok wagtynda, kähalatlarda bolsa daşky intensiw täsir etmäniň astynda geçýärler. Bu hadysa organiki himiýada giňden ýaýrandyr. Dinamiki deňagramlylyk ýagdaýynda bolan iki ýa-da birnäçe izomer görnüşli molekulalara *tautomerler* diýilýär. Belli bir daşky şertlerde maddalar ýeterlik derejede durnukly izomerler bolup, käbir şertlerde bolsa tautomerlerdir.

Organiki maddalarda uglerod atomynyň walent orbitallary SP^3 – görnüşinde gibridleşip, tetraedr strukturaly molekulalary emele getirýärler.

12.1-nji suratdan görnüşi ýaly, tetraedriň merkezinde ýatan uglerod atomy bilen baglanyşan wodorod atomlary bir tekizlikde ýatman, tetraedriň depesinde ýerleşendir. Şeýlelikde, giňişlikde atomlaryň ot-nositel ýerleşişine baglylykda hem izomerleriň bolmaklygy mümkindir. Bu görnüşdäki izomerlere *stereoizomerler* diýlip at berilýär.

Stereoizomer molekulalar himiki we fiziki häsiýetleri boýunça birmeňzeş bolup, olarda polýarlaşan ýagtylygyň täsiri dürlidir. Stereo-



12.1-nji surat. Metanyň molekulasyň gurluşy.

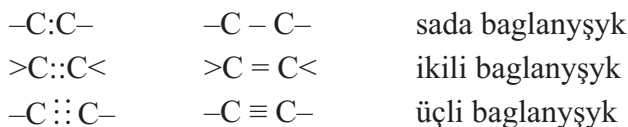
izomerler tekizlik simmetriýasy bolmadyk görnüşde kristallaşýarlar. Şeýle izomerlere süýt kislotasyny mysal getirmek bolar (C*-assimetriki atom):



Assimetriki uglerod atomyny saklaýan organiki maddalar giňişlikde atomlarynyň ýerleşşi boýunça tapawutlanýan iki görnüşli izomer molekulalary emele getirýärler.

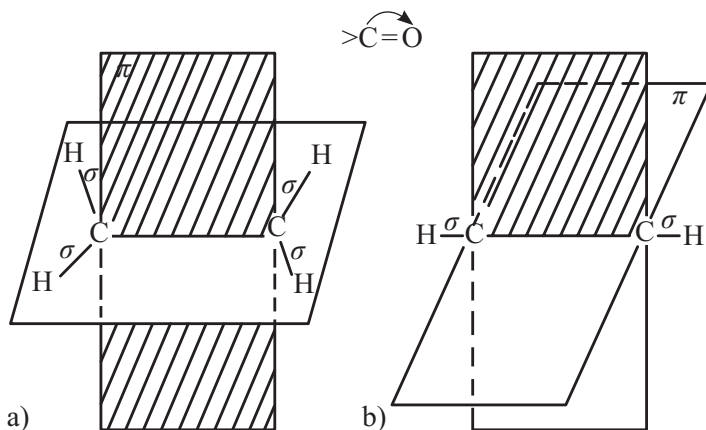
12.1. SADA WE KÖP BAGLANYŞYKLY BIRLEŞMELER. ORGANIKI MADDALARYŇ REAKSIÝALARYNYŇ MEHANIZMLERI WE OLARYŇ KLASSEFIKASIÝASY

Uglerod atomlarynyň özara baglanyşygy diňe ýeke-täk jübüt elektronyň hasabyna emele gelýän bolsa, onda bular ýaly baglanyşyga *sada* baglanyşyk diýilýär, baglanyşyga gatnaşýan elektron jübüti kese çyzyjak arkaly belgilenýär. Uglerod atomlary biri-birleri bilen elektron jübütleriniň ikisi we üçüsi arkaly hem baglanyşyp bilerler. Netijede, birden köp bolan uglerod-uglerod baglanyşygy emele geler:



Mundan başga-da, uglerod atomlary dürli gurluşdaky ýapyk zynjyrlary (aýlawlary) emele getirýärler.

Kowalent baglanyşygynyň emele gelmeginiň esasy şerti, täsir edişýän atomlaryň (ionlaryň) elektron bulutjagazlarynyň mümkin boldugyça has doly garyşmagydyr. Bu hili baglanyşyk baglaýjy elektron bulutjagazlarynyň maksimal garyşýan ugurlary boýunça ýüze çykýar. Meselem, elektron bulutjagazy atom merkeziniň birleşdirýän göni çyzygyň ugry boýunça garyşanda π -baglanyşygy emele gel-



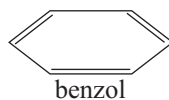
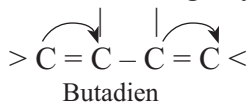
12.2-nji surat. Etileniň (a) we asetileniň molekularynda σ - we π -baglanyşygyň shemasy.

ýär. Eger-de elektron bulutjagazy 12.2-nji suratda görkezilişi ýaly, τ -baglanyşyga perpendikulýar bolan tekizliklerde garyşýan bolsa, onda olar π -baglanyşyklardyr. π -baglanyşyklarda elektron bulutjagazynyň garyşmak derejesi τ -baglanyşygyňka garanda pesdir, bu bolsa τ -baglanyşygyň π -baglanyşykdan berkligi boýunça tapawutlanýandygynyň esasy sebäbidir. π -baglanyşyklary birleşme reaksiýalarynda örän ýeňillik bilen üzülýär.

Ikili baglanyşykly molekullarda π -baglanyşygy emele getirýän elektron bulutjagazlary elmydama elektrootrisatel atomlara tarap süýşendir.

Polýarlaşmagyň netijesinde, uglerod atomy kem-käsleýin položitel zarýadlanyp, kislorod atomy bolsa otrisatel zarýadlanýar $>\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$. Bu bolsa dürli reaksiýalaryň geçýän ýagdaýlaryny kesgitlemäge mümkinçilik berýär.

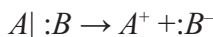
Molekulalarda sada baglanyşyk bilen gezekleşip gelyän iki ýa-da birnäçe lokal däl¹ ikili baglanyşyklaryň bolmagy hem mümkindir.



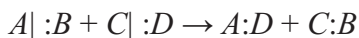
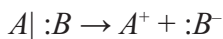
¹ Lokal däl ikili baglanyşyk, munuň özi ikili baglanyşygyň kem-käsleýin sada baglanyşyga tarap ýaýramagydyr. Ýagny: $>\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}<$

Muňa mysal edip, butadieniň, benzolyň we ş.m. molekulalaryny görkezmek bolar. Meselem, butadieniň molekulasynda bar bolan τ -baglanyşygy bir tekizlikde ýatyp, oňa perpendikulýar tekizlikde ýatan lokal däl π -baglanyşyga bolsa hemme uglerod atomlaryny deň gurşap almak bilen bütewi sistemany emele getirýär. Benzolyň molekulasynda uglerod atomlary ýasy altyburçlygyň depesinde ýerleşendir. Her bir uglerod atomyna sp^2 görnüşinde gibritleşen we walent burçlary 120°C -deň bolan üç sany τ -baglanyşygy hökmünde garamak bolar. δ -baglanyşygy emele getirmäge (iki sany C–C we bir sany C–H) her bir uglerod atomy özüniň üç sany walent elektronyny sarp edendir (5.10-njy surata seret). Biri-birine parallel we baglanyşyk tekizligine perpendikulýar ýerleşen alty sany π -elektronlar bolsa, molekulanyň tekizliginiň ýokarsynda we aşagynda maksimal dykzlygy bolan bütewi molekulýar bulutjagazlary emele getirýärler (5.11-nji surata seret).

Netijede, benzolyň molekulasyndaky ähli uglerod atomlary deňdir. Bu bolsa, onuň berkliginiň esasy sebäpleriniň biridir. Organiki maddalaryň reaksiýa ukyplylygynyň öwrenilmegi, atomlaryň arasyndaky kowalent baglanyşyklaryň üzülmeginiň geterolitiki ýol bilen geçýändigini görkezdi (elektron jübüti atomlaryň birinde galýar).

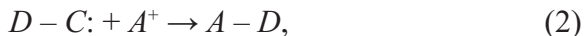


Geterolitiki reaksiýalaryň netijesinde emele gelýän kowalent baglanyşyklary erkin organiki anionlaryň bölünmedik elektron jübütlerini bermekleri arkaly geçýändir:



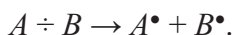
Organiki birleşmeleriň arasyndaky reaksiýalaryň köpüsi geterolitiki reaksiýalardyr. Organiki däl molekulalaryň özara ionlaşma reaksiýasy örän ýokary tizlik bilen geçip, organiki molekulalaryň arasynda bolsa stadiýalar boýunça örän haýal geçýär. Meselem, elektroneýtral ýa-da gowşak polýar molekulalaryň ($A-B$) ionlar bilen (C we D) täsir edişmegi üç stadiýadan ybaratdyr:



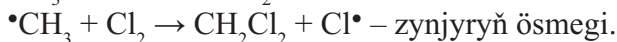
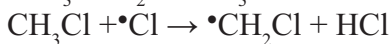
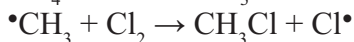
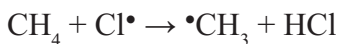


Polýar reagentler nukleofilere we elektrofillere bölünýärler. Nukleofil ýa-da elektron donor reagentler, organiki molekuladaky uglerod atomlaryna, öz elektronlaryny bermek bilen, himiki baglanyşygy emele getirýär. Elektrofil ýa-da elektron akseptor reagentler bolsa, himiki baglanyşygy organiki molekulalaryň düzümindäki uglerod atomlaryndan elektronlary kabul etmek arkaly ýüze çykarýarlar. Nukleofil reagentlere gaýtaryjylar (elektron berijiler), elektrofil reagentlere bolsa okislendirijiler (elektron kabul edijiler) hökmünde garamak bolar. Okislenme – gaýtarylma reaksiýalary ýaly nukleofil we elektrofil reaksiýalary hem özara baglanyşykdadyrlar.

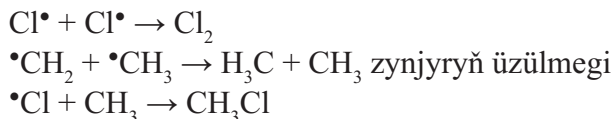
Kowalent baglanyşygyň gomolitiki üzülmegi bolsa elektron jübütiniň dargamagy arkaly geçýär:



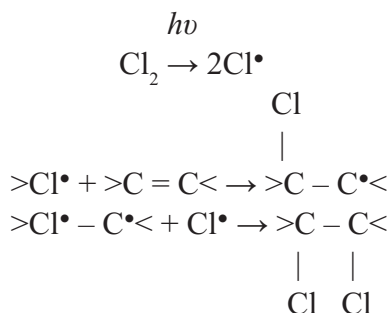
Gomolitiki reaksiýalaryň netijesinde erkin radikallar emele gelip, häzirki wagtda organiki reaksiýalaryň köpüsiniň (okislenme, galogenleşdirmе we ş.m.) erkin radikallary emele getirmek arkaly geçýändigini subut edildi. Muňa zynjyr görnüşli reaksiýalary mysal getirmek bolar. Çünki, bular ýaly reaksiýalarda erkin radikallaryň molekulalar bilen täsir edişmekleri netijesinde zynjyryň ösmegi üçin gerek bolan täze radikallar emele gelýär. Galogenleriň ýagtylygyň täsiri astynda uglewodorodlar bilen reaksiýasy, erkin radikally zynjyr görnüşli reaksiýalara mysal bolup biler:

$$h\nu$$


Erkin radikallaryň özara täsir edişip, molekulalary emele getirmegi bolsa zynjyryň üzülmegine getirýär.



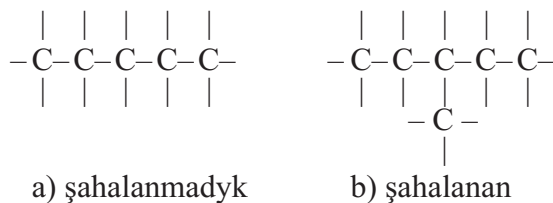
Mundan başga-da, zynjyryň üzülmegine radikallaryň reaksiýa gaplaryň diwarlary bilen çaknyşmagy we garyndylaryň molekulary bilen täsir edişmegi hem sebäp bolup biler. Erkin radikallar ýa-da atomlar ikili baglanyşygy bolan molekular bilen täsir edişenlerinde π -baglanyşygy gomolitiki üzülişe sezewar bolup, täze radikallar emele gelýär:



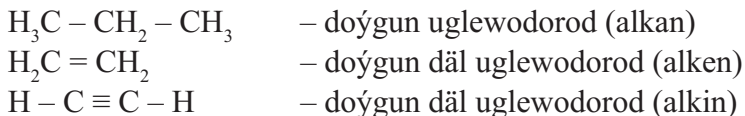
π -baglanyşygy üzmek üçin sarp edilýän energiýanyň mukdary emele gelýän radikal näçe durnukly boldugyça şonça hem azdyr. Radikally reaksiýalar polimerleşme proseslerinde uly rol oýnap, täze polimer materiallaryň alynmagyna ýardam edýär.

Ýokarda görşümüz ýaly, ýagny organiki birleşmelerde «uglerod skeletleriniň» görnüşi köp dürli we çylşyrymly bolup, belli bir sistema boýunça klassifikasiýalaşdyrmazdan, organiki maddalary öwrenmeklik asla mümkin däldir. Struktura teoriýasynyň esasynda hemme organiki maddalar – *asiklikli* we *siklikli* birleşmeler diýlip atlandyrylýan iki sany uly topary emele getirýärler.

Asiklikli (ýa-da alifatiki) birleşmeler aýyk zynjyrlý bolup, öz gezeğinde şahalanman we şahalanmadyk zynjyrlý uglewodorodlara bölünendir:



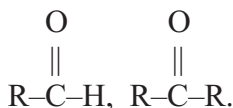
Mundan başga, asiklikli birleşmeler, uglerod atomlarynyň arasyndaky baglanyşygyň häsiýetine we tebigatyna bagly bolan doýgun we doýgun däl uglewodorodlary ýüze çykarýarlar. Doýgun (parafinler) uglewodorodlarda uglerod-uglerod baglanyşygy sada baglanyşyk bolup, olara **alkanlar** diýilýär. Doýgun däl uglewodorodlarda uglerod-uglerod baglanyşygy ikä ýa-da üçe deň bolup, olar degişlilikde **alkenler** (alkadiýenler) we **alkinler** diýlip atlandyrylýar.



Asiklikli organiki birleşmeleriň köpüsi düzüminde uglerod we wodorod atomlaryndan başga-da beýleki, elementleriň atomlaryny saklaýarlar we olary esasan aşadaky toparlara bölmek bolar.

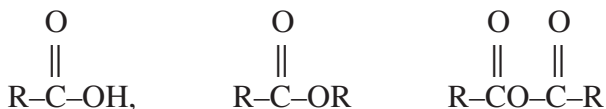
1) Kislorodly asiklikli organiki birleşmeler, uglewodorodlaryň okislenmegi netijesinde emele gelýän maddalardyr. Bular öz gezeginde birnäçe toparlara bölünýär:

- a) uglerodyň birinji derejeli okislenmegi ýa-da uglerodyň kislorod bilen sada baglanyşygy emele getirmegi --R--OH , R--O--R . Bulara spirtler we sada efirler degişlidir;
- b) uglerodyň ikinji derejeli okislenmegi ýa-da uglerodyň kislorod bilen ikili baglanyşygy emele getirmegi



Bulara bolsa aldegidler we ketonlar degişlidirler:

- ç) Uglerodyň üçünji derejeli okislenmegi ýa-da şol bir uglerod atomynyň kislorod atomlary bilen üç walent goly bilen birleşmegidir.



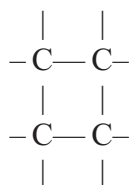
Ýagny, organiki kislotalar olaryň çylşyrymly efirleri we angidridleri.

Düzümünde uglerody we suwy saklaýan organiki birleşmeler uglewodlar ady bilen öňräkden bäri bellidir. Ýöne, gijiräk muňa laýyk gelmeýän, haýsy-da bolsa başga bir alamatlary boýunça maddalaryň şol toparyna degişli bolan birleşmeler hem tapyldy.

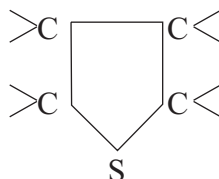
2. Galogenli organiki birleşmeler (predel we predel däl uglewodorodlaryň galogenli önümleri we ş.m.).

3. Azotly organiki birleşmeler (nitrobirleşmeler, aminler, diaminler, kislotalaryň amidleri, nitril birleşmeler, aminokislotalar we beloklar). Şeýle hem beýleki elementleri saklaýan organiki maddalaryň dürli görnüşleri.

Siklikli birleşmelere düzüminde ýapyk zynjyrlary saklaýan molekulalar degişlidir. Halkalar diňe uglerod atomlaryndan ybarat bolsalar, olara **karbosiklikli birleşmeler**, uglerod atomlaryndan we beýleki elementlerden (O, S, N we ş.m.) durýan bolsalar **geterosiklikli birleşmeler** diýlip at berilýär.

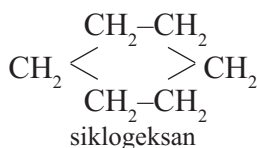
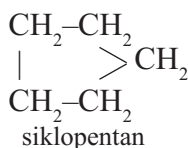


karbosiklikli
birleşme

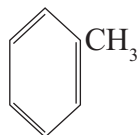
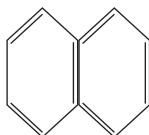
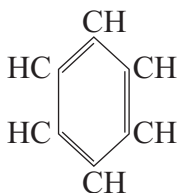


geterosiklikli
birleşme

Karbosiklikli birleşmeler aliklikli we aromatiki birleşmelere bölünýärler. Alisiklikli birleşmelere düzüminde ýapyk zynjyry saklaýan, alifatiki birleşmeleriň häsiýetini ýüze çykarýan molekulalar degişlidir.



Aromatiki birleşmeler, düzüminde benzol halkasyny saklaýan karbosiklikli molekulalardyr.

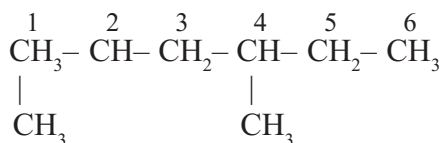


12.2. ORGANIKI BIRLEŞMELERİN HALKARA SISTEMALY NOMENKLATURASY BARASYNDA UMUMY DÜŞÜNJE

Halkara sistemaly nomenklatura uglewodorod skeletiniň gurluşyna esaslanandyr. Bu nomenklatura esasynda şahalanmadyk zynjyrlý doýgun uglewodorodlary, sanlaryň grekçe atlarynyň soňuna «an» goşulmasyny goşup atlandyryýarlar (*metan* CH_4 , *etan* C_2H_6 , *propan* C_3H_8 , *butandan* C_4H_{10} başgasy).

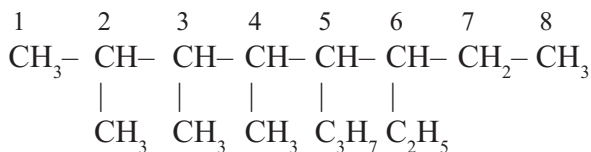
Meselem, C_6H_{14} – geksan, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ – geksadekan, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ – eýkozan.

Şahalanan zynjyrlý uglewodorodlary iň uzyn şahalanmadyk uglerod zynjyry (esasy zynjyr) boýunça atlandyryp, şahalaryň ugry boýunça ýerleşen uglewodorodlary bolsa goşmaça atlandyryýarlar. Goşmaça atlandyrylýan uglewodorodlaryň önünden, esasy uglewodorod skeletiniň gapdal zynjyryny saklaýan uglerod atomlarynyň ter-tip belgisi goýulýar. Munuň üçin, esasy zynjyry şahalanmanyň golaý ýerleşen tarapyndan başlap belgilemeli. Meselem:



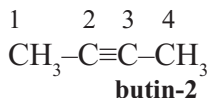
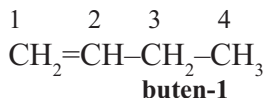
2,4-dimetilgeksan

Gapdal zynjyrlarynda ýerleşen uglewodorodlar çylşyrymlaşmagyň artmak tertibi boýunça atlandyrylýar.



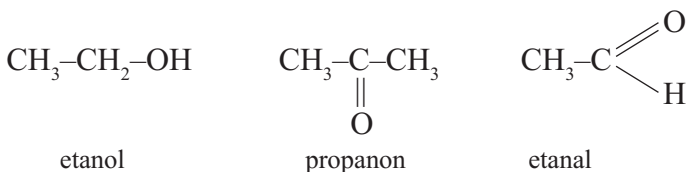
2, 3, 4-trimetil, 6-etil, 5-propil oktan

Doýgun däl uglewodorodlar degişli doýgun uglewodorodlaryň soňundaky «an» goşulmasyny «en»-e (bir sany ikili baglanyşykly), «diýen»-e (iki sany ikili baglanyşykly) we «in»-e (bir sany üçli baglanyşykly) hem-de «diin»-e (iki sany üçli baglanyşykly) çalyşmak arkaly atlandyrylýar.



Esasy uglewodorod zynjyryny köp baglanyşygyň golaý ýerleşen tarapyndan belgiläp başlamalydyr.

Organiki birleşmeleriň beýleki toparlaryny hem uglewodorodlaryň atlandyrylyş düzgünleri esasynda atlandyrylýar, emma bu toparlaryň birleşmeleriniň atlarynyň soňundaky goşulmalar örän özboluşlydyr. Meselem, spirtleriň atlary «ol» aldegidleriňki «al», ketonlaryňky bolsa «on» goşulma bilen gutarýar.



Doýgun uglewodorodlaryň radikallaryny «an» goşulmasyny «il»-e (CH_3 -metil, C_2H_5 -etil we ş.m.) çalyşmak arkaly, doýgun däl uglewodorodlaryň radikallaryny bolsa degişli uglewodorodlaryň atlarynyň yzyna «il» goşulmasyny goşmak arkaly atlandyryýarlar. Meselem:

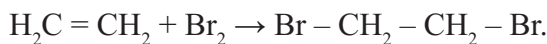


12.3. UGLEWODORODLAR

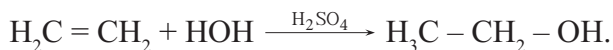
Uglewodorodlar organiki birleşmeleriň in ýönekeýi bolup, düzümi boýunça diňe wodoroddan we wodoroddan ybaratdyr. Her bir organiki birleşmelere mahsus bolşy ýaly, olar gomologiki hatary emele

getirýärler. Gomologiki hataryň her bir täze agzasy önündäki uglewodoroddan CH_2 – topar bilen tapawutlanýar. Gomologiki hatarlar himiki häsiýeti umumy we gurluşy boýunça birmeňzeş bolan diňe CH_2 – toparynyň sany bilen tapawutlanýan organiki maddalary birleşdirýär. Doýgun (predel) uglewodorodlaryň umumy formulasy $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ görnüşinde bolup, olar gomologiki hatary düzýärler (12.1-nji tablisa seret). Bu uglewodorodlaryň molekulalarynda uglerod atomlary biri-biri bilen berk τ -baglanyşyk arkaly birleşýär. τ -baglanyşygyň ýeterlik derejede berk bolmagy, doýgun uglewodorodlaryň himiki aktiwliginiň pesliginiň esasy sebäbiniň biridir. Doýgun uglewodorodlaryň himiki reaksiýalary $\text{C}-\text{H}$ baglanyşygyň τ -baglanyşygyň üzülmegi netijesinde geçýär. Şeýlelikde, wodorodyň ýerini başga atomlar ýa-da atomlar topary eýeleýär. Olaryň okislenmegi diňe bir $\text{C}-\text{H}$ baglanyşygyň däl, eýsem $\text{C}-\text{C}$ baglanyşygyň üzülmegi arkaly hem geçýär. Nebit we tebigy gazlar doýgun uglewodorodlaryň esasy çeşmesidir. Doýgun uglewodorodlar himiki nukdaý nazardan inert maddalar bolup, diňe ýokary temperaturada we katalizatorlaryň täsir etmeginde himiki reaksiýa girýär. Doýgun uglewodorodlara esasan, çalyşma reaksiýalary häsiýetlidir. Umumy formulasy C_nH_{2n} doýgun däl ýa-da etilen uglewodorodlary (alkenler ýa-da olefinler) uglerod-uglerod atomlarynyň arasynda ikili baglanyşygy, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ formulaly asetilen uglewodorodlary bolsa üçli baglanyşygy emele getirýärler.

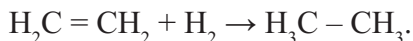
Olefin uglewodorodlarynda SP^2 gibridleşmäniň örän gowşak π -baglanyşygy emele getirmegi, olaryň himiki aktiwliginiň esasy sebäbidir. Doýgun däl uglewodorodlara, birleşme we polimerleşmeli reaksiýalary mahsusdyr. Birleşme reaksiýalaryna etileniň bromy birleşdirmegini mysal getirmek bolar:



Alkenler suwuň molekulasyňy birleşdirip, spirtlere öwrülýärler:

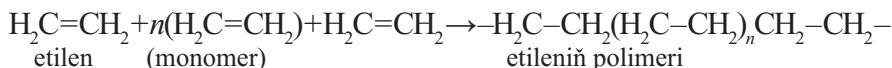


Mundan başga-da, alkenler dürli molekulalary birleşdirmäge ukyplydyr. Meselem:

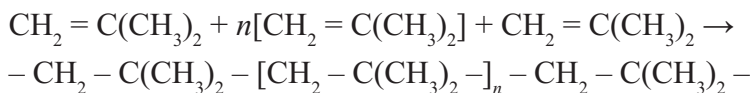


Olefinlere polimerleşme reaksiýalary örän mahsusdyr. Birnäçe olefin uglewodorodlaryň biri-biri bilen birleşmek prosesine *polimerleşme* diýilýär.

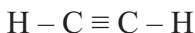
Meselem:



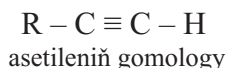
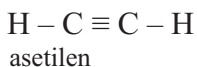
Izobutileniň polimerleşmegi bolsa kauçuk görnüşli materiallaryň emele gelmegine getirýär.



Alkinleriň (asetilen uglewodorodlarynyň) gomologiki hatarynyň ilkinji agzasy asetilendir.

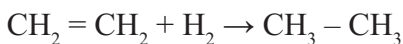
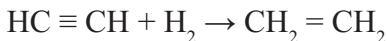


Asetileniň molekulasynda wodorod atomyny uglewodorod radikalary bilen çalyşmak arkaly gomologiki hataryň islendigini almak bolar:

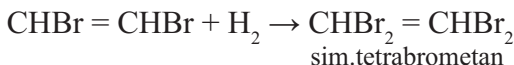
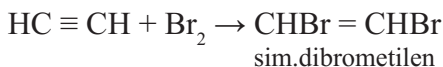


Alkinleriň doýgunlyk derejesi olefin uglewodorodlarynyňka garanynda örän pesdir, şonuň üçin hem olara birleşme reaksiýalary has-da mahsusdyr. Meselem,

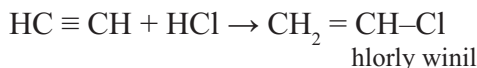
a) wodorodyň birleşdirilmegi



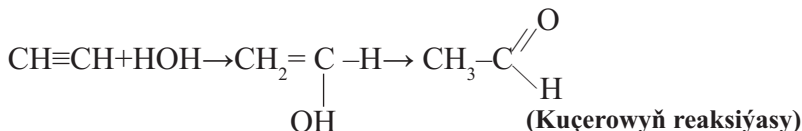
b) galogenleriň birleşdirilmegi:



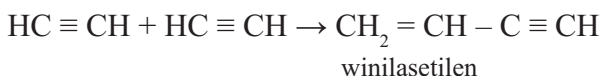
ç) hlorly wodorodyň birleşdirilmegi:



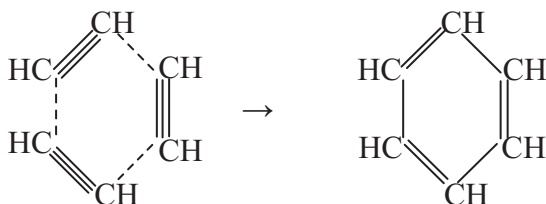
Asetilen uglewodorodlaryna gidratasiýa reaksiýalary hem häsiýetlidir (reaksiýa katalizatorly geçýär).



Alkinler polimerleşme reaksiýalaryna hem girýärler.

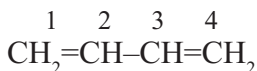


Ýokary temperaturada bolsa asetileniň molekulalarynyň polimerleşmegi netijesinde benzol emele gelýär.

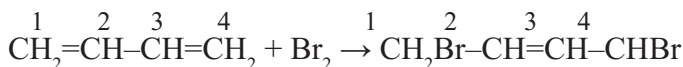


Düzümünde iki sany ikili baglanyşygy saklaýan predel däl uglewodorodlara **diýen** uglewodorodlary diýilýär.

Meselem, **diwinil** ýa-da **butadiýen**



Diýen uglewodorodlaryna aýratyn mahsus bolan häsiýetleriň biri hem, olaryň bir walentli atomlary ýa-da radikallary özara ikili baglanyşykly goňşy uglerod atomlaryna (1 we 2 ýagdaýyndaky), şonuň ýaly hem sistemada ikili baglanyşyga galtaşýan çetde ýerleşen uglerod atomlaryna (1 we 4) birleşdirilip bilijilik ukybydyr. Netijede, molekulada ikili baglanyşygyň ýeri üýtgeýär (2 we 3).



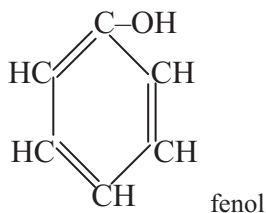
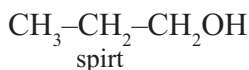
Beýleki predel däl uglewodorodlaynda (alkenler, alkinler) bolşy ýaly, polimerleşme reaksiýasy diýen uglewodorodlaryna hem mahsusdyr.

12.4. DÜZÜMINDE KISLOROD SAKLAÝAN ORGANIKI BIRLEŞMELER

Kislorod saklaýan organiki birleşmelere spirtler, aldegidler, ketonlar, karbon kislotalary, sada we çylşyrymly efirler degişlidir.

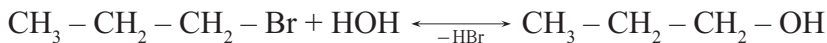
12.4.1. Spirtler we fenollar

Molekulalarynda bir ýa-da birnäçe wodorod atomlaryny gidroksid gruppalary bilen çalşan asiklikli uglewodorodlara spirtler, benzol ýadrosyna bolsa fenollar diýilýär.

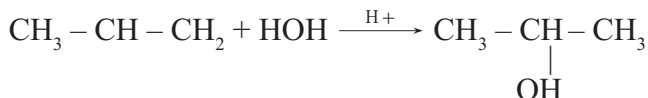


Molekulalarynda gidroksid toparlaryň sanyna görä, olar bir, iki, üç we köp atomly spirlere bölünýärler. Sada (bir atomly) spirlere metanol CH_3OH , iki atomly spirlere 1, 2-etandiol $\text{CH}_2\text{OH--CH}_2\text{OH}$, üç atomly spirlere bolsa 1, 2, 3-propantriol (gliserin) $\text{CH}_2\text{OH--CHOH--CH}_2\text{OH}$ degişlidir. Ýönekeý fenola, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ degişli bolup, iki we köp atomly fenollarda gidroksid (--OH) toparyny «**oksi**» goşulmasy bilen atlandyrylýar. Meselem, dioksibenzol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$. Doýgun uglewodorodlar ýaly bir atomly spirtler umumy formulaly $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ gomologiki hatary emele getirýärler.

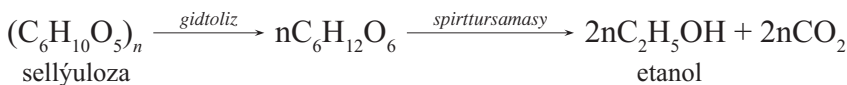
Bir atomly doýgun spirtler aşgarly suwly erginlerinde galogen saklaýan uglewodorodlaryň (galogenalkanlaryň) gidrolizlenmegi netijesinde emele gelýärler.



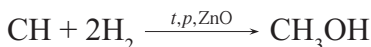
Aşgarlar reaksiýany çaltlaşdyrmak bilen sistemany birtaraplaýyn prosese öwürýär. Spirt almak üçin katalizatorlaryň (H_2SO_4 , ZnCl_2 we ş.m.) gatnaşmagynda bolup geçýän olefinlere suwuň molekulasyňy birleşdirmek reaksiýasy giňden ulanylýar.



Senagatda bolsa spirtler köp mukdarda agaç gyryndysyny gaýtadan işlemek arkaly alynýar. Meselem, sellýulozany gidrolizlemek ýoly bilen etil spirti öndürilýär.



Metanoly H_2 we CO garyndysyny ýokary temperaturada we basyşda katalizatorlaryň üstünden geçirmek arkaly sintetiki usul bilen alynýar.

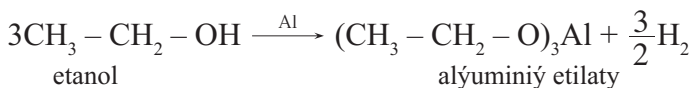


Fenol hem-de onuň gomologlaryny daşkömürden we sintetiki usullary ulanmak arkaly öndürýärler.

Spirtleriň himiki häsiýetleri. Spirtler gidroksid toparynda wodorod-kislorod baglanyşygynyň örän gowşakdygy sebäpli, köp dürli reaksiýalara gatnaşýarlar. Şonuň üçin hem spirtler organiki sintezde giňden ulanylýar.

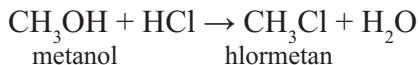
Spirtlere häsiýetli bolan reaksiýalaryň käbirleri aşakdakylardan ybaratdyr.

a) Gidroksid toparyndaky wodorod metallaryň çalyşmagy bilen alkogolyatlaryň emele gelmegi:

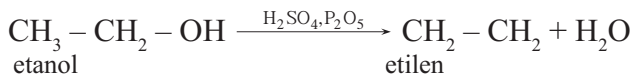


Bu görnüşli reaksiýalarda spirtler kislotalaryň häsiýetlerini ýüze çykarýarlar.

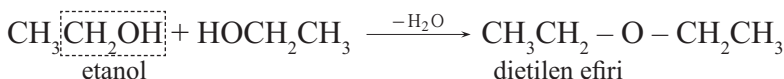
b) Spirtlerde gidroksid toparynyň galogenler bilen doly çalyşmagy:



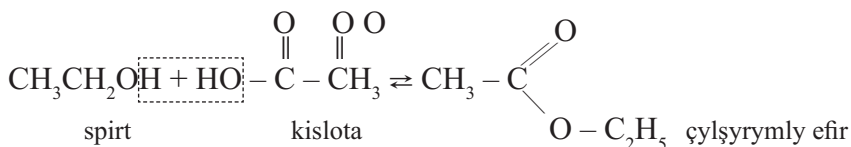
ç) Spirtleriň degidratasiýasy (suw aýyrýan maddalaryň gatnaşmagynda spirtleriň molekulasyndan suwuň molekulasyňyň bölünip çykmagy):



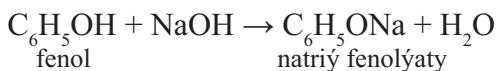
Eger-de spirtleriň iki molekulasy birleşende bir molekula suw bölünip çykýan bolsa, onda sada efir emele gelip, olarda uglewodorod radikallary kislorod atomy bilen σ -baglanyşygy arkaly baglanyşýar:



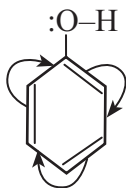
Kislotalar bilen spirtler çylşyrymly efirleri emele getirýärler:



Fenollar himiki häsiýetleri boýunça spirtlerden ep-esli derejede tapawutlanýar. Munuň sebäbini, kislorod atomyndaky bölünmedik elektron jübütleriniň benzol halkasynyň π -elektronlaryna tarap süýşmegi bilen düşündirmek bolar. Öz gezeginde kislorod atomynda elektron dykzlygynyň kemelmegi, wodorod atomyndan elektron bulutjagazlarynyň kisloroda tarap süýşmegine getirýär. Netijede, H–O baglanyşygyň polýarlygy artyp, erginde fenol kislota häsiýetli dissosirlenmäni ýüze çykarýar. Aşgarlar bilen täsir edişip fenol duzları – fenolýatlary emele getirýär:



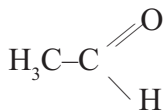
Fenol molekulasyňyň shematiki gurluşy aşakdaky ýalydyr:



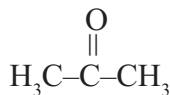
Kislorod atomynyň bölünmedik elektron jübütleriniň, benzol halkasynyň π -elektronlaryna tarap süýşmegi netijesinde, uglerod atomlary otrisatel zaryadlanýar. Şeýlelikde, benzol halkasynyň C–H baglanyşygyna gatnaşýan elektron bulutjagazlary, wodorod atomyna tarap süýşýärler we polýarlaşmagyň netijesinde C–H baglanyşygy gowşaýar. Şonuň üçin hem, fenolyň benzol halkasyndaky wodorodlar öz ornuny başga atomlar ýa-da atomlar topary bilen örän ýeňil çalyşýarlar. (NO_2 ; CH_3 , galogenler we ş.m.) Fenollar sada we çylşyrymly efirleri emele getirýän reaksiýalara gatnaşmaýarlar.

12.4.2. Aldegidler we ketonlar

Aldegidlere we ketonlara düzüminde karbonil toparyny $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ saklaýan organiki birleşmeler degişlidir. Karbonil toparyndaky uglerodyň hem kislorodyň arasyndaky ikili baglanyşyk (σ , π) elektron dykzlygynyň has elektrootrisatel kisloroda ($\text{O}^{\delta-}$) tarap süýşmegi netijesinde güýçli polýarlaşandyr. Aldegidlerde karbonil topar bir uglewodorod radikaly hem-de bir wodorod atomy bilen, ketonlarda bolsa iki sany uglewodorod radikaly bilen baglanyşandyr.

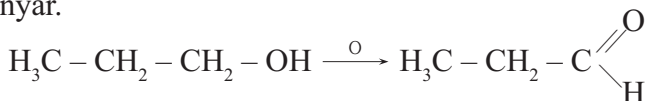


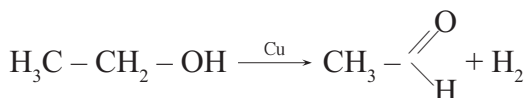
aldegid



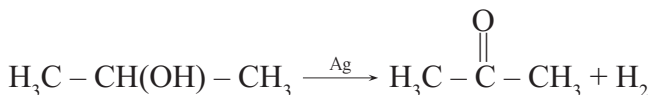
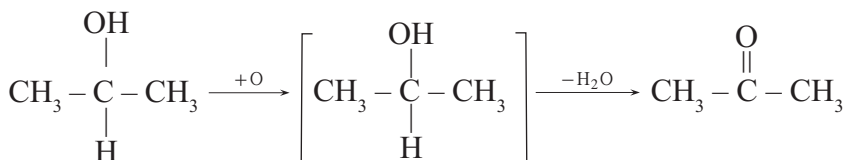
keton

Aldegidler diňe bir uglewodorod radikalyny saklaýan spirtleri oksidlendirmek ýa-da olaryň düzüminden wodorody gysyp çykarmak arkaly alnýar.

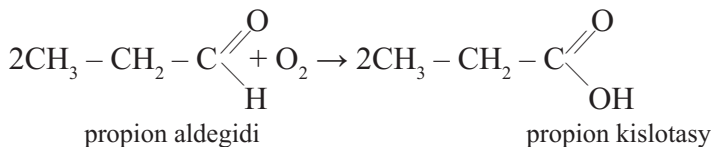




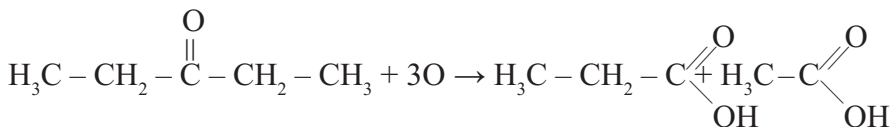
Düzüminde iki sany uglewodorod radikalyny saklaýan spirtler oksislendirilende ýa-da olaryň düzüminden katalizatoryň kömegi bilen wodorod gysylyp çykarylada ketonlar emele gelýärler:



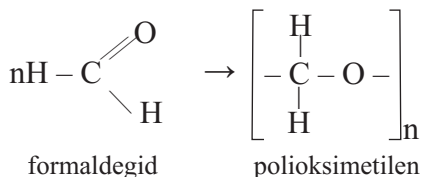
Himiki häsiýetleri. Karbonil topar aldegidleriň we ketonlaryň molekulalarynda ýokarlandyrylan reaksiýa ukyplylygy döredýär. Aldegidler we ketonlar oksilenme, birleşme, çalyşma we kondensa-siýa reaksiýalaryna gatnaşýarlar. Aldegidleriň karbonil toparyndaky baglanyşygyň gowşak bolanlygy sebäpli, olar ketonlara garanynda reaksiýa has ukyplydyrlar. Bu tapawut oksilenme reaksiýalarynda has-da güýçli duýulýar. Aldegidleri hatda gowşak okslendirijiler hem aňsatlyk bilen okslendirýärler. Netije-de bolsa karbonil grup-pasyndaky wodorodyň ornuny gidrooksid topary eýelemek bilen, aldegidler degişli kislotalara öwrülýärler:



Ketonlary ýokary temperaturada, katalizatorlaryň gatnaşmagyn-da diňe örän güýçli okslendirijiler (hrom garyndysy we ş.m.) oks-lendirýärler. Netije-de uglewodorod radikalyny karbonil topar bilen baglanyşdyrýan uglerod-uglerod baglanyşygy üzülip, iki sany kislota emele gelýär.



Ketonlardan tapawutlylykda aldegidler polimerleşme reaksiýasyna hem gatnaşýarlar. Hatda, garynja aldegidi (formaldegid) katalizatorlaryň gatnaşmagynda (HCl , H_2SO_4) otag temperaturasynda hem polimerleşýär:



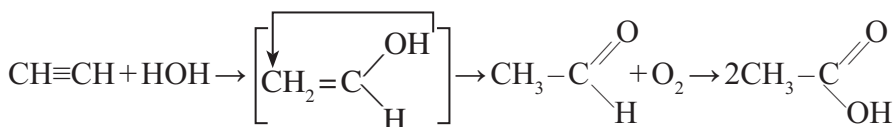
Reaksiýa örän ukyplydyklary sebäpli, ketonlar we aldegidler organiki sintezde giňden ulanylýarlar.

12.4.3. Karbon kislotalary

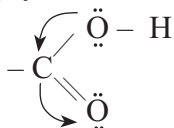
Düzüminde karboksil $-\text{COOH}$ toparlaryny saklaýan, organiki birleşmelere karbon kislotalary diýilýär. Molekulalarynda karboksil gruppalaryň sanyna görä, karbonkislotalary bir, iki, üç we köp esasy bolup bilerler. Karboksil topary bilen baglanyşan radikalyň häsiýetine görä bolsa, kislotalar doýgun we doýgun dällere bölünýär.

Bir esasy doýgun karbon kislotalarynyň umumy formulasy $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ bilen aňladylýar. Bäşe çenli uglerod atomlaryny saklaýan kislotalar suwuk, başden ýokary uglerod atomlaryny saklaýanlary bolsa suwda eremeýän gaty maddalardyr.

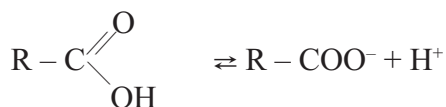
Karbon kislotalaryny umumy görnüşde almak üçin yzygiderlilikde, spirtleri aldegidlere çenli, aldegidleri bolsa kislotalara çenli okislendirýärler. Senagatda uksus (etan) kislotasyny Kuçerowyň reaksiýasy arkaly assetilenden alýarlar.



Karbon kislotalarynyň himiki häsiýetleri, olaryň molekulalaryndaky karboksil toparyň häsiýetine baglydyr. Karboksil toparynda elektron dykzlygynyň gidrooksid toparyndan $C=O$ tarap süýşmegi, $O-H$ baglanyşygynyň polýarlaşmagyna getirýär. Netijede, wodorod-kislorod baglanyşygy gowşaýar.

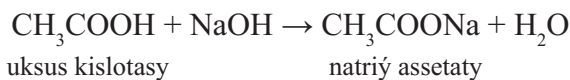


OH baglanyşygynyň gowşamagyny karbon kislotalarynyň dissosirlenmeginiň mysalynda görmek bolar.

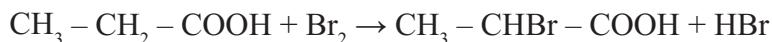


Organiki kislotalar – gowşak elektrolitlerdir. Düzüminde uglerod atomynyň sanynyň artmagy bilen kislotalaryň dissosirlenme derejesi peselýär. Mundan başga-da, kislotalaryň häsiýetleri alkil radikalyna we onuň karboksil topary bilen özara täsirine baglydyr.

Mineral kislotalar ýaly organiki kislotalar hem, metallar we olaryň oksidleri, gidroksidleri bilen täsirleşip, karbon kislotalarynyň duzlaryny emele getirýärler.



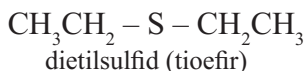
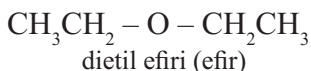
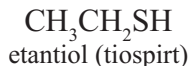
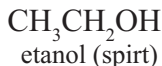
Karbon kislotalary galogenler bilen hem reaksiýa girýärler.



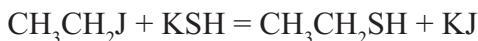
Kislotalar spirtler bilen garyşyp, çylşyrymly efirleri emele getirýärler.

12.5. KÜKÜRT SAKLAÝAN ORGANIKI BIRLEŞMELER

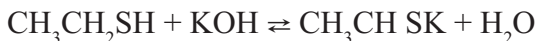
Kükürt elementleriň periodik sistemasynyň üçünji periodynyň altynjy toparynda ýerleşendir. Oňa kislorodyň analogy hökmünde garamak mümkin. Şonuň üçin hem kükürtli organiki birleşmeleriň köpüsi kislorodly birleşmelere ýakyndyr. Meselem:



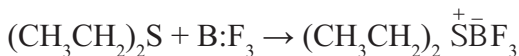
Tiospirtler tioefirler galogenalkanlaryň hem-de gidrosulfid we sulfid kaliniň täsir etmegi netijesinde alynýar. Meselem:



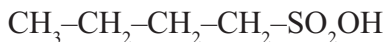
Tiospirtlerde kislota häsiýeti spirtlere seredeniňde uludyr. Şonuň üçin hem olar diňe bir metallar bilen däl, eýsem aşgarlar bilen hem ýeňil reaksiýa girip bilýärler. Meselem:



Tioefirler, kükürtdiň atomyndaky bölünmedik elektron jübütiniň hasabyna aproton kislotalar bilen reagirlaşýar. Meselem:



Iki walentli kükürdiň organiki birleşmeleri kisloroddan tapawutlylykda aňsatlyk bilen okislenýärler. Şeýlelik-de, kükürt ýokary walentligi ýüze çykarýan birleşmeleri emele getirýär. Meselem:



Kükürdiň şeýle organiki birleşmeleri emele getirmegi onuň atom radiusynyň ululy we elektrootrisatelliginiň bolsa kisloroddan pesligi bilen düşündirilýär.

12.6. DÜZÜMINDE GALOGEN WE AZOT SAKLAÝAN ORGANIKI BIRLEŞMELER

12.6.1. Galogen saklaýan uglewodorodlar

Bu birleşmeleri uglewodorodlarda wodorod atomlarynyň ýerini galogen atomlary bilen çalyşmak arkaly alýarlar. Praktiki taýdan organiki sintezde çig mal bolup hyzmat edýän, ftor we hlor saklaýan uglewodorodlar has ähmiýetlidir. Galogenli uglewodorodlaryň öz düzümindäki galogen atomlaryny başga atomlara, radikallara ýa-da funksional gruppalara çalşyp bilijilik ukyby olaryň esasy häsiýetleriniň biridir. Munuň sebäbi, uglerod-galogen baglanyşygynyň polýarlygynyň has güýçlidigi bilen düşündirilýär. Emma galogenli uglerod atomy ikili baglanyşyk saklaýan bolsa, onda uglerod-galogen baglanyşygy berkleşýär. Sebäbi uglerodyň *p*-elektronlary galogen atomynyň bölünmedik jübüt elektronlary bilen özara täsirleşýärler. Bu täsir edişme C–F-de örän güýçli ýagdaýda ýüze çykýar. Şoňa görä-de galogenli birleşmeler-de C–F-baglanyşygy iň berk baglanyşykdyr (baglanyşyk energiýasy 473 kJ/mol). Şeýlelikde, ftorly uglewodorodlar himiki taýdan ýeterlik derejede durnuklydyrlar we inertdirler. Muňa mysal edip, himiki taýdan örän durnukly tetraftoretleniň ($\text{FC}_2=\text{CF}_2$) polimerleşmeginden emele gelýän politetraftoretleni almak bolar.

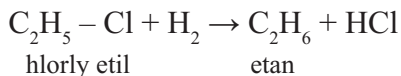
Hlor saklaýan uglewodorodlar praktiki taýdan örän ähmiýetlidir. Olaryň ýaglary organiki birleşmeleri eredijiler hökmünde giňden ulanylýar (CCl_4 -tetrahlormetan, CHCl_3 -trihlormetan ýa-da hloroform, CH_2Cl_2 -dihlormetan, we ş.m.).

Hlorly alkenlerden $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, hloretlen ýa-da hlorly winil we $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 1,1-dihloretlen, galogensaklaýan **diýen** uglewodorodlaryndan bolsa hlorpren ýa-da 2-hlor-1,3 butadiýen $\text{CH}_2=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$ we ş.m. praktikada örän giňden ulanylýar.

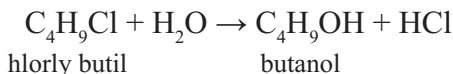
Düzüminde ftor we hlor saklaýan uglewodorodlara freonlar diýlip, olar örän güýçli sowadyjy serişdelerdir. Freonlar sowadyjy agregatlarda örän giňden ulanylýar.

Galogen saklaýan uglewodorodlara aşakdaky reaksiýalar häsiýetlidir:

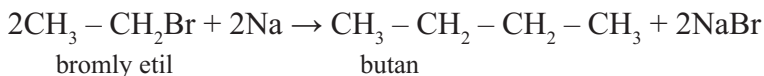
a) wodorod bilen reaksiýasy (gaýtarylma):



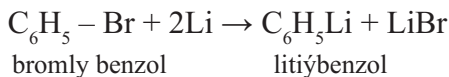
b) Suw bilen reaksiýasy (gidroliz):



ç) Aşgar metallary bilen reaksiýasy:

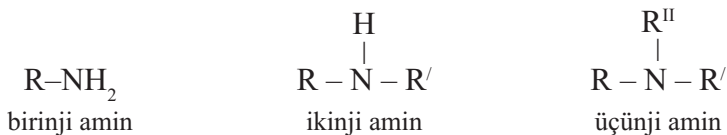


d) Metal organiki birleşmeleri emele getirme reaksiýalary:

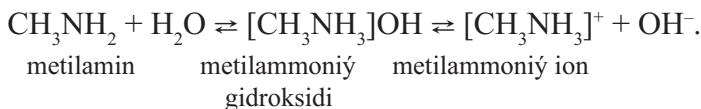


12.6.2. Azot saklaýan organiki birleşmeler

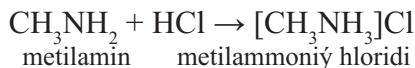
Azot saklaýan organiki birleşmeleriniň has giňden ýaýran görnüşleriniň biri hem aminlerdir. Aminler ammiagyň molekulasynda, wodorodyň ornuny uglewodorod radikallarynyň çalyşmagy netijesinde emele gelýärler. Eger-de, ammiagyň molekulasynda diňe bir wodorod atomy çalyşýan bolsa, onda oňa *birinji amin*, iki wodorod atomy çalyşýan bolsa, *ikilenji amin*, hemme üç wodorod atomy çalyşýan bolsa, *üçülenji amin* diýilýär:



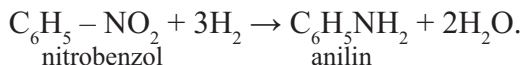
Aminler himiki nukdaý nazardan örän aktiwdirler. Olar suw bilen ýeňil reagirləşip, esas (esas görnüşli dissosirlenýän madda) emele getirýärler:



Kislotalar bilen täsir edişenlerinde aminler, duz emele getirmek bilen, özlerini esaslar ýaly alyp barýarlar.

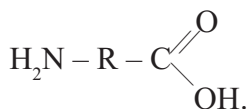


Aromatiki aminlerden anilin ýa-da fenilamin praktiki taýdan örän ähmiýetlidir. Anilin N.N.Zinin tarapyndan açylan reaksiýa boýunça alynýar:



Anilin reňkleýji maddalary, polimerleri we birnäçe beýleki organiki birleşmeleri almak üçin çig mal bolup hyzmat edýär. Düzümünde $-\text{NO}_2$ grupp saklaýan benzol we fenol nitrobirleşmeleriň içinde uly ähmiýete eýedir. Meselem, trinitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ – partlaýjy maddadyr.

Azot saklaýan organiki birleşmeleriň giňden ýaýran toparlarynyň biri hem aminokislotalardyr. Düzümünde uglewodorod radikaly bilen baglanyşan amin NH_2 we karboksil (COOH) gruppalaryny saklaýan birleşmelere *aminokislotalar* diýilýär:

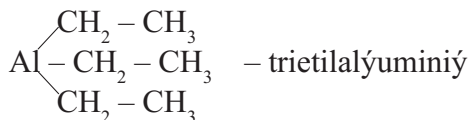


Aminokislotalar aminleriň we organiki kislotalaryň häsiýetlerini ýüze çykarmak bilen, suwda örän gowy ereýär. Aminokislotalar beloklaryň esaslaryny düzýän maddalardyr.

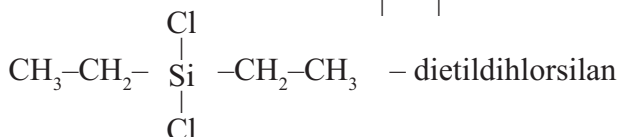
12.7. ELEMENTORGANIKI BIRLEŞMELER

Eger-de, uglerodyň we organogen däl elementleriň (organogenler diýip C, H, O we N aýdylýar) atomlarynyň arasynda iň bolmanda ýeke baglanyşyk bar bolsa, onda bular ýaly maddalara *elementorganiki birleşmeler* diýilýär. Elementorganiki birleşmeler tebigatda duş gelmän, olar sintetiki ýol bilen alynýar. Praktiki taýdan aşakdaky birleşmeler uly ähmiýete eýedir.

a) metalloorganiki birleşmeler:



b) kremniýorganiki birleşmeler ($-\overset{|}{\text{Si}}-\overset{|}{\text{C}}-\text{Cl}$), meselem:



ç) fosfororganiki birleşmeler, ($-\overset{|}{\text{P}}-\overset{|}{\text{C}}-$ ýa-da $-\overset{|}{\text{P}}-\overset{|}{\text{C}}-$), meselem:

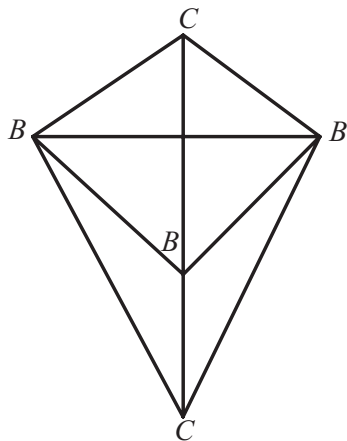


d) bororganiki birleşmeler ($-\text{B}-\text{C}-$), meselem:



Elektronika, awiasiýa, raketa gurluşygy we häzirki zaman tehnika-synyň beýleki ýerleri has ýokary we pes temperaturalarda, agressiw sredalara örän durnukly, ýanmaýan we aýratyn häsiýetli (meselem, ýarymgeçirijilik, katalitiki we ş.m.) materiallary gözlemäge mejbur edýär.

Hatda şol bir topara degişli elementorganiki birleşmeleriň häsiýetleri hem örän dürlüdür. Munuň sebäbi, olaryň häsiýetleri örän köp faktorlara baglydyr, (meselem, baglanyşygyň görnüşlerine, atomlaryň we molekulalaryň gurluşyna, molekuladaky radikallaryň düzümine we gurluşyna we ş.m.). Bu bolsa täze-täze madda-



12.3-nji surat. 1,5- $\text{B}_2\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_5$ gurluşy (B we C-bilen baglanyşan wodorod atomlary suratda görkezilen däldir).

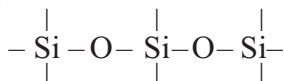
lary sintezlemäge giňden mümkinçilik berýär. Şeýle maddalara karboranlar degişlidir. Olar düzüminde bor we uglerod ýadrolaryny saklap, BnCH_{2n+2} formula bilen aňladylýan maddalardyr. 12.3-nji suratda $n=3$ -e deň bolan karboranyň strukturasynyň shemasy şekillendirilendir.

Karboranlardaky wodorod atomlary başga atomlar we atomlar topary bilen ýerlerini ýeňillik bilen çalyşýarlar, boruglerod «skletiniň» özi bolsa, okislendirijileriň, aşgarlaryň täsirine örän durnuklydyr.

Karbonlaryň köpüsi ýokary temperatura döz gelýän durnukly, berk materiallardyr.

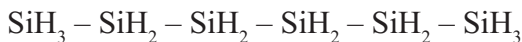
12.7.1. Kremniýorganiki birleşmeler

Elementorganiki birleşmeleriň içinde has doly öwrenileni kremniýorganiki birleşmelerdir. Bu birleşmeler, has-da olaryň ýokary molekulýar birleşmeleri dürli ýerlerde giňden ulanylýar. Kremniýorganiki birleşmelere kislotalar (HF-dan başgasy), gowşadylan aşgarlar, dürli okislendirijiler, howanyň çyglylygy täsir etmeýär. Kremniýorganiki birleşmeleriň ulanylmagy elektroagregatlaryň işleýiş möhletini azyndan dört-bäş esse uzaldýar. Mundan başga-da, bu maddalar 200°C we ondan ýokary temperaturada häsiýetini üýtgetmän ýokary hilli dielektrik material hökmünde ulanylýarlar. Aýna matalarynyň we kremniýorganiki birleşmeleriň esasynda, izolýasion materiallarynyň iň gowularyndan biri bolan aýnatekstolit alynýar. Matalar, kagyzlar, gaýyşlar we beýleki materiallar bolsa kremniýorganiki birleşmeler bilen eýlenilen wagtynda gidrofob häsiýete eýe bolýarlar. Kremniýorganiki birleşmeleriň spesifiki häsiýetleri ilkinji nobatda kremniý we kislorod atomlaryny baglanyşdyryp berk zynjyry emele getirýän siloksan baglanyşygynyň $-\text{Si}-$ durnuklylygyna baglydyr (baglanyşma energiýasy 445 kJ/mol).

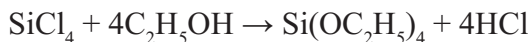


Siloksan baglanyşygy birleşmelere dielektrik häsiýetini berýär. Kremniý galan walentliklerini uglewodorod radikallary bilen baglanyşyga sarp edýär.

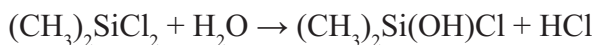
Kremniý-kremniý baglanyşygy siloksan baglanyşygyna görä
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{Si}-\text{Si}- \\ | \quad | \end{array}$
gowşakdyr (baglanyşma energiýasy 212 kJ/mol). Şonuň
üçin-de, kremniý uglerod ýaly; diňe kremniý atomlaryndan durýan
uzyn zynjyrlary emele getirmeýär. Kremniý-kremniý $-\text{Si}-\text{Si}-$ bagla-
nyşykly birleşmelere *silanlar* diýilýär. Silanlaryň gomoligiki hatary-
nyň iň ulusy geksasilandyr.



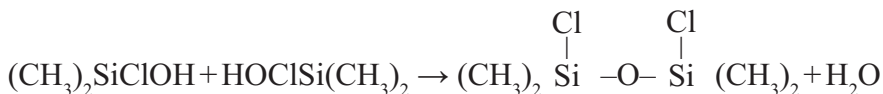
Kremniý-uglerod $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{Si}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$ we uglerod-uglerod $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$
baglanyşyklary berklikleri boýunça, takmynan, birmenşeşdirler
(degişlilikde 311 we 332 kJ/mol). Şonuň üçin hem uglewodorod ra-
dikallary kremniýorganiki birleşmeleriniň molekulalary bilen ýeterlik
derejede berk baglanyşandyr. Pes molekulýar kremniýorganiki birleş-
meler organosiloksanlar, ýokary molekulýar birleşmeler bolsa-polior-
ganosiloksanlar diýip atlandyrylýar. Organosiloksanlar ilkinji gezek,
kremniý hlوريدiniň etil spirti bilen täsir edişmegini netijesinde alyndy.



Poliorgansiloksanlar, hlorsilanlary (RSiCl_3 ; R_2SiCl_2 ; R_3SiCl)
ýa-da ortokremniý kislotasynyň efirlerini ($\text{R}-\text{Si}(\text{OR})_3$; $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$;
 R_3SiOR) gidrolizlemek arkaly alynýar.



Emele gelen gidroksid saklaýan organsiloksanlar katalizatorlaryň
gatnaşmagynda gyzdyrylanda suwuň molekulasyň bölüp çykarmak
bilen özara täsiri esasynda poliorgansiloksanlary emele getirýärler.



Diňe bir gidrooksid gruppasyny saklaýan organsiloksanlar di-
merleri suwuk maddalardyr. Gidrooksid gruppasynyň ikisini sakla-
ýanlary bolsa, 4–7-ä çenli atomlaryny saklaýan suwuk we 7-den köp
bolan kremniý atomlaryny saklaýan gaty görnüşli polimer siloksan
zynjyrlaryny ýüze çykarýarlar. Häzirki wagta çenli elementorganiki

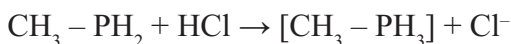
birleşmeleriň içinde senagatda giňden ulanylýany diňe kremniý organiki birleşmeleridir.

12.7.2. Fosfororganiki birleşmeler

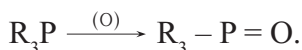
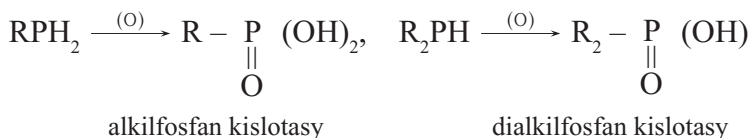
Fosfor azodyň analogy bolup, olaryň organiki birleşmeleriniň arasynda käbir meňzeşlikler bardyr. Meselem:



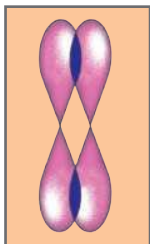
Aminler we ammoniý birleşmelerine meňzeşlikde ikilenji we üçülenji fosfinler hem-de fosfonlar mälimdir.



Emma fosfinleriň esas häsiýetleri aminlere garanyňda has gowşakdyr. Fosfor birleşmeleriniň azot birleşmelerinden aýratynlygynyň biri hem, olaryň elektrotrisetel atomlar bilen ýeňil täsir edişmäge ukyply bolmagydyr. Fosfororganiki birleşmeleriň bu häsiýetleri fosfinlerde we üç walentli fosforyň beýleki birleşmelerinde baglanyşyga gatnaşmaýan elektron jübütiniň azoda garanyňda ýadrodan has daşda ýerleşenligi bilen düşündirilýär. Elektron ýadrodan näçe daşda ýerleşdigiçe onuň ýadro bilen baglanyşygy gowşap, şonça hem aňsatlyk bilen başga atoma geçýär. Meselem, fosfinler degişli oksidleri emele getirip, ýeňillik bilen okislenýärler. Birilenji we ikilenji fosfinler okislenende, degişlilikde alkilfosfan we dialkilfosfan kislotalary, üçülenji fosfinleriň okislenmeklerinde bolsa oksidler emele gelýärler. Meselem:



Bu birleşmeleri hlorfosfinlerden hem almak bolar. Hlory birleşdirmek bilen hlorfosfinler hlorfosforanlara öwrülýärler. Hlorfosforanlar bolsa öz gezeginde gidrolizlenmek bilen, alkilfosfan we dialkilfosfan kislotalaryny emele getirýärler. Meselem:



XIIIbap

HIMIÝA YLMYNYŇ PRAKTIKI ÄHMIÝETI

Ylmy – tehniki progresiň esasy ugurlarynyň biri hem halk hojalygyna himiýany ornaşdyrmakdyr. Munuň özi häzirki zaman tehnologiýasynyň himiki usul bilen alnan önümleriň giňden ulanylmagydyr.

Himiýa ylmy ýüze çykaly bäri adamzada hyzmat edip gelýär. Häzirki zamanda oba hojalygynyň we senagatynyň dürli pudaklarynda himiýanyň roly örän uludyr. Ýagny, ýangyç-energetiki kompleksiniň, metallurgiýanyň, transportyň, aragatnaşygyň, gurluşygyň, elektronikanyň, durmuş hem-de hyzmat ulgamynyň we başga-da halk hojalygynyň dürli pudaklarynyň ösüşini himiýasyz göz önüne getirmek asla mümkin däl.

Ylmyň we tehnikanyň häzirki wagtdaky ýaly ösen döwründe, polimerleri ulanmazdan hiç hili öňe gidişligiň bolmagy mümkin däl-dir. Munuň özi, halk hojalygynyň ähli pudaklarynda diýen ýaly olaryň giňden ulanylýandygy bilen baglanyşyklydyr.

Polimerler özleriniň ulanylýan ýerlerine baglylykda birnäçe toparlara bölünýärler: plastomerler(plastmassalar), elastomerler (kauçuklar), süýümler, lak we reňk materiallary, ýelimler. Olaryň ulanylýan ýerleri bolsa emele getirýän fiziki we himiki häsiýetlerine baglydyr. Ýagny, polietileni onuň mehaniki häsiýetleriniň oňat utgaşyp gidýändig, täzeden işlemegiň ýeňilligi, himiki we termiki durnuklylygynyň ýokarlygy üçin plýonkalary, turbalary, elektrtik simlerini izolirleýji materiallary hem-de her dürli gaplary öndürmekde ulanylýar.

Polistirol örän oňat dielektriki häsiýetini ýüze çykarýanlygy üçin radiotehnika-da uly orna eýe boldy. Şeýle hem gyzdrylyp eredilen

erginiň oňat akyjylygynyň bolmagy polistirol, guýmak usuly bilen işlemek üçin aýratyn materiallaryň biri bolup durýar. Şol usul bilen köp sanly giň sarp edilýän radiotehnika, optika we beýleki önümleri alynýar. Polistirol esasy ýetmezçiligi onuň portlugydyr. Emma az mukdarda kauçugy goşmak bilen, bu ýetmezçiligi aňsatlyk bilen ýeňip geçmek bolar. Bulardan başga-da, ýylylyk we ses izolirleýji materiallar hökmünde *penoplast* diýlip atlandyrylýan polistirol giňden ýaýrandyr.

Poliwinilhlorid materiallaryň üç görnüşli ýagny, gaty, ýumşak plastifisirlenen we plastizol diýlip atlandyrylýan görnüşlerinde ulanylýarlar. Poliwinilhloridden plýonkalar, aýnalar, winiplast listleri, elektrik toguny izolirleýji materiallar, emeli deri we *penoplast*lar taýýarlanylýar. Plastizollar bolsa örtüş işlerinde, esasan hem awtomobilleriň aşagyny örtmekde, çagalar oýunjaklaryny, plýonka, ellik, galoş ýaly zatlary taýýarlamakda peýdalanylýar. Poliwinilhloridniň ýetmezçiligi gyrgyzna durnuksyzlygydyr. Şonuň üçin hem bu polimeri diňe stabilizatoryň goşulmagynda ulanmak mümkindir.

Politetraftoretlen (ftorplast – 4, teflon) az mukdarda goýberilýänligine garamazdan, özüniň üýtgeşik häsiýetiniň bolmagy bilen giňden bellidir. Teflon temperaturanyň uly aralygynda (190 °C-dan 3000 °C-a çenli) ýokary mehaniki, adaty bolmadyk temperatura (350 °C-da – 400 °C-a çenli) we himiki durnuklydyr hem-de, sürtülme koeffisiýenti örän pesdir. Şonuň üçin hem ol «gury» podşipnikleri, agressiw sredalar üçin gaplary taýýarlamakda, şeýle hem himiki maşyn gurluşygynda, syrçaly we konstruksiýa hem-de ýokary ýygýlykly tehnika izolirleýji materiallar hökmünde peýdalanylýar.

Akrilatlar efirleriň, amidleri hem-de nitrilleriň metakril we akril kislotalaryň polimerleri we sopolimerleri bolup, olaryň içinde has giň ýaýrany polimetilmetakrilatdyr. Ondan organiki aýnalar we dürli ýşyklandyryjy önümler, esasan hem awtomobilleriň her hili çyralaryny taýýarlaýarlar. Şeýle hem has ýokary hilli awiýasiýada ulanylýan organiki aýnalar hem alynýar. Metakril we akril kislotalarynyň efirleriniň ýokary gomologlarynyň polimerleri adaty, lateksler gör-

nüşinde matalara, kagyzlara siňdirmek, emeli we natural derileri işläp bejermek üçin ulanylýar.

Polikarbonatlaryň üýtgeşik mehaniki häsiýetleri bardyr. Şonuň üçin hem olardan adaty instrumentleriň ýerini tutup biljek ok geçirmeyän materiallar taýýarlanylýar.

Fenoplastlar fenolyň we formaldegidiň kondensasiýa önümi bolup, ilkinji sintetiki polimerlerdendir. Fenoplastlar enjamlaryň, telefonlaryň korpuslaryny, elektrotehniki önümleri taýýarlamakda hem-de, dokma önümlerini we agaç gabygyndan ýasalan plitalar taýýarlananda siňdirilýän materiallar hökmünde ulanylýar. Fenoplastlaryň dünýä möçberinde öndürilişini 1960, 1970 we 1979-njy ýyllarda, degişlilikde, 700, 1600, 2500 müň tonna bolanlygy bilen häsiýetlendirilýär.

Aminoplastlar formaldegid bilen azot saklaýan maddalaryň kondensasiýa önümi bolan polimerdir we ulanylýan ýerleri fenoplastlaryňky ýalydyr. Ondan başga-da, olar lak örtükleriniň dürli kompozisiýalarynda giňden ulanylýar.

Elastomerler diýen monomerleriň polimerleri bolan kauçukdyr. Has oňat utgaşykly häsiýeti emele getirýän kauçuk hlorpren kauçugydyr. Ýagny, hlorpreniň stirol, akrilonitril we beýleki monomerler bilen polimerler we sopolimerlerdir. Olar uglewodorod kauçuklary bilen deňeşdireniňde örän güýçli sowuga, ýylylyga çydamlydyrlar.

Polisiloksanlar hem häsiýeti boýunça ýokary sowuga we gyzgyna (60-dan 300 °C-a çenli) durnukly kauçuklardyr. Ýöne, olaryň gowşak tarapy beýlekilere otnositellikde durnuksyzlygydyr. Şeýle hem polisiloksanlardan ýokary temperaturada işledilýän elektrik dwigatellerinde we abzallarynda gyzgyn durnukly izolýasiýa hökmünde ulanylýan termoreaktiv laklary alynýar.

Geljegi bar bolan we çalt ösýän polimerleriň klaslarynyň biri diizosionatlaryň we glikollaryň polikondensasiýasy bilen alynýan poliuretanlardyr. Olardan könelmäge durnukly bolan şinleriň önümçiliginde ulanylýan rezinler we kauçuklar öndürilýär. Poliuretanlaryň esasynda, häsiýeti boýunça natural derä ýakyn bolan emeli deriler taýýarlanylýar. Mundan başga-da, olaryň esasynda aýakgap sena-

gatynda hem-de transportda ýumşak oturgyçlar taýýarlanylanda ýylylyk we ses izolýasiýalary üçin giňden ulanylýan penoplastlar alynýar.

Giňden belli bolan polimerleriň biri poliefirler (smolalar) bolup, olar köp esasy kislotalaryň ýa-da anhidridleriň köp atomly spirtler bilen kondensasiýasy esasynda alynýarlar. Süým emele getiriji polimerleriň bellilerinden polietilen tetrefталat ýa-da lawsandyr. Ol etilenglikol bilen tetrefтал kislotasynyň önümidir. Lawsan süýümlü dokma senagatynda giňden ýaýrandyr we ulanylýandyr. Ol ýokary berkligi we könelmäge durnuklylygy bilen tapawutlanýar we ýünden bolan süýümler bilen oňat utgaşýar.

Neýlon, enant ýaly polimerlere degişlidir we olar adipin kislotsy bilen geksametilen diaminiň (neýlon) we ω – aminoenant kislotsanyň (enant) önümleridir. Poliamidler – eredijilerde kyn ereýän, gyzdrylanda ýokary temperaturalarda ereýän ($T=200-250^{\circ}\text{C}$) kristallaşmak derejesi uly bolan polimerlerdir. Şonuň üçin hem olardan örän köp berk we ýeňil süýümler alynýar. Poliamidleriň bu häsiýeti molekulalaryň arasyndaky wodorod baglanyşygy bilen düşündirilýär. Poliamidler süýümleri, matalary, tanaplary, turbalary, dürli gaplary we köp isleg bildirilýän önümleri önüdürmek üçin ulanylýar.

Poliakrilonitrilden alnan süým daşky görnüşi we özüniň käbir häsiýeti boýunça ýünden edilen süýmlere ýakyndyr. Şonuň üçin hem poliakrilonitril süými emeli ýün almakda giňden ulanylýar.

Köp ulanylýan önümleriň biri lak we reňk materiallarydyr. Olar ilki başda *olif* diýlip atlandyrylýan ýaglardan alynýardy. Häzirki wagtda lak we reňk materiallarynyň alnyşynyň örän köp sintetiki usuly ýüze çykdy. Şeýle-de bolsa, olaryň esasy bölegi, ýagny 75%-e çenlisi *alkid smolasy* diýlip atlandyrylýan poliefir polimerleri esasynda alynýar.

Soňky wagtlarda winilasetatyň we akril kislotsynyň efirleriniň käbir polimerleriniň esasynda emulsiýaly reňkler giň ýaýradý. Poliwinilasetat lateksleriň we erginleriň (ýelim, reňk we lak) görnüşinde ulanylýar. Poliwinilasetatyň köp mukdary poliwinil spirtinde täzeden işlenilýär we öz gezeginde dürli görnüşli polimer materiallary alynýar.

Himiýanyň roly aýratyn hem himiki reaksiýalaryň energiýasyny ulanylýan energetikada örän uludyr. Nebitiň tebigy ätiýaçlyklarynyň azalmagy bilen, himiýa önümçiligiň öndürýän sintetiki ýangyjyna bolan isleg artýar. Umuman, himiki we neftehimiki senagatynyň Türkmenistanda energetiki ugurlary durmuşa geçirmekde uly roly bardyr.

Nebit dünýäniň köp ýurtlarynda energiýanyň çeşmesidir. Ondan alynýan ýangyçlar gury ýer, suw we howa transportlarynyň dwigatellerini işledýär, kosmos raketalaryny uçurýar hem-de ýylylyk elektrostansiýalarda elektroenergiýany öndürýär. Nebiti işläp bejermek bilen ondan alynýan önümleri olaryň düzümi, häsiýeti we ulanylýan ýerleri boýunça aşakdaky toparlara bölýärler: 1) ýangyçlar; 2) nebit ýaglary; 3) parafinler we serezinler; 4) aromatiki uglewodorodlar; 5) nebitiň bitumlary; 6) nebitiň koksy; 7) plastiki ýaglar; 8) dürli ýerlerde ulanylýan nebitiň beýleki önümleri.

Ýangyçlar esasan hem awtomobil, awia we reaktiw dwigatelleri üçin, ýörite durmuşda we senagatda ulanylýan peçler üçin, gämi desgalary we ýylylyk elektrostansiýalarynda bug gazanlary üçin niýetlenendir. Şeýle hem gaz görnüşli ýangyçlaryň köp mukdary ýaşayş-durmuş hyzmatlary üçin goýberilýär.

Nebit ýaglary dürli maşynlarda we mehanizmlerde suwuk ýaglaýş üçin, şeýle hem beýleki senagat maksatlary üçin peýdalanylýar.

Suwuk parafinler belok-witamin konsentratlaryny, sintetiki ýag kislotalaryny hem-de üst-işjeň maddalary almak üçin ulanylýar. Gaty parafinler parfýumer senagatynyň hajatlary üçin we beýleki tehniki maksatlar üçin ulanylýar. Gaty azyk parafinleri azyk gaplara siňdirmek üçin, serezinler bolsa izolýasiýa materiallary hökmünde gaty ýaglary, wazelinleri, kremleri öndürmekde ulanylýar.

Aromatiki uglewodorodlar eredijiler hökmünde giňden ulanylýar hem-de, gymmatly himiki çig mal bolup hyzmat edýär.

Bitumlar dürli senagat desgalarynda hem-de ýol gurluşyklarynda basyrgylyk materiallaryny, asfalt laklaryny, poligrafiki reňkleri öndürmekde giňden ulanylýar.

Nebitiň koksy çig mallary kokslamak üçin peýdalanylýar.

Plastiki ýaglar, käbir sebäplere görä, suwuk ýaglary ulanyp bolmaýan ýagdaýlarda mehanizmlerde sürtülme bolýan ýerleri ýaglamak üçin peýdalanylýar. Şeýle hem olary metallaryň üstüni korroziýadan goramak üçin ulanylýar.

Nebitiň beýleki önümleri bolsa rezin we lak hem-de, reňk senagatynda ýelimleri taýýarlamakda, çigitlerden, ýapraklardan, süňklerden gaty we suwuk ýaglary ekstrogirlemekde, metallary işläp bermekde we beýleki maksatlar üçin ulanylýar. Nebit kislotalary we duzlary bolsa sabynlary öndürmekde, matalary reňklemekde hem-de, agaçlara siňdirilýän materiallar hökmünde peýdalanylýar.

Organiki däl birleşmeler hem halk we oba hojalygynda, tehnikada, medisina örän giňden ulanylýar. Meselem, himiýa senagatynda kaustik soda, kükürt kislotasy, natriý sulfaty emeli süýüm almakda Pt, Fe, Al we olaryň birleşmeleri katalizator görnüşinde, we ş.m. uly ähmiýete eýedir. Oba hojalygynda kükürt, azot we fosfor kislotalarynyň duzlary uly gerime eýe boldy. Käbir seýrek ýer elementleri we olaryň birleşmeleri lazer generatory görnüşinde, gürşun radioaktiw we rentgen şöhlelerinden goranmakda ähmiýeti örän uly bolan maddalardyr.

Ýod, kaliý permanganaty, kislorod we şunuň ýaly örän köp dürli beýleki birleşmeler medisina giňden bellidir. Organiki däl birleşmeler köp dürli bolup, olaryň 50 göterimden gowragy kompleks birleşmelerdir. Ylmyň we tehnikanyň dürli pudaklarynda, kompleks birleşmeleriň ähmiýetiniň artmagy köp dentantly birleşmeleriň himiýasynyň çalt ösmegine getirdi. Meselem, soňky döwürde köp dentantly organiki maddalaryň metallar bilen durnukly, ýokarlandyrylan ereýjiligi bolan kompleks birleşmeleri emele getirip bilijilik ukyply, olaryň oba hojalygynda, esasanda onuň önümçilik pudagynda ulanylyp başlanmagyna getirdi.

Şu babatda köp ýyllaryň dowamynda alymlaryň we hünärmenleriň ünsi ösümliklerde giňden ýaýran keselleriň biri bolan hloraza garşy göreş meselesine gönükdirilendir.

Ösümlikler üçin bu bejermesi örän kyn bolan funksional keselmeleriň bir görnüşidir. Hloraz köp dürli bolup toprakda hekiň ag-

dyklyk etmegine bagly, demiriň ýetmezçiliginden emele gelýän görnüş, ýagny, «hekli hloraz» has giňden ýaýrandyr.

Hekli topraklarda demir (III) ereýjiligi örän pes we ösümlikler tarapyndan özleşdirilmegi örän kyn bolan gidrooksidleri we karbonatlary emele getirýär. Bu şertlerde topraga goşmaça demir birleşmeleriniň berilmegi olaryň örän çalt eremeýän görnüşe geçýänligi sebäpli garaşylýan netijeleri bermeýär.

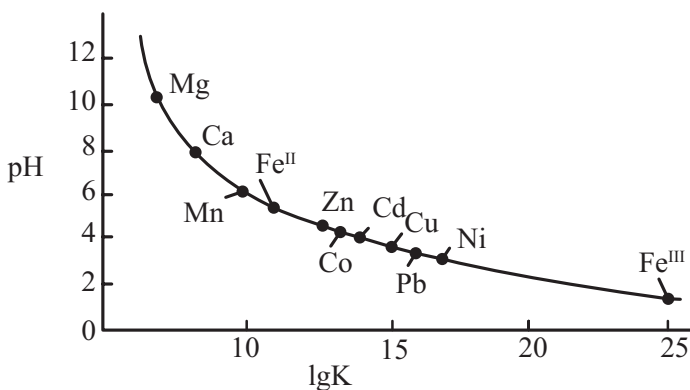
Diýmek, kationlar erginde erkin Me^{n+} , gidrolizleşen $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_x^{n-x}$, gidratlaşan $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_x^{n+}$ ýa-da kompleks ionlar görnüşinde duş gelýärler.

Suwly erginde kompleks birleşmeleriň emele gelşini ýönekeýleşdirilen görnüşde aşakdaky ýaly göz önüne getirmek bolar.

Meselem, metal kationyny saklaýan ergine komplekson ýa-da beýleki köp dentantly organiki birleşmeler goşulanda kompleks emele getiriji ion bilen koordinirmek üçin gidrat gatlagyndaky suwuň molekulalarynyň we helatlaryň arasynda bäsdeşlik şerti döreýär.

Akwokompleksden suwuň molekulasyňy gysyp çykarmagyň esasy şertleri şu aşakdakylardan ybarat bolmalydyr.

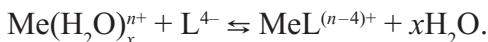
Ligand toparlarynyň donorlygy suwuň molekulasyňyň donorlygyndan ýokary, kationlar bilen birleşmäge amatly geometriki gurluşy şeýle hem erginiň belli bir pH derejesi bolmalydyr.



13.1-nji surat. Emele gelýän kompleksleriň durnuklylygynyň ($\lg K$) erginiň pH-a baglylygy.

Bu düzgünleri kanagatlandyryan kompleks emele getiriji agent suw bilen bäsdeşleşmesiniň netijesinde belli bir şerlerde akwokompleksiň koordinasion sferasyndan suwuň molekulasyňy gysyp çykar-mak bilen täze kompleks birleşmäni (MeL) emele getirmäge ukyp-lydyr.

Muňa EDTA (H_4L) kompleks emele getirme prosesini mysal ge-tirip, ony aşakdaky shema arkaly aňlatmak bolar:

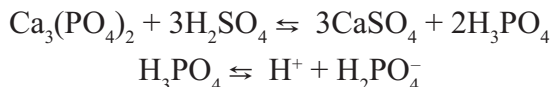


Bu deňleme kompleksiniň emele gelmek prosesiniň, esasy parame-tri bolan, $pH-a$ baglylygyny görkezmeýär. Erginde $pH-a$ baglylykda MeL^{n-4} (normal kompleks), $H_{4-n}MeL$ (wodorodly ýa-da protonlaşan kompleks), Me_2L^{2n-4} (ikiýadroly kompleks) kompleks ionlary, şeýle hem $Me(OH)L^{n-5}$, $Me(OH)_2L^{n-6}$ görnüşli gidrooksokompleks ionlar duş gelip biler. Olaryň erginiň $pH-a$ bagly, kompleks emele getirip bilijilik mümkinçiligini her bir kompleks emele getiriji kation üçin aýratynlykda kesgitleýärler.

Kompleks emele gelme prosesiniň erginiň $pH-a$ baglydygyny hil taýdan aşakdaky ýaly häsiýetlendirmek bolýar. Meselem, köp walentli kationlar (titan, sirkoniý, molibden) kompleks birleşmäni erginiň $pH < 1$, kiçi üç walentli kationlar $pH = 2-3$, deň iki walentli metallar $pH > 3-4$, uly aşgar-ýer metallary bolsa $pH > 7$ bolanda eme-le getirmäge ukyplydyr (13.1-nji surat).

Şu nukdaý nazardan kompleksionlaryň we köp dentantly organiki birleşmeleriň pH we beýleki faktorlara baglylykda fosfor dökünleri-niň iýmitlendirijilik ukyplaryna bolan täsirlerine seredeliň. Fosfor dö-künleri esasan fosfor kislotasynyň kalsiý ($Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2, \dots$) duzlary bolup esas häsiýetli maddalara degişlidir. Fosfatlaryň iýmit-lendirijilik ukyplary olaryň ereýjiligine, gidrolizleniş häsiýetlerine baglydyr. Fosfor turşy kalsiý duzlarynyň gidrolizlenmegi $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , we PO_4^{3-} ionlaryň emele gelmegine getirip biler.

Ösümligiň iýmitlenmegi üçin $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ionlary has amat-ly bolup, olar diňe $pH = 3-5$ bolanda ýeterlik derejede aşakdaky deňleme boýunça emele gelip biler.



Köplenç halatlarda iýmitlendiriji maddalar hökmünde fosfatlary aşgar sredaly sistemalarda giňden ulanmaly bolýar.

Emma bu görnüşli sistemalarda fosfor duzlarynyň gidrolizlenme ýagdaýy kynlaşýar we olaryň iýmitlendirijilik ukyplary örän pese düşýär. Meselem, pH=8–9-a deň bolan toprakda $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ iýmitlendirijilik ukyby praktiki taýdan nola deň bolup, ikili $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ we ýönekeý $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{CaSO}_4$ superfosfatyňky bolsa, bary-ýogy 10–20% aralygyndadyr.

Fosfor dökünleriniň iýmitlendirijilik ukyplaryny ýokarlandyrmak maksady bilen ulanylýan esasy usullaryň biri topragy gipslemekdir.

Topragy gipsisleme usuly toprak-ýuwudýan kompleksden gipsiň düzümindäki kalsiýniň kömegi bilen natrini gysyp çykarmaga esaslanandyr. Gipslemäniň netijesinde topragyň düzümindäki natriý karbonaty kalsiý karbonatyna geçýär we natriý sulfaty emele gelýär. Kükürtturşy natriý suwuň kömegi bilen toprakdan gysyp çykarylýar we netijede topragyň aşgarlygy peselýär. Emma gipsislenmäniň täsiri örän pes bolup, munuň esasy sebäpleriniň biri gipsiň ereýjiligi ýitirýänligidir diýip çak edilýär. Häzirki wagtda gipsisleme prosesi ulanylmaýar diýen ýalydyr.

Alymlar aşgar sredaly toprakda fosfatlaryň iýmitlendirijilik ukyplaryny artdyrmaga mümkinçilik berýän tehnologiýa nukdaý nazardan amatly komplekslary we beýleki organiki birleşmeleri ulanmak gerek diýip hasap edýärler.

Bu birleşmeleriň fosfor duzlarynyň iýmitlendirijilik ukyplaryna bolan täsiri olaryň fosfatlaryň düzüminden, fosfor kislotasyny gysyp, çykarmaklygyna we onuň kation bölegi bilen kompleks birleşmeleri emele getirmeklige esaslanandyr.

Organiki birleşmeleriň duzlar bilen täsir edişme häsiýetleri esasan olaryň gurluşyna, kationyň tebigatyna we sredanyň pH baglydyr.

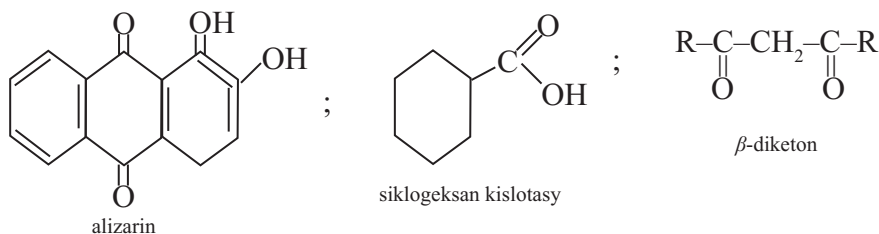
Metallaryň kationlary kompleks emele getirip bilijilik ukyplaryna baglylykda birnäçe toparlara bölünýärler:

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 1a; Fe^{3+} 2b toparyna we ş.m.

Eger-de, metallaryň kationlaryna Lýuisiň esasy hökmünde sere-dilýän helatlar bilen täsir edişýän Lýuisiň kislotasy görnüşinde sere-dilse, onda 1 toparyň (*A* kationlar) kationlary Pirson boýunça «gaty kislotalara» gabat gelýär, 2 toparyň (*B* kationlar) kationlary bolsa «ýumşak kislotalara» gabat gelýär.

Diýmek, elektron konfigurasiýalary inert gazlarynyň elektron gatlagyna meňzeş bolan *A* – kationlary takmynan deformirlenmeýän «gaty» şar we tersine ýeňillik bilen polýarlaşýan *B* – kationlary bolsa deformirlenýän «ýumşak» şar görnüşinde göz önüne getirmek bolar. *A* – kationlar ion, *B* – kationlar kowalent baglanyşykly kompleksleri emele getirmäge meýillidirler. *A* – kationlar suwly erginde, köplenç donor atomy görnüşinde kislorod saklaýan organiki birleşmeler bilen örän durnukly ýa-da, eremeýän maddalary emele getirýärler.

Diýmek, *A* – kationlar bilen kompleks emele getirip biljek mad-dalary diňe düzüminde kislorod saklaýan ($>\text{CO}$; $>\text{COH}$; $-\text{COOH}$; $>\text{NOH}$) birleşmelerden gözlemek gerek. Meselem:



B – kationlar *A* – kationlardan tapawutlylykda kislorod saklaýan birleşmeler bilen bir hatarda düzüminde donor atomlary görnüşinde kükürt, azot saklaýan maddalar bilen hem täsir edişmäge ukyply-dyrlar.

A we *B* – kationlar has durnukly kompleksleri, dürli donor atomly köp funksional gruppaly organiki birleşmeler (helatlar) bilen emele getirýärler.

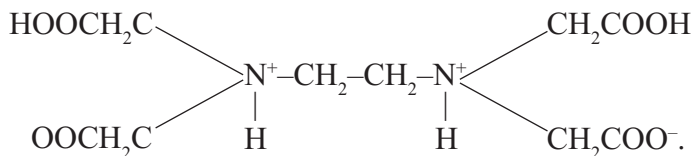
Donor atomlary «ýumşak esas» bolan helat emele getiriji mole-kulalar durnukly birleşmeleri diňe «ýumşak kislotalar» (*B* – kation-lar) bilen ýüze çykarýarlar.

Donor atomlary «gaty esas» bolan helatlar deňlikde «gaty» we «ýumşak» (*A* we *B* kationlar) kislotalar bilen täsir edişmäge ukpylydyrlar.

«Gaty esasyň» we «gaty kislotanyň» gatnaşmagyndan emele gelen kompleksleriň «ýumşak esaslaryň» we «gaty kislotalaryň» emele getiren komplekslerinden has durnuklydyr. Häzirki wagtda helat emele getiriji hökmünde ulanylýan organiki birleşmeleriň içinde donor atomy diňe kislorod, azot, kükürt bolan maddalar düş gelýär. Donor atomlaryň häsiýetleri helatlaryň düzümindäki radikallaryň görnüşlerine baglydyr. Meselem, elektroakseptor radikallary olaryň donorlygyny peseldýärler, elektrodonor radikallary bolsa, güýçlendirýärler. Kompleks birleşmeleriň durnuklylygyna funksional gruppalaryň aşakda getirilen häsiýetleriniň täsiri bardyr:

- a) funksional gruppanyň giňişlikdäki gurluşy;
- b) donor atomlaryň tebigaty we olaryň ion hem-de atom radiuslary;
- ç) helat emele getiriji reagentleriň esas-kislota häsiýetleri.

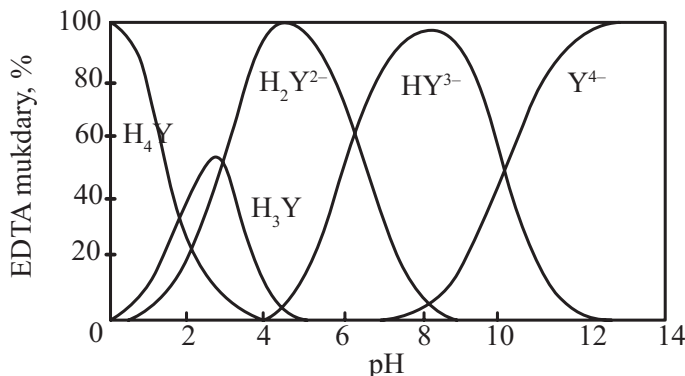
Her bir merkezi kation erginiň belli bir pH-da kompleks emele getirmäge ukpyly bolup (13.1-nji surat), helatlaryň kompleks emele getirip bilijilik ukyby bolsa şol bir pH-da olaryň anionlarynyň mukdaryna we görnüşine baglydyr. Betain strukturaly EDTA üçin:



Onuň anionlarynyň mukdarynyň we görnüşiniň pH-a bagly üýtgeýşi 13.2-nji suratda görkezilendir.

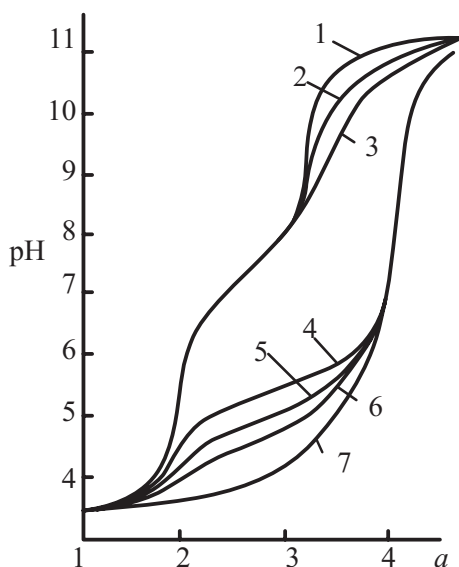
Erginiň $\text{pH} = 2 - 3$ çäginde ýeňillik bilen hereket edýän wodorod atomy karboksil gruppalary dissosirlenýärler. Sistemanyň $\text{pH} > 5$ bolanda bolsa betain azodyndaky wodorod atomlary ergine geçýärler (13.3-nji surat, 1 egri çyzyk).

Şeýlelikde, biz organiki birleşmeleriň gurluşynyň kompleks emele getiriji kationlaryň tebigatyna we sistemanyň pH kompleks emele



13.2-nji surat. Etilen diamintetrauksus kislotasynyň anionlarynyň mukdarynyň we görnüşiniň pH-a bagly üýtgeýşi.

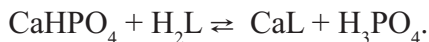
le gelme prosesine belli bir derejede täsirleriniň bardygyny gördük. Diýmek, fosfor duzlarynyň düzümine girýän kalsiý ionynyň «gaty» kislotalara deňişlidigini we onuň ýokary pH kompleks emele getirýändigini göz önünde tutmak bilen helat emele getiriji molekulary,



13.3-nji surat. EDTA-nyň $(CH_3)_4NOH$ bilen titlenmeginiň egri çyzygy: 1 – metalyň iony ýok halatynda; 2 – 7 metal ionlarynyň gatnaşmagy bilen titlenende (Na^+ , Li^+ , B^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) a – 1 mol EDTA paýyna düşýän esasyň ekwiwalent sany.

donor atomy görnüşinde kislorod saklaýan organiki birleşmelerden, ýagny «gaty esaslaryň» içinden gözlemek gerek.

Bu ýagdaý aşgar sistemada kalsiý fosfatlaryny «emeli ýol bilen» dissosirlenmäge we olaryň iýmitlendirijilik ukybyny ýokarlandyrmaga mümkinçilik berer diýip çak edilýär. Organiki birleşmeleriň gatnaşmagynda geçýän «emeli» dissosirlenme prosesini aşakdaky shema boýunça aňlatmak bolar:



H_2L donor atomy «gaty esas» bolan organiki birleşme.

Bu nukdaý nazardan käbir organiki birleşmeleriň (gumin we fulwa kislotalarynyň) ýokary pH-da kalsiý fosfatlarynyň dissosirlenme häsiýetine bolan täsirine seredeliň.

Gumin we fulwa kislotalary (toprakdan, goňur kömürden we ş.m. alynýar) ionogen gruppalarynda berkligi boýunça birnäçe wodorod ionlaryny saklaýan we olary dürli pH-da metal ionlaryna çalyşmaga ukyply polifenol karbon kislotalaryna degişlidir. Funktsional gruppasyndaky wodorodyň metal ionyna çalşylmagy pH funksiýasyna bagly bolan, dürli gumin we fulwa kislotalaryndaky ionogen gruppalaryň wodorod ionlary şol bir pH-da aktiwlikleri boýunça dürli-dürlidirler.

Meselem, uksusturşy kalsiýniň gumin kislotasyny bilen täsir edişmesi pH 7–8-e deň bolanda, diňe karboksil gruppalaryndaky wodorod ionlarynyň çalşyrylmagyna getirýär. Turşy sredada bolsa reaksiýa gumin kislotasynyň emele gelýän tarapyna gyşarýar.

Gumin kislotalary pH=4,76 maksimal mukdarda uran birleşdirmäge ukyply bolup, pH=6 bolsa, ýeterlik derejede durnuklydyr.

Diýmek, gumin şeýle hem fulwa kislotalarynyň kompleks emele getirijilik ukyplaryna pH funksiýasynyň täsirini göz önüne tutmak hökmanydyr.

Gumin (fulwa) kislotalarynyň kompleks emele getirijilik ukyplaryny, arassa gumin kislotalarynyň we «metal-gumin kislota» sistemasyň titrlenmeginiň pH aratapawudyny (ΔpH) deňeşdirmek arkaly kesgitleýärler we ony kompleks emele gelmäniň «pH effekti» diýip

atlandyrylýar. «Metal-gumin kislota» (kislota Türkmenistanyň goňur kömründen alnan) sistemasynyň titrlenmeginiň egri çyzygynyň öwrenilmegi «Ca – GK» we «Mg – GK» sistemalarynyň egri çyzyklarynyň arassa GK egri çyzygy bilen praktiki taýdan gabat gelýändigini görkezdi. Munuň özi Ca^{2+} we Mg^{2+} ionlary içki kompleks birleşmeleri ýüze çykarmaýarlar, ýagny olar duz görnüşli maddalary emele getirýändirler diýip çaklamaga mümkinçilik berýär.

Alýuminiýniň we demriň duzlary bolsa pH-yň ilki başdaky bahasyny 0,2 : 0,7-ä çenli kemeldýär, bu bolsa Al we Fe ionlarynyň kompleks emele getirme prosesine gatnaşandyklaryna şaýatlyk edýär.

«pH effektiň» aşgarylýan konsentrasiýasyna baglylygynyň öwrenilmegi titllemäniň başky stadiýasynda «pH effektiň» örän pesdigini we onuň maksimal derejä, (ΔpH 1,3 : 1,6) hemme COOH we fenol gruppalarynyň 50 %-den gowragynyň reaksiýa gatnaşmagyndan soňra ýetýändigini görkezdi. «Metal-gumin kislota» sistemasynyň titrlenmeginiň egri çyzygynyň öwrenilmegi ionogen gruppalaryň kompleks emele geliş proseslerine gatnaşyklaryna gözegçilik etmäge mümkinçilik berýär. Titrlenme egri çyzygyň «S» görnüşü bolup, kompleksin emele gelmeginde diňe bir – COOH däl, eýsem – OH toparlaryň hem gatnaşandygyny subut edýär. Hakykatdan-da, eger-de, reaksiýa diňe – COOH gruppalary gatnaşýan bolsa onda titllemäniň grafigi göni çyzykly görnüşde bolardy. Diýmek, titrlenme prosesinde egri «J» görnüşli çyzygyň emele gelmegini fenol grupplarynyň reaksiýa gatnaşmaklarynyň netijesidir diýip çaklamak bolar.

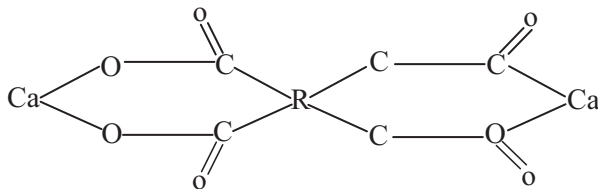
Gumin kislotalary titrlenende oňa metal ionlarynyň goşulmagy, titrlenme egri çyzygyny diňe bir pH-yň pes bahaly ýerine süýşürmän, eýsem ony has hem egredýär. Bu bolsa reaksiýa dürli görnüşdäki turşy ionogen gruppalarynyň gatnaşandygyna goşmaça şaýatlyk edýär. Gumin kislotalarynyň kompleks emele getirijilik ukyplary diňe bir – COOH we fenol toparlaryna bagly däl. Eger-de, kompleks emele gelme diňe bir şu toparlara bagly bolsa, onda gidrolizlenen kislotalaryň gatnaşmagyndaky «pH – effektden», gidrolizlenmedik kislotalaryň gatnaşmagyndan ýüze çykýan «pH effekt» uly bolardy.

Sebäbi, gidrolizlenen gumin kislotalary, özleriniň gidrolizlenmedik görnüşlerine garanyňda fenol gruppalaryny has köp saklaýarlar.

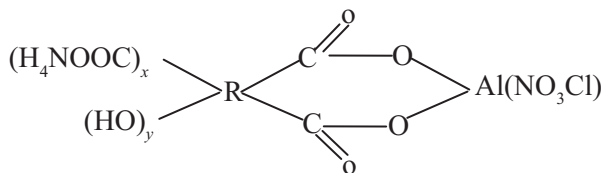
Emma hakykatda ters ýagdaý ýüze çykýar. Edil şunuň ýaly ýagdaý $-\text{COOH}$ gruppalaryna hem degişlidir. Gidrolizlenen we gidrolizlenmedik gumin kislotalary deň mukdarda $-\text{COOH}$ toparlaryny saklaýandyklaryna garamazdan, kompleks emele getirijilik ukyplary boýunça tapawutlydyrlar. Gidrolizlenen gumin kislotalarynyň kompleks emele getirijilik ukyplary, olaryň gidrolizlenmedik görnüşine garanyňda has pesdir.

Bu bolsa kompleks emele gelme prosesine gumin kislotalarynyň azot saklaýan gruppalary hem gatnaşýandyr, diýip çaklamaga mümkinçilik berýär. Fulwa kislotalary alnyşlary boýunça suw-aseton we aşgar fraksiýalaryna bölünip, kompleks emele getirijilik ukyplary boýunça örän tapawutlydyrlar. Suw-aseton fraksiýasy üçin «pH efekt» örän pes bolup, aşgar fraksiýasynyň kompleks emele getirijilik ukyby gumin kislotalarynyňka golaýdyr.

Gumin kislotalary üçin Ca we Al kristal görnüşli birleşmeleriniň alynmagy ýene-de bir gezek reaksiýanyň geçmegi üçin esasy şertiň sredanyň pH-dygyny subut edýär. Gumin kislotalarynyň Ca önüminiň düzümi:



pH=8–9 aralygynda, gumin kislotalarynyň Al önüminiň düzümi (1:1):



Kalsiý gumin kislotalary bilen düzümi 2 : 1 bolan birleşmäni pH=6 bolanda emele getirýär.

Geçirilen eksperimental barlaglaryň netijesi, ýokary pH-da gumin kislotalarynyň kalsiý fosfatlaryny «emeli dissosirlemäge» ukyplydygyna şaýatlyk edýär. Aşgarlylygy ýokary bolan toprakda (Türkmenistanyň şertinde) geçirilen meýdan we wegatasiýa synaglary fosfor dökünleriniň gumin kislotalarynyň täsiri astynda iýmitlendirijilik ukyplarynyň adaty ýagdaýdaka garanyňda birnäçe esse artýandygyny görkezdi. Şeýlelikde, ýokarda getirilen mysallaryň esasynda organiki däl maddalaryň praktiki taýdan ähmiýetleriniň uludygy, emma köplenç halatlarda olaryň netijeli bolmagy üçin belli bir şertleriň gerekdigini aýdyň görüňär.

PEÝDALANYLAN EDEBIÝATLAR

1. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Türkmenistanyň dermanlyk ösümlikleri. Itom. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2009.
2. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Türkmenistanyň dermanlyk ösümlikleri. II tom. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2010.
3. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Türkmenistanyň dermanlyk ösümlikleri. III tom. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2011.
4. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Türkmenistanyň dermanlyk ösümlikleri. IV tom. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2012.
5. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Garaşsyzlyga guwanmak, Watany, halky söýmek bagtdyr. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2007.
6. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Döwlet adam üçindir. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2008.
7. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. – М. Высшая школа, 1981, 1988, 1998, 2000, 2001, 2002.
8. *Гуранов С. С.* Строение атома и химическая связь; М.: Изд. МГУ. – 1972.
9. *Жолнин А. В.* Строение атома. Химическая связь. – Челябинск.: Издательство ЧМА. – 1995.
10. *Жолнин А. В.* Химическая кинетика и равновесие: – Челябинск: Издательство: ЧМА. – 1995.
11. *Зубович И. А.* Неорганическая химия: Учеб. для технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1989.
12. *Карапетьянец М. Х.* Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1981.
13. *Карапетьянец М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. – М. Химия 1981, 2001.
14. *Карапетьянец М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия. М., Химия, 2000.
15. *Карапетьянец М. Х., Дракин С. И.* Общая и неорганическая химия: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1981. – 632 с.
16. *Карапетьянец М. Х., Дракин С. И.* Строение вещества. – М.: Высшая школа, 1978.
17. *Кемпбелл.* Современная общая химия. – М.: Мир, 1989.
18. *Кириченко Э. А.* Строение атома и химическая связь. – М.: Наука, 1972.
19. *Коренев Ю. М., Овчаренко В. П.* Общая и неорганическая химия. Курс лекций. Ч. I. 2000.

20. *Корнев Ю.М., Овчаренко В.П., Егоров Е.Н.* Общая и неорганическая химия. Курс лекций. Ч. II. 2000.
21. *Корнев Ю.М., Овчаренко В.П., Егоров Е.Н.* Общая и неорганическая химия. Курс лекций. Ч. III. 2002.
22. *Коровин Н.В.* Общая химия. – М.: Высшая школа, 1998.
23. *Коровин Н.В.* Общая химия: Учеб. для технических направ. и спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1998.
24. *Корольков Д.В.* «Основы неорганической химии» М.: Просвещение, 1982.
25. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. – М.: Мир, 1979.
26. *Краснов К.С.* Молекулы и химическая связь. – М.: Высшая школа, 1974.
27. *Небылицин В.Д.* Номенклатура неорганических соединений: Метод. пособие для студентов специальности «Химия», Челябинск, ЧГУ – 1984.
28. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. – М.: Химия, 1973.
29. *Николаев Л.А.* Неорганическая химия: Учеб. пособие для студентов пед. институтов по хим. и биол. спец. – 2-е изд. перераб. – М.: Просвещение, 1982.
30. Общая и неорганическая химия. Т. 1. /Под редакцией А.Ф.Воробьева. М.: Академкнига. 2004.
31. *Павлов Н.Н.* Неорганическая химия. М., Высшая школа, 1986.
32. *Ремис Т.* Курс неорганической химии. – Мир, т.1, 1973, т.2, 1974.
33. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. М. Высшая школа. 2000.
34. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия: Учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и спец. «Химия». – М.: Высш. шк., 1997.
35. *Фролова Л.А. и др.* Окислительно-восстановительные реакции в курсе неорганической химии/ Методические указания по программированному обучению для студентов МВА: Москва, – 1980.
36. *Хейт, Диккерсон, Грей.* Основные законы и понятия химии. – М.: Мир, 1987.

MAZMUMY

| | |
|---|-----------|
| Sözbaşy | 7 |
| Giriş | 9 |
| I bap. Himiýanyň esasy kanunlary we düşünjeleri | 13 |
| 1.1. Atom-molekulýar taglymaty | 13 |
| 1.2. Himiýanyň esasy kanunlary..... | 18 |
| II bap. Atomyň gurluş teoriýasy..... | 30 |
| 2.1. Atomyň gurluşy | 30 |
| 2.2. Boryň atom gurluş teoriýasy..... | 32 |
| 2.3. Atom gurluş teoriýasynyň ösdürilmegi..... | 36 |
| 2.4. Material bölejikleriň tolkun häsiýeti..... | 38 |
| 2.5. Atom gurluşynyň kwant mehanikasy boýunça düşündirilişi | 43 |
| 2.5.1. Wodorod atomynyň gurluşy | 43 |
| 2.5.2. Kwant sanlar. Pauliniň düzgüni..... | 47 |
| 2.6. Köp elektronly atomlar. Hunduň düzgüni | 49 |
| 2.7. Atomlaryň ionlaşma energiýasy we olaryň elektrony birleşdirip bilijilik ukyby | 51 |
| III bap. Periodik kanun we periodik sistema | 55 |
| 3.1. Atomlaryň elektron gurluşy | 55 |
| 3.2. Elementleriň periodik sistemasynyň strukturasy | 60 |
| 3.3. Elementleriň periodik sistemasy. Atomlaryň gurluşy we häsiýetleri..... | 62 |
| 3.3.1. Kiçi periodlaryň elementleri..... | 62 |
| 3.3.2. Uly periodlaryň elementleri..... | 69 |
| 3.4. Ionlaşma energiýasynyň üýtgemegindäki kanunylyk..... | 76 |
| 3.5. Ikilenji we içki periodiklik..... | 79 |
| IV bap. Atom ýadrosy..... | 83 |
| 4.1. Atom ýadrosynyň gurluşy..... | 83 |
| 4.2. Radioaktiwlik hadysasy..... | 85 |
| 4.3. Radioaktiw dargamanyň tizligi..... | 86 |
| 4.4. Ýadro reaksiýalary..... | 90 |
| 4.5.Ýadro bölejikleri tebigatda | 95 |

| | |
|--|-----|
| <i>V bap. Himiki baglanyşyk</i> | 100 |
| 5.1. Esasy düşüňjeler | 103 |
| 5.2. Walent baglanyşygy metody (WBM) | 105 |
| 5.2.1. Baglanyşygyň doýgunlylygy | 106 |
| 5.2.2. Elementleriň walentlik mümkinçilikleri..... | 108 |
| 5.2.3. Baglanyşygyň giňişlikde ugrukdyrylyşy | 110 |
| 5.2.4. Gibrid orbitallaryň ýerleşişleri, molekulalaryň strukturasy | 113 |
| 5.2.5. Birli, ikili we üçli baglanyşyklar | 119 |
| 5.3. Kowalent molekulalaryň görnüşleri | 123 |
| 5.4. Molekulýar orbitallar metody (MOM) | 127 |
| 5.4.1. Baglandyryjy we dargadyjy molekulýar orbitallary | 128 |
| 5.4.2. Birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalar | 131 |
| 5.4.2.1. Birinji periodyň elementleriniň birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalary | 131 |
| 5.4.2.2. Ikinji periodyň elementleriniň birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalary | 134 |
| 5.4.3. Iki atomly dürli ýadroly molekulalar..... | 139 |
| 5.4.4. Köp ýadroly molekulalar | 142 |
| 5.4.4.1. π – baglanyşyksyz molekulalar | 142 |
| 5.4.4.2. π – baglanyşykly molekulalar..... | 151 |
| 5.5. Dürli gurluşly molekulalaryň orbitallarynyň energetiki diagrammalarynyň deňeşdirilmegi | 156 |
| 5.6. Molekulýar orbitallar metodynyň molekulalaryň käbir fiziki-himiki häsiýetlerini düşündirişi..... | 157 |
| 5.7. Molekulýar orbitallar we walent baglanyşygy metodlarynyň deňeşdirilişi..... | 158 |
| 5.8. Ion baglanyşygy | 161 |
| 5.9. Metal baglanyşygy | 164 |
| 5.10. Wodorod baglanyşygy | 166 |
| <i>VI bap. Kompleks birleşmeler</i> | 170 |
| 6.1. Esasy düşüňjeler | 170 |
| 6.2. Kompleks birleşmeleriň toparlary | 176 |
| 6.2.1. Ligandlaryň klassifikasiýasy..... | 178 |
| 6.2.2. Kompleks birleşmeleriň izomeriýasy | 179 |
| 6.3. Kompleks birleşmeleriň walent baglanyşyklar usuly boýunça düşündirilişi..... | 180 |

| | |
|---|------------|
| 6.4. Kompleks birleşmeleriň kristal meýdanynyň teoriýasy we molekulýar orbitallar usuly tarapyndan düşündirilişi | 184 |
| 6.5. Jübüt (pes) we ták (ýokary) spinli kompleksler..... | 188 |
| 6.6. Kompleks birleşmeleriň izomerleri barada düşünje | 203 |
| VII bap. Maddalaryň gurluşyny öwrenmegiň usullary | 208 |
| 7.1. Difraksiýa usullary..... | 208 |
| 7.1.1. Rentgenstruktura analizi..... | 209 |
| 7.1.2. Elektronografiýa we neýtronografiýa usullary | 210 |
| 7.2. Magnit we elektrik meýdanlarynda maddalaryň özlerini alyp barylşlary | 212 |
| 7.2.1. Magnit ölçemeleri..... | 213 |
| 7.2.2. Molekulalaryň dipol momentleri..... | 214 |
| 7.3. Spektroskopiýa usullary | 217 |
| 7.3.1. Rentgenspektroskopiýa..... | 219 |
| 7.3.2. Optiki spektroskopiýa..... | 220 |
| 7.3.3. Ultramelewşe we görnýän şöhläniň spektroskopiýasy | 223 |
| 7.3.4. Infragyzyl spektroskopiýa | 224 |
| 7.4. Radiospektroskopiýa..... | 226 |
| 7.4.1. Magnit radiospektroskopiýa usullary | 226 |
| 7.5. Fizika-himiki analiz..... | 228 |
| 7.5.1. Ewtektiki garyndy emele getirýän maddalaryň ereýjilik diagrammasy | 228 |
| 7.5.2. Himiki birleşmeleri emele getirýän sistemalaryň ereýjilik diagrammasy | 230 |
| 7.5.3. Gaty erginleri emele getirýän maddalaryň ereýjilik diagrammasy | 232 |
| VIII bap. Himiki termodinamikanyň we kinetikanyň esaslary | 234 |
| 8.1. Termohimiýa..... | 234 |
| 8.1.1. Reaksiýanyň ýylylyk effekti, içki energiýa we entalpiýa..... | 235 |
| 8.2. Entropiýa..... | 247 |
| 8.3. Izobar-izotermiki potensial | 249 |
| 8.4. Himiki reaksiýalaryň kinetikasy..... | 250 |
| 8.4.1. Reaksiýanyň tizligi | 251 |
| 8.4.2. Reaksiýalaryň tertibi we mehanizmi | 255 |

| | |
|---|-----|
| 8.4.3. Reaksiýanyň tizligine täsir edýän faktorlar | 269 |
| 8.4.3.1. Maddalaryň konsentrasiýasynyň täsiri | 269 |
| 8.4.3.2. Temperaturanyň täsiri | 271 |
| 8.4.3.3. Katalizatoryň täsiri | 275 |
| 8.5. Himiki deňagramlylyk | 282 |
| 8.5.1. Himiki deňagramlylygyň konstantasy | 282 |
| 8.5.2. Le Şateleniň düzgüni | 284 |
| <i>IX bap. Erginler</i> | 291 |
| 9.1. Erginleriň emele gelmegi | 297 |
| 9.2. Erginiň düzümi we maddalaryň ereýjiligi | 299 |
| 9.3. Osmos. Osmos basyşy | 308 |
| 9.4. Erginleriň doňmaklyk we gaýnamaklyk temperaturalary | 312 |
| 9.5. Elektrolitiki dissosiasiya | 314 |
| 9.5.1. Dissosiasiya derejesi we konstantasy | 317 |
| 9.5.2. Ereýjiligiň köpeltmek hasyly | 325 |
| 9.5.3. Esas we kislota görnüşli ionlaşma | 329 |
| 9.5.4. Elektrolitleriň wodorod görkezijisi. Indikatorlar | 336 |
| 9.5.5. Elektrolitlerdäki ion-çalyşma reaksiýalary | 342 |
| 9.5.6. Duzlaryň gidrolizi | 344 |
| <i>X bap. Okislenme – gaýtarylma reaksiýalary</i> | 351 |
| 10.1. Okislenme – gaýtarylma reaksiýalarynyň geçişi | 351 |
| 10.2. Okislenme – gaýtarylma potensiallary | 360 |
| 10.3. Okislenme – gaýtarylma reaksiýalarynyň ugry | 363 |
| <i>XI bap. Elektrohimiýa hadysalar</i> | 370 |
| 11.1. Ýakobi – Danieliň galwaniki elementi | 372 |
| 11.2. Galwaniki elementiň elektrik hereketlendiriji güýji | 375 |
| 11.3. Normal wodorod elektrody | 377 |
| 11.4. Elektroliz | 384 |
| 11.5. Elektroliziň kanunlary | 389 |
| 11.6. Elektrohimiýa polýarlaşma. Dargama we aşa naprýaženiýe | 391 |
| 11.7. Metallaryň korroziýasy | 396 |
| 11.8. Metallary korroziýadan goramagyň usullary | 400 |
| 11.9. Akkumulýatorlar | 403 |

| | |
|---|-----|
| <i>XII</i> <i>bap.</i> Organiki birleşmeler | 407 |
| 12.1. Sada we köp baglanyşykly birleşmeler. Organiki maddalaryň reaksiýalarynyň mehanizmleri we olaryň klassifikasiýasy | 412 |
| 12.2. Organiki birleşmeleriň halkara sistemaly nomenklaturasy barasynda umumy düşünje | 419 |
| 12.3. Uglewodorodlar | 420 |
| 12.4. Düzümünde kislorod saklaýan organiki birleşmeler | 424 |
| 12.4.1. Spirtler we fenollar | 424 |
| 12.4.2. Aldegidler we ketonlar | 427 |
| 12.4.3. Karbon kislotalary | 429 |
| 12.5. Kükürt saklaýan organiki birleşmeler..... | 431 |
| 12.6. Düzümünde galogen we azot saklaýan organiki birleşmeler | 432 |
| 12.6.1. Galogen saklaýan uglewodorodlar | 432 |
| 12.6.2. Azot saklaýan organiki birleşmeler | 433 |
| 12.7. Elementorganiki birleşmeler..... | 434 |
| 12.7.1. Kremniýorganiki birleşmeler..... | 436 |
| 12.7.2. Fosfororganiki birleşmeler | 438 |
| <i>XIII</i> <i>bap.</i> Himiýa ylmynyň praktiki ähmiýeti | 440 |
| Peýdalanylan edebiýatlar | 456 |

*Nazar Deňliýew, Rejepnur Nurberdiýew,
Myratguly Amangulyýew, Ýusup Hekimow*

UMUMY HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby

N. Deňliýewiň umumy redaksiýasy bilen

| | |
|---------------------|------------------------|
| Redaktor | <i>A. Ekiýewa</i> |
| Surat redaktory | <i>G. Orazmyradow</i> |
| Teh. redaktor | <i>O. Nurýagdyýewa</i> |
| Neşir üçin jogapkär | <i>R. Nurow</i> |

Çap etmäge rugsat edildi 19.12.2013. Möçberi 60x90^{1/16}.
Şertli çap listi 29,0. Şertli-reňkli ottiski 71,25. Hasap-neşir listi 21,43.
Çap listi 29,0. Sargyt №2928. Sany 500.

Türkmen döwlet neşirýat gullugy.
744000. Aşgabat, Garaşsyzlyk şaýoly, 100.

Türkmen döwlet neşirýat gullugynyň Metbugat merkezi.
744004. Aşgabat, 1995-nji köçe, 20.