Deňliýew N., Nurberdiýew R.N., Amangulyýew M.B., Hekimow Ýu.K.

UMUMY HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleriň himiýa hänäri üçin okuw kitaby

Türkmenistanyň Bilim ministrligi tarapyndan hödürlenildi

Aşgabat – 2010

Umumy himiýa. / Deňliýew N., Nurberdiýew R.N., Amangulyýew M.B., Hekimow Ýu.K.

Bu okuw kitaby umumy himiýanyň düşünjelerini, kanunlaryny we kanunalaýyklyklaryny sadadan çylşyrymla yzygiderliligi saklamak bilen ylmy esasda düşnükli dilde beýan edýär. Okuw kitaby ýokary okuw mekdepleriniň himiýa hünäriniň talyplary üçin niýetlenilendir. Şeýle hem bu okuw kitabyndan himiýa ylmyny öwrenýän beýleki hünärleriň talyplary, laborantlar we aspirantlar peýdalanyp bilerler.

“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.”

Türkmenistanyň Prezidenti
Gurbanguly Berdimuhamedow

S Ö Z B A Ş Y

Garaşsyz, baky Bitarap Ata Watanymyzda Beýik Galkynyş eýýamynda Hormatly Prezidentimiziň baştutanlygynda beýleki ugurlar bilen bir hatarda bilim ulgamy hem düýpli özgerişleri başdan geçirýär. 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 ýaşaýyş 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 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 beräär. Şu nukdaý nazardan ugur alyp “Umumy himiýa” okuw kitaby ýokary okuw jaýlarynda himiýa derslerini geçýän talyplar üçin niýetlenendir.

Okuw kitabyna ilki bilen maddalary düzýän kiçijik bölejikler barada düşünje we himiki öwrülişiklere düşünmäge kömek beräär

kanunalaýyklyklar girizilendir. Soňra himiki taýdan bölünmeýän bölejik bolan atomyň gurluşy berlendir. Munuň özi islendik elementiň atomynyň gurluşyny öwrenmek üçin esasdyr. 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 soňra durlup geçilýär.

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 baglylygyny öwrenmek örän zerurdyr. Şeýle bolansoň okuw kitabinda termodinamikanyň we kinetikanyň elementleri barada käbir maglumatlar girizilendir. Örän köp himiki proseslerin erginlerde bolup geçýänligi üçin erginler we onda geçýän reaksiýalar, ýagny ion çalyşma reaksiýasy, duzlaryň gidrolizi, okislenme-gaýtarylma we elektrohimiki prosesler yzygiderli görkezilendir. Bulardan başga-da organiki birleşmeler barada umumy düşünje berlendir.

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

G I R I Ş

Halal ryzk bir kesp bildir,
Kimýa atly ot istärin.

Magtymguly

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 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 öňünde maddalaryň düzümini we gurluşyny düýpleýin dürli usullar bilen 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 – maddlaryň düzümininiň we gurluşynyň hem-de ähli himiki hadysalaryň teoriýalaryny, kanunlaryny we kanunalaýyklyklaryny öwrenýändir we organiki däl himiýanyň teoretiki esasy bolup durýar.

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” düşünjeler özara baglanyşykdadyrlar. Madda materiaýnyň 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 düşünjesine eksperimental ýagdaýda täzeden garalyp başlanypdyr.

Grek filosoflaryň ilkinji materiýa we element baradaky düşünjeleri abstrakt häsiýetlidir. Fales (b.e.öň V a.) suwa ilkinji materiýa hökmünde garapdyr, Geraklit bolsa özüniň durnuksyz hereket we ähli zadyň üýtgemegi baradaky prinsipi bolsa-da, ol ýalny ilkinji materiýa diýip düşünipdir. Anaksagor, materiýa hereketsiz diýen bolsa, ol “nus” diýen bir başlangyç bolup, ol hem janly zadyň düýbüni tutandyr diýen öňat ideany öňe sürüpdir. Filosof Plaron element diýip ýagny, howany, suwy we ýeri alypdyr. Aristotel bolsa bu elementlere 5-nji ruhy kwintesensiýa elementini girizipdir. Elemetleriň öwrülişikleri, olaryň häsiýetleriniň birmeňzeşlikleri bilen düşündirilipdir, ýagny “suw”, “howa” umumy çyglylyk bilen baglanyşdyrylypdyr. Bir elementiň başga bir elemente öwrülip bilmek düşünjesi hem-de metallardan altyny alyp bolýar diýen düşünje – alhimikleri ruhlandyrypdyr. Munuň özi ylmy taýdan esassyz hem bolsa, birnäçe tejribeleri geçirmäge we himiýanyň soňky döwürde ösmäge 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 düşünjeler we birnäçe preparatlaryň bejeriş häsiýetleri ýüze çykarylypdyr. Alhimiki tejribeleriň köpüsi metaly altyna öwürmäge we ýaşaýşyň eliksirini tapmaga gönükdirilen bolsa, onuň aýratyn ýurtlarda geçiriliş usullarda, ýagny Müsür, Arap, Grek

alhimiýalary biri-birinden tapawutlanypdyr. Altyny almak we himiki önümçiligi ösdürmek ýoly ýurt aralarynda söwda işini ýola goýupdyr, ýöne alhimikleriň fantastiki maksadynyň amala aşmajagyna getiripdir. Alhimiki teoriýa düýpli tankytlanypdyr we XVII-XVIII asyrlarda özüniň ugurlaryny ýitiripdir.

1677-nji ýylda R.Boýl elementler baradaky düşünjä 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 düşünjäni girizmäniň esasyny 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 esasyny goýdy.

Soňky döwürlerde himikleriň ünsüni atom baradaky taglymat özüne çekdi. Atom baradaky taglymatyň ýüze çykmagyna himiýa ylmy, beýik rus alymy M.W. Lomonosowa borçlydyr. Fiziki we matematiki usullaryň esasynda ol atom-molekulýar taglymatyň esasyny goýdy. Ol taglymata görä, maddalar molekulalardan, molekulalar hem öz gezeginde atomlardan ybaratdyrlar. M.W. Lomonosowyň işlerinden soň atom alymlaryň üns merkezi boldy. XIX asyrda atomyň häsiýetleri, onuň massasyny kesgitlemek, molekulalary emele getirmek üçin birleşmek ukyby we atomlaryň özara içki baglanyşygyny öwrenmek himikleriň we fizikleriň öňünde esas bolup durdy.

XIX asyryň ortasynda alymlar doly we takyk bolmasa-da, walentlilik baradaky düşünjäni 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

düşünjeler kesgitlenildi. D.I. Mendeleýewiň (1869-njy ý.) periodik kanunynyň himiýa ylmynyň ösmeginde örän uly roly bar we ol häzirki zaman himiýasynyň esasyny goýup, atom baradaky taglymatyň jemini jemledi. Radioaktiwligiň açylyşy bölejigiň özenine garşy ýol açdy. Radioaktiwlik baradaky düşünjäni sistemalaşdyrmak periodik kanuna esaslandyryldy we atomyň gurluşy baradaky teoriýany ösdürdi. Ýöne bu problema 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 düşünjeler 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 düşünje ýüze çykdy. 1920-nji ýyllarda geçirilen eksperimental işleriň netijesinde elektronyň tolkun we bölejik häsiýetini ýüze çykaryandygy aýdyň boldy. Şeýlelikde, De-Broýl atom ölçegdäki bölejikleriň tolkun häsiýeti bolmalydyr diýen umumy kanuny formulirledi.

Häzirki zaman himiýasy halk hojalygynyň ähli pudaklaryna aralaşdy. Biziň ýurdumyz himiki çig mallaryň örän köp ätiýajyna eýedir. Ýurdumyzda nebit, kömür, dürli hili magdanlar, halk hojalygy üçin zerur bolan dürli görnüşli himiki önümler öndürmek bolar. Diňe nebitden 20 müňden gowrak organiki maddalary alyp bolýar.

I BAP

1.1. ATOM-MOLEKULÝAR TAGLYMATY

Maddalary düzýän örän kiçijik bölejikler bolan atomlar baradaky düşünje gadym wagtlardan bäri bellidir. Bu düşünje himiýanyň ylym hökmünde ýüze çykmagyna esas boldy we XVIII asyrda onuň alhimiýadan gutarnykly aýrylmagyna mümkinçilik berdi. Maddalaryň düzümi baradaky ylmy düşünjeleriň ösmegi we himiki proseslerin geçişiniň syrlarynyň anyklanylmagy bilen ýene-de bir kiçijik bölejikler barada düşünje girizildi. Bular 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. Bu teoriýanyň esasy aşakdaky ýagdaýlardan 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 gidermeginiň ýa-da kabul etmeginiň netijesinde emele gelýän elektrik taýdan zarýadlanan bölejikdir.

Maddanyň düzümine giriýän molekulalar, atomlar we ionlar dyngysyz hereketdedirler. Bu hereket atom molekulýar taglymaty nukdaý nazaryndan her bir maddada bar bolan ýylylyk energiýasynyň zapasy bilen kesgitlenilyar. Himiki reaksiýalarda atomlaryň bir

maddadan beýleki madda öwrülmegi netijesinde täze birleşmeler emele gelýär.

Ähli maddalar sada we çylşyrymly maddalar toparlaryna 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 düzümi bilen tapawutlanýan sada maddasynyň iki sany allotropiki görnüşi bardyr. Ýagny, kislorod O_2 we azon O_3. Almaz we grafit bolsa uglerodyň sada maddasynyň allotropiki görnüşleridir.

Çylşyrymly maddalar dürli elementleriň atomlaryndan düzülendir. Hlorwodorod HCl, suw H_2O, uksus kislotasy CH_2COOH, natriniň gidroksidi 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 bölejikleriň, ýagny 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 şonuň üçin hem olaryň özara tasiri gazlardakydan güýçlüdir. Şeýle hem gazlardan tapawutlylykda suwuklyklar özüniň kesgitli göwrümini saklaýandyrlar. 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 kristalliki gözenegi emele getirmegi bilen häsiýetlendirilýär.

Ýokarda bellenip 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 proseslerin teoriýasyny esaslandyrýan ylymlaryň ösmegine kömek

etdi. Himiki reaksiýalaryň tebigaty baradaky düşünjäniň çuňňyr öwrenilmegi üçin ony energetiki, başgaça aýdylanda termodinamiki taýdan häsiýetlendirmegiň uly ähmiýeti bardyr. Termodinamika himiýada, himiki proseslerin nähili derejede geçip biljekligi barasyndaky düşünjäni girizdi. Ýagny, termodinamika himiki reaksiýalar bilen temperaturany, basyşy we maddalaryň konsentrasiýasyny 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 açyk görkezip bilmeýärdi. Netijede, himiýanyň teoretiki fundamenti 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, esasylarynyň biri bolmak bilen tebigatyň kanunlaryna daýanýar. Ýöne, kanunlar faktlaryň we hadysalaryň sebäplerini deň derejede görkezmeýärler. Olaryň biriniň täsir edýän oblasty 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 öwrülişmeleri barasyndaky ylymlygyna 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 tabl. görkezilişi ýaly) tebigaty çylşyrymly bolan elementar bölejiklerden düzülendir. Ol bölejikler özara massasy, ýaşap bilijilik wagty, zarýady 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	Simwoly	Ady	Massa 9.1 10^{-31} kg	Zarýad 1,6 10^{-19} Kl	Spin-leri	Ýaşap bilijilik, wagty, s
Leton-lar	e^-	Elektron	1	-1	½	Durnukly
	e^+	Pozitron	1	+1	½	Durnukly
	γ	Foton	0	0	½	Durnukly
	v	Neýtrino	0	0	½	Durnukly
Nuklonlar	p	Proton	1836	+1	½	Durnukly
	n	Neýtron	1839	0	½	$1{,}1\cdot10^{3}$
Mezonlar	$\mu^{\pm}$	Mýu-mezon	206,8	±1	½	$2{,}2\cdot10^{-6}$
	$\pi^{\pm}$	Pi-mezon	273,2	±1	0	$2{,}5\cdot10^{-8}$
	π^0	Pi-mezon	264,4	0	0	$\sim10^{-15}$
	K^+	K-mezon	966,6	+1	0	$\sim10^{-8}$
	K^0	K-mezon	974,4	0	0	$\sim10^{-10}$
Giperonlar	λ^0	Lambda-giperon	2181	0	½	$2{,}8\cdot10^{-10}$
	Σ^+	Sigma-giperon	2328	+1	½	$5\cdot10^{-11}$
	Σ^-	Sigma-giperon	2343	-1	½	$\sim5\cdot10^{-10}$
	Ξ	Ksi-giperon	2582	-1	½	$\sim10^{-10}$

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 Nýutonyň ikinji kanunynyn esasynda, ýagny 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 häsiýetlendirýärler. Neýtronyň zarýady nola deňdir, elektron we proton bolsa deň zarýadlydyrlar, ýöne alamatlary boýunça gapma-garşydyrlar. Olaryň zarýadynyň ululygy $1{,}6\cdot10^{-19}$ kulona deňdir. Protonyň hem-de elektronyň zarýadlary mundan beýläk bölünmeýär. Şonuň üçin hem olary elementar bölejik diýip hasap edýärler. Neýtronlardan we protonlardan atom ýadrosy emele gelende hem-de olaryň daşynda elektron gatlagy ýüze çykanda elementar bölejikleriň zarýadlary algebraik jemlenýändir. Eger geliniň atomynyň ýadrosy iki protondan we iki neýtrondan ybarat bolup, onuň elektron gatlagynda iki elektron bar bolsa, onda umuman onuň atomy elektroneýtraldyr (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 täsir edişýändirler.

$$E = \pm \frac{q_1 \cdot q_2}{r} \qquad 1.1$$

bu ýerde E – özara täsiriň energiýasy; q_1q_2 – kiçijik zarýadlar, r – olaryň arauzaklygy. Eger-de zarýadlaryň alamaty birmeňzeş bolsa, onda olar özaralarynda itekleşýäler. Eger-de garşylykly alamatly bolsalar onda olar çekişýarler.

Atomlarda we himiki birleşmelerde atom ýadrolarynyň we elektron gatlaklarynyň arasyndaky özara täsir edişme, 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:

$$\sum m_{r.g.} = \sum m_{e.g.} \qquad 1.2$$

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 giryän her bir elementleriň hem massasynyň üýtgemeýändigini görkezdi.

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

$$E = mc^2 \qquad 1.3$$

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 prosessiň massanyň üýtgemegi bilen geçmelidigini aňladýar. Ýagny, deňlemeden görnüşine görä ekzotermiki reaksiýalar massanyň artmagy, endotermiki reaksiýalar bolsa massanyň kemelmegi bilen geçmelidir. Emma bu ýagdaý diňe termoýadro 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 ýylylyk effekti ýadro reaksiýalarynyňka garanyňda 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.

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$$

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

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

deň bolup, emele gelýän H_2O massasyny häzirki döwrüň islendik metody bilen praktiki taýdan ölçemek mümkin däldir.

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

Madda we hereket baradaky düşünjeler 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.

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

bu ýerde m_{her} – v tizlik bilen hereket edýän maddanyň massasy; $m_{dynç}$ – şol maddanyň dynçlykdaky massasy; c – boşlukdaky 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 üýtgemeýär 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 effekti uly predellerde 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 möhümligine, 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 formasynyň strukturasynyň çuňňur öwrenilen çylşyrymly etabynyň biri nuklonlaryň assosiasiýa önümidir, ýagny atom ýadrolarynyň toparydyr. Olary zarýadlarynyň artmak yzygiderliginde ýerleşdirilse ýadro konfigurasiýasynyň durnuklylygynyň periodik gezekleşýän hatar görnüşinde gaýtalanýandygyny görmek bolar. Bu bolsa atom ýadrosynyň

gurluşynyň ýeňil elementlerden agyr elementlere geçilende has çylşyrymlaşyp, protonlaryň we neýtronlaryň käbir struktura kombinasiýasynyň periodik gaýtalaýanlygyny aňladýar. “Jadyly sanlar” diýip atlandyrylýan 2,8, 20, 28, 50, 82, 126 protonlary we neýtronlary bolan atomlaryň ýadrosy has durnukly ýadrolardyr. Mysal üçin: Ne^4 (2p 2n), O^{16} (8p 8n), Ca^{40} (20p 20n), Ni^{60} (28p 32n), Sr^{88} (38p 50n), Zr^{90} (40p 50n), Sn^{119} (50p 69n), Ba^{138} (56p 82n), 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 Ne^4 (2p 2n) we kislorodda 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 esaslanadyr. 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 kanuny himiki täsir edişýän maddalaryň mukdar gatnaşygyny görkezýär we ony şeýle kesgitlemek bolar, ýagny reaksiýa giryän maddalaryň massasy (m) olaryň ekwiwalentliklerine (E) proporsionaldyrlar:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2} \qquad 1.5$$

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 arabaglanyşykdadygyny görmek kyn däldir. Hakykatdan-da P_2O_3–de kislorodyň massasynyň 8 bölegine fosforyň massasynyň 10,3P_2O_5-de bolsa 6,2 bölegi düşýär.

Diýmek, P_2O_3 we P_2O_5-de, degişlilikde, fosforyň atom massasy 3 we 5 ekwiwalenti özünde saklaýar. Ýokardaky birleşmelerde kükürdiň ekwiwalenti degişlilikde 8 we 5,3 deň bolup onuň atom massasy özünde 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 diýilip hasap edilende, elementiň okislenme derejesi diýip, onuň atomynyň zarýadyny görkezýän şertli ululyga aýdylýar. Praktiki taýdan kislorodyň we wodorodyň okislenme derejesi hemişelik bolup, olar degişlilikde –2 we +1 deňdir. Elementiň okislenme derejesi onuň ekwiwalenti bilen aşakdaky ýaly arabaglanyşykdadyr.

$$E = \frac{A}{|Z|} \qquad 1.6$$

A – elementleriň atom massasy;

|Z| - okislenme derejesiniň absolýut bahasy.

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

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

M – maddanyň molekulýar massasy;

|ΔZ| - maddanyň düzümine giriýän elementiň okislenme derejesiniň tapawudynyň (reaksiýadan öňki we soňky) absolýut bahasy. M e s e l e m :

$2H_2S^{-2} + 3O_2^0 = 2S^{-4}O_2 + 2H_2O^{-2}$ 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 üýtgäp onuň |ΔZ| = |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.

$$E = \frac{M}{ni(Zi)} \qquad 1.8$$

ni – maddanyň bir molekulasynyň (ionynyň) özüne birleşdiriýän ýa-da özünden gideriýän ionynyň sany.

Zi – olaryň zaryadlarynyň absolýut bahasy.

Ion-çalyşma reaksiýalaryna gatnaşýan esaslaryň we kislotalaryň ekwiwalentleri, olaryň molekulalarynyň gideriýän, gidroksid ýa-da wodorod ionlarynyň sany näçe deň bolsa şonça esse hem azalýar. Meselem, *HCl* we *NaOH* ion çalyşma reaksiýasynda bir

wodorod we bir gidroksid ionyny, H_2SO_4, $Ca(OH)_2$ bolsa iki wodorod we iki gidroksid ionyny gideryärler, netijede:

HCl-yň we *NaOH*-yň ekwiwalentleri olaryň molekulýar massalaryna deňdir. H_2SO_4-yň we $Ca(OH)_2$-yň ekwiwalentleri bolsa olaryň molekulýar massasyndan iki esse azdyr. Duzlaryň ekwiwalentleri olaryň düzümindäki ion çalyşma reaksiýasyna gatnaşýan kationlaryň ýa-da anionlaryň sany boýunça kesgitlenilýär, ni |Zi| bahasy şol bir birleşmedäki kationlar we anionlar üçin deňdir. M e s e l e m :

$$Al_2(SO_4)_3 + 3\,BaCl_2 = \downarrow 3BaSO_4 + 2AlCl_3$$

reaksiýasynda $Al_2(SO_4)_3$-iň ekwiwalentini Al^{+3} kationynyň ýa-da SO_4^{-2} anionynyň sany boýunça tapmak bolar. M e s e l e m :

$$E_{Al_2}(SO_4)_3 = M_{Al_2}(SO_4)_3 / ni\,|Zi| = M_{Al_2}(SO_4)_3 /(2x3)$$

.

Duz emele getiryän oksidleriň (esas, kislota we amfoter) ekwiwalentleri şol oksidlere degişli kislotalardaky ýa-da esaslardaky ionlaryň sany we olaryň zaryadlarynyň ululygy boýunça kesgitlenýär. M e s e l e m:

$$ZnO + Na_2O = = Na_2ZnO_2$$

reaksiýasynda iki zaryadly sinkat-ion emele getiryän *ZnO* ekwiwalenti M_{ZnO}:2, bir zaryadly ion beryän Na_2O ekwiwalenti bolsa M_{Na_2O} :2 deňdir.

Fransuz himikleri J.Prustyň we K.Bertolläniň 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 alynyş usulyna bagly däldir we hemişeligine galýandyr.

Himiýanyň ösmegi düzümi hemişelik bolan birleşmeler bilen bir hatarda ýütgeýän düzümli birleşmeleriň hem emele gelýändigi mälim boldy. Akademik N.S.Kurnakow düzümi üýtgeýän birleşmeleri bertollidler, hemişelik düzümi bolan birleşmeleri bolsa

daltonidler diýip atlandyrdy. Üýtgeýän düzümli 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 düzümininiň mukdary bolsa maddany emele getirýän elementleriň massalarynyň özara gatnaşygyny görkezýär. M e s e l e m : HNO_3 üçin $m^H:m^N:m^0$=1:14:48, NaCl üçin $m^{Na}:m^{Cl}$ =23:35,5. Eger-de maddanyň formulasy we ony emele getirýän elementleriň atom agyrlyklary A belli bolsa, onda ol maddanyň düzümini mukdar taýdan kesgitlemek mümkindir.

Umumy görnüşde *MnNn* üçin $m^M:m^N=mA^M:nA^N$

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

$$m/n = [m_M / A_M \Sigma m_N / A_N] \qquad 1.9$$

Ýokarda getirilen formuladan görnüşi ýaly maddany, onuň düzümininiň 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-ý) 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 gelýän massasy birmeňzeş däldir we olaryň özara gatnaşygy uly bolmadyk bitin sanlardyr. Ýokardaky getirilen

mysaldan görnüşi ýaly, uglerodyň oksidlerinde (CO we CO_2) uglerodyň bir massa bölegine kislorodyň dürli mukdary gabat gelýär.

CO-da 57,12:42,88=1,33, CO_2-de bolsa 72,71:27,29=2,66 we olaryň özara gatnaşyklary bolsa 1:2-e deňdir.

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

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

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

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

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

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

2) Islendik gazlaryň bir moly 0^0C temperaturada we 760 mm sim.süt. basyşda 22,4 ℓ göwrümi tutýar. Onda $6{,}02\cdot10^{23}$ atom ýa-da molekulanyň san mukdary bolup, oňa Awogadronyň sany diýip aýdylýar.

Awogadronyň kanuny maddanyň kiçijik bölejikleri bolan molekulalar baradaky düşünjäni 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 massa kesgitlemegiň bu usuly, gaz halyndaky maddalara degişlidir.

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

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

Deň göwrüm tutýan dürli maddalaryň massalary özara molekulýar massalarynyň gatnaşygy ýaly gatnaşýandyrlar.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \qquad 1.10$$

Bu ýerde m_1 we m_2 -massa, M_1 we M_2 – molekulýar massa. Berilen şertde gazlaryň molekulýar massalarynyň gatnaşygyna birinji gazyň ikinji gaza bolan *otnositel dykyzlygy* diýilip aýdylýar we ony D bilen belgileýärler.

$$D = \frac{M_1}{M_2} \quad \text{ýa-da} \quad M_1 = DM_2 \qquad 11$$

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

Köp halatlarda gazlaryň dykyzlygyny wodoroda görä kesgitleýärler. Wodorodyň molekulýar massasynyň takmynan ikä deň bolanlygyüçin ol deňdir.

$$M_1 = 2D \qquad .12$$

Gazyň molekulýar massasyny howanyň dykyzlygyna hem otnositel kesgitlemek bolar. Eger howanyň ortaça molekulýar massasy 29-a deň diýilip alynsa, onda gazyň howa görä dykyzlygy

$$M_1=29D_{howa} \qquad 1.13$$

deň bolar.

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

$$\frac{PV}{T}=\frac{P_oV_o}{T_o} \qquad 1.14$$

Bu ýerde *V-(P)* basyşdaky we *(T)* temperaturadaky gazyň göwrümi; V_0- normal basyşda P_0 we T_0 temperaturadaky gazyň göwrümi.

Ideal gazlar üçin olaryň molekulýar massasyny Mendeleýew – Klapeýronyň deňlemesiniň üsti bilen kesgitleýärler

$$PV=\frac{mRT}{M} \qquad 1.15$$

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 massasynynyň 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 (1858ý.) 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 tabl. görnüşi ýaly uglerod atomynyň massasy 12-ä deňdir.

1.2-nji tablisa

Uglerodyň birleşmeleriniň molekulýar massasy we onuň prosent mukdary

Birleşme	Molekulýar massasy	Uglerodyň prosent 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 giryän 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.

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

Udel ýylylyk sygymyny sada maddanyň bir molyny 1^0C gyzdyrmak üçin gerek bolan ýylylyk mukdary bilen aňladlýarlar. Bu düzgin 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 kanunlarynyn açylmagy atom teoriýasynyň ösüşinde örän uly oruna eýe boldy. Şeýle hem stehiometriýanyň kanunlary himiki reaksiýalarda maddalaryň balansyny düzmekde giň gerim aldy.

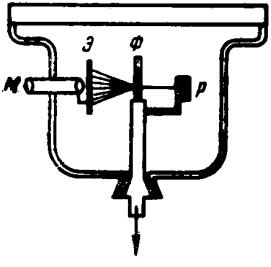
II B A P

2.1 ATOMYŇ GURLUŞY

Atom özboluşly elementar bölejik bolup, ol islendik himiki maddanyň esasyny 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 iňlis alymy Tomson (1904ý.) hödürledi. Onuň pikirine görä, atom diametri takmynan *0,1 nm* 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.

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

Radioaktiw maddanyň goýberýän α- bölejikleri diafragma *(D)* arkaly ýygnalyp inçejik şöhle görnüşinde galyňlygy örän ýuka *(0,001mm)* altyn *(A)* folgasyna tarap gönükdirilýär. Folgadan geçen bölejikler bolsa fotoplastinkada *(F)* registrirlenýär.



nasosa

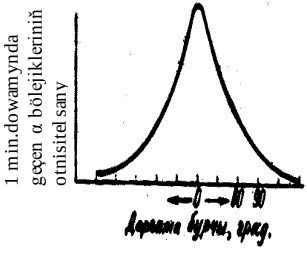
2.1-nji surat. Rezerfordyň guralynyň shemasy.

Eger-de Tomsonyň atom modeli hakykatdan-da dogry bolsa, onda α-bölejikleri altyn folgasyndan geçip bilmezler, sebäbi bu teoriýa boýunça atomyň bütin göwrümi položitel zarýaddan ybaratdyr. Şeýlelikde, α-bölejikleri öz energiýalaryny we impulslaryny folga berip togtamalydyr. Emma Rezerfordyň tejribesiniň netijesi uçýan α-

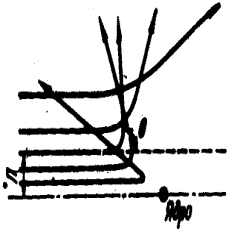
bölejikleriniň köpüsiniň altyn folgasy tarapyndan hiç hili garşylyga sezewar bolman, ilkibaşdaky hereketini üýtgetmän onuň üstünden geçýändigini we olaryň dürli burçlar *(θ)* arkaly dargaýandyklaryny görkezdi (*θ* ulalmagy bilen *α* - bölejikleriniň dargamagy peselýär 2.2-nji sur.). Örän az mukdardaky bölejikler bolsa (10 000-den biri) altyn folganyň üstünden gös-göni yza serpigýärler (*θ=180⁰*). 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 (1911ý.) özüniň planetar gurluşly atom modelini öňe sürdi.



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



2.3-nji surat. Rezerfordyň tejribesiniň düşündirilişi.

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.

b) ýadroň daşyndan orbitalar boýunça *Ze* otrisatel 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 modeliň 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 sur.).

Emma zaryadlarynyň 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 öňünde tutulmaýar, sebäbi onuň massasy α-bölejigiň massasyndan has azdyr).

Gyşarma burçy *(θ)* ýadronyň zaryady 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 zaryadlarynyň *Ze*-takmynan bahalaryny kesgitledi. Şol bir element üçin ol takmynan onuň atom massasynyň ýarysyna deňdir. Rezerfordyň okuwçysy Çedwik (1920ý.) dürli atomlaryň ýadrolarynyň üsti bilen α-bölejikleriň dargaýyş tejribesini has kämilleşdirdi. Ol misiň, kümşüň, platinanyň atomlarynyň mysalynda ýadronyň zaryadynyň *Ze* san bahasynyň periodik sistemada elementleriň tertip nomerine deňdigini subut etdi.

2.2. BORUŇ ATOM GURLUŞ TEORIÝASY

Rezerfordyň planetar modeli α-bölejikleriniň dargaýşyny düşündirýän hem bolsa, ol atomyň näme üçin durnukly sistemadygyny düşündirip bilmeýär. Sebäbi, orbita boýunça elektronlar tizlenme bilen 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 elektrostatiki 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 diýildigidir. Eger şeýle bolýan bolsa, onda atom 10^{-8} sek.. köp ýaşap bilmezdi. Hakykatda bolsa atom örän durnukly sistemadyr.

Mundan başga-da planetar modeliň esasynda atomyň energiýasy üznüksiz kemelip, netijede emele gelýän atom spektry hem üznüksiz bolmalydyr. Hakykatda bolsa atom spektrleriniň ählisi üznükli (liniýa görnüşli) spektrlerdir. Spektr maddany häsiýetlendirýän esasy ululyk bolup, onuň içki gurluşy barasynda maglumat beryär. 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 çykalga getirdi. Bor özüniň teoriýasynyň esasyny postulatlar görnüşinde formulirledi. Bu postulatlar hereketiň klassiki fizika tarapyndan rugsat berilýän görnüşlerini çäklendirýär. Boruň birinji postulaty:

Atomda elektron diňe stasionar ýagdaýda bolup energiýanyň belli bir (diskret) mukdaryna *En* 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.

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

Bu ýerde *h* – Plankyň hemişeligi. Orbitanyň kwantlaşmagynyň şerti hasaplanylýan Boruň birinji postulaty klassiki fizika gös-göni garşy çykýar, sebäbi klassiki fizikanyň esasynda hereket edýän elektronyň energiýasy islendik baha eýe bolup biler.

Boruň ikinji postulaty:

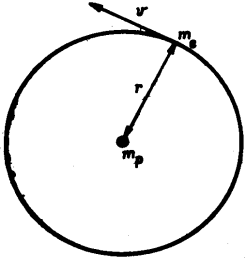
Atomda elektron bir stasionar ýagdaýdan başga bir stasionar ýagdaýa geçende ýagtylyk kwantyny kabul edýär ýa-da bölüp çykarýar. Ýagtylyk kwantynyň ýygylygy

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

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

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

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 normal ýagdaýda diňe energiýa kabul edýär we "oýandyrylan" ýagdaýa geçýär. Oýandyrylan ýagdaýyndaky atom bolsa energiýany bölüp çykarmaga we kabul etmäge ukyplydyr. Boruň pikirine görä e ýadronyň daşyndan diňe rugsat berlen töwerek şekilli orbitalar boýunça hereket edýändir (2.4-nji surat).



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

m_e - elektronyň massasy, m_p - protonyň massasy, r orbitanyň radiusy, V-elektronyň göniçyzykly hereketiniň tizligi. Orbitanyň durnukly bolmagy üçin merkezden daşlaşýan güýç $\frac{m_e V^2}{r}$ elektrostatiki täsir edişmäniň netijesinde ýüze çykýan merkeze ymtylýan güýje e^2/r^2 deň bolmalydyr.

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad \text{ya-da } m_e v^2 = \frac{e^2}{r} \qquad 2.4$$

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

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

$$\text{Diymek,} \qquad E = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{e^2}{r} \qquad 2.6$$

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

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

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

Boruň birinji postulatynyň esasynda hereket mukdarynyň momenti $m_e Vr$ gutarnykly bütewi kwant bahasyna eýe bolup biler.

Ýagny, $m_e Vr = n\frac{h}{2\pi}$

n=1, 2, 3… bütin sanlaryň hatary.

Onda $$V = n\frac{h}{2\pi m_e r} \qquad 2.8$$

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

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

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

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

$$E = -\frac{2\rho m_e e^2}{n^2 h^2} = -\frac{13{,}6}{n^2}\,[EW]$$

deňdir. Radiusyň matematiki deňlemesinden (2.9) elektronlar üçin rugsat berlen orbitalaryň radiuslarynyň özara bütin sanlaryň kwadratlary ýaly gatnaşýandyklaryny $1^2:2^2:3^2:4^2\ldots n^2$ görmek kyn däldir.

n atomda elektronyň energetiki derejesini häsiýetlendirýär we ol baş kwant san diýip 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 bahalaryny 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 $2{,}19\cdot10^8$ 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 zarýadlary z göz öňünde tutulmalydyr.

Onda (diýmek merkeze ymtylýan güýç Ze^2/r^2 bolup, orbitanyň radius:

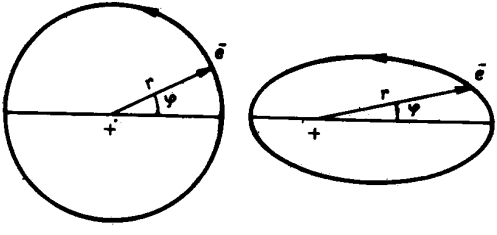
$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e Z e^2} \quad \text{deňdir.}$$

Elektronyň ýadro bilen baglanyşma energiýasy bolsa

$$E = \frac{-2\pi^2 m_e e^2 Z^2}{n^2 h^2}$$, şu getirilen formula arkaly aňladylýar.

2.3. ATOM GURLUŞ TEORIÝASYNYŇ ÖSDÜRILMEGI

Spektral analizinde ulanylýan apparatlaryň 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 (1916ý.), elektronlar elliptiki orbitalar boýunça hem hereket edip bilerler diýen tassyklamasy çykalga getirdi (2.5-nji sur.).



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. Boruň 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 döretdi. Ellipsiň kiçi ýarym okunyň ululygy goşmaça kwant sana ℓ bagly bolup, onuň uly ýarym okunyň bahasy $\alpha=n^2r$, kiçi ýarym okunyň bahasy bolsa $b=n\cdot e\cdot r$ gatnaşyk bilen kesgitlenilýär.

Bu ýerde r – 0,53 Å deň bolan normal ýagdaýdaky wodorod atomynyň radiusy.

Goşmaça kwant sany yzygiderli bütin 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 ellipis görnüşli orbitalaryň energiýalary örän golaý bolup, ol baş energetiki derejäniň biri-birine örän golaý ýerleşen goşmaça energetiki derejeler toplumyna dargaýandygyny düşündiryär. 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.

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

Hatda üç kwant sanyň kömegi bilen hem köp elektronly atomlaryň spektrlerini doly düşündirip bolmaýar. Atom gurluşynyň problemasyna 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, impulsa) eýe bolan material bölejikler toplumydygyny (fotonlardygyny) subut etdi.

M.Plank (1900ý.) atomlar dyngysyz şöhlelenmän, eýsem, bölekeýin (porsiýalar), kwantlar görnüşinde şöhlelenýändirler diýen gipotezany öňe sürdi. Bu gipoteza boýunça atomyň ýagtylyk şöhlesiniň kwantynyň energiýasy onuň bölünip çykma ýygylygyna baglydyr.

$$E=hv \qquad 2.11$$

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

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

$$E = hv = mc^2; \qquad mc = p$$

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

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

formula bilen aňladylýar. $\lambda = \frac{h}{p}$ deňleme elektron tolkunynyň uzynlygyny kesgitlemäge mümkinçilik beryär. Wodorod atomynda, elektronyň töwerek şekilli orbita bilen hereket edip dik tokuny emele getirmegi üçin, şol töweregiň uzynlygynda (2πr) onuň tolkunlarynyň gutarnykly bütin sany ýerleşmelidir.

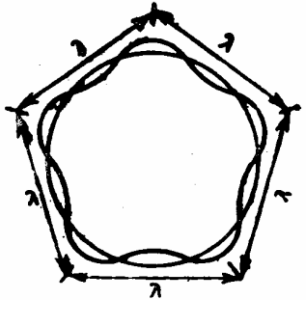
$$n\lambda = 2\pi r \qquad 2.13$$

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

ýagny;

$$n \cdot \frac{h}{2\pi} = mvr \qquad 2.14$$

Bu bolsa elektronyň hereket mukdarynyň momentidir. Şeýlelikde, Broýlyň tolkuny Boruň hereket mukdarynyň momentini kwantlaşdyrmak baradaky postulatyny teoretik taýdan esaslandyrmaga mümkinçilik döretdi (2.6-njy sur.4).



2.6-njy surat. Elektronyň emele getirýän dik tolkuny

Massasy we tizligi belli bolan islendik jisim üçin de Broýlyň tolkunynyň uzynlygyny kesgitlemek bolar. Meselem, energiýasy $1{,}6\cdot10^{-10}$ erg. bolan elektron tolkunynyň uzynlygy $\lambda=1{,}2$ Å deň bolup ol kristal gözeneklerindäki atomlaryň arauzaklygyna deňdir.

Dewisson we Jermer (1927ý.) nikelde elektronlaryň difraksiýasyny öwrenmek bilen ýagtylygyň kristal gözenegindäki difraksiýasyna meňzeş kartinany 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 meahanikasy iki sany esasy prinsipden ugur alýandyr. Olaryň birinjisi elektronlara tolkun häsiýetiniň mahsuslygy, ikinjisi bolsa Geýzenbergiň (1925ý.) näbellilik prinsipidir. Mehanikda tutuş sredanyň periodik yrgyldyly prosesine gözegçilik etmek, onuň tolkun uzynlygyny we ýaýraýyş tizligini kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Emma mikro sistemada bu ýagdaýlar düýbünden başgaça diýen ýalydyr. Geýzenberg (1925ý.) orbitada elektronyň belli bir wagtdaky ýagdaýyny we tizligini takyk kesgitläp bolmaýandygyny subut etdi. Näbellilik ýagdaýynyň tizlige bolan köpelme hasyly hiç haçan h/m_e-den kiçi bolup bilmez.

Diýmek,

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

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 potensial U we doly energiýasy E bilen arabaglanyşdyrýar.

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

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

$$\psi = A\sin(2\pi\nu\tau) \qquad 2.17$$

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

Belli bolşy ýaly, gýüç 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. Elektronyň hereketini häsiýetlendirmek üçin (2.17) deňlemedäki üýtgeýän τ ululygyň ornuny onuň bahasy bilen çalşyralyň. Ýagny:

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

x – geçilen ýol, tolkunyň *X* okunyň ugry boýunça gyşarmasy;

v- elektron tolkunynyň tizligi.

Onda x okunyň ugry boýunça gyşarmany şeýle aňlatmak bolar:

$$\psi = A\sin(2\pi\nu\frac{x}{v}) \qquad 2.18$$

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

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

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

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

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:

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

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

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \qquad 2.22$$

2.21 we 2.22 deňlemäniň esasynda alarys, ýagny:

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

2.23-nji deňlemäniň çep tarapyny 2.19 deňlemä goýup alarys:

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

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

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

Elektronyň tolkun hereketi atomyň tutuş göwrümi üçin aşakdaky ýaly aňladylýar.

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

$\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ -ny ∇^2 – arkaly belläp alarys:

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

Diýmek, Şredingeriň deňlemesiniň mümkin bolan çözgüdi diňe diskret energiýaly elektronlar üçin mümkindir. Tolkun funksiýalary ψ_1, ψ_2, ψ_3,... ψ_n bolsa deňlemäniň çözgüdir. Her bir tolkun funksiýasyna ψ_1, ψ_2, ψ_3,... ψ_n degişlilikde energiýanyň belli mukdary $E_1,E_2,E_3,\ldots,E_n$ degişlidir.

Şeýleleikde, mikrosistemanyň kwant energiýasy deňlemäniň çözgüdi netijesinde belli bolýar. Şredsingeriň deňlemesiniň çözgüdi bolan tolkun funksiýalaryna (ψ_1, ψ_2, ψ_3,..., ψ_n) orbitallar diýlip at berýärler.

Tolkun funksiýasynyň kwadraty (ϕ^2) atomda ýadronyň töwereginde elektron dykyzlygynyň ýerleşişiniň mümkin bolan oblastyny görkezýär.

2.5. ATOM GURLUŞYNYŇ KWANT MEHANIKASY BOÝUNÇA DÜŞINDIRILIŞI.

2.5.1. Wodorod atomynyň gurluşy.

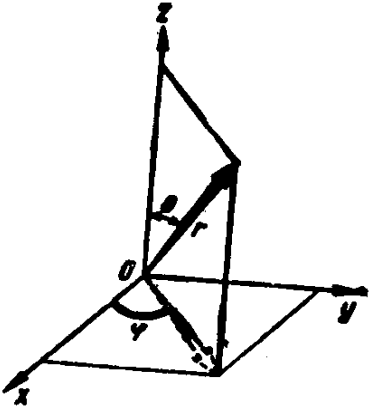
Wodorod iň sada gurluşly atom bolup, onuň ýadrosynyň meýdanynda diňe ýeke-täk elektron hereket edýändir. Munuň ýaly

sistema üçin Şredingeriň deňlemesine giryän potensiýal energiýasynyň funksiýasy

$$P=-en^2/r \qquad 2.27$$

görnüsinde aňladylýar.

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



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

2.26. deňlemäniň çözgüdiniň netijesinde her haýsy bir näbelli saklaýan üç funksiýanyň köpeltme hasyly görnüşinde tolkun funksiýasy alynýar.

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

$R(r)$-i tolkun funksiýasynyň radiýal bölegi, $\Theta(\theta)\bullet\Phi(\varphi)$ köpeltme hasylyny bolsa onuň burç bölegi diýip atlandyrýarlar. Erkinlik derejesiniň üçe deň bolanlygy sebäpli Şredingeriň deňlemesiniň çözgüdi (2.26) diňe bütin 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 giryärler. Wodorod atomy üçin Şredingeriň deňlemesini has umumy görnüşde aşakdaky ýaly aňlatmak bolar

.

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

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

$n=1,2,3,4,5\ldots\infty$

$l=0,1,2,3\ldots(n-1)$

$m_e=-l,\ldots 0,\ldots +l;\sum(2l+1)$

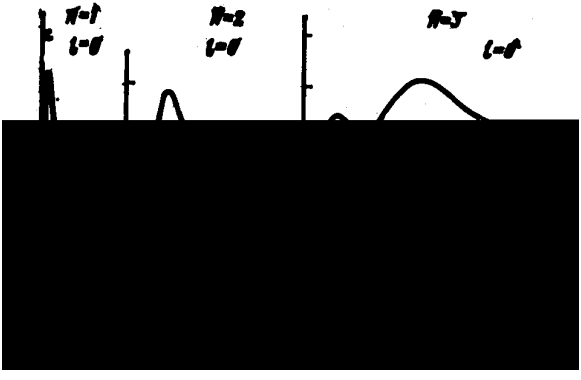
2.29-njy deňlemeden görnüşi ýaly n we l R funksýasynyň aňlatmasyna giryän ululyklardyr. Şonuň üçin hem olar atomda elektronlaryň bolup biljek ýerleriniň mümkinçiliklerініň radial ýerleşiş funksiýalaryny kesgitleýärler .Wodorpd atomy üçin bu funksiýanyň grafigi 2.8-nji suratda görkezilendir. Ordinatalar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

ψ^2-y $4\pi^2r$-a köpeltmek bilen biz mümkinçiligiň göwrüm birligine bolan gatnaşygyny alman ,eýsem onuň aralyk birligine (jisimiň ýadro bilen aralyk birligine)bolan gatnaşygyny , ýagny elektron dykyzlygynyň radikal ýerleşiş funksiýasyny alarys .

2.8-nji suratda Bor-Zommerfeldiň teorýasyndan tapawutlylykda kwant mehanikasy elektronyň atomyň islendik nokadynda bolup biljekdigini , ýöne onuň giňişligiň dürli oblastlarynda ýerleşiş mümkinçiliginiň birmeňzeş däldigini görkezýär.

Atomda elektronyň hereketi barasyndaky häzirki zaman düşünjä, atom giňişliginiň dürli nokatlarynda dykyzlygy ψ^2 bahasy bilen kesgitlenýän “elektron bulutjagazlary “ diýen düşünje gabat gelýär.

Hazirki wagtda “orbita”diýen düşünjä derek “orbital” diýen termin ulanylyp, ol kwant mehanikasynyň kanunyna laýyklykda degişli ψ^2-funksiya bilen kesgitlenilýän, elektronyň giňişlikde orun tutup bilijilik mümkinçiliginiň ýerleşişini görkezýär. Orbitaly häsiýetlendirýän tolkun funksiýasyny gysgaça orbital diýip atlandyrýarlar.

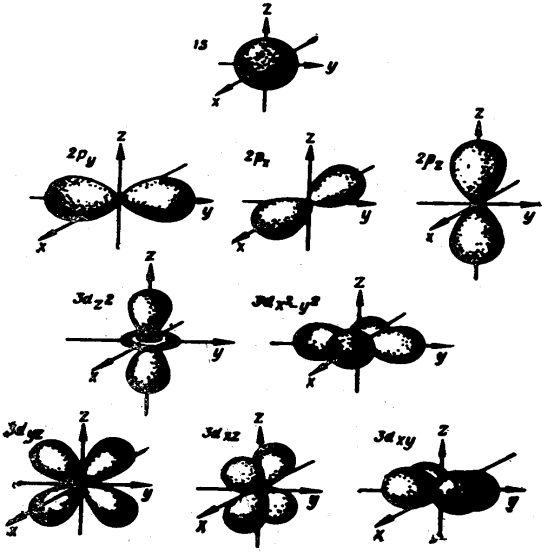


2.8-nji surat. Dürli ýagdaýdaky wodorod atomynda elektronyň bolup biljek mümkinçiliginiň radial ýerleşdirilişi

Atomda elektronyň ýagdaýyny ýazgy üsti bilen häsiýetlendirmek maksady bilen *n*-kwant sany sifrlar.

l-bolsa harp ýa-da siflar arkaly belgileýärler.

l	0	1	2	3	4	5
	s	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*



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

Orbitallaryň görnüsleri himiki baglanyşygy öwrenmekde örän uly ähmiýete eýedir. Olary shemalarda, köplenç görnüşleri we proporsiýalary boýunça ýoýulan, stilleşdirilen ýagdaýda şekillendirýärler.

2.5.2. Kwant sanlar. Pauliniň prinsipi

Himiki baglanyşygy we maddalaryň häsiýetini öwrenmekde kwant sanlarynyň ähmiýeti örän ulydyr.

Olar (n,l,m_e) 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 dykyzlygynyň ýerleşişini anyklamak elektronyň ýadrodan ortaça daşlygyny (orbitalyň ölçegini häsiýetlendirýän) r_{ort} ululygy hasaplamaga mümkinçilik barýär. Bu ululygyň r_{ort} bahasy n we l baglydyr.

Wodorod atomyndaky we wodorod görnüşli iýonlardaky(He^{+},Li^{2+}…) elektron üçin r_{ort}:

$$r_{ort} = \frac{a_0 n^2}{z}\{1 + \frac{1}{2}[1 - \frac{l(l+1)}{n^2}]\} \qquad 2.31$$

gatnaşyk ýaly aňladylýar.

Z-ýadronyň zarýady; a_0-birinji Bor orbitasynyň radiýusy .2.31 deňlemeden görnüşi ýaly r_{ort}, takmynan n^2prorsiýonaldyr.Şeleleikde, n kwant sany elektron orbitalynyň ölçegini kesgitleýär, diýip aýtmak bolar.

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

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

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

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

n-kwant sany atom orbitallarynyň esasy üstleriniň sanyna deňdir.

Esasy üst diýip ϕ=0 we ϕ^2 =0 deň bolan nokatlaryň geometriki ýerine aýdylýar. Olar merkezi ýadro bilen gabat gelýän sferalar we ýadronyň üstünden geçýan tekizlikler görnüşinde bolup

bilerler.Tekizlik ýagdaýyndaky üstleriň sany l deň bolup olaryň predel mukdary (*n-1*) deňdir,sebäbi sferiki görnüşli esasy tekizlikleriň biri ýadrodan tükeniksiz daşlykda ýerleşendir. Netijede , ýagny $0 \le l \le (n-1)$.

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

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

Impuls momenti wektor ulylygy bolup onuň ugry m_e kwant sanynyň kömegi bilen tapylýar.Bu ugur kordinatalar okunyň proeksiýasyna berilmek bilen onuň diňe bir oka bolan proeksiýasyny tapmaga mümkinçilik beryär.

Eger-de moment wektoryň hemme üç proeksiýasy kesgitlenilse onda elektronyň traektoriýasy takyk belli bolardy. BelliMälim bolşy ýaly munuň özi Geýzenbergiň näbellilik prinsipine garşy gelýär.

Hereket mukdarynyň momentiniň proeksiýasy kwantlaşan bahalara eýe bolup biler.

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

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

Hususy hereket mukdarynyň momentiniň proeksiyasy diňe iki baha:

$+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}; -\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ eýe bolup biler.

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

Şeýleleikde ,n,l,m we s kwant sanlary atomda elektronyň hereketini doly häsiýetlendiriýärler. Köp elektronly atomda hemme dört kwant sanlary birmeňzeş bolan hatda iki sany elektron hem bolup bilmez.Bu hadysa Pauliniň gadagan edijilik prinsipi adyny aldy.

2.6. KÖP ELEKTRONLY ATOMLAR. HUNDUŇ DÜZGÜNI

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 metodyň manysy şundan ybaratdyr, ýagny , meselem, Be atomynyň gurluşy beýan edilende ilki bilen Be^{+4} iýonyndaky (Z=+4 we elektronynyň sany 1 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 elektronyň ýerleşiş ýagdaýyny bilmeklik , atomlaryň häsiýetini we periodik kanunyň manysyny düşüindirmäge mümkinçilik berýär.

Köp elektronly atomlarda elektron beýleki elektronlaryň meýdanynda hereket edýär. Munuň özi elektronyň energiýasynyň bir wagtyň özünde baş (n) hem-de goşmaça (l) kwant sanalara 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 eB deňdir. Bu tapawut 3,1 eB bolan 3s we 4s ýagdaýlaryň energetiki aratapawudyna örän golaýdyr. Belli bir n üçin l bahasynyň ulalmagy bilen elektronyň energiýasy ns,np,nd hatary boýunça çepden saga artýar. Atomda n elektronyň esasy energetiki derejesini, l-bolsa şol derejäniň (n) çäginde ýerleşen energetiki taýdan bir meňzeş goşmaça elektron derjeleriniň toplumyny (podurowenleri) häsiýetlendirýär.Elektrik ýa-da elektromagnit meýdanlarynda goşmaça derejeler toplumynyň energiyalary birmeňzeş däldir. Sebäbi ol meýdanlaryň täsiri netijesinde hereket mukdarynyň momentiniň wektorlary giňişlikde dürli ugurlar boýunça ýerleşendirler.

Energiýasynyň artmagy boýunça energetiki derejeler aşakdaky hatar boýunça ýerleşýärler.

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

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

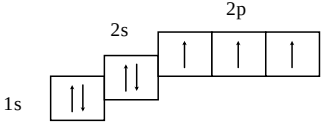
n	l	m	s	n	l	m	s
2	0	0	+1/2	2	1	1	+1/2
2	0	0	-1/2	2	1	1	-1/2
2	1	0	+1/2	2	1	-1	+1/2
2	1	0	-1/2	2	1	-1	-1/2

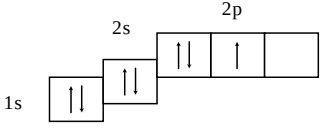
Umuman atomda islendik n derejedäki elektronlaryň maksimal sany $2n^2$ deňdir n-elektronlaryň ýadrodan ortaça daşlygyny kesgitleýar, şonuň üçin hem ýadrodan birmeňzeş daşlykda ýerleşen elektronlar toplumyna *elektron gatlagy* diýip at berýärler. Gatlaklar harplar arkaly belgilenýär.

n=1	2	3	4	5
K	*L*	*M*	*N*	*O*

l-kwant sany birmeňzeş bolan elektronlar toplumyny bolsa elektron bardasy diýip atlandyrýarlar. Bardanyň elektron sygymy

2(2*l*+1) deňdir we *s*-,*p*-,*d*-elektron bardalaryny tapawutlandyrýarlar. Elektron bardalary (*s*-,*p*-,*d*-) doldurylanda atomda spinlareiň jemi maksimal bolmalydyr(Hundyň düzgini). Meselem, $1s^2$ $2s^2$ $2p^3$ elektron konfigurasiýaly azot atomy üçin bardalarda elektronlaryň iki görnüsde ýerleşdirmegi mümkindir.





Atom spektrleriniň analizi we kwant mehanikasy kwant ýaçeýkalarynyň ilki bilen magnit kwant sanlary bilen tapawutlanýan elektronlar bilan dolduramlydygyny diňe şondan soňra ýaçeýkalarda jübütleşen elektronlaryň bolup biljekdigi subut edýar.Şeýle hem Pauliniň prinsipiniň esasynda şol bir ýaçeýkad 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. Normal 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 esse kiçidir we ş.m.

$$J_1<J_2<J_3\ldots<J_i$$

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 gelýan položitel ionyň zarýady artyp,ol özüne elektrony has güýçli dartyp başlaýar. Himiki reaksiýalaryň energetiki effektlertine düşünmeklik üçin birinji ionlaşma potensiýallaryň ähmiýetiniň örän möhümdigini bellemek gerek. Hakykatdanda diňe şol ululyklaryň bahasy (5-10 eB) reaksiýalaryň ýylylyk effektlerine has golaýdyr.

2.1-nji tablisa

Ionlaşmanyň dürli basgançaklary üçin ionlaşma energiýasy

Ele-ment-ler	*J* EB_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 dartyşma energiýasynyň şol erkin elektronyň atom bardasyndaky elektronlar bilen itekleşme energiýasyndan uludygyny görkezýar.

Şeýleleikde neýtral atoma goşmaça elektronyň birleşmegi otrisatel zarýadly ionyň emele gelmegine getirýar. Otrisatel iondan elektrony aýyrmak üçin sarp edilýän energiýa E bolsa atomyň elektron birleşdirip bilijilik ukyby diýilýär. Kwant mehanikasynyňesasynda edilen hasaplamalar atoma iki we ondan köp elektron birleşende itekleşme energiýasynyň elmydama dartyşma energiýasyndan ululdygyny , şeýleleikde, atomyň iki we ondan köp elektrony birleşdirip bilijilik ukybynyň ýokdygyny 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 bimejekdigini subut edýär.Elektron birleşdirip bilijilik ukyby diňe käbir atomlar üçin bellidir (2.2-nji tabl.).

2.2-nji tablisa

Käbir atomlaryň elektron birleşdirip bilijilik ukyby

Atom	E,eB	Atom	E,eB	Atom	E,eB	Atom	E,eB
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 bölünuip 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 ,

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

bolup proses energiýanyň bölüňip çykýan ugry boýunça geçýar. Bu deňsizligi aşakdaky ýaly ýazmak bolar.

$$E_A + J_A > E_B + J_B \qquad 2.36$$

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

Baglanyşyk emele getirýan atomlaryň arasynda elektron elmydama elektrootrisatelligi ýokary bolan atoma tarap süýşýär. Diýmek, elektrootrisatellige himiki baglanyşyga gatnaşýan atomyň elektron birleşdirip bilijilik ukybyny häsiýetlendirýän ululyk diýip düşünmek bolar.

Atomyň elektrootrisatelligi üýtgeýän ululykdyr. Ol elektrootrisatelligi kesgitlenilýän atomyň daşyny gyrşap alan atomlaryň häsiyetine 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 baglanyşýgy düşündirmek we häsiýetlendirmek üçin örän peýdalydyr.

III BAP

PERIODIK KANUN WE PERIODIK SISTEMA

3.1.Atomlaryň elektron gurluşy

Peridik kanun 1869-njy ýylda açylyp, ol aşakdaky ýaly kesgitlenýär.

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

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

Atom gurluşynyň öwrenmegi, periodiki sistemany, elementleriň atom gurluşlaryna laýyklykda, belli bir tertipde ýerleşdirilen. Tablisa görnüşinde bolup biljekdigini görkezdi. Normal (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 häsiýetlendirýan ululukdyr. Şonuň üçin hem häzirki wagtda periodik kanun aşakdaky ýaly kesgitlenilýär:

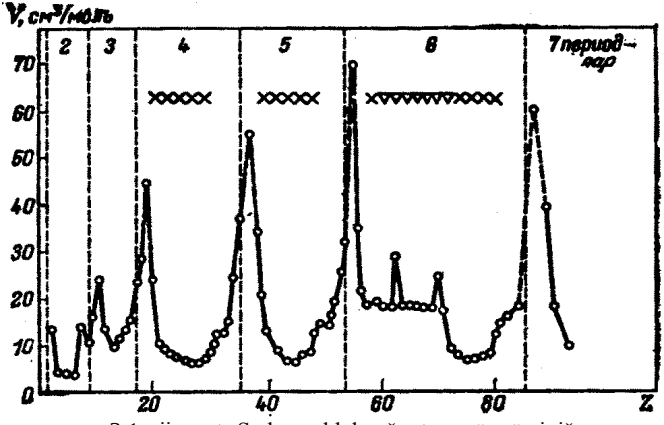
elementleriň häsiýetleri atomlarynyň zarýadyna bagly periodiki üýtgeýändirler. Ýadronyň zarýady periodiki sistemada elementleriň ornuny we olaryň ýagdaýyny kesgitleýär. Periodiki sistemada elementleriň tertip nomeri atom ýadrosynyň položitel zarýadyna deňdir.

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 mükinçilik berdi. Bu düzgüne diňe elementleriň üç jübtüniň *Ar* we *K*, *Co* we *Ni*, *Te* we *J* ýerleşişi 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 däldir.

Periodiki kanunyň häzirki zaman kesgitlemesi göräýmäge düzgüne gabat gelmeýän bu ýagdaýy doly düşündirýar. Peridiki kanun elementleriň häsiýetiniň ýadronyň zarýadyna funksiýonal baglylykda peridiki üýtgeýändigini görkezýar. 3.1-nji we 3.2-nji suratlarda atom göwrüminiň (sada maddanyň molunyň göwrümi) we atomyň birinji ionlaşma energiýasynyň, elementiň tertip nomerine 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.)

X-bilen goşmaça podgruppanyň elementleri. *Y*-bilen bolsa lantanoidler belgilenendir.



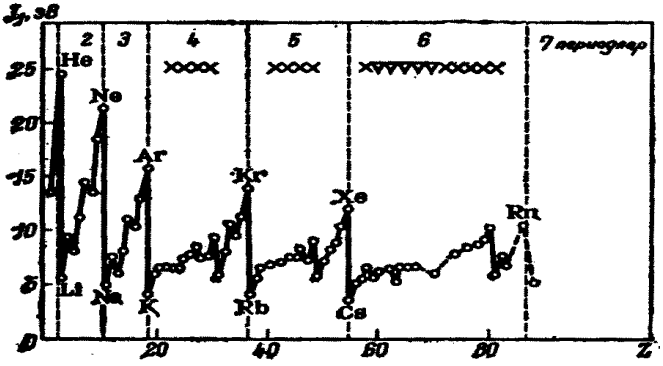
3.1-nji surat. Sada maddalaryň atom göwrüminiň elementiň tertip nomerine baglylygy

Tertip nomerine bagly elementiň periodik üýtgemeýän häsiýeti ýok diýen ýalydyr. Göräýmäge sada maddalaryň udel ýylylyk sygymy tertip nomere bagly periodik üýtgemeýän ýalydyr. Hakykatda udel ýylylyk sygymynyň (c) we atom massasynyň (A) köpeltme hasyly Ptiniň we Dýulongyň düzgünine laýyklykda takmynan hemişelik ululykdyr.(1.16 deňlemä ser.).

Ol deňleme atom massasynyň artmagy bilen udel ýylylk sygymynyň kem-kemden peselýändigini görkezýär. Şeýlelikde, elementiň bu häsiýeti onuň atom nomerine bagly periodiki üýtgemeýän ýaly bolup görünýar. 3.3.-nji suratda 273^0K getirilen grafikden has ýeňil elementleriň eksperimental bahalary aýrylsa, onda galan nokatlar üçin C $\approx$26 J/mol·K deň bolup olaryň hemmesi gorizontal çyzygyň ugry boýunça ýerleşerler. Bu bolsa atomyň ýylylyk sygymynyň tertip nomere bagly periodiki üýtgemeýändigine şäýatlyk edýär. Emma 50^0K $C=f(Z)$ üçin alynan grafik bolsa ýlylyk sygymynyň elementiň tertip nomerine bagly periodiki üýtgeýändigini görkezýär. Şeýleleikde, 273^0K üçin gurlan grafik 1.16-njy deňlemäniň takmynanlygyny görkezmän, eýsem temperaturanyň ýokarlanmagy bilen periodiki üýtgemäniň gowşaýandygyny görkezýär. Rentgen spektriniň liniýasynyň ýygylygyny hem periodik üýtgeýän häsiýet hasap etmek bolar. Aşakdaky deňlemäniň esasynda elementiň tertip nomeriniň artmagy bilen ol birsydyrgyn ulalýar.

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

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



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

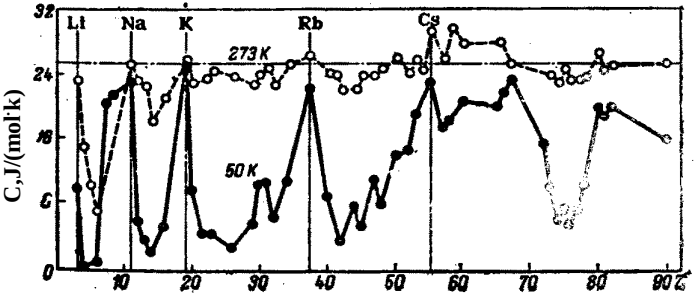
Mozliniň deňlemesi (3.1)elementiň terip nomerini eksperimental subut etmäge mükinçilik berýär.3.1-nji deňlemäni teoretiki ýol bilen almak bolar. Belli bolşy ýaly rentgen şöhlesi atomda, elektronlar bir içki goşmaça energetiki derejeden başga bir içki energetiki derejä geçenlerinde ýüze çykýar.

Bir elektronly atomlar we ionlar üçin term:

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

ormula bilen aňladylýar.

R - Ridbergiň hemişeligi; *n*-1-den ∞ çenli üýtgeýän bütin san . 3.2-nji deňlemäni atomda içki goşmaça energetiki derejäniň birindäki elektron üçin ulanar ýaly üýtgedip ýazmak bolar.



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

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

Seredilýän elektron bilen ýadro aralygynda ýerleşýän elektronlar bolsa ol elektronyň ýadro bilen dartyşma güýjüne täsir edip onuň peselmegine getiriýär. 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:

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

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

Eger-de dürli atomlarda elektronlar şol bir energetiki derejeleriň geçýän bolsa , onda $R[(1/n_1^2)-(1/n_2^2)]$ hemişelik ulykdyr.

Goý , muny (B^2)diýip belgiläliň onda Mozliniň formulasyna (3.1)meňzeş bolan $\tilde{\nu} = B^2 (Z - b)^2$ – deňlemäni alarys.

3.2. ELEMENTLERIŇ PERIODIK SISTEMASYNYŇ STRUKTURASY

Periodiki 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.

Yedinji gutarmadyk perioddyr.

1,2 we 3 periodlary *kiçi*, 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 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 dekadasyny 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 şuňa meňzeş gurlandyr.

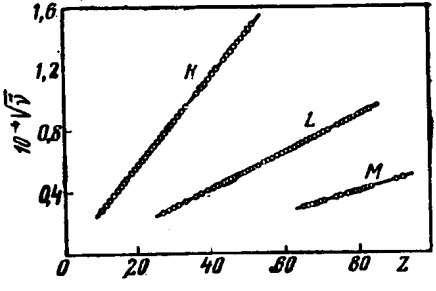
6 we 7-nji periodlaryň her birinde elementleriň iki sany sokulma topary ýerleşýär. 6-njy periodyň ikinji elementi (*Ba*) yzyndan sokulma (*La-Lu*) ýerleşýär. Soňra d-elementleriň sokulma dekadasy (*Hf-Hg*) ýerleşip, periodyň yzyny onuň alty sany esasy elementi (*Tl-Rn*) jemleýär. Gutarmadyk ýedinji period hem altynjy perioda meňzeş gurlandyr. Onda sokulma toparyň birinji elementi (*Ac*) yzyndan 14 sany element ýerleşendir. Soňky döwürde *La* we *Ac* degişlilikde elelmentleriň lantanidler we aktinidler toparyna goşýarlar. Wertikal boýunça periodik sistema 8 topara bölüňýär. Öz gezeginde her topar baş we goşmaça toparlara bölünýär.

Baş toparlarlar 1 we 2-nji periodyň elementlerinden başlaýarlar. Goşmaça topar 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 düzýan goşmaça toparlar görnüşinde seretmek bolar.

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

Mendeleýew näbelli sada maddalaryň we birleşmeleriň häsiýetlerini, kesgitlemek üçin aşakdaky usuly ullandy. Ýagny ol näbelli häsiýetleri, periodiki sistemada



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

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 myşýak we bromdyr. Diýmek, selen hem wodorodly birleşme emele getirip H_2Se, ol birleşmäniň häsiýeti (ereme we gaýnama temperaturasy, suwda ereýjiligi, gaty we ergin ýagdaýyndaky dykyzkygy we ş.m.) H_3As we HBr hasiýetleriniň 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 metod 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 elementini atomyny doly suratlandyrýanlygyndadyr. Elementlariň sistemadaky (periodlardaky, toparlardaky we goşmaça toparlardaky) orny, olaryň energetiki derejelerinde elektronlaryň ýerleşişine baglydyr.

Atomyň gurluşyndan belli bolşy ýaly energetiki derejeleriň elektronlar bilen doldurylyşy esasan, Pauliniň we elektronlaryň iň az energiýaly ýagdaýynda bolmaga ymtylma prinsipine baglydyr. Muňa mysal edip 3.1 tablisada atomlaryň energetiki derejelerindäki we goşmaça derejelerindäki elektronlaryň maksimal mukdary getirilendir.

3.3.1 Kiçi periodlaryň elementleri

Periodiki sistemanyň birinji elementi wodorod bolup, onuň ýadrosyndaky :

ℓ =0

m=0

n=1 ↑ $_1H$ ls^1

s

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

Tertip nomeri boýunça sistemada ikinji element geliýdir.

ℓ =0

m=0

n=1 ↑↓ $_2He$ ls^2

s

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

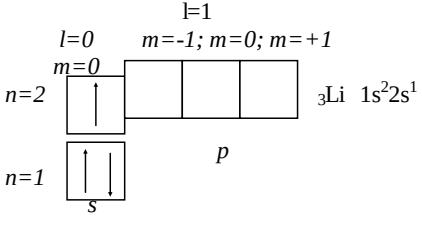
Normal ýagdaýyndaky atomda birinji enrgetiki derejede diňe bir goşmaça dereje bolanlygy sebäpli elektronlaryň ikisi hem birinji energetiki derejede ýerleşendir. Şeýlelikde, ol elektronlar birmeňzeş kwant sanlar (*n=1,l=0,m=0*) bilen häsiýetlendirilip özara spinleri (s=+1/2 we –1/2) bilen tapawutlanýarlar. Bu ýerden görnüşi ýaly, atomda dört kwant sany birmeňzeş bolan hatda iki sany elektron hem bolup bilmez

3.1-nji tablisa

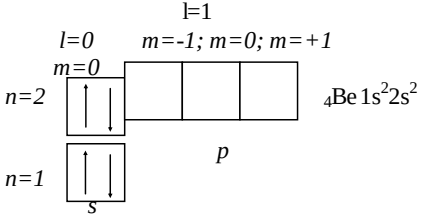
Dürli ýagdaýdaky elektronlar üçin kwant sanlar

En-er-getiki der-eje *n*	Energe-tiki goşmaça dereje *l*	Orbitallar, *m*	Her bir *n* üçin s	Elektronlaryň maksimal sany	
				Ener-getiki goş.de rejede *l*	energetiki derejede *n*
1	0 (*s*)	0	±1/2	2	2
2	0(*s*) 1(*p*)	0 +1,0,-1	±1/2±1/2	2 6	8
3	0(*s*) 1(*p*) 2(*d*)	0 +1,0,-1 +2,+1,0,-1,- 2	±1/2 ±1/2 ±1/2	2 6 10	18
4	0(*s*) 1(*p*) 2(*d*) 3(*f*)	0 +1,0,-1 +2,+1,0,-1,- 2 +3,+2,+1,0,-1,-2,-3	±1/2 ±1/2 ±1/2 ±1/2	2 6 10 14	32

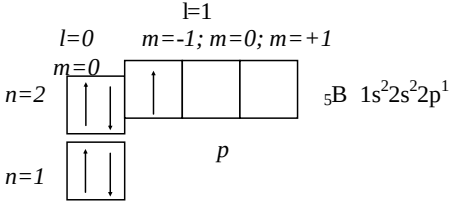
diýen Pauliniň gadagan edijilik prinsipiniň talapy ýerine ýetirilýär.Ikinji period tertip nomeri üçe deň bolan litiý elementinden başlanýar.



Onuň ýadrosynyň zarýady üçe deň bolup, normal ýagdaýyndaky litiý atomynyň ýadrosynyň meýdanynda üç sany elektron hereket edýändir. Olardan iki elektron edil geliý atomyndaky ýaly birinji energetiki derejede ýerleşip , şol bir kwant sanlar ($n=1, l=0, m=0, s=\pm 1/2$) bilen häsiýetlendirilýär. Kwant sanlaryň mümkin bolan bahalarynyň diňe ilkinji iki elektrony häsiýetlendirmäge mümkinçilik berýänligi sebäpli Pauliniň prinsipine laýyklykda –üçünji elektron birinji elektron derejede ýerleşip bilmeýär. Diýmek Pauliniň prinsipi üçünji elektronyň ikinji energetiki derejede ýerleşip , onuň 2s elektron bolmagyny talap edýär. Şeýleleikde, litiýniň elektron gurluşy $1s^2\ 2s^1$ görnüşde aňldylyp, $1s^2$ geliýniň elektron formulasyna gabat gelýar. Dördünji elementiň atomy berilliý 1*s* we 2*s* bardalarynda 4 sany elektron saklap, $1s^2\ 2s^2$ elektron konfigurasiýasyny emele getirýär.

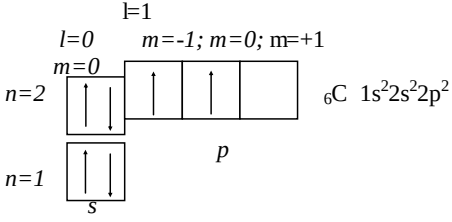


Tertip nomeri boýunça bäşinji element bolan boruň atomynda ilkinji 4 elektron edil berilliýniň atomyndaky ýaly 1s we 2s bardalaryny eýeläp, $n=2, l=1, m=-1, s=+1/2$ kwant sanlary bilen häsiýetlendirilýän bäşinji elektron bolsa *p* goşmaça derejäniň birinji (P_x) orbitalynda ýerleşendir.

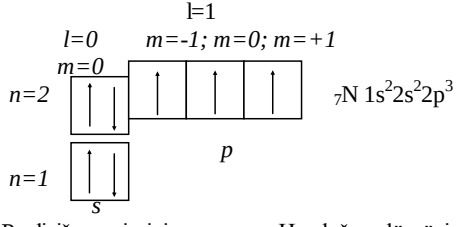


s

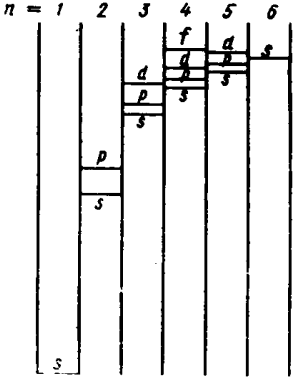
l-kwant sanynyň bahasyna baglylykda *2p* goşmaça derejäniň üç sany orbitaly p_x,p_y,p_z bardyr. Pauliniň prinsipine laýklykda olaryň her birinde iki sany elektron ýerleşip, *2p* orbital maksimal 6 sany elektron saklap biler. Şeýleleikde, 2p orbitallar kem-kemden elektronlar bilen doldurylsa , onda hataryň bordan neona çenli bolan 6 sany atomynyň elektron konfigurasiýasyny almak bolar. (3.2 –nji tabl). Uglerodda ikinji *p* elektron Hundyň düzgünine laýyklykda p_y orbitalynda ýerleşip iki sany täk elektron gurluşly uglarod atomynyň emele gelmegine getirýär.



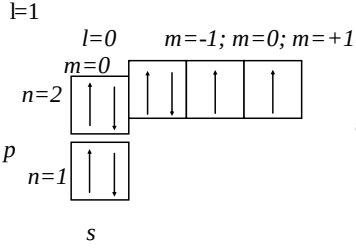
Hunduň düzgünine laýyklykda ugleroddan soňky atom azot üç sany täkleşen (her bir 2p orbitalda bir-birden ýerleşen) elektron saklaýar.



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



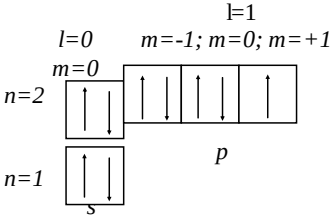
3.5-nji surat. Köp elektronly atomlaryň energetiki derejeleriniň shemasy.



$_8O$ $1s^2 2s^2 2p^4$

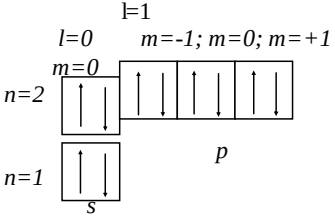
Netijede, kislorod atomynda iki sany täk elektron galýar. Ftor atomynda 2p goşmaça derejesinde iki sany jübüt elektron saklaýan orbital ($2p_x$, $2p_y$) bolup, onda diňe ýeke täk jübütleşmedik elektron bardyr.

$_9F$ $1s^2 2s^2 2p^5$



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

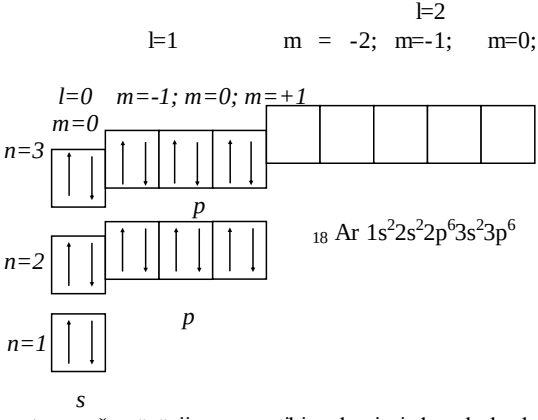
$_{10}Ne$ $1s^2 2s^2 2p^6$



Litiden neona çenli atomlarda elektronlaryň ýerleşişi 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 normal ýagdaýyndaky atomlar üçin kwant sanlary n=3, l=0 deň bolan 3s elektrondyr.

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



$_{18}$ Ar $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

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 nomerlerine deň bolan energetiki derejeleriň elektronlar bilen doldurylyşyndan çalt gider.

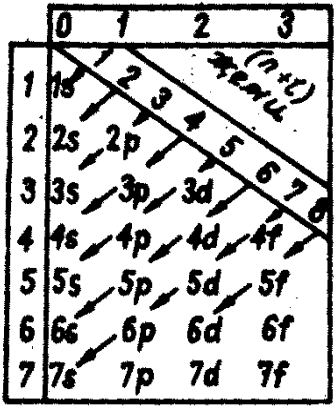
Periodiki sistemanyň ilkinji 18 elementi üçin olaryň elektron energetiki derejeleriniň doly kwantlaşma shemasyna laýyklykda doldurylyşyny bellemek gerek. (3.1-nji tabl.)

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

$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \sim 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \qquad (2)$$

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.

Boş orbitallar bolsa "gijigip" soňky elementleriň atomlarynda doldurylýar. Emma muňa garamazdan energiýanyň minimallyk prinsipi bozulmaýar. (3.5-nji sur.). Sebäbi köp elektronly atomlarda derejäniň energiýasy ($n+l$) ulalmagy bilen kem-kemden artýar.



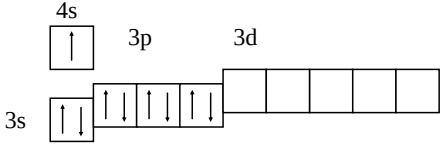
3.6-njy surat. Atomda elektronlaryň energetiki bardalarynyň doldurylyş tertibiniň shemasy.

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 $n+l$ jeminiň 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 prinsipine laýyk gelýär (3.6-njy sur.).

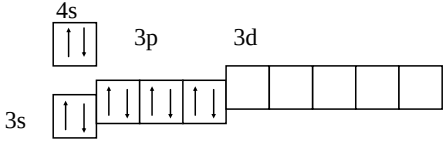
3.3.2. Uly periodlaryň elementleri

IV periodyň 19-njy elementi K-da,



$_{19}K$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

20-nji elementi *Ca*-da,



$_{20}Ca$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

3.2-nji tablisa

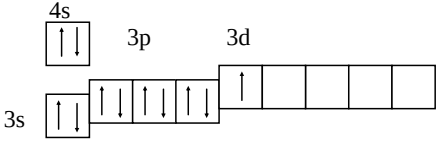
Normal ýagdaýyndaky atomlaryň elektron gurluşy

Tertip nomeri	Elementler	Elektron gurluşy	Tertip nomeri	Elementler	Elektron gurluşy

1.	H	$1s^1$	54	Xe	$5s^2 4d^{10} 5p^6$
2.	He	$1s^2$	55	Cs	[Xe] $6s^1$
3.	Li	[He] $2s^1$	56	Ba	$6s^2$
4.	Be	$2s^2$	57	La	$6s^2 5d^1$
5.	B	$2s2p^1$	58	Ce	$6s^2 4f^2$
6.	C	$2s^2 2p^2$	59	Pr	$6s^2 4f^3$
7.	Ñ	$2s^2 2p^3$	60	Nd	$6s^2 4f^4$
8.	O	$2s^2 2p^4$	61	Pm	$6s^2 4f^5$
9.	F	$2s^2 2p^5$	62	Sm	$6s^2 4f^6$
10.	Ne	$2s^2 2p^6$	63	Eu	$6s^2 4f^7$
11.	Na	[Ne] $3s^1$	64	Gd	$6s^2 5d^1 4f^7$
12.	Mg	$3s^2$	65	Tb	$6s^2 4f^9$
13.	Al	$3s^2 p^1$	66	Dy	$6s^2 4f^{10}$
14.	Si	$3s^2 p^2$	67	Ho	$6s^2 4f^{11}$
15.	P	$3s^2 p^3$	68	Er	$6s^2 4f^{12}$
16.	S	$3s^2 p^4$	69	Tm	$6s^2 4f^{13}$
17.	Cl	$3s^2 p^5$	70	Yb	$6s^2 4f^{14}$
18.	Ar	$3s^2 p^6$	71	Lu	$6s^2 5d^1 4f^{14}$
19.	K	[Ar] $4s^1$	72	Hf	$6s^2 5d^2 4f^{14}$
20.	Ca	$4s^2$	73	Ta	$6s^2 5d^3 4f^{14}$
21.	Sc	$4s^2 3d^1$	74	W	$6s^2 5d^4 4f^{14}$
22.	Ti	$4s^2 3d^2$	75	Re	$6s^2 5d^5 4f^{14}$
23.	V	$4s^2 3d^3$	76	Os	$6s^2 5d^6 4f^{14}$
24.	Cr	$4s^2 3d^4$	77	Ir	$6s^2 5d^7 4f^{14}$
25.	Mn	$4s^2 3d^5$	78	Pt	$6s^2 5d^8 4f^{14}$
26.	Fe	$4s^2 3d^6$	79	Au	$6s^1 5d^9 4f^{14}$
27.	Co	$4s^2 3d^7$	80	Hg	$6s^1 5d^{10} 4f^{14}$
28.	Ni	$4s^2 3d^8$	81	Tl	$6s^1 5d^{10} 4f^{14} 6p^1$
29.	Cu	$4s^2 3d^9$	82	Pb	$6s^1 5d^{10} 4f^{14} 6p^2$
30.	Zn	$4s^2 3d^{10}$	83	Bi	$6s^1 5d^{10} 4f^{14} 6p^3$
31.	Ga	$4s^2 3d^{10} 4p^1$	84	Po	$6s^1 5d^{10} 4f^{14} 6p^4$
32.	Ge	$4s^2 3d^{10} 4p^2$	85	At	$6s^1 5d^{10} 4f^{14} 6p^5$
33.	As	$4s^2 3d^{10} 4p^3$	86	Rn	$6s^1 5d^{10} 4f^{14} 6p^6$
34.	Se	$4s^2 3d^{10} 4p^4$	87	Fr	[Rn] $7s^1$
35.	Br	$4s^2 3d^{10} 4p^5$	88	Ra	$7s^2$
36.	Kr	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	89	Ac	$7s^2 6d^1$
37.	Rb	[Kr] $5s^1$	90	Th	$7s^2 6d^2$
38.	Sr	$5s^2$	91	Pa	$7s^2 6d^1 5f^2$
39.	Y	$5s^2 4d^1$	92	U	$7s^2 6d^1 5f^3$
40.	Zr	$5s^2 4d^2$	93	Np	$7s^2 6d^0 5f^5$
41.	Nb	$5s^1 4d^4$	94	Pu	$7s^2 6d^0 5f^6$
42.	Mo	$5s^1 4d^5$	95	Am	$7s^2 6d^0 5f^7$
43.	Tc	$5s^2 4d^6$	96	Cm	$7s^2 6d^0 5f^8$
44.	Ru	$5s^1 4d^7$	97	Bk	$7s^2 6d^0 5f^9$
45.	Rh	$5s^1 4d^8$	98	Cf	$7s^2 6d^0 5f^{10}$
46.	Pd	$4d^{10}$	99	Es	$7s^2 6d^0 5f^{11}$
47.	Ag	$5s^1 4d^{10}$	100	Fm	$7s^2 6d^0 5f^{12}$
48.	Cd	$5s^2 4d^{10}$	101	Md	$7s^2 6d^0 5f^{13}$
49.	In	$5s^2 4d^{10} 5p^1$	102	(No)	$7s^2 6d^0 5f^{14}$
50.	Sn	$5s^2 4d^{10} 5p^2$	103	Lr	$7s^2 6d^0 5f^{14}$
51.	Sb	$5s^2 4d^{10} 5p^3$	104	Ku	$7s^2 6d^0 5f^{14}$
52.	Te	$5s^2 4d^{10} 5p^4$	105	Ns	$7s^2 6d^0 5f^{14}$
53.	I	$5s^2 4d^{10} 5p^5$			

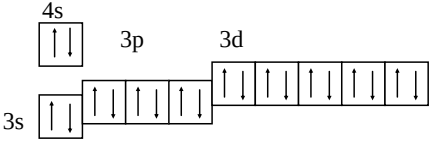
nobatdaky elektronlar energetiki taýdan amatly bolan 4s goşmaça derejede ýerleşýärler. 3d barda üçin *n+1* bahasy 5-e, 4s üçin bolsa 4-e deň. Şonyň üçin hem kaliniň we kalsiniň elektron strukturasy, degişlilikde (Ar) $4s^1$ we (Ar) $4s^2$ bilen aňladylýar.

Periodyň 21-nji elementinden (*Sc*),



$_{21}Sc$ $1s^22s^22p^63s^23p^63d^14s^2$

30-njy elementine çenli (Zn)



$_{30}Zn$ $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$

nobatdaky 10 sany elektron üçin 3*d* orbital 4*p* goşmaça derejeden energetiki taýdan amatly bolup, elektronlar 3d goşmaça derejäniň orbitallarynda ýerleşýärler. 3*d* we 4*p* goşmaça derejeler üçin hem *n+l* 5-e deňdir. Emma Kleçkowskiniň düzgüni boýunça *n*-i kiçi bolan we ýadro golaý ýerleşen derejäniň goşmaça energetiki derejesi (3*d*) elektronlar üçin energetiki taýdan has amatlydyr. (3*d*) goşmaça derejäniň orbitallarynda 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 tabl. ser.) 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→3d→4p derek 5s-4d→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 orbitallary 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 strukturasy, elementleriň sistemasynyň, atomyň gurluşy bilen arabaglanyşykdadygyny aýdyň görkezýär. Energetiki derejeleriň elektronlar bilen doldurylmagynyň kanunylygyny göz öňünde tutup, we atomlarda elektronlaryň goşmaça energetiki derejelerde ýerleşişlerine esaslanyp periodiki 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

3 d 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	$f^1 \ldots f^{14}$	$d^2 \ldots d^{10}$	$p^1 \ldots p^6$	$6s^2\ 5d^{10}\ 4f^{14}\ 6p^6$	32
7	s^1	s^2	d^1	$f^1 \ldots f^{14}$	$d^2 \ldots d^{10}$	$p^1 \ldots p^6$	$6s^2\ 6d^{10}\ 5f^{14}\ 7p^6$	32

Diymek, atomlaryň elektron derejeleri doldurylanda şu aşakdaky kanunylyklary göz öňünde tutulmalydyr:

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

b) periodyň nomeriniň 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 deň bolup, olaryň $2n^2$ formula bilen kesgitlenilýän ergini: (n-baş kwant sany). Meselem, 1 periodda n=1 deň bolsa, onda elementleriň we elektronlaryň sany $2 \cdot 1^2 = 2$ 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 nomerlerine deň bolan elektron saklaýandygyny. (Olary *walent elektronlary* diýip atlandyrýarlar);

z) uly periodlaryň täk hatarlarynyň 3, 5, 7, 9 elementleriniň atomlarynyň hem daşky derejeleriniň s we p goşmaça derejelerinde, toparlarynyň nomerine 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^2np^6) elektron saklaýanlygyny. Munuň bolsa olaryň periodlaryň soňunda ýerleşmeginiň sebäbidigini (VIII toparda);

l) Baş toparlaryň elementleriniň daşky energetiki derejeleriniň s we p goşmaça derejeleriniň elektronlar bilen doldurylýandygyny. (walent elektronlary bilen);

$$(N(7)\ 2s^2 2p^3,\ S(16)\ 3s^2 3p^4,\ Br(35)\ 4s^2\ 4p^5).$$

m) Goşmaça toparlaryň 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 toparlarynyň 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

$$(U(92)\ 5f^3\ 6d^1\ 7s^2).$$

Şeýlelikde, biziň öňümizde 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 periodiki sistemadaky ýagdaýyna baglylykda elektronlar bilen doldurylýan derejeleri we goşmaça derejeleri kesgitlenilýär.

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

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

Elementleriň häsiýetleriniň periodik üýtgemegi, has ýokary energetiki derejede birmeňzeş elektron strukturaly atomlaryň periodiki täzeden gaýtalanmagyna bagly bolup, ol periodiki 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 toparlar, ýagny wertikal hatarlar emele gelýär.

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

Eýsem, goşmaça toparlardaky elementleriň häsiýetleriniň golaýlygynyň sebäbi, hut olaryň atomlarynyň daşky elektron derejeleriniň 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 nomerine baglylykda onuň atomyndan birinji elektrony aýyrmak üçin sarp edilýän energiýanyň aýdyň periodiki häsiýetli üýtgeýşi 3.2-nji suratda görkezilendir. Iň az ionlaşma energiýasy (~5*eW*) 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.

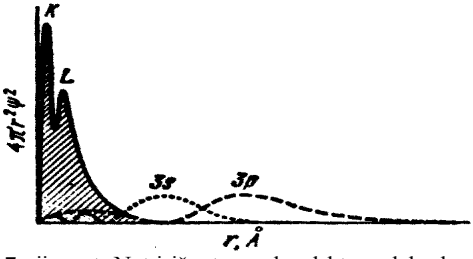
Ionlaşma energiýasynyň grafiginde, aýdyň görünýän maksimumlar we minimumlar bilen bir hatarda olaryň örän gowşak bildirýän görnüşleri hem bardyr. Bu bir-birine bagly bolan ýagdaýy ýadronyň zarýadynyň ekranirlenmegi we elektronlaryň ýadro giňişligine aralaşmagy bilen düşündirmek bolar. Atom ýadrosynyň 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 geçiryändigi bilen düşündirilýär.

Şonuň üçin hem däsky elektronlar ýadro giňişligine içki elektron gatlaklarynyň üsti bilen aralaşýarlar diýip aýtmak bolar. Muňa 3.7-nji suratda getirilen natriý atomynyň elektron dykyzlygynyň radial ýerleşme grafigi şaýatlyk edýär. Suratdan görnüşine görä natriý atomynyň daşky 3s elektronynyň, ýadronyň golaýyndaky içki K we L elektron gatlaklarynyň oblastynda ýerleşmäge örän uly mümkinçiligi bardyr. Şol bir baş kwant san üçin ýadronyň golaýyndaky elektron dykyzlygynyň konsentrasiýasy (elektronlaryň aralaşma derejesi) s- elektron üçin maksimal bolup p-

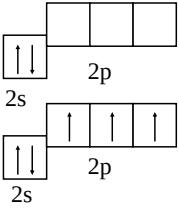
den d-e we beýleki görnüşdäki elektronlara geçilende kem-kemden peselýär.

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.



3.7-nji surat. Natriniň atomynda elektron dykyzlygynyň radial ýerleşişi.

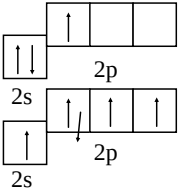
s- elektronlaryň ýadro giňişligine has golaý aralaşýanlygy sebäpli olaryň ýadrony ekranlaşdyryş derejesiniň p – elektronyňka garanyňda, p- elektronlaryň ekranlaşdyryş derejesiniň bolsa d – elektronyňka garanyňda we ş.m. güýçlüdigi barasynda netijä gelmek bolar.Elektronlaryň ýadro bilen baglanyşygynyň 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 derejelere (*B, Al, Ca*) elektronlaryň barmagy ýa-da p – goşmaça derejäniň şol bir



Be (9,32 EW)

N(14, 53 EW)

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



B (8, 29 EW)

O(13, 61 EW)

Elektron strukturalarynyň aýratynlyklaryna baglylykda d(f) elementleriň ionlaşma energiýalary bir-birlerine örän golaýdyrlar. Grafigiň Sc – Zn böleginde 3d goşmaça derejäniň orbitallarynyň ýarym we doly doldurylan ýagdaýyna gabat gelýän, iki sany meýdança örän aýdyň görünýär. Bu ýagdaý meselem,

Marganesde 3d orbitallaryň elektronlar bilen bir-birden doldurylyp [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 tabl.) d^5 (*Mn*) we d^{10} (*Zn*) konfigurasiýalaryň durnukly sistemadygyny subut edýär.

3.3-nji tablisa

V-toparyň elementleriniň goşmaça toparlar boýunça ionlaşma energiýasynyň üýtgeýşi

p- elementler			d-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 nomeriniň 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.

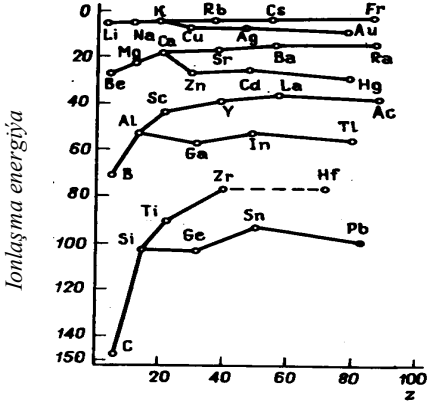
s – we p – elementleriň goşmaça toparlarynda ionlaşma energiýasynyň peselmegini, enegetiki derejelerde elektronlaryň köpelip, ýadronyň daşky elektrona bolan täsirini gowşadýandygy bilen düşündirmek bolar. d – elementleriň goşmaça toparlarynda ionlaşma energiýasynyň ulalmagyny bolsa elektronlaryň ýadro 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 toparlarda 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 toparlarda (has hem baş goşmaça toparlarda) ýokardan aşak elementleriň we olaryň birleşmeleriniň häsiýetleriniň birsydyrgyn

üýtgemeýändikleri göz öňünde 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 lýutesiýa çenli atom radiusynyň kiçelmegini düşündirýär.

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

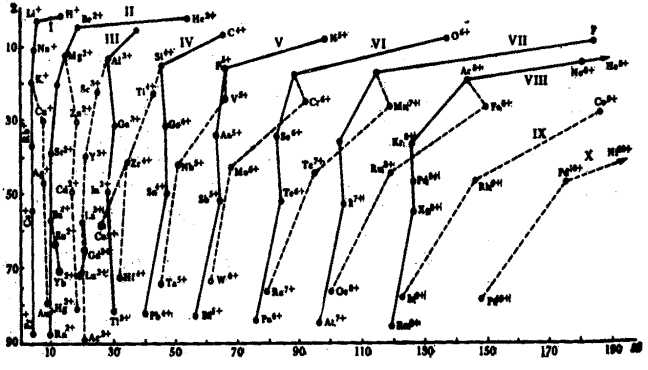


3.8-nji surat. Ionlaşma energiýasynyň ýadronyň zaryýadyna baglylygy (ikilenji periodiklik).

Hakykatdan-da dördünji toparyň baş toparynda 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 birmeňzeş) analog elementlariň häsiýetlerini bilmeklik aýratyn ähmiýetlidir. Walent energetiki derejeleri bilen tapawutlanýan we ýadronyň zarýadyny dürli derejelerde ekranirleýän elektron konfigurasiýaly element analoglaryň ionlaşma potensiallarynyň üýtgeýşi hem birsydyrgyn däldir (3.9-njy sur.). Toparlarda ýokardan aşak geçilende häsiýetleriň birsydyrgyn üýtgemesiniň bozulmagy element analoglaryň atom radiuslaryna, elektrootrisatelliklerine hem degişlidir. Bular ýaly kanuny bozulmaklyk baş goşmaça toparlaryň bölünmegine, netijede, d, f- elementleriň goşmaça toparynyň emele gelmegine getirýär we periodiki sistemanyň her bir toparynda goşmaça toparyň 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, wanadiden we hromdan tantala we wolframa we ş.m.) geçilende element – analoglaryň we olaryň birleşmeleriniň fiziko-himiki häsiýetleriniň birsydyrgyn üýtgemeýänligini hem düşündirýär.



3.9-njy surat. Analoglaryň ionlaşma potensiallarynyň ikilenji periodikligi.

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*) 4*d* we 5*d* – 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 M_O) 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 gorizontal hatarlaryndaky goşmaça periodiklikdir. Bu görnüşdäki periodiklik p-, d-, f – orbitallaryň elektronlar bilen iki etaply (Hunduň düzgünine laýyklykda ilki täk, soňra bolsa jübüt elektronlar bilen) doldurylmagy bilen kesgitlenilýär. (3.2-nji tabl.).

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.

IV BAP. ATOM ÝADROSY

4.1. ATOM ÝADROSYNYŇ GURLUŞY

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

Ýadro massasynyň dykyzlygy 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} sm = 1 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⇔neýtron öwrülişmeleri geçip durýar. Nuklonlaryň biri π-mezony giderýär, beýlekisi bolsa ony kabul edýär.

$$n + p \Leftrightarrow p + \pi^- + p \Leftrightarrow p + n$$
$$p + n \Leftrightarrow n + \pi^+ + n \Leftrightarrow n + p$$

Ýadrolaryň häsiýetleri, esasan, olaryň düzümleri, ýagny protonlaryň we neýtronlaryň sany boýunça kesgitlenilýär. Belki bolşy ýaly, ýadrodaky 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
$^{40}_{20}Ca$	$^{40}_{18}Ar$	$^{136}_{54}Xe$
(20p, 20n)	(18p, 22n)	(54p, 82n)
$^{42}_{20}Ca$	$^{40}_{19}K$	$^{138}_{56}Ba$
(20p, 22n)	(19p, 21n)	(56p, 82n)
$^{43}_{20}Ca$	$^{40}_{20}Ca$	$^{139}_{57}La$
(20p, 23n)	(20p, 20n)	(57p, 82n)

Deňeşdirme ýadronyň massasynyň onuň nuklonlarynyň massasynyň arifmetiki jeminden hemişe kiçidigi görkezýär. Ýadronyň we nuklonlaryň massalarynyň aratapawudyna *massanyň kemçiligi* (defekti) diýip at berilýär. Meselem, geliý izotopynyň $^{4}_{2}He(2p, 2n)$ 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 deňdir.

Kemçilik massasy, atom ýadrolarynyň durnuklylygyny we ýadrodaky 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 deňlemä ser.).

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

Diýmek, ýadroda bir nuklona düşýän ortaça baglanyşma energiýasynyň mukdary takmynanyň 7 Mew 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 $^{4}_{2}He$ ýadrosyny) goýberýär. Netijede, emele gelýän täze ýadro ilkibaşdaky ýadrodan iki protony we iki neýtrony az saklaýar, meselem:

$$^{234}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{230}_{90}\mathrm{Tn}$$

Ýadrolar örän ýygydan β-dargama sezewar bolup durýarlar. β-dargama prosesinde ýadrodan bir neýtronyň protona öwrülmegi 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 zaryadsyz 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:

$$^{214}_{83}Bi \rightarrow ^{214}_{84}P_0 + \beta^- + \nu$$

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.

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

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

$$^{234}_{93}Np \rightarrow ^{234}_{92}U + \beta^+ + \nu$$

Ýadroda pozitron dargama prosesindäki ýaly üýtgeme 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:

$$P + e^- \rightarrow n + \nu$$

M e s e l e m : $^{72}_{34}Se + \bar{e} \rightarrow ^{72}_{33}As + \nu$

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:

$$^{232}_{92}U \rightarrow ^{138}_{56}Ba + ^{86}_{36}Kr + 8\,^{1}_{0}n$$

Radiaktiw dargamanyň netijesinde oýandyrylan ýagdaýyndaky ýadrolar emele gelýär. Ýadrolar ägirt uly tizlikdäki bölejikler bilen

bombalananlarynda hem oýandyrylan ýadrolaryň emele gelmegi mümkin.

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

4.3.RADIOAKTIW DARGAMANYŇ TIZLIGI

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

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

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

Birinji tertipli reaksiýanyň tizliginiň konstantasynyň (K) manysyny berýän proporsionallyk koeffisiýentini (λ) *dargamanyň hemişeligi* diýip atlandyrýarlar we ol ululyk her bir radioaktiw element üçin belli bir baha deňdir.

Ýokardaky deňlemäni aşakdaky görnüşe getirip,

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

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

$$\int_{N_0}^{N}\frac{dN}{N}=-\lambda\int_{0}^{\tau}d\varepsilon \qquad 4.3$$

we $\ln N\Big|_{N_0}^{N}=-\lambda\tau\Big|_{0}^{\tau}$ göz öňünde tutmak bilen, deňlemäni gutarnykly görnüşde alarys

$$N=N_0e^{-\lambda\tau}$$

N, τ - wagta çenli dargan ýadrolaryň mukdary, N_0- olaryuň ilkibaşdaky umumy mukdary.

Dargama prosesi netijesinde ýadrolaryň ilkibaşdaky mukdarynyň göni iki esse azalýan wagtyny τ=T tapyp hem-de

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

deňdigini göz öňünde tutup 4.4 we 4.5-nji deňlemelerden alarys:

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

ln1- ln2 = - λT arabaglanyşygy taparys we ln1=0 deňdigini göz öňünde tutup alarys

$$\ln 2=\lambda T \qquad 4.6$$

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

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

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 kanunyndan radioaktiwlik hataryň aýratyn çlenleriniň 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 dargaýşa sezewar bolýar.

Radiniň we radonyň dargama tizligi olaryň başlangyç mukdaryna baglydyr. Şoňa görä-de ilkibaşda, 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 proseslerin özara deňleşen ýagdaýynda, belli bir wagt aralygynda näçe radon atomy emele gelýän bolsa onuň şonça atomy hem dargaýar. (Bu deňagramlylyk takmynan, iki aýdan emele gelýär). Emma emele gelýän 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.

$$^{238}_{92}U \xrightarrow[4{,}5\cdot 10^{9}\text{ýyl}]{\alpha} {}^{234}_{90}Th \xrightarrow[24{,}1\text{ gün}]{\beta^-} {}^{234}_{91}Pa \xrightarrow[1{,}22\text{ min}]{\beta^-} {}^{234}_{92}U \xrightarrow[2{,}67\cdot 10^{5}\text{ýyl}]{\alpha}$$

$$^{230}_{90}Th \xrightarrow[8\cdot 10^{4}\text{ýyl}]{\alpha} {}^{226}_{88}Ra \xrightarrow[1622\text{ýyl}]{\alpha} {}^{222}_{86}Rn \xrightarrow[3{,}823\text{ ýyl}]{\alpha} {}^{218}_{84}Po \xrightarrow[3{,}05\text{ min}]{\alpha}$$

$$^{214}_{82}Pb \xrightarrow[26{,}8\text{ min}]{\beta^-} {}^{214}_{83}Bi \begin{cases} \xrightarrow[19{,}7\text{ min}]{\alpha} {}^{210}_{81}Tl \xrightarrow[1{,}32\text{ min}]{\beta^-} \\ \xrightarrow[19{,}7\text{ min}]{\beta^-} {}^{214}_{84}Po \xrightarrow[1{,}5\cdot 10^{-4}\text{ sek}]{\alpha} \end{cases} \longrightarrow {}^{210}_{82}Pb \xrightarrow[2{,}21\text{ ýyl}]{\beta^-}$$

$$\longrightarrow {}^{210}_{83}Bi \xrightarrow[5{,}02\text{ ýyl}]{\beta^-} {}^{210}_{84}Po \xrightarrow[138\text{ gün}]{\alpha} {}^{206}_{82}Pb \text{ (durnukly)}$$

Diýmek, bu ýagdaý, şol bir radioaktiwlik hatarynyň yzygiderlilikde ýerleşen çlenleriniň islendik jübütine hem doly degişlidir. Netijede wagtyň geçmegi bilen radioaktiw hatarynyň

çlenleriniň tizlikleri deňleşip, olaryň arasynda deňagramlylyk ýagdaýy ýüze çykýar, ýagny (4.1) deňlemäniň esasynda

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 \ldots \lambda_n N_n \qquad 4.7$$

ýa-da (4.6) – deňlemäni peýdalanyp alarys:

$$\frac{N_1}{T_1} = \frac{N_2}{T_2} \ldots = \frac{N_n}{T_n} \qquad 4.8$$

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

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

4.1-nji tablisa

Izotop	$^{238}_{92}U$	$^{234}_{90}Th$	$^{234}_{92}U$	$^{226}_{88}Ra$	$^{218}_{86}Rn$
T	$4{,}5\cdot10^{9}$ ýyl	24,1 gün	$2{,}3\cdot10^{5}$ ýyl	1590 ýyl	0,02sek
maddanyň mukdary, g.	$9{,}93\cdot10^{5}$	$1{,}4\cdot10^{-5}$	50,1	0,33	$1\cdot10^{-18}$

Diýmek, hataryň haýsy hem bolsa bir çleniniň ýarym dargama periody T we olaryň radioaktiw deňagramlylyk ýagdaýyndaky mukdar gatnaşyklary belli bolsa, onda galan çlenleriň 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 metodlaryň biri hem $^{238}U|\ ^{206}P$, $b^{235}U|\ b^{207}Pb$, $^{232}Th|\ ^{208}Pb^{207}Pb$, $^{40}K|\ ^{40}Ar$ we $^{87}Pb|\ ^{87}Cs$-jübütleriniň mukdar gatnaşyklaryny kesgitlemek arkaly dag jynslarynyň ýaşyny anyklap bolýanlygydyr.

Radioaktiw metody 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 iýmitlenýän janly organizmlerde) mukdar gatnaşyklary, olaryň atmosferadaky wagt aralygynda üýtgemeýän özara gatnaşyklaryna (10^{-12}) deňdir diýlen çaklama esaslanandyr.

Ýaşaýşyň togtamagy, ýagny daşky sreda bilen alyş-çalşyň kesilmegi netijesinde ýokarda görkezilen gatnaşyk hökman azalmalydyr. Diýmek, ^{14}C ýarym dargama periody belli bilsa (5760 ýyl) onda janly organizmiň ýaşaýşynyň 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. Aşaklda has ýönekeý ýadro reaksiýalarynyň mehanizmleri getirilendir.

Bombalaýjy bölejikleriň biri ýadro-nyşana tarapyndan saklanyp, aralyk durnuksyz ýadro öwrülýär (ýaşaýyş wagty – 10^{-7} sek), soňra bolsa ol elementar bölejigi ýa-da ýeňil ýadrony goýbermek bilen täze ýadro emele getirýär. Şeýle reaksiýalaryň ilkinjisi Rezerford tarapyndan 1919-njy ýylda amala aşyryldy.

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \rightarrow (^{18}_{9}F) \rightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H$$

ýa-da gysgaça

$$^{14}_{7}N(\alpha, p)\,^{17}_{8}O$$

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.

$$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n\ ;\ {}^{9}_{4}Be(\alpha, n)\ {}^{12}_{6}C$$

$$^{63}_{29}Cu + {}^{1}_{1}He \rightarrow {}^{63}_{30}Zn + {}^{1}_{0}n\ ;\ {}^{63}_{29}Cu(p, n)\ {}^{63}_{30}Zn$$

$$^{24}_{12}Mg + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{22}_{11}Na + {}^{4}_{2}He\ ;\ {}^{24}_{12}Mg(d, \alpha)\ {}^{22}_{11}Na$$

$$^{10}_{5}B + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{7}_{3}Li + {}^{4}_{2}He\ ;\ {}^{10}_{5}B(n, \alpha)\ {}^{7}_{3}Li$$

$$^{27}_{13}Al + \gamma \rightarrow {}^{26}_{12}Mg + {}^{1}_{1}H\ ;\ {}^{27}_{13}Al(\gamma, p)\ {}^{26}_{12}Mg$$

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

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{92}_{36}Kr + {}^{141}_{96}Ba + 2\ {}^{1}_{0}n$$

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

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 şuňa 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:

$$4^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + 2\beta^{+}$$

Termoýadro 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 reakjsiýalarynyň geçmegi üçin örän ýokary temperatura gerek bolup, ol onlarça million gradusa deňdir. Çaklyşýan bölejiklere termoýader sintezine gatnaşmak üçin gerek bolan energiýany olary ýyldyzlaryň merkezinde millionlarça gradusa çenli gyzdyrmak 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:

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{3}_{1}H$$

$$^{3}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{3}_{1}H + ^{1}_{1}H$$

$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{3}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

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

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

Häzirki wagtda alymlar dolandyrylýan termoýader reaksiýalaryny amala aşyrmak problemasynyň üstünde işleýärler. Bu problemanyň 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 ähmiyetlidir. Ilki bilen muňa yadro energiyasynyň 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 Tc (Z=43) aşakdaky reaksiýa boýunça alyndy

$$^{98}_{42}Mo + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{99}_{43}Tc + ^{1}_{0}n; \; ^{98}_{42}Mo(\alpha, n)\, ^{99}_{43}Tc$$

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

$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{211}_{85}At + 2\,^{1}_{0}n; \; ^{209}_{83}Bi(\alpha, 2n)\, ^{211}_{85}At$$

Uran ýadrosynyň dargamagyndan emele gelýän önümlerden bolsa prometiý Pm (61) we fransiý Fr(87) tapyldy.

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

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

$$^{238}_{92}U(n,\gamma)\,^{239}_{92}U \xrightarrow{-\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow{-\beta^-} {}^{239}_{94}Pu$$

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

$$^{289}_{94}Pu(4n,4\gamma)\,^{243}_{94}Pu \xrightarrow{-\beta^-} {}^{243}_{95}Am(n,\gamma)\,^{244}_{95}Am \rightarrow ... \rightarrow {}^{255}_{99}Es \xrightarrow{-\beta^-} {}^{255}_{100}Fm(n,\gamma)\,^{256}_{100}Fm \rightarrow$$

$\rightarrow$ spontan görnüşli bölünme.

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

$$^{238}_{92}\mathrm{U}(^{14}\mathrm{N},\ 6n)\ ^{246}_{99}\mathrm{Es}$$

$$^{238}_{92}\mathrm{U}(^{16}\mathrm{O},\ 4n)\ ^{250}_{100}\mathrm{Fm}$$

$$^{253}_{99}\mathrm{Es}(\alpha,\ n)\ ^{256}_{101}\mathrm{Md}$$

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

$$^{242}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} \rightarrow {}^{260}_{104}\mathrm{Ku} + 4\mathrm{n}$$

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

$$^{243}_{95}Am + {}^{22}_{10}Ne \rightarrow {}^{260}_{105}(^{261}_{105}) + 5\,{}^{1}_{0}n\ (4\,{}^{1}_{0}n)$$

Transuran elementleriniň hatarynda ýadronyň zarýadynyň artmagy bilen ýarym dargama periody T kiçelýär

4.2-nji tablisa

$^{237}_{93}Np$	$^{244}_{95}Pu$	$^{243}_{95}Am$	$^{247}_{97}Bk$	$^{251}_{98}Cf$	$^{254}_{99}Es$	$^{257}_{100}Fm$	$^{258}_{101}Md$	$^{256}_{103}Lr$
$2\cdot10^{6}$ ýyl	$8\cdot10^{7}$ ýyl	$8\cdot10^{3}$ ýyl	$1\cdot10^{3}$ ýyl	$1\cdot10^{3}$ ýyl	276 gün	80 gün	54 Gün	24 sek

Tablisadan görnüşine görä, tertip nomeri 105-den ýokary bolan elementleriň ýarym dargama (T) has-da gysgalyp, periodik sistemanyn aşaky çägi 206-208 elementler bilen gutarmaly ýaly 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, $^{298}_{114}E-$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 deň bolar ýaly oňa gerek bolan tizlenmäni bermegiň kynlygydyr. Şeýle hem bölünme netijesinde emele gelýän bölekleriň oýandyrylma energiýasy 30-40 Mew-dan köp bolmaly däldir. $^{298}_{114}E$ *we* $^{310}_{126}E$ elementleri sintezlemegiň ýene bir usuly hem ýadrolaryň agyr ionlar bilen täsir edişme reaksiýasydyr.

$$_{94}\mathrm{Pu} + {}_{20}\mathrm{Ca} \rightarrow (114) + \mathrm{xn}$$

$$_{90}\mathrm{Th} + {}_{36}\mathrm{Kr} \rightarrow (126) + \mathrm{xn}$$

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 beryärler.

Mümkin bolan radiasion-himiki reaksiýalar baradaky düşünjä 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·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 oýandyrýar 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 batlaryna özara garyşyp bitewi silindriki kolonka görnüşli sistema öwrülýär we takmynan 10^{-13} – 10^{-14} sek, soňra aşakdaky reaksiýa geçýär

$$H_2O^+ + H_2O = H_3O^+ + OH$$

10^{-10} – 10^{-11} sek. soňra molekulanyň orbitallaryndan 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·aq, OH radikallary, H_3O^+ ionlary we suwuň oýandyrylan molekulalary ýüze çykýar. Olaryň konsentrasiýasy ýeterlik derejede ýokary bolup (0,1-1,0M) özara aşakdaky ýaly täsir edişýärler.

$$\bar{e}\cdot aq + OH = OH^-$$

$$\bar{e}\cdot aq + H_3O = H + H_2O$$

$$\bar{e}\cdot aq + H_2O = H + OH^-$$

$$\bar{e}\cdot aq + H + H_2O = H_2 + OH^-$$

$$OH + OH = H_2O_2$$

$$H + H = H_2$$

$$H + OH = H_2O$$

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

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

$$\bar{e}\cdot aq + O_2 = O_2^-$$

$$\bar{e}\cdot aq + C_{10}H_8 = C_{10}H_8^-$$

gaýtarylma

$$\bar{e}\cdot aq + Cu^{+2} = Cu^+$$

dissosiatiw birleşme

$$\bar{e}\cdot aq + H_3O^+ = H_3O = H_2O + H$$

$$\bar{e}\cdot aq + H_2PO_4^- = H_2PO_2^{2-} = HPO_4^{2-} + H$$

$$\bar{e}\cdot aq + CH_2Cl-COOH = CH_2Cl-COOH^- = Cl^- + CH_2COOH$$

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

$$H + Cu^{2+} = Cu^+ + H^+$$

birleşme

$$H + C_6H_6 = C_6H_7$$

wodorod molekulasynyň H_2 emele gelmegi bilen geçýän bölünme

$$H + CH_3OH = CH_2OH + H_2$$

reaksiýalaryna gatnaşýar. Oňa gaýtaryjylyk häsiýeti mahsusdyr. Hakykatdan-da onuň okislenme-gaýtarylma potensialy – 2,1 B. deň

bolup atomar wodorod ýeterlik derejede güýçli gaýtaryjydyr. Käbir organiki maddalar üçin atomar-wodorod gidratlaşan elektrondan 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

$$Ce^{3+} + OH = Ce^{4+} + OH^-$$

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

$$2MnO_4^- + 6OH = 2MnO_2 + 3O_2 + 2OH^- + 2H_2O$$

Kislorod saklaýan erginleriň radiolizinde HO_2 radikaly emele gelýär. Meselem:

$$H + O_2 = HO_2$$

ýa-da

$$H_2O_2 + OH = HO_2 + H_2O$$

Bu radikal amfolitdir. Neýtral we aşgar sredalarynda ol özünden proton gideryär.

$$HO_2 \Leftrightarrow H^+ + O_2^-$$

Reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy ~ $3\cdot10^{-5}$ deňdir. Güýçli turşy sredada OH_2 radikal özüne proton birlesdirýär:

$$HO_2 + H^+ \Leftrightarrow H_2O_2^+$$

Reaksiýanyň konstantasy ~ $1\cdot10^{-1}$. Erän madda baglylykda gidroperekis radikaly okislendiriji (H_2O_2 çenli gaýtarylýar), şeýle hem gaýtaryjy (H_3O^+ we O_2 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

radiasion-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 berilmegine mynasypdyr. Bular ýaly reaksiýalara uglewodorodlaryň okislenmegi, galogenleşdirilmegi, sulfohlorlanmagy, 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 bolmasa organizme haýsy hem bolsa belli bir ýol bilen düşýän radioaktiw izotoplardyr.

V BAP

HIMIKI BAGLANYŞYK

Himiki baglanyşyk baradaky ylym teoretiki himiýanyň esasy we merkezi problemasydyr. Maddada atomlaryň özara täsir edişmeleriniň tebigatyny bilmän, himiki birleşmeleriň köp dürlüliginiň sebäbine, olaryň emele gelşiniň mehanizmine, gurluşyna, düzümine we himiki aktiwligine düşünmek mümkin däldir. Atomlaryň we molekulalaryň gurluşyny, olaryň arasyndaky güýçleriň tebigatyny düşündiriýän ynamdar modeliň döredilmegi himiki eksperimenti geçirmezden, ony prinsipial hasaplamaga mümkinçilik berer.

Himiki baglanyşykly atomlaryň toplumy (meselem, kristal, molekula), atom ýadrolaryndan we elektronlardan durýan örän çylşyrymly sistemadyr. Olaryň arasynda himiki baglanyşygyň emele gelmeginde, tebigatda belli bolan ähli güýçleriň içinden, diňe elektrostatiki güýçler esasy rol oýnaýar. Häzirki zaman barlag metodlary maddada atom ýadrolarynyň giňişlikdäki ýagdaýyny eksperimental kesgitlemäge mümkinçilik beryär. Ýokarda kwant mehanikasynyň teoriýasyna laýyklykda atom ýadrosynyň meýdanynda elektronlaryň belli bir ýerde ýerleşmän, eýsem olaryň diňe ýerleşip bilijilik mümkinçiliklereniň bardygy görkezilipdi. Atom ýadrolarynyň şol bir giňişlikdäki ýagdaýyna elektron dykyzlyklarynyň belli bir görnüşde ýerleşişleri gabat gelýär. Elektron dykyzlygynyň ýerleşiş ýagdaýyny kesgitlemekligiň özi aslyýetinde maddada himiki baglanyşygy beýan etmek diýildigidir. 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 çözülendir. Düzüminde iki we ondan köp elektron saklaýan sistema üçin bu deňlemäniň takmynan çözgüdini ulanmaly bolýar. Takmynan hasaplamalaryň takyklygy olaryň maddanyň gurluşy we häsiýetleri baradaky eksperimental ýol bilen alnan maglumatlara gabat gelşi bilen ölçenilýär. Suwuň molekulasy üçin hasaplamalaryň bir görnüşi 5.1-nji suratda

görkezilendir. Kontur çyzyklary elektron dykyzlyklary birmeňzeş bolan ýerleri birikdirýärler.

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

Bu baglanyşyklar ”arassa” görnüşinde örän seýrek bolup, köplenç “bilelikde” duş gelýärler.

Molekulanyň fiziko-himiki häsiýetleri onuň düzümine we gurluşyna baglydyr.

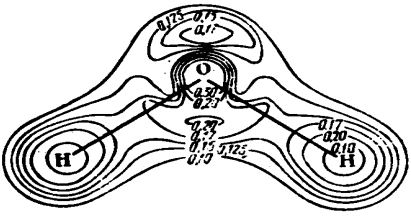
Maddanyň gyrluşy barasyndaky maglumat onuň fiziko-himki häsiýetlerini barlamak arkaly alynýar. Meselem: fiziki metodlaryň kömegi bilen onuň esasy parametrleri bolan walent burçlaryny, molekulanyň geometriýasyny we ýadrolaryň arauzaklygyny kesgitleýärler.

Suwuň (H_2O) molekulasynda eksperimental usul bilen tapylan ýadrolaryň (kislorodyň we wodorodyň) ara uzaklygy 0,96 A^0 deňdir. Himiki baglanyşykda durýan atomlaryň ýadrolarynyň ara uzaklygyna *baglanyşygyň uzynlygy* diýilýär.

Molekulada atomlaryň ýadrolaryny birikdirýan liniýalaryň emele getirýän burçlaryny *walentlik burçy diýip* atlandyrýarlar. Suwuň molekulasynda walentlik burçy $104,5^0$ barabardyr. Diýmek suwuň molekulasy burç görnüşlidir (5.1-nji surat). Suwuň molekulasynyň gurluşyny aşakdaky grafiki formula arkaly şekillendirmek bolar:

$l_{O-H}=0,96A^0$

$\angle HOH=104,5^0$



5.1-nji surat. Suwuň molekulasynda elektron dykyzlygynyň ýerleşişi

Molekulany häsiýetlendirýän esasy ululyklaryň biri onuň baglanyşygynyň berkligini kesgitleýan baglanyşma energiýasydyr. Baglanyşma energiýasy molekulany emele getirýan bölejikleri dargatmak üçin sarp edilýän iş mukdary bilen ölçenilýär. Iki atomly molekulalr üçin baglanyşma energiýasy ony atomlara dargatmak üçin sarp edilýän energiýa deňdir. Meselem , wodorodyň molekulasynyň disosirlenme energiýasy, diýmek onuň baglanyşma energiýasy (*E*) 435 kj/mol , ftoruň F_2 molekulasynda ol 151 kj/mol , azodyň molekulasynda bolsa 941 kj/mola deňdir.*MmN* görnüşli, köp atomly molekulalr üçin E_{MN} ortaça baglanyşma energiýasy birleşmäni atomlara dargatmak üçin sarp edilýan enrgiýanyň *I/m* bölegine deňdir.

$$M_mN=mM+N$$
$$E_{MN}=D/m$$

Meselem :suwuň molekulasyny dargatmaga

$$H_2O=2H+O$$

Sarp edilýän enrgiýa 928 kj/mola deňdir, emma onuň molekulasynda *0-H* baglanyşyklarynyň ikisiniň hem birmeňzrş bolanlygy sebäpli *0-H* baglanmanyň ortaça energiýasy $E_{O-H}=D/2=928/2=464$ *kj/mol* deňdir.

Baglanyşmalaryň yzynlyklary, energiýalary, walentlik burçlary, şeýle hem maddalaryň eksperimental ýol bilen kesgitlenilýan magnit,

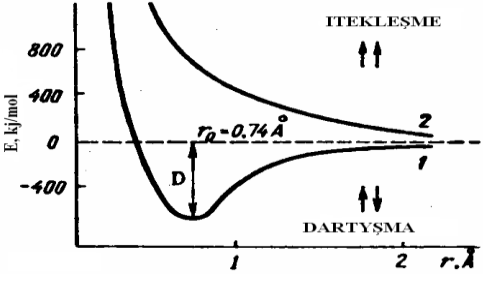
optiki, elektrik we başga birnäçe häsiýetleri, molekulada elektron dykylyklarynyň ýerleşiş hasiýetlerine göni baglydyr.

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

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

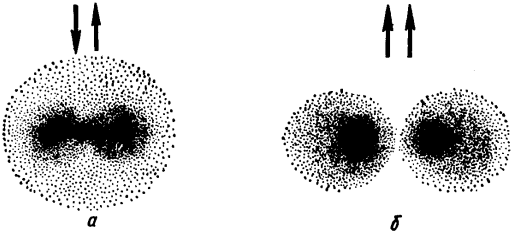


5.2-nji surat. Iki wodorod atomyndan ybarat bolan sistemada potensial energiýanyň ýadrolaryň ara uzaklygyna baglylykda üýtgeýşi.

5.2-nji suratda iki wodorod atomyndan ybarat sistemanyň potensial energiýasynyň egri çyzygy getirilendir. Absissalar okunyň ugry boýunça ýadrolaryň ara uzaklygy 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 elektrostatiki güýçleriň iki görnüşi, ýagny birinjiden bir atomyň elektronlary bilen beýleki atomyň ýadrosynyň arasynda dartyşma, ikinjiden bolsa dürli atomlaryň ýadrolarynyň şonuň ýaly hem elektronlarynyň arasynda itekleşme güýji ýüze çykýar.

Ilkibaşda dartyşma 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 ösüp başlaýar. Potensial energiýasynyň egri çyzygyndaky minimum iki wodorod atomyndan ybarat bolan sistemanyň iň durnukly, ýagdaýyna gabat gelýär. Ýadrolaryň deňagramlylyk ýagdaýyndaky ara uzaklygy (r_0, 0,74A) wodorodyň molekulasynyň emele gelendigini görkezýär. Wodorodyň molekulasynyň 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 dykyzlygy maksimaldyr. Başgaça aýdylanda, sistemanyň beýleki ýerlerine garanyňda ýadrolaryň arasyndaky giňişlikde elektronlaryň bolup biläýjek mümkinçiligi has ýokarydyr. (5.3-nji a sur.). Bu bolsa ýadronyň položitel we elektronlaryň otrisatel zarýadlarynyň arasyndaky dartyşma güýjüniň artyp, ýadrolaryň bir-birlerine golaýlaşmagyna getirýär. Meselem, H_2 molekulasynda ýadrolaryň ara uzaklygy ($0{,}74A^0$) deň bolup erkin wodorod atomlarynyň radiuslarynyň jeminden ($1{,}06 \cdot A^0$) ep-esli kiçidir.



5.3-nji surat. Iki wodorod atomyndan duryan sistemada elektron dykyzlyklaryň ýerleşişi:
a) spinleri antiparallel we b) spinleri parallel elektronly sistemalar

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

Kwant mehanikasynyň teoriýasyna laýyklykda atomlaryň özara täsir edişip molekulany emele getirmegi, diňe özara golaýlaşýan atomlaryň elektronlary antiparallel bolan mahalynda mümkindir. Elektronlarynyň spinleri parallel bolan atomlar golaýlaşanlarynda bolsa diňe itekleşme güýji ýüze çykyp molekula emele gelmeýär (5.2-nji sur. 2 egri çyzyk).

5.2. WALENT BAGLANYŞYGY METODY (WBM)

Walent baglanyşygy metody şu aşakdaky ýagdaýlara esaslanandyr:

1) Molekuladaky atomlaryň her bir jübüti bilelikde bir ýada birnäçe umymy elktron jübtüniň kömegi bilen saklanýarlar.

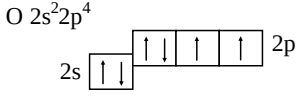
2) Umumylaşan elektron jübtüniň elektron dykyzlyklary baglanyşyga gatnaşýan atom jübütleriniň ýadro meýdanlarynyň arasynda lokallaşan görnüşde ýerleşendirler. Şol atomy beýleki atom bilen baglanyşdyrýan elektron jübütleri mukdary, onuň himiki baglanyşygyň mukdaryny, ýagny, ol atomyň walentliligini kesgitleýär.

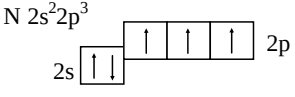
3) Elektron jübütlerini emele getirmäge diňe elektron konfigurasiýasy täk elektronly bolan atomlar ukyplydyr

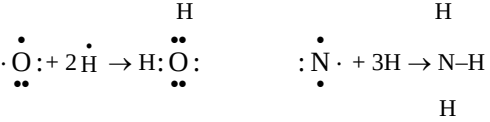
4)Umumy elektron jübütini emele getiryän her bir iki sany atomyň täk elektronlary hökmany suratda alamatlary boýunça tapawutlanmalydyrlar, ýagny, olar antiparallel spinli bolmalydyrlar. Şeýlelikde, walent baglanyşygy metodynyň teoriýasy boýunça himiki baglanyşyk diňe iki atomyň arasynda ýüze çykýar we lokallaşandyr. Bu teoriýanyň esasynda garalýan kowalent baglanyşygy – doýgunlylyk ugrukdyrylma we polýarlaşma ýaly aýratynlyklary bilen häsiýetlendirilýär.

5.2.1. Baglanyşygyň doýgunlylygy

Haçanda himiki baglanyşyk doygun ýagdaýynda bolanda molekula belli düzümli we strukturaly erkin ýaşap bilýän bitewi bölejige öwrülýär. Molekulany emele getiryän elementler walentlilikleri bilen häsiýetlendirilýär. Himiki elementiň walentliligi diýip onuň himiki baglanyşyk emele getirip bilijilik ukybyna aýdylýar. Walent baglanyşygy teoriýasynyň esasynda atomyň walentliligi 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 täydan amatly bolanlygy sebäpli, kowalent baglanyşygy emele getirmäge atomda bar bolan ähli täk elektron bulutjagazlary gatnaşýarlar. M e s e l e m : H_2O we NN_3 emele gelende kislorod hem-de azot atomlary degişlilikde walentliligi bire deň bolan iki we üç sany wodorod atomy bilen birleşýärler.



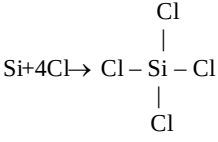




Käbir halatlarda atomlar oýandyrylanlarynda jübütleşen elektron bulutjagazlaryň dargamagy netijesinde olaryň täk elektron bulutjagazlary- nyň sanly artýar.

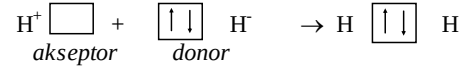
Meselem, kremniý atomy oýandyrylanda ($3s^2$ $3p^2$) ýagdaýdan ($3s^1$ $3p^3$) elektron strukturaly ýagdaýa geçýär, netijede bolsa onuň täk elektron bulutjagazlarynyň sany köpelýär we Si – atomynyň walentliligi 2-den 4-e çenli artýar.

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 molekulasynyň 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.

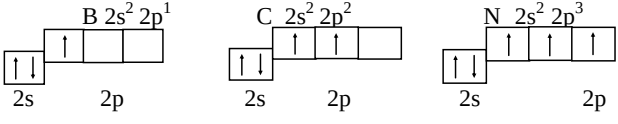
Ionlar özara golaýlaşanlarynda gidrid-ionyň goşa elektronly bulutjagazy proton tarapyndan dartylýar we netijede ýadrolaryň ikisi üçin hem umumy bolan ýagdaýa geçýär, ýagny iki elektronly molekulýar bulutjagaza öwrülýär.

Wodorodyň molekulasynda ýadrolaryň arasynda elektron dykyzlyklaryň ýerleşişleriniň birmeňzeşdigi we onuň baglanyşygyň emele gelşiniň mehanizmine bagly däldigi düşnüklidir:

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 beryärler.

5.2.2. Elementleriň walentlilik mümkinçilikleri

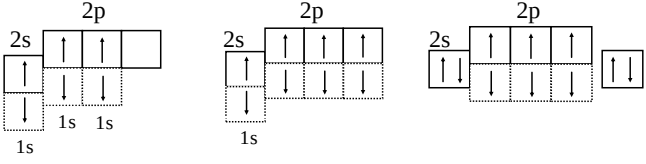
Kowalent baglanyşygynyň emele gelmeginiň ýokarda seredilip geçilen iki mehanizmini göz öňünde tutmak bilen bor, uglerod we azot atomlarynyň walentlilik mümkinçiliklerine seredeliň. Belli bolşy ýaly normal ýagdaýda bor, uglerod we azot atomlarynyň walent elektronlary olaryň daşky gatlagynyň 2s we 2p orbitalarynda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



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

B^* $2s^1\ 2p^2$ C^* $2s^2\ 2p^2$

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



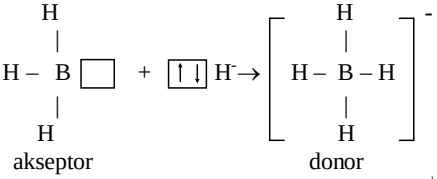
BH_3 CH_4 NH_3

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

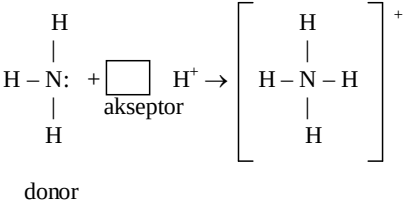
Şeýlelikde, bu molekulalaryň merkezi atomlarynyň donor-akseptor mehanizmi boýunça ýene-de bir kowalent baglanyşygy emele getirmäge bolan mümkinçiligi döreýär.

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

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



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



CH_4 molekulasynyň 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 bellemek gerek. Diýmek, bu ionlaryň zarýadlary lokallaşan däldirler, ýagny, kompleksiň göwrümine 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 walentliligi 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.

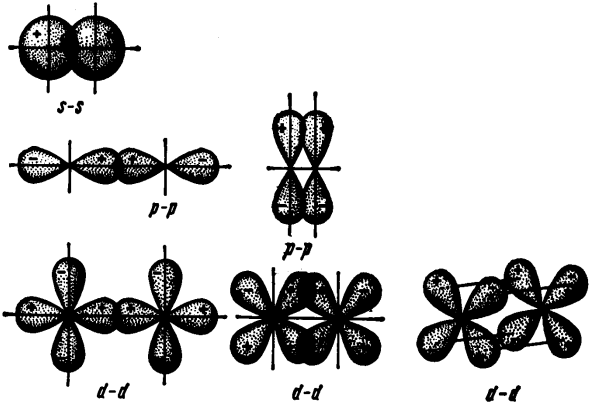
Üçünji we dördünji periodyň elementleri üçin d-, bäşinji we soňky periodlaryň elementleri üçin bolsa hatda f orbitallary hem walent orbitallary bolup bilerler.

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

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 tapawutlandyrýarlar.

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 ýapyrajyklary garyşanlarynda ýüze çykýar. (5.4-nji sur.).



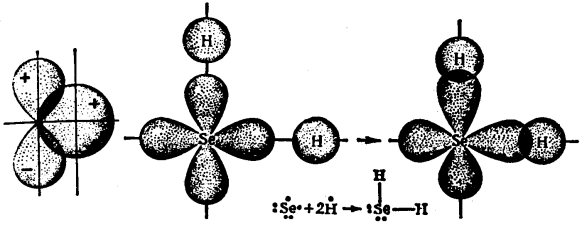
5.4-nji surat. σ, π, δ - baglanyşyklary emele gelende orbitallaryň garylyşlarynyň shemasy.

Himiki baglanyşyk diňe garyşýan orbitallar baglanyşyk liniýasyna otnositel birmeňzeş simmetriýaly bolanlarynda emele gelýär. Munuň özi orbitallaryň garyşýan böleklerinin tolkun funksiýalarynyň alamatlary hökman birmeňzeş bolmaly diýildigidir. Simmetriýanyň şertlerinden ugur alynsa 5.5-nji suratdaky ýaly kombinirleşen orbitallar baglanyşygyň emele gelmegine getirmeýär; sebäbi bu ýagdaýda garyşma nola deňdir, ýagny položitel garyşma otrisatel garyşma tarapyndan 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 ugrukdyrlan bolup, olaryň gatnaşmaklaryndan emele gelýän himiki baglanyşyklar hem giňişlikde ugrukdyrylandyrlar. Meselem, atomda gantel görnüşli p-orbitallar özara perpendikulýar ýerleşendirler. Diýmek, p-elektronlaryň gatnaşmagyndan emele gelýän baglanyşyklaryň arasyndaky burç 90^0 bolmalydyr (5.6-njy sur.). Şeýlelikde, σ-baglanyşyklaryň giňişlikde ýerleşişleri molekulalaryň giňişlikdäki konfigurasiýasyny kesgitleýär.



5.5-nji surat. Dürli simmetriýaly orbitallaryň kombinirlenmegi.

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

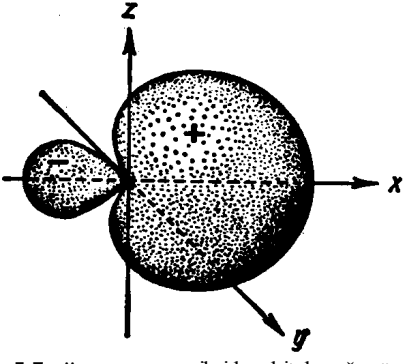
Köplenç halatlarda atom baglanyşygy özüniň energetiki taýdan aratapawutly orbitallarynyň hasabyna emele getirýär. Meselem bir wagtyň özünde baglanyşygy emele getirmäge berilliniň ($2s^1$ $2p^1$) boruň ($2s^1$ $2p^2$) we uglerodyň ($2s^1$ $2p^3$) s – hem-de p-elektronlary gatnaşýarlar. Emma baglanyşygy emele getirýän orbitallaryn energetiki ýagdaýlarynyň dürli bolmagyna garamazdan emele gelýän baglanyşyklar energetiki taýdan birmeňzeşdirler we özara simmetriki ýerleşendirler. Meselem, $BeHal_2$, $Bhal_3$, $Chal_4$ molekulalarynda <*Hal E Hal* walent burçy degişlilikde 180^0, 120^0 we $109^0 28'$ 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 orbitallaryň gibridleşmegi diýen düşünjäniň esasynda jogap bermek bolar.

Bu düşünjä laýyklykda himiki baglanyşygy emele getirmäge "arassa" atom orbitallar gatnaşman eýsem "özara garyşan", ýagny gibridleşen orbitallar gatnaşýarlar. Gibridleşme "arassa" atom orbitallaryň özara garyşmagynyň netijesidir. Başgaça aýdylanda, özara garyşmanyň netijesinde ilki başdaky orbitallaryň formalary we energiýalary üýtgäp 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.



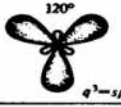
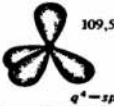
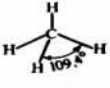
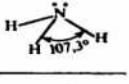
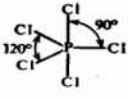
5.7-nji surat. sp – gibrid orbitalynyň görnüşi.

Gibridleşen elektron orbitaly ýadronyň haýsy hem bolsa bir tarapyna süýşendir. Diýmek, gibrid orbitallaryň gatnaşmgyndan 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 dykyzlyklarynyň has simmetriki ýerleşişleriniň hasabyna energetiki utuş bilen baglydyr. Gibrid orbitallaryň sany olary emele getirmäge gatnaşýan "arassa"

orbitallaryň sanyna deň boljakdygy düşnüklidir. 5.1-nji tablisada käbir atomlaryň emele getirýän birleşmelerinde olaryň oýandyrylmadyk we gibridleşen orbitallarynyň shemasy getirilendir.

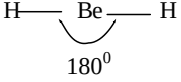
5.1-nji tablisa

Käbir köp atomly molekulalarda oýandyrylmadyk we gibridleşen orbitallaryň görnüşi.

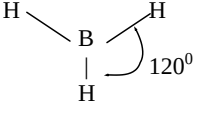
Э	Oýandyrylmadyk ýagdaýyndaky atom	Gibridleşen ýagdaýyndaky atom	Gibrid baglanyşykly molekula	Molekulanyň struktura formulasy
Be	$2s^2p^0$	q^2-sp	$BeCl_2$	
B	$2s^2p^1$	 q^3-sp^2	BF_3	
C	$2s^2p^2$	 q^4-sp^3	CH_4	
N	$2s^2p^3$	q^4-sp^3	NH_3	
P	$3s^2p^3d^0$	q^5-dsp^3	PCl_5	

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 180^0 burç bilen simmetriki ýerleşen iki sany *sp* gibrid orbitaly emele gelýär (5.1-nji tabl.). Bu orbitallaryň gatnaşmagyndan emele gelýän baglanyşyklar hem 180^0 burç boýunça ýerleşýändirler. Meselem, berilliý atomynyň sp görnüşinde gibridleşen orbitallay $BeHal_2$ molekularynda ýüze çykýar.

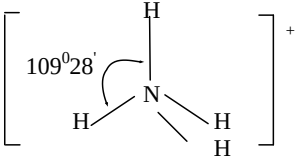


Üç sany (bir *s*- we iki *p*-) orbitallaryň garyşmagy bir-birlerine 120^0 burç boýunça ýerleşen üç sany sp^2 gibrid orbitallaryň emele gelmegine getirýär. Bu orbitallaryň gatnaşmagyndan emele gelýän baglanyşyklar hem 120^0 boýunça ýerleşendirler. Muňa mysal edip BH_3, $Bhal_3$ birleşmelerinde B atom orbitallarynyň 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^-, $ChaI_4$, CH_4 we ş.m. görkezmek bolar.

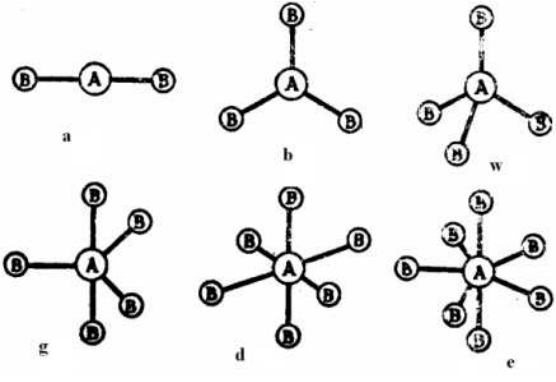


d we f – orbitallaryň gibridleşmä gatnaşmagy giňişlikde konfigurasiýasy has çylşyrymly bolan molekulalaryň emele gelmegine getirýär. Meselem, bäş (bir s –üç p- we bir d) orbitallaryň garyşmagy sp^3d görnüşli gibrid orbitallarynyň emele gelmegine getirýär. Bu bolsa giňişlikde trigonal bipiramidanyň depelerine gönükdirilen bäş sany sp^3d görnüşinde gibridleşen orbitallara gabat gelýär. (5.8-nji g sur.). sp^2d^2 gibridleşme oktaedriň depelerine ugrukdyrylan alty sany gibridleşen orbitallary emele getirýär (5.8-nji sur. d). Ýedi sany orbitalyň pentagonal bipiramidanyň depelerine oriýentirlenmegi molekulanyň merkezi atomynyň walent orbitallarynyň sp^3d^3 görnüşinde gibridleşmegine gabat gelýär (5.8-nji e sur.). Ýokarda walent burçlary 180^0, 120^0, $109^028'$ bolan dogry geometriki formaly molekulalaryň (kompleksleriň) gurluşlaryny gördüňiz. Emma eksperimental işleriň netijesine laýyklykda üýtgän (dogry däl) geometriki formaly molekulalar we kompleksler has ýygydan duş gelýärler. Meselem, NH_3 we H_2O molekulalarynda walent burçlary degişlilikde $107,3^0$ we $104,5^0$ 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 garanyňda giňişlikde az orun tutýarlar. Şonuň üçin hem has güýçli itekleşme güýji baglanyşyga

gatnaşmaýan elektron jübütleriniň, birneme pesiräk itekleşme effekti baglandyryjy we baglandyryjy däl jübütleriň iň pes itekleşme güýji bolsa baglandyryjy elektron dykyzlyklarynyň arasynda ýüze çykýar.

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

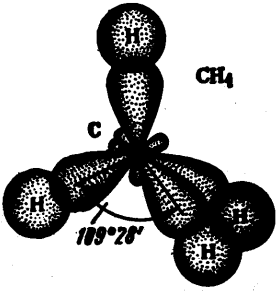


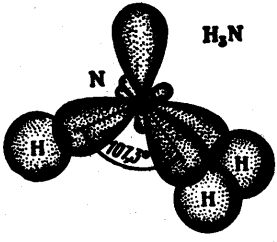
5.8-nji surat. Baglanyşyklaryň giňişlikde ýerleşişleri we molekulalaryň konfigyrasiýasy:
a) liniýalaýyn, b) üçburçluk, w) tetraedr, g) trigonal bipiramida, d) oktaedr, e) pentagonal bipiramida

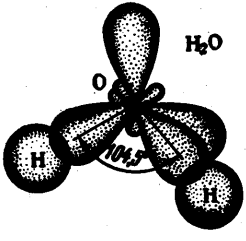
5.2-nji tablissa

Merkezi atomyň walent (AO) we molekulalarynyň strukturasy

№	Molekulalaryň formulasy	Merkezi atom we onuň walent AO gibridleşmeginiň görnüşi	Walent AO sany	Baglanşygyň birleşmeli AO sany	AO ýerleşişleri	Molekulanyň strukturasy
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_3	Cl. sp^3d	5	2		
8	ICl_2	I. sp^3d	5	3		
9	SF_6	S. sp^3d^2	6	0		
10	IF_7	I. sp^3d^3	7	0		







Uglerodyň dört sany sp^3 gibrid 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 gibrid orbitalynda bäş elektron bolup, elektron jübütleriniň biri tetraedriň depesine ugrukdyrylan, baglanyşyga gatnaşmaýan sp^3 orbitallaryň birinde ýerleşýär. Bu elektron jübtiniň, beýleki elektron jübütleri bilen (baglanyşyga gatnaşýan) özara itekleşmegi ∠HNH walent burçlary

$109^0 28'$-dan $107,3^0$ çenli üýtgedýär.

Kislorod atomynyň dört sany sp^3 – gibrid orbitalyna bolsa alty sany elektron bardyr.

Kislorod atomynda eýýäm iki sp^3 gibrid orbitalyny baglanyşyga gatnaşmaýan elektron jübütler eýeleýärler. Bu elektron jübütleriniň özara täsir edişmesi tetraedr burçuny has güýçli üýtgedýär. Hakykatdan-da suwuň molekulasynda tetraedr burçy $104,5^0$ 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 tabl.)

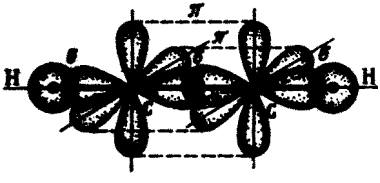
5.2.5. Birli, ikili we üçli baglanyşyklar

Şu wagta çenli biz baglanyşygyň sany bire deň bolan, ýagny diňe bir δ-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



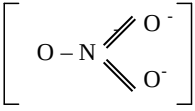
5.9-njy surat. Assetileniň molekulasynyň gurluşy.

baglanyşmadyr. 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.

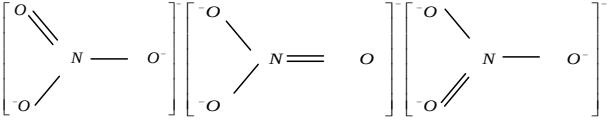
O=C=O

Baglanyşygyň mukdarynyň artmagy atomlaryň arasyndaky baglanyşmanyň berkleşmegine we ýadrolaryň ara uzaklygynyň (baglanyşygyň uzynlygynyň) gysgalmagyna getirýär. Mysal üçin, F_2(:F – F:) we N_2(:N≡N:) molekulalarynyň dissosirlenme energiýalary degişlilikde 151 kj/mol we 940kj/mola deňdir. Baglanyşyklarynyň sany dürli bolan uglewodorod (H_3C – CH_3, $H_2C=CH_2$, HC≡CH) molekulalarynyň mysalynda baglanyşygyň mukdarynyň artmagy bilen uglerod atomlarynyň ara uzaklygynyň üýtgeýändigini aýdyň görmek bolar. Meselem, etanyň, etileniň we asitileniň molekulalarynda (baglanyşygyň sanyna laýyklykda) uglerod atomlarynyň ara uzaklygy etandan asetilene geçilende gysgalyp degişlilikde 1,543,1,353,1,205 A^0 deňdir.

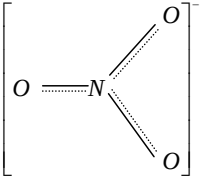
Ikinji periodyň elementleriniň arasynda diňe $p\pi$ - $p\pi$görnüşli garyşma mümkindir. Üçünji we soňky periodlaryň elementlerine bolsa bu görnüşli garyşma mahsus däldir. Bu ýagdaý şunuň ýaly düşündirilýär, ýagny atom radiuslarynyň ulalmagy bilen gantel görnüşli p-orbitallaryň gapdal üstleri bilen özara 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 däldirler. Muňa nitrat NO_3^- ionynyň gurluşynda seredip geçeliň., NO_3^- - ýasy üçburçluk gurluşy bolan iondyr. Azot atomy sp^2 – gibrid orbitallardaky elektronlaryň hasabyna tekizlikde özara 120^0 burç boýunça ýerleşen üç sany σ-baglanyşygyny emele getirýär. Azodyň dördünji elektrony bolsa π - baglanyşygy emele getirmäge gatnaşýar. Kislorod atomlarynyň ikisi özleriniň walentliligini 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^- gurluşynyň üç sany birmeňzeş shemanyň kömegi bilen aňladýarlar.

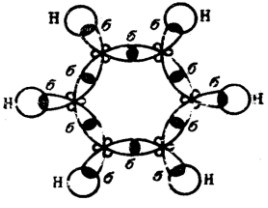


Baglanyşyklaryň hemmesiniň birmeňzeşdigini görkezmek üçin π - baglanyşygy we otrisatel zarýadlary bir wagtyň özünde hemme kislorod atomlaryna deň degişlidir, ýagny, lokallaşan däldir diýip çaklamak gerek. Eger şeýle diýip çak edilse, onda NO_2^- häsiýetlendirýän üç shema derek diňe bir shema ulansa bolar.

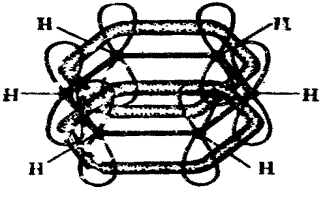


Punktir çyzyk lokallaşmadyk π - elektron bulutjagazlaryny aňladýar. Hakykatdan-da nitrat-ionynda π-baglanyşygyň we zarýadlaryň deň ýaýrandygy sebäpli, kislorod atomlarynyň ýagdaýlary bir meňzeşdirler. Diýmek, hemme üç NO baglanyşygyň uzynlygy d_{NO} 1,21Å deňdir. Azot kislotasynyň molekulasynda bolsa bir NO

baglanyşygyň uzynlygy 1,41 Å, beýleki iki NO baglanyşygy birmeňzeş bolup olaryň uzynlygy bolsa 1,21 A 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_{CO} – 1,29 Å), golaýdygyny subut etmek bolar. Lokallaşmadyk π -baglanyşykly sistema ýene-de bir mysal görnüşinde benzolyň molekulasyna seredeliň Benzol ýasy altyburçlyk bolup uglerodyň her bir atomyna sp^3 gibridleşen görnüşinde seretmek bolar. Adaty benzolda C atomy üç (walentlilik burçy <CCH 120^0 bolan) sany δ-baglanyşygy (H hem-de goňşy C atomlary bilen) emele getirýär diýip güman edilýär. Bu δ-baglanyşyklary emele getirmek üçin her bir uglerod atomy oňa özüniň dört walent elektronynyň üçüsini sarp edýär. Ýene-de alty uglerod atomynyň her birinde bir 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 -



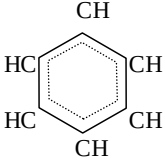
5.10-njy surat. Benzolyň molekulasyndaky-sp^2 orbitallar



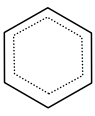
5.11-nji surat. Benzolyň molekulasyndaky π-baglanyşyklar.

orbitalary bilen deň görnüşde garyşmaga ukyplydyr. iýmek, 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 degişli bitewi baglanyşygyň emele gelmegine getirýär. π -baglanyşygyň

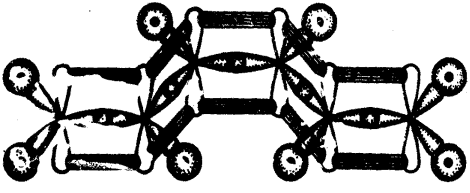
tekizligiň ýokarsynda we aşagynda ýokarlandyrylan dykyzlykly elektron bulutjagazlarynyň oblasty emele gelýär (5.11-nji sur.). Bu baglanyşyk benzolyň molekulasynda hemme uglerod atomlarynyň birmeňzeşdigini subut edýär. Diýmek, bu lokal däl baglanyşykly sistema, uglerod atomlarynyň arasynda emele gelýän (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



Lokal däl baglanyşyk benzolyň molekulasynda uglerod atomlarynyň arasynda baglanyşygyň sanynyň artmagyna, netijede ýadrolaryň ara uzaklygynyň gysgalmagyna getirýär. Meselem, $C_6H_6 d_{CC}$ = 1,39 ^{0}A deňdir (d_{CC} = 1,543 $\overset{0}{A}$, $d_{C=C}$ = 1,353 $\overset{0}{A}$). Benzolyň molekulasyna meňzeşlikde ikili we üçli baglanyşygy bolan uglewodorodlarda hem π -baglanyşyklaryň lokallaşan däldiklerini subut etmek bolar. Meselem, 5.12-nji suratda getirilen C_6H_8 molekulasynda her bir uglerod atomynyň üç sany sp^2 gibrid orbitaly bardyr.



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

C_6H_8 molekulasynda gibridleşmedik p-orbitalar özlerini edil benzolyň molekulasyndaky “arassa” p-orbitallar yaly 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:

$$C_6H_8$$
$$d_{C=C} > d_{CC} > d_{C-C}$$

5.3. KOWALENT MOLEKULALARYŇ GÖRNÜŞLERI

Molekulada elektron dykyzlyklarynyň ýerleşiş ýagdaýyna baglylykda polýar we polýar däl birleşmeleri tapawutlandyrýarlar. Polýar däl molekulalarda položitel we otrisatel zarýadlaryň agyrlyk merkezleri özara gabat gelýärler. Polýar molekulalar dipollardyr, ýagny ululyklary boýunça birmeňzeş, alamatlary boýunça gapma-garşy (-q; +q) bolan we bir-birlerinden belli bir aralykda (l) ýerleşen zarýadlardan durýan sistemalardyr.

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

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

Eger-de atomyň diametri 10^{-8} sm deň diýlip alnylsa we elektronyň zarýadynyň 4,8 10^{-10} el.st.br. deňligi göz öňünde tutulsa, onda μ takmynan 10^{-18} el.st.br. sm 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 strukturasyna baglydyr. Meselem, uglerodyň atom orbitallarynyň sp-

görnüşde gibridleşmeginiň hasabyna CO_2 molekulasynyň liniýalaýyn simmetriki gurluşy bardyr.

$$\begin{array}{ccccccc} & \delta & & 2\delta\oplus & & \delta\ominus & \qquad\qquad \ominus \\ O & = & C & & = & & O \\ & \leftarrow & & & \rightarrow & & \\ & \mu_{CO} & & & \mu_{CO} & & \end{array}$$

Şonuň üçin hem C=O baglanyşyklaryň güýçli polýar häsiýetli bolmagyna garamazdan (μ=2,7D) dipol momentleriniň bir-birlerini kompensirlemeginiň netijesinde umumylylykda alanyňda CO_2 molekulasy polýar däldir (μ=0). Şu sebäplere görä, ýokary simmetriýaly tetraedr (CH_4, CF_4) we oktaedr (SF_6) gurluşly molekulalar hem polýar däldirler. Tersine, suwuň burç görnüşli molekulasynda O – H polýar baglanyşyklary özara $104{,}5^0$ burç böýunça ýerleşendirler. Şonuň üçin hem olaryň dipol momentleri bir-birlerini kompensirlemeýärler we netijede H_2O polýarlaşan molekulalara degişlidir. (μ=1,84D)

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

Dipol momentiň 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 birmeňztşdir. Emma NH_3 dipol

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 gelýändigi we wektorlaryň goşulmagy netijesinde, ammiagyň has uly dipol momente 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 gosulanlarynda bir-birlerini azda-kände kompensirleýärler (5.13-nji sur.).

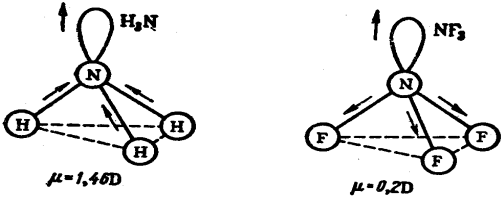
5.3-nji tablisa

Molekulalaryň gurluşlary we olaryň garaşylýan polýarlygy

olekulalaryň formulasy	Molekulanyň giňişlikdäki konfigurasiýasy	Garaşylýan polýarlyk	Molekulanyň görnüşi
H_2, Cl_2, N_2	gantel görnüşli	polýar däl	M_2
HCL, ClF	gantel görnüşli	polýar	MN
CO_2Cs_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
CH_4, CCl_4, SiF_4	Dogry tetraedr	polýar däl	MN_4
XeF_4	ýasy kwadrat	polýar däl	MN_4
SF_4, $TeCl_4$	Dogry däl tetraedr	polýar	MN_4
PF_5, 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 effektiw zarýadlaryny kesgitlemek bolar.

Has ýönekeýleşdirilende iki atomly molekulalarda zarýadlaryň agyrlyk merkezi takmynan ýadrolara gabat gelýär diýip hasap etmek bolar, ýagny ℓ ýadrolaryň ara uzaklygyna ýa-da baglanyşygyň uzynlygyna deňdir. Meselem, HCl molekulasynda d_{HCl}=1,27Å.



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

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

$$\mu=4{,}8\cdot10^{-10}\cdot1{,}27\cdot10^{-8} = 6{,}1\cdot10^{-18} \text{ el. st. br. sm,}$$

ýagny 6,1 D deň bolardy.

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

Bu metoddan tapawutlylykda molekulýar orbitallar teoriýasy baglanyşygy emele getirmäge gatnaşýan her bir elektronyň tolkun funksiýasyny hasap edýär. Molekulýar orbitallar teoriýasy, molekula 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 orbitallaryndan 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 prinsipi we Hunduň düzgüni esasynda geçirilýär. Molekulýar orbitallar köp merkezli bolanlygy sebäpli atom orbitallaryndan has çylşyrymlydyr. Has ýönekeý görnüşde molekulýar orbitallara liniýalaryň ugry boýunça garyşýan atom orbitallarynyň kombinasiýalary hökmünde garamak bolar. Başgaça aýdylanda, molekulýar orbitallaryň emele gelmegini kombinirleşýän atom orbitallarynyň goşulmagynyň ýa-da aýrylmagynyň netijesi görnüşinde göz öňüne getirmek bolar. Eger-de atom orbitallary φ_A, φ_B diýip belgilense, onda olaryň liniýalaýn kombinirleşmeginiň netijesinde (goşulmagy, aýrylmagy) iki görnüşli ψ_+, ψ_- molekulýar orbitallary emele gelýär. AO goşulanda ψ_+ aýrylanda bolsa ψ_- MO emele gelýär.

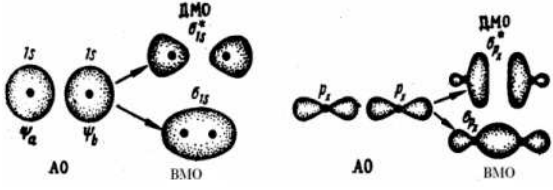
$$\psi_+ = C_1\varphi_A + C_2\varphi_B \qquad 5.2$$
$$\psi_- = C_3\varphi_A - C_4\varphi_B$$

C AO-nyň molekulýar orbitallary emele getirmek üçin edýän goşandyny häsiýetlendirýän koeffisiýent. Bu hasaplanyş metodyny atom orbitallarynyň liniýalaýyn kombinirleşmegi metody diýip atlandyrýarlar we AOLK – MO görnüşinde belgileýärler (AOLK – munuň özi atom orbitallarynyň liniýalaýyn kombinirleşmeginiň esasynda molekulýar orbitallary emele gelýär diýildigidir).

M – sany kombinirleşýän atom orbitallaryndan;M – sany molekulýar orbitallary emele gelýär. Bu teoriýanyň esasynda molekulýar orbitaly emele getirmäge atomyň walent elektronlarynyň tolkun funksiýalary uly goşant goşýarlar, sebäbi bu elektronlar öz ýadrolaryndan has daşda ýerleşendirler. Eger-de molekulýar tolkun funksiýasy, ýadronyň golaýyndaky elektronyň ýagdaýyny häsiýetlendirýän bolsa, 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 liniýalaýyn kombinirleşmeginiň netijesinde emele gelýän iki merkezli molekulýar orbitallaryň görnüşlerine we olaryň otnositel



5.14-nji surat.

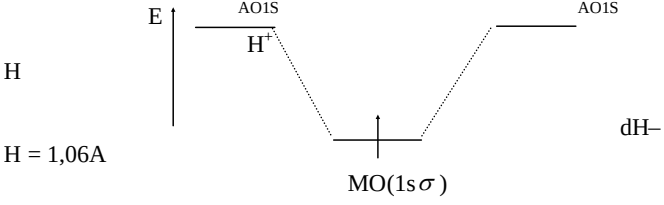
a) AO σ_{1S} BMO we σ^*_{1S} DMO emele gelmeginiň shemasy

b) AO σ_{Px} BMO we σ^*_{Px} DMO emele gelmeginiň shemasy

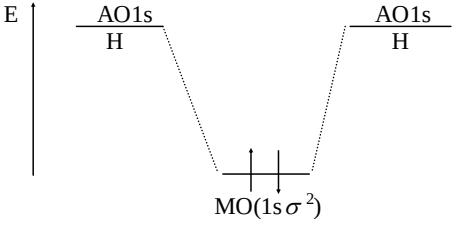
5.14-nji suratda iki atomly birmeňzeş ýadroly molekulalarda orbitallaryň goşulma we aýrylma prosesiniň grafigi şekillendirilendir.

Birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalarda molekulýar orbitallary emele getirmäge gatnaşýan atom orbitallarynyň goşant paýy meňzeş bolup C_1=C_2 we C_3=C_4 deňdir.

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 öwrülýär. Netijede, özara täsir edişýän ýadrolaryň arasyndaky elektron bulutjagazlarynyň dykyzlygy artyp ýadrolar biri-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 prinsipiniň esasynda her bir molekulýar orbitalda elektronlaryň maksimal sany ikä deňdir. Şeýlelikde, H_2 molekulasynda doýgun sigma molekulýar orbitaly ýüze çykýar.



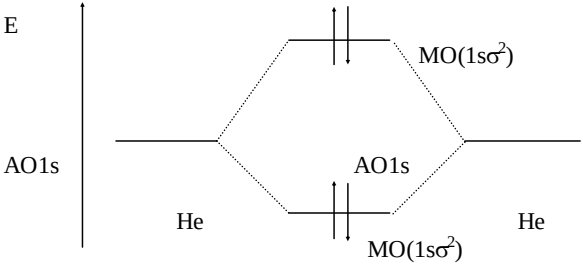
Molekulýar orbitallary teoriýasynyň esasynda orbitala düşýän elektronlaryň energetiki derejesi atom orbitalyndaky elektronlaryň energetiki derejesinden ýokary hem bolup bilerler.

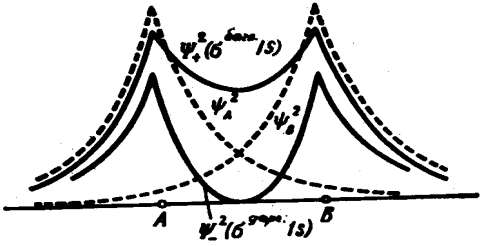
Mysal üçin, He_2 molekulasynda elektronlar atom orbitallaryndaky energetiki derejelerinden energetiki taýdan has ýokary bolan molekulýar orbitallarda hem ýerleşendirler.

Bular ýaly molekulýar orbitallarda baglanyşma liniýasynyň ugrunda ýerleşen ýadrolaryň arasyndaky elektron bulutjagazlarynyň dykyzlygy 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 orbitalarynyňkydan

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

ýokary bolan molekulýar orbitallara bolsa *dargadyjy molekulýar orbitallar* diýilýär.





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

5.15-nji suratda ilkibaşdaky atom we emele gelen molekulýar orbitallarynda elektron dykyzlyklaryň ýerleşişi görkezilendir.

Molekulýar orbitallaryň atom orbitallaryndan emele gelişini 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

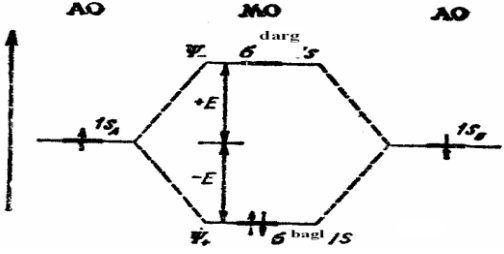
5.4.2.1. Birinji periodyň elementleriniň birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalary

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-tak elektrony energetiki taýdan has amatly σ^b 1s orbitalda ýerleşer. Şeýlelikde, normal ýagdaýdaky H_2^+ ionyň elektron formulasy:

$$H_2^+[(\sigma^b\ 1s)^1]$$

bilen aňladylýar.



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

Belli bolşy ýaly, H_2 molekulasynda iki elektron bardyr. Pauliniň we energiýanyň minimallyk prinsipine laýyklykda antiparallel elektronlaryň ikisi hem σ^b 1s orbitalda ýerleşer. Molekulýar orbitallary metody boýunça wodorod atomlaryndan onuň molekulasynyň emele geliş reaksiýasyny

$$2H[1s^1] = H_2[(\sigma^b\ 1s)^2]$$

shemasy arkaly görkezmek bolar.

1s elektronyň σ^b 1s orbitala geçmegi – 435 kj/mola deň bolan energiýanyň bölünip çykmagyna gabat gelýär. Molekulýar digeliý ionynda He_2^+ üç elektron bolup, olaryň ikisi baglandyryjy üçünjisi bolsa dargadyjy orbitalda ýerleşendir.

$$He_2^+\ [(\sigma^b\ 1s)^2\ (\sigma^\partial\ 1s)^1]$$

Geliýniň iki atomyndan ybarat bolan sistemada He_2 dört elektron bolup baglandyryjy σ^b 1s we dargadyjy σ^∂ 1s orbitallaryň her birinde iki elektron ýerleşendir. Elektronlaryň molekulýar

orbitallarda ýerleşişleri himiki baglanyşygyň energiýasyny, uzynlygyny we onuň berkligini kesgitlemäge mümkinçilik beryär. Baglandyryjy orbitalda ýerleşen elektron dykyzlygynyň ýadrolaryň arasynda konsentrirlenip olaryň ara uzaklygyny gysgaldýandygyny, tersine dargadyjy orbitallardaky elektronlaryň bolsa ýadrolaryň ýeňsesinde ýerleşýändiklerini we olaryň ara uzaklygynyň artmagyna (baglanyşma energiýasynyň kemelmegine) getirýändigini bellemek gerek.

5.4-nji tablisa

		H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
elektronlaryň sany		1	2	3	4
artykmaç baglandyryjy elektronlaryň sany		1	2	1	0
elektronlaryň ýagdaýy	σ_{1s}^*	—	—	↑	↑↓
	σ_{1s}	↑	↑↓	↑↓	↑↓
Baglanşygyň energiýasy, eW		2,65	4,48	3,1	0
Baglanşygyň 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 däldir, sebäbi onda baglandyryjy we dargadyjy orbitallarda elektronlaryň mukdary deň bolup molekulanyň baglanyşugynyň sany nola deňdir. Şuňa meňzeşlikde spinleri parallel bolan wodorod molekulasynyň hem ýokdygyny subut etmek bolar. Molekulýar orbitallar metodynyň çäginde 5.2-nji suratda getirilen 1-nji egri çyzyk elektronlaryň ikisiniň hem baglandyryjy orbitalda 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. Baglanşygyň mukdary n bilen belgilense onda:

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

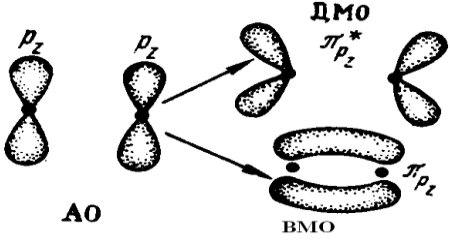
-Birinjiden kombinirleşýän AO energiýasy özara golaý bolmagydyr.

-Ikinjiden olar ýeterlik derejede garyşmalydyrlar.

-Üçünjiden molekulanyň baglanyşyk liniýasyna otnositel birmeňzeş simmetriýaly bolmalydyrlar.

Eger-de 2s we 2p orbitallaryň energiýasynyň aratapawudy ýeterlik derejede uly bolsa, onda olar energetiki taýdan garyşmaga ukyply däldirler. Walent orbitallaryň energiýasy otnositel özara golaý bolsalar, 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 sur.).



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

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

$2p_z$ orbitallaryň kombinirleşmegi bolsa π_z (π^b $2p_z$ we π^∂ $2p_z$) orbitallaryň emele gelmegine getirer.

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

Bu aýdylanlara π^d $2p_y$ we π^d $2p_z$ orbitallary hem degişlidir, ýagny

$$E_{\pi^\partial}2P_y \approx E\pi^\partial 2p_z$$

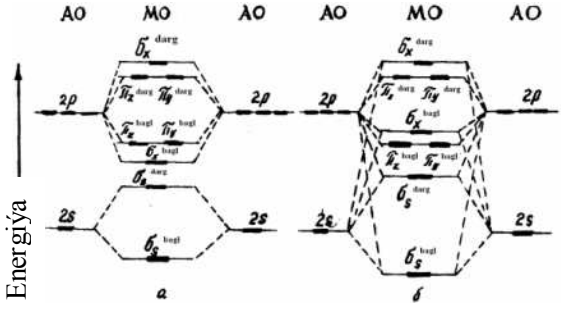
Periodyň soňunda ýerleşen elementleriň iki atomly molekulalarynyň spektroskopiki häsiýetlerine laýyklykda 1s, 2s, 2p atom orbitallarynyň kombinirlenmeklerinden (1s – 1s; 2s – 2s; 2p – 2p) emele gelýän molekulýar orbitallary energiýalarynyň artmagy boýunça aşakdaky ýaly ýerleşendirler.

$$\sigma^b\ 1s < \sigma^\partial \leftarrow 1s < \sigma^b \leftarrow 2s < \sigma^\partial\ 2s < \sigma^b\ 2p_x < \pi^b\ 2p_y \approx$$
$$\approx \pi^b\ 2p_z < \pi^\partial\ 2p_y \approx \pi^\partial\ 2p_z < \pi^\partial\ 2p_x$$

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

$$2O[1s^2\ 2s^2\ 2p^4] = O_2[(\sigma^b\ 1s)^2\ (\sigma^\partial\ 1s)^2\ (\sigma^\partial\ 2s)^2\ (\sigma^b\ 2p_x)^2$$
$$(\pi^b\ 2p_y)^2\ (\pi^b\ 2p_z)^2\ (\pi^\partial\ 2p_y)^1\ (\sigma^b\ 2s)^2\ (\pi^\partial\ 2p_z)^1].$$

Dasky 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 ilkibaşdaky, ýagny atomdaky energiýasyna deňdir). Şonuň üçin hem olary *baglanyşyga gatnaşmaýan* elektronlar diýip atlandyrýärlar.



5.18-nji surat. Ilkinji periodyň elementleriniň iki atomly molekulalarynyň 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 däldir.

Onda kislorodyň molekulasynyň elektron gurluşy:

$$O_2[KK(\sigma_s^b)^2\ (\sigma_s^d)^2\ (\sigma_x^b)^2\ (\pi_y^b)^2\ (\pi_z^b)^2\ (\pi_y^d)^1\ (\pi_z^d)^1]$$

formula bilen aňladylýar.

K – geliý atomynyň elektron konfigurasiýasy. 2s we 2p orbitallaryň energiýasy golaý bolan halatynda σ2s we $\sigma 2p_x$ orbitallardaky elektronlar özara itekleşýärler. Şonuň üçin hem π^b $2p_y$ we π^b $2p_z$ orbitallary π^b $2p_x$ orbitala garanyňda energetiki taýdan has amatly ýagdaýa geçýärler. Bular ýaly ýagdaý üçin molekulýar orbitallaryň elektronlar bilen doldurylyş tertibi aşakdaky yzygiderlikde amala aşyrylýar.

$$\sigma^b\ 1s < \sigma^\partial\ 1s < \sigma^b\ 2s < \sigma^\partial\ 2s < \pi^b\ 2p_y = \pi^b$$
$$2p_z < \sigma^b\ 2p_x < \pi^\partial\ 2p_y = \pi^\partial\ 2p_z < \sigma^\partial\ 2p_x$$

Molekulýar orbitallaryň bu görnüşli energetiki yzgiderligi ikinji periodyň başyndaky (N çenli) elementleriň iki atomly molekulalaryna mahsusdyr. Meselem, oýandyrylmadyk

ýagdaýyndaky uglerod C_2 molekulasynyň elektron konfigurasiýasy aşakdaky ýaly aňladylýar:

$$C_2\left[(\sigma^b\ 1s)^2\ (\sigma^d\ 1s)^2\ (\sigma^b\ 2s)^2\ (\sigma^d\ 2s)^2\ (\pi^b\ 2p_y)^2\ (\pi^b\ 2p_z)^2\right]$$

ýa-da $$C_2\left[KK\,(\sigma_s^b)^2\ (\sigma_s^d)^2\ (\pi_y^b)^2\ (\pi_z^b)^2\right]$$

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

5.5-nji tablissa

Walent elektronlaryň sany

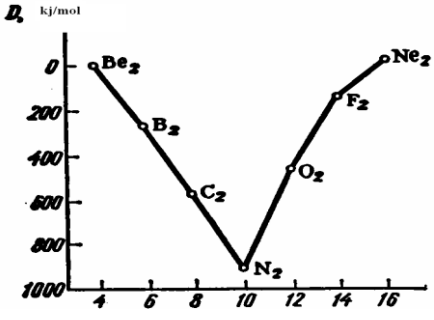
	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	N_2^+	O_2	F_2	Ne_2	N_2^+, O_2, F_2, Ne_2 molekulalardaky elektronlaryň ýagdaýy
Elektronlaryň sany	6	8	10	12	14	13	16	18	20	
Artykmaç baglanyşdyryjy elektronlaryň sany	2	0	2	4	6	5	4	2	0	
$Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2$ molekulalardaky elektronlaryň ýagdaýy	$\sigma^*_{2p_x}$	—	—	—	—	—	—	—	↑↓	$\sigma^*_{2p_x}$
	$\pi^*_{2p_y}, \pi^*_{2p_z}$	—	—	—	—	↑	↑↓	↑↓	↑↓	$\pi^*_{2p_y}, \pi^*_{2p_z}$
	σ_{2p_x}	—	—	—	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	π_{2p_y}, π_{2p_z}
	π_{2p_y}, π_{2p_z}	—	↑ ↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2p_x}
	σ^*_{2s}	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ^*_{2s}
	σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ_{2s}
	σ^*_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	σ^*_{1s}
	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, Å	2,67	∞	1,59	1,51	1,1	1,12	1,21	1,42	∞	
Magnit häsiýeti	Diamagnit		Paramagnit	Diamagnit	Diamagnit	Paramagnit	Paramagnit	Diamagnit		

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

orbitalaryň doldurylmagy bilen çepden saga ýadrolaryň ara uzaklygy artýar we molekulalaryň dissosirlenme energiýasy peselýär.

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

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



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

Dargadyjy MO elektronlaryň gitmegi dissosirlenme energiýasynyň artmagyna we ýadrolaryň ara uzaklylygynyň kiçelmegine getirýär. Muňa O_2 we O_2^+ molekulalarynyň konstantalarynyň 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

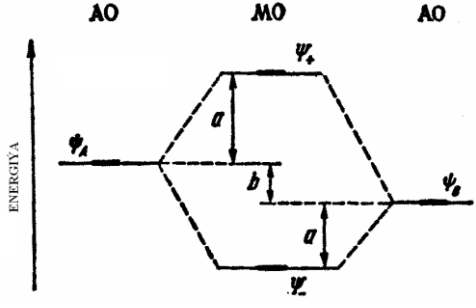
Molekulýar orbitallar metody, iki atomly dürli ýadroly molekulalaryň gurluşyny hem edil iki atomly birmeňzeş ýadroly molekulalaryň gurluşyny düşündirişi ýaly düşündirýär. Emma molekulalaryň dürli atomlardan durýanlygy sebäpli, bular ýaly molekulalarda atom orbitallaryň molekulýar orbitallary emele getirmäge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

$$\psi_+ = C_1\varphi_A + C_2\varphi_B \qquad 5.3$$
$$\psi_- = C_3\varphi_A - C_4\varphi_B$$

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 garanyňda has elektrootrisatel diýeliň. Onda: $C_1>C_2$ - bu koeffsient şeýle hem $C_4>C_3$.

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

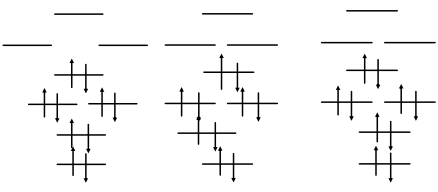


5.20-nji surat. Dürli ýadroly iki atomly molekulalaryň molekulýarorbitallarynyň energetiki diagrammasy

Obrazlaýyn aýdylanda, baglandyryjy orbitaldaky elektron özüniň wagtynyň 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 atimly molekulalarynyň energetiki derejeleriniň diagrammasyna meňzeşdir. Aşakda CO molekulasynyň we CN^-, NO^+ ionlarynyň molekulýar orbitallarynda elektronlaryň ýerleşişi görkezilendir.

Molekulýar orbitallar	CN^-	CO	NO^+
$\sigma_x^{darg.}$			
$\pi_y^{darg.}$, $\pi_z^{darg.}$			
$\sigma_x^{bagl.}$			
$\pi_y^{bagl.}$ $\pi_z^{bagl.}$			
$\sigma_s^{darg.}$			
$\sigma_s^{bagl.}$			



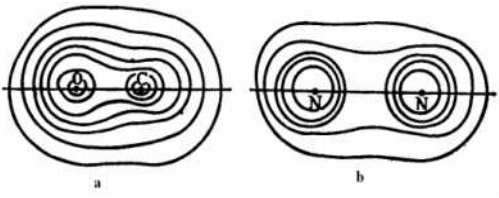
Baglanyşygyň sany, n	3	3	3
Ýadrolaryň ara uzaklygy A	1,14	1,28	1,06
Dissosirlenme energiýasy kj/mol	940	1069	1048

CO molekulasyndaky we CN^-, NO^+ ionlaryndaky elektronlaryň sany N_2 molekulasyndaky elektronlaryň (10 sany walent elektrony) sanyna deňdir. Bular ýaly molekulalara we ionlara *izoelektron*

molekulalar 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 molekulalarda 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 dykyzlyklarynyň ýerleşişiniň kontur diagrammasy.

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

Dürli ýadroly CO molekulasynda elektron dykyzlyklarynyň 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 ýuze 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 beryär.

Her bir çylşyrymly molekulalar üçin, olaryň elektron konfigurasiýalary aýratynlykda kesgitlenilýär.

Şol bir molekulanyň molekulýar orbitallary kesgitlenende, molekulanyň ýadro skeletiniň strukturasyndan we AO simmetriýasyndan ugur alyp, bir wagtyň özünde molekulany emele getirmäge gatnaşýan atomlaryň ähli AO garyşmak mümkinçiliginiň bardygyny göz öňünde tutmaly.

Bir wagtyň özünde garyşmaga ukyply AO mukdary, molekulada MO energiýasyny we simmetriýasyny kesgitleýär.

5.4.4.1 π-baglanyşyksyz molekulalar

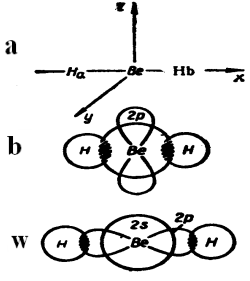
Üç atomly BeH_2-iň liniýalaýyn, suwuň (H_2O) burçlaýyn we tetraedr gurluşly birleşmeleriň mysallarynda çylşyrymly molekulalarda *MO* kesgitleniş prinsipine seredeliň.

BeH_2 molekulasynyň 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* atomynyň 4 sany 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ walent orbitallary).

BeH_2 ýadro skletinde molekulany 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 sur.).

H we Be atomlary özara golaýlaşanlarynda BeH_2 ýadro skletiniň gurluşyna we AO simmetriýasyna laýyklykda bir



5.22-nji surat. BeH_2 molekulasynda Be we H atomlarynyň walent AO garyşmak mükinçilikleriniň görnüşleri:
a)Molekulalarda Be we H atomlarynyň ýadrolarynyň ýerleşişleri;
b) Be atomynyň 2s AO we H atomynyň 1s - AO garyşma shemasy.
w) Be $2p_x$ – AO we H 1s - AO garyşma shemasy;

wagtyň özünde wodorod atomynyň 1s orbitaly Be atomynyň 2s orbitaly bilen (5.22-nji b sur.) ýa-da bolmasa H atomynyň 1s orbitaly berilliniň haýsy hem bolsa bir 2p orbitaly bilen garyşyp biler (5.22-nji w 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^∂ - 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^∂ - MO dürli alamatly AO liniýalaýyn kombinirleşmegi netijesinde emele gelýär.

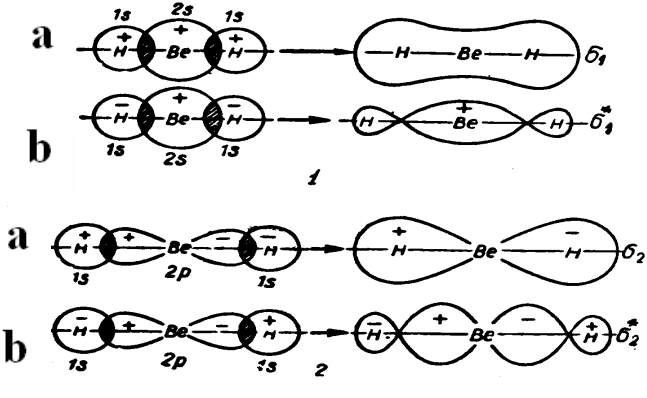
$$\psi_- \sigma_1^\partial = C_3 \varphi_{2s} - C_4 \varphi_{1sa} + C_4\varphi_{1sb} \qquad 5.4$$

5.23-nji 1 b suratdan σ_1^∂ MO-da H we Be atomlarynyň ýadrolarynyň arasyndaky elektron dykyzlygynyň belli bir zonalarynyň nola çenli peselýändigi görünýär.

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 böleklerinin garyşmagyndan emele gelýär. (5.23-nji 2a sur.) Dargadyjy σ_2^d molekulýar orbital bolsa 1s – AO we 2p – AO garyşýan böleklerinin tolkun funksiýalarynyň alamatlary dürli bolan halatda emele gelip biler. σ_2^b we σ_2^∂ - MO degişli ψ - funksiýalary aşakdaky deňlemelerden tapýarlar.



5.23-nji surat. BeH_2 molekulasynda *MO* emele gelşiniň shemasy.
1 - σ_1 – *MO* emele gelşi; 2 - σ_2 – MO emele gelşi.
a)– baglandyryjy, b) – dargadyjy *MO*

$$\psi_+\sigma_2^b = C_5\varphi_{2p_x} + C_6\varphi_{1sa} - C_6\varphi_{1sb}$$

$$\psi_- - \sigma_2^d = C_7\varphi_{2p_x} - C_8\varphi_{1sa} - C_8^-\varphi_{1sb} \qquad 5.5$$

Biz ýokarda H AO, berilliniň 2s we 2p walent atom orbitallary bilen nähili garyşýandyklaryna 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

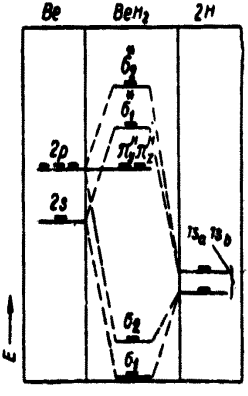
simmetriýanyň düzgüni gadagan edýär. Şonuň üçin hem Be $2p_y$ we $2p_z$ AO energiýalaryny üytgetmän BeH_2 molekulasyna geçýär. Molekuladaky bular ýaly orbitallary baglanyşyga gatnaşmaýan molekulýar orbitallary diýip atlandyrýarlar. Berilliniň gidridindäki baglanyşyga gatnaşmaýan MO $\pi_y^{b.d.}$ we $\pi_z^{b.d.}$ orbitallardyr.

Şeýlelikde, *BeH₂* 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^∂, σ_2^∂ orbitallardyr. Bu orbitallaryň görnüşini degişli φ-funksiýalaryň kwadratlary kesgitleýär. Hasaplamalar *BeH₂* molekulasynda *MO* energiýasynyň aşakda getirilen ýerleşýändigini artýandygyny görkezdi.

$$E\sigma_1^b < E\sigma_2^b < E\pi_y^{b.d.} = E\pi_z^{b.d.} < E\sigma_1^d < E\sigma_2^d$$

BeH₂ molekulasynyň *MO* energetiki diagrammasy 5.24-nji suratda getirilendir. Diagrammadan H atomynyň Be garanyňda elektrootrisatel elemendigi görüňýär. Berilliý gidridiniň 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.

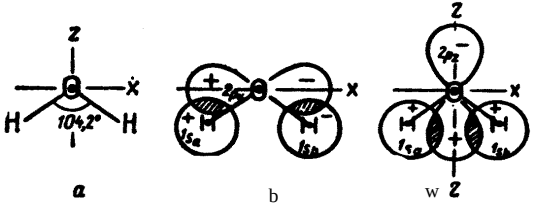
BeH₂ molekulasy üçin getirilen mysala meňzeşlikde AOLK metody bilen beýleki çylşyrymly molekulalaryň hem elektron gurluş konfigurasiýalaryny kesgitleýärler. Molekulalaryň elektron konfigurasiýalary kesgitlenende olaryň geometriki strukturasyndan, izolirlenen atomlaryň elektron konfigurasiýasyndan simmetriýanyň kanunlaryndan ugur alynýar. Molekulýar orbitallaryň tolkun funksiýalaryny kesgitläp, soňra olaryň energiýasyny hasaplaýarlar.



5.24-nji surat. *BeH₂* molekulasynda MO energetiki derejeleriniň shematiki diagrammasy

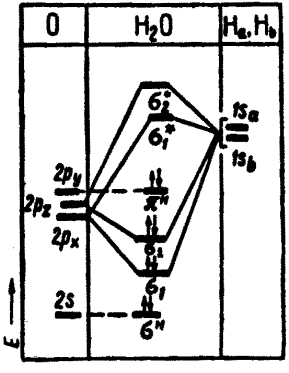
Suwuň geometriki strukturasy

5.25-nji a suratda görkezilendir. Kislorodyň walent elektronlarynyň konfigurasiýasy $2s^2 2p^4$. Wodorod atomynyň elektron formulasy $1s^1$. kislorodyň 28 AO orbitally energiýasy wodorodyň 1s – AO energiýasyndan has ýokary bolup, bu atom orbitallary garyşmaýar diýen



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;
w) O-yň $2p_z$ we wodorod atomlarynyň 1s – 1s orbitallaryň AO garyşmasynyň shemasy.



5.26-njy surat. Suwuň molekulasynda MO energetiki derejeleriniň diagrammasy.

ýalydyr, şonuň üçin hem kislorod atomynyň 2s – AO suwuň molekulasyna baglandyryjy däl. $\sigma^{b.\partial}$- 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).

$$\sigma_1^b = p_x + (s_a - s_b) \qquad 5.6$$

$$\sigma_1^d = p_x - (s_a - s_b)$$

Kislorodyň $2p_z$ - AO wodorod atomlarynyň 1s – AO bilen garyşmagy ýene-de iki sany molekulýar orbitalyň emele gelmegine getirýär. (5.25-nji w surat).

$$\sigma_2^b = p_z + (s_a + s_b)$$

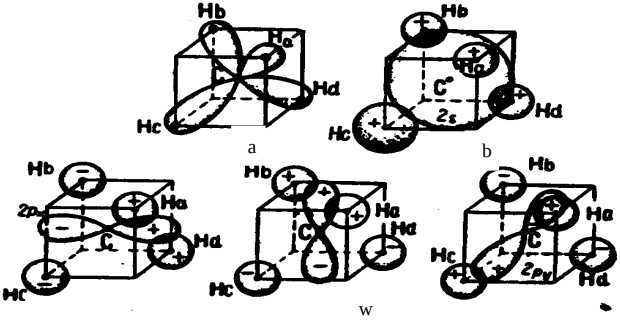
$$\sigma_2^d = p_z - (s_a + s_b) \qquad 5.7$$

Kislorodyň $2p_y$ – AO simmetriýasy boýunça wodorodyň 1s – AO gabat gelmeýär. Ol suwuň molekulasyna baglandyryjy däl $\pi^{b.\partial.}$ molekulýar orbital görnüşinde geçýär (5.26-njy sur.). Normal ýagdaýyndaky suwuň molekulasynyň 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, 13,7eW, 17,22eW) 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 molekulasyna garanyňda baglandyryjy elektronlaryň mukdary ýokarydyr. Bu ýagdaý berilliý gidridine garanyňda suwuň molekulasynyň berkligine, şonuň ýaly hem *Be – H* baglanyşygyna garanyňda O – H baglanyşygynyň gysgalmagyna getirýär.



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;
w) uglerodyň 2p-AO we wodorod atomlarynyň 1s - AO-garyşmaklarynyň mümkin bolan görnüşleri.

Metanyň CH_4 molekulasynda uglerod atomynyň (5.27-nji a sur.) walent orbitallary Sa, Sb, Sc, Sd (2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), dört sany wodorod atomynyň atom orbitallary (1sa, 1sb, 1sc, 1sd) bilen kombinirleşip sekiz sany (4 sany baglandyryjy we 4 sany dargadyjy) MO emele getirýärler.

$$\sigma_1^b \sigma_1^d = s \pm (s_a + s_b + s_c + s_d)$$
$$\sigma_x^b \sigma_x^d = p_x \pm (s_a + s_d - s_b + s_c)$$
$$\sigma_y^b \sigma_y^d = p_y \pm (s_a + s_c - s_b - s_d) \qquad 5.8$$
$$\sigma_z^b \sigma_z^d = p_z \pm (s_a + s_b - s_c - s_d)$$

Ýaýyň öňündäki “+” alamaty baglandyryjy, “–” alamaty bolsa dargadyjy molekulýar orbitallara degişlidir. 5.27-nji b suratdan

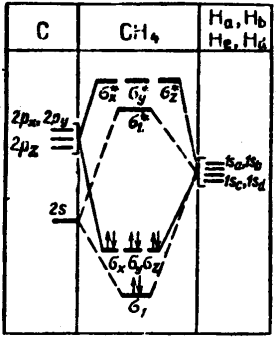
görnüşi ýaly metanda σ_1-MO uglerodyň 2s – AO we 4 sany wodorodyň 1s – AO garyşmagyndan emele geléyändigi görünýär. σ_x , σ_y we σ_z - MO uglerodyň $2p_x$, $2p_y$ we $2p_z$ AO degişlilikde wodorod atomlarynyň 1s – AO bilen garyşmaklaryndan emele geléyärler. Uglerodyň atomynda $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ atom orbitallarynyň energiýalarynyň deň bolanlygy sebäpli, olaryň gatnaşmaklaryndan emele geléyän baglandyryjy molekulýar orbitallaryň energiýalary deň bolup, olara degişli dargadyjy (σ_x^d, σ_y^d , σ_z^d) – *MO* hem ožara energetiki taýdan birmeňzeşdirler. Metanyň molekulasynyň *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 ýereleşendirler. Bu bolsa molekulada baglanyşyklaryň örän berk bolmaklygyna getiryär. 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 dykyzlyklaryň ýerleşişlerini hasaplamak, bular ýaly, (ýagny π-baglanyşygy bolmadyk) molekulalarda elektron dykyzlygynyň giňişlikdäki ýagdaýynyň takmynan iki merkezli lokallaşan MO golaýdygyny



5.28-nji surat. Metanyň molekulasynda MO energetiki derejeleriniň diagrammasy.

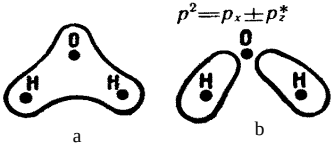
görkezdi. Meselem, CH_4 molekulasynda elektron zarýadlary C atomynyň dört tarapynda ýerleşen tetraedriň depelerine gönükdirilen ugurlar boýunça – konsentrirlenendir (5.27-nji a sur.). Diýmek, bu molekulada elektron zarýadlaryna her bir wodorod we uglerod atom jübütleriniň arasynda lokallaşan görnüşde seretmek bolar.

Eger-de molekulanyň, atom jübütleriniň arasynda lokallaşan elektronly radikal, başga has çylşyrymly molekulanyň düzümine girse, onda bu molekulanyň degişli böleginde elektron dykyzlyklaryň 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 dykyzlyklaryň konsentrasiýasyny 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 sur.).

$$\sigma_1 = p_x + (s_a - s_b)$$

$$\sigma_2 = p_z + (s_a + s_b) \qquad 5.9$$



5.29-njy surat. H_2O molekulasynda elektron dykyzlyklaryň ýerleşişleriniň shemasy.
Molekula: a) üç merkezli; b) iki merkezli (MO) görnüşinde seredilende.

Iki ýadronyň (O we H atomynyň biriniň) meýdanynda ýerleşen elektron dykyzlyklary iki sany iki merkezli tolkun funksiýalaryna ψ_a we ψ_b öwürmek bolar. (5.29-njy a,b sur.).

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 $2p_z$=AO hem-de H atomlarynyň 1sa- we 1sb – AO) liniýalaýyn

kombinirleşmeginiň belli bir sistemasynyň kömegi bilen amala aşyrýarlar. (5.25-nji sur.). Ilki bilen liniýalaýyn kombinirleşmegiň kömegi bilen kislorod atomynyň iki sany gibridleşen p^2 – funksiýasyny tapýarlar.

$$p^2 = p_x \pm p_z \qquad 5.10$$

Funksiýalaryň biri (p_a^2) elektron dykyzlyklaryň Ha, beýlekisi (p_b^2) bolsa Hb wodorod atomlaryna gönükdirilen ugur boýunça konsentrirlenendiklerini görkezýär. Soňra kislorod atomynyň her bir p^2 – AO degişli wodorod atomynyň 1s – AO bilen liniýalaýyn kombinirleşýärler.

$$\psi_a = p_a^2 + s_a$$
$$\psi_b = p_b^2 + s_b \qquad 5.11$$

ψ_a we ψ_b funksiýalary suwuň molekulasynda gözlenilýän iki merkezli baglandyryjy MO kesgitleýändir. Bu funksiýalar σ_1 we σ_2 funksiýalarynyň matematiki ekwiwalentdir ($\psi_a + \psi_b = \sigma_1 + \sigma_2$). Suwuň molekulasyndaky ýaly molekulýar orbitallary (ψ_a,ψ_b) *lokallaşan ekwiwalent molekulýar orbitallary* diýip atlandyrýarlar (LEMO). LEMO kömegi bilen molekulada σ-MO gabat gelýän elektron dykyzlyklaryň ýerleşişini kesgitleýärler.

Meselem, ýokarda seredilen CH_4 molekulasy σ_s, - σ_x-, σ_y - we σ_z – MO ekwiwalent bolan dört sany LEMO bilen (ψ_a, ψ_b, ψ_c, ψ_d) örän gowy düşündirilýär (5.28-nji sur.). Bu LEMO edil suwuň molekulasynyň LEMO hasaplanyşy ýaly hasaplanylýar. Uglerod atomyň dört sany walent gibridleşen sp^3 – AO emele getirýär. Soňra gibrid AO her biri degişli wodorod atomynyň 1s – AO bilen kombinirleşip LEMO emele getirýärler.

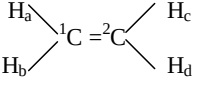
$$\psi_a = sp_a^3 + s_a \qquad \psi_b = sp_b^3 + s_b$$
$$\psi_c = sp_c^3 + s_c \qquad \psi_d = sp_d^3 + s_d \qquad 5.12$$

Molekulalaryň LEMO kömegi bilen düşündirilişi, olaryň umumy elektron dykyzlyklarynyň 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 öňünde 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 dykyzlyklaryny kanagatlanarly häsiýetlendirmek bolar. π - baglanyşygy emele getirýän π - *MO* elektron dykyzlygynyň 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 –*MO* iki sany uglerod atomynyň $2s,2p_x,2p_z$ *AO* her biriniň wodorod atomynyň 1*s* –*AO* bilen kombinerlenmeginden emele gelýär. Praktiki taýdan bu lokallaşmadyk σ-*MO* on sany elektron ýerleşip, olar molekulada σ-baglanyşyklary üpjin edýärler. Bu görnüşli organiki

birleşmeleriň molekulalaryny uglerod atomynyň gibridleşen sp^2 we *H* 1*s*-*AO* emele gelen bäş sany LEMO arkaly häsiýetlendirmek bolar:

$$sp_1^2 + s_a; sp_2^2 + s_b; sp_2^2 + s_c; sp_2^2 + s_d \, (C - H \;\; LEMO)$$

$$we \; sp_1^2 + sp_2^2 (C - C \;\; LEMO)$$

a,b,c… şol LEMO haýsy *H* atomyna degişlidigini görkezýän indeksler.

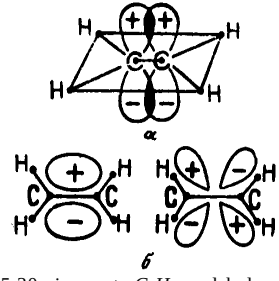
1 we 2 *C* –gibridleşen *AO* tertip nomeri.

Uglerod atomlarynyň gibridleşmä gatnaşman galan 2*p* "arassa" orbitallary bolsa, özara liniýalaýyn kombinirleşip iki sany lokallaşmadyk π-*MO* emele getirýärler.(5.30, 5.31-nji suratlar). Artykmaç elktronlar diňe baglandyryjy π-*MO* ýerleşip, (5.31-nji surat) molekulany π-baglanyşyk bilen üpjin edýärler. Asetileniň *Ha-C≡C-Hb* molekuylasynda σ-baglanyşyklar üç sany *LEMO* kömegi bilen häsiýetlendirilýär.

sp_1+s_d; sp_2-s_b (*C-H* LEMO) we

sp_1-sp_2 (*C-C* LEMO)

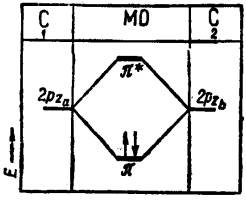
Uglerod atomynyň gibridleşen *sp-AO* onuň 2*s* we $2p_x$-*AO*



5.30-njy surat. C_2H_4 molekulasynda π-*MO* shemasy

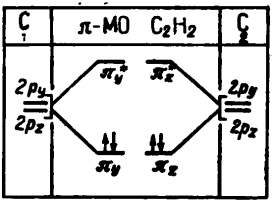
a – C_2H_4 strukturasy we C atomynyň $2p_z$ AO ýerleşişi;

b – baglandyryjy (*çepde*) we dargadyjy (*saqda*) π-*MO*.



5.31-nji surat. C_2H_4 molekulasynda π-*MO* energetiki derejeleriniň diagrammasy.

kombinirleşmeginden emele gelendir. Her bir uglerod atomynyň $2p_y$-*AO* kombinirleşmeginden iki sany π-MO, emele gelýär (5.32-nji sur.)



5.32-nji surat. C_2H_2 molekulasynda π-*MO* energetiki derejeleriniň

5.33-nji surat. C_2H_6 molekulasyny shemasy. Üç uglerod atomynyň $2p_z$ *AO* (pa, pb, pc) görkezilen.

$$\pi_y^b = p_{y_1} + p_{y_2}; \pi_y^d = p_{y_1} - p_{y_2}$$

$$\pi_z^b = p_{z_1} + p_{z_2}; \pi_z^d = p_{z_1} - p_{z_2}$$

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* dört sany elektron ýerleşendir (5.32-nji sur.) munuň özi walent baglanyşygy teoriýasynyň nukdaý nazaryndan molekulada π-baglanyşygyň sany ikä deň dyildigidir. 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.

5.34-nji surat. Benzolyň molekulasynyň π-MO shemasy.

Molekulada π-baglanyşyklar p_z -AO garyşmagyndan emele gelýän lokallaşmadyk π-*MO* tarapyndan üpjün edilýär.

Alty sany C atomynyň p_z – AO kombinirleşmeginden jemi 6π - *MO* emele gelip (5.33-nji sur.) olaryň üçüsi dargadyjy, üçüsi hem baglandyryjy molekulýar orbitallardyr. AOLK – MO metodynyň kömegi bilen benzolda her bir alty π-*MO* tolkun funksiýalarynyň bahalaryny we energiýalaryny kesgitlemek başartdy.

$$\pi_1^b = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_a + p_b + p_c + p_d + p_e + p_f)$$

$$\pi_2^b = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2p_a + p_b - 2p_c - 2p_d - p_e + p_f)$$

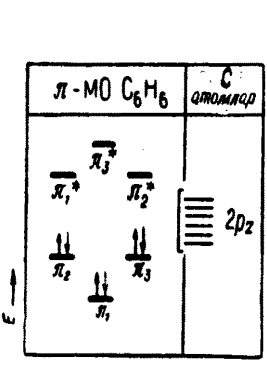
$$\pi_3^b = \frac{1}{2}(p_a + p_b - p_d - p_e)$$

$$\pi_1^\partial = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2p_a - p_b - p_c + 2p_d - p_e - p_f)$$

$$\pi_2^\partial = \frac{1}{2}(p_a - p_b + p_d - p_e)$$

$$\pi_3^\partial = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_a - p_b + p_c - p_d + p_e - p_f)$$

Benzolyň π-*MO* şekilleri we olaryň energetiki derejeleriniň diagrammasy 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 dykyzlyklaryny bölýän tekizlik ýokdur). Baglandyryjy π_2^b – we π_3^b – *MO* energiýalary boýunça birmeňzeş bolup, olaryň her biriniň elektron dykyzlygyny bölýän bir tekizlik bardyr. Bu orbitallaryň energetiki derejeleri π_1^d – *MO* 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 dykyzlyklaryny bölýän tekizlikleriň sany üçe



5.35-nji surat. C_6H_6 molekulasynda π – *MO* energetiki derejeleriniň diagrammasy

deňdir. Oýandyrylmadyk benzolyň molekulasynda hemme baglandyryjy π – *MO* elektronlar bilen doly doldurylandyr (5.35-nji sur.). Şeýlelikde, 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 benzolyň elektron strukturasy ähli C – C baglanyşyklaryň birmeňzeşdigini, ýagny, ol baglanyşyklaryň energiýalarynyň, uzynlyklarynyň deňdigini görkezýär. Ýapyk halka boýunça erkin hereket edýän 6 sany elektron benzolyň (we oňa menzeş 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 gurlušly molekulalaryň energetiki diagrammalarynyň deňeşdirilişi 5.6-njy tablisada getirilendir.

5.6-njy tablisadan görnüşi ýaly liniýalaýyn molekuladan tetraedr görnüşli molekula geçilende σ - *MO* sany köpelip π - *MO* sany bolsa azalýar. Trigonal-piramida görnüşli *(NH_3)* molekulada σ - *MO* sany edil üçburçly molekuladaky ýaly bolup ýöne onda π - baglandyryjy däl *MO* derek σ-baglandyryjy däl orbital bardyr.

5.6-njy tablisa

π - baglanyşygy bolmadyk liniýalaýyn, üçburçly, tetraedr görnüşli molekulalaryň energetiki diagrammalarynyň deňeşdirilişi

Energetiki derejeler			
	$\sigma_x^{darg.}$	$\sigma_x^{darg.}$ $\sigma_y^{darg.}$	$\sigma_x^{darg.}$ $\sigma_y^{darg.}$ $\sigma_z^{darg.}$
	$\sigma_s^{darg.}$	$\sigma_s^{darg.}$	$\sigma_s^{darg.}$
	$\pi_y^{b.\partial.}$ $\pi_z^{b.\partial.}$	$\pi_z^{b.\partial.}$	
	$\sigma_x^{bagl.}$	$\sigma_x^{bagl.}$ $\sigma_y^{bagl.}$	$\sigma_x^{bagl.}$ $\sigma_y^{bagl.}$ $\sigma_z^{bagl.}$
	$\sigma_s^{bagl.}$	$\sigma_s^{bagl.}$	$\sigma_s^{bagl.}$
	BeH_2 *Liniýalaýyn*	BH_3 *Üçburçly*	CH_4 *Tetraedr*

Suwuň molekulasynyň 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 $\sigma_z^{b.\partial}$ we $\pi_y^{b.\partial}$ orbitallaryň doldurylmagy bolsa kislorod atomynda iki sany baglandyryjy däl elektron jübütiniň bardygyna şaýatlyk edýär.

5.6. MOLEKULÝAR ORBITALLAR METODYNYŇ MOLEKULALARYŇ KÄBIR FIZIKI-HIMIKI HÄSIÝETLERINI DÜŞÜNDIRIŞI

Elektronlaryň molekulýar orbitalarda ýerleşiş tertipleri molekulalaryň käbir fiziki-himiki häsiýetlerini düşündirmäge

mümkinçilik berýär. Meselem, molekulanyň ionlaşma energiýasy, elektronlaryň baglandyryjy we dargadyjy orbitalarda ýerleşişlerine göni baglydyr.

Biz ýokarda (5.5-nji tabl.) 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 tabl.). Eger-de molekulanyň eýelenen ýokarky energetiki derejesi dargadyjy bolsa, onda onuň ionlaşma energiyasy 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 molekulasyny mysal getirmek bolar. (5.5-nji tabl.). Şeýle hem elektronlaryň MO ýerleşiş tertibi molekulalaryň magnit häsiýetlerini düşündirýär. Magnit häsiýetleri boýunça paramagnit we diamagnit maddalary tapawutlandyrýarlar. (7-nji baba ser.). 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 tabl.) we H_2^+, He_2^+ (5.4-nji tabl.) molekulýar ionlary paramagnitdirler. C_2, N_2 (5.5-nji tabl.), H_2 (5.4-nji tabl.) molekulalary bolsa diamagnitlere degişlidir. Şu ýerde walent baglanyşygy metody bilen molekulýar kislorodyň paramagnit häsiýetini düşündirip bolmaýandygyny bellemek gerek. Molekulýar orbitallar teoriýasy birleşmeleriň reňkliligini 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^{∂} - MO geçmegine baglydyr diýip hasap etmek bolar. Kwant teoriýasynyň fundamental deňlemesine laýyklykda,

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda},$$

bu geçme uzynlygy 520 nm elektromagnit tolkuny, ýagny spektriň sary-ýasýl bölegine gabat gelýän şöhlesi ýuwdulanda amala aşyrylýar.

5.7. MOLEKULÝAR ORBITALLAR WE WALENT BAGLANYŞYGY METODLARYNYŇ DEŇEŞDIRILIŞI

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 dykyzlyklarynyň ýerleşişini we energiýasyny, ýagny, atom sistemasyna meňzeşlikde molekulanyň elektron strukturasyny öwrenmäge mümkinçilik berýär. Şu esasda MO metodynyň çäginde, aýratyn elektronlaryň ýagdaýyna bagly bolan molekulalaryň häsiýetlerini düşündirmek we öňünden görmek bolar. Ilki bilen aýratyn molekulanyň masştabynda, berlen ýadrolardan we elektronlardan durýan islendik göz öňüne getirilýän howaýy molekulanyň durnuklylygyny (durnuksyzlylygyny) düşündirmek ýa-da öňünden 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 giriýärler. Tersine käbir jübüt

elektronly molekulalar bolsa (He_2 , Be_2, Ne_2) durnuksyz sistemalardyr. 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 tabl.) baglanyşygyň durnuklylygynyň ýokarlanmagyny artykmaç baglandyryjy elektronlaryň sanynyň köpelmegi bilen düşündirilýär.

Molekulýar orbitallar metodynyň çäginde molekulalaryň magnit häsiýetlerini hem öňünden aýtmak bolar (meselem, WBM tarapyndan düşündirip bolmaýan O_2 molekulasynyň 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 parametrlerini baglanyşyklaryň dissosirlenme energiýasyny, ýadrolaryň deňagramlylyk ýagdaýyndaky ara uzaklygyny şeýle hem berlen sistemada molekulanyň himiki aktiwligini häsiýetlendirmäge ukyply teoriýadyr. Şeýlelikde, *MO* metodynyň WB metodyndan birnäçe düýpli artykmaçlygy bardyr. Ol dürli ýadroly iki atomly we käbir çylşyrymly molekulalaryň parametrlerini kesgitlemekde effektiw ulanylýar. Emma *MO* metody bilen molekulalary hasaplamak örän kyn matematiki mesele bolup, hatda *AOLK* golaýlaşdyrylan ýagdaýda kesgitlemek üçin hem EHM kömegi bilen ýüz müňlerçe matematiki operasiýalary geçirmeli bolýar. Bu hasaplamalaryň netijelerini düşündirmek hem örän çylşyrymlydyr. Matematiki kynçylyklar *MO* metodynyň giňden ulanylmagyny, netijede, himiýa ylymlarynyň *MO* teoryasynyň 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 dykyzlyklarynyň 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* metodyndan ilerde durýar diýseň hem bolar.

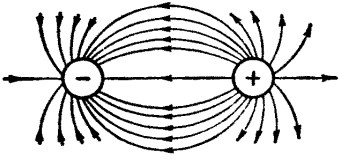
Molekulalaryň köp häsiýetleri öwrenilende *MO* metodynyň dilinden *WB* metodynyň diline ýeňillik bilen geçse bolýar. Walent baglanyşygy metodynyň nukdaý nazaryndan molekuladaky σ we π-baglanyşyklary *MO* metodynyň dilinde molekulada degişlilikde σ we π- *MO* artykmaç baglandyryjy elektronlaryň bardygyny 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 degişlilikde bir, iki, üç baglanyşyk birliginiň barlygyna gabar gelýär. Diýmek, *WB* dilinde *H, F* walentliliginiň bire, *O*-2, *N*-3 deňdigi subut edilýär. Köp atomly molekulalarda *MOM* dilinden *WB* metodynyň diline geçilip himiki baglanyşyk düşündirlende 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 molekulasynda 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 diýildigidir. Diýmek, suwuň molekulasdynda degişlilikde *H* we *O* walentliligi bire we ikä deňdir. Şeýlelikde, CH_4 molekulasynda 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 BAGLANYŞYGY

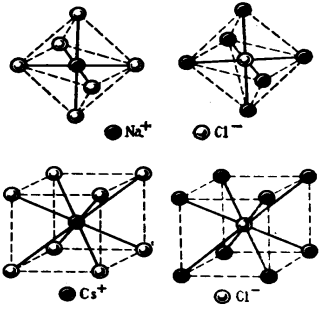
Ion baglanyşygyň tebigatyny, ionly birleşmeleriň häsiýetlerini we strukturasyny, himiki baglanyşygyň elektrostatistiki teoriýasynyň nukdaýnazaryndan düşündirmek bolar. Bu teoriýanyň çäginde himiki täsir edişmä, ionlaryň emele geliş we olaryň soňraky elektrostatiki täsir edişme prosesi görnüşinde seredilýär. 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 düşnüklidir. Adaty himiki reaksiýalarda ionlaşma energiýalary ýokary bolan elementleriň sada ionlary emele getirip bilijilik mümkinçilikleri örän azdyr, sebäbi atomlary ionlara öwürmek prosesi örän köp mukdarda energiýa talap edýär.

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 zarýadlaryň arasynda ýüze çykýar. Ionlaryň elektrik zarýadlary olaryň arasyndaky itekleşme we çekişme güýçlerini, netijede bolsa birleşmäniň stehiometriki düzümini kesgitleýär. Ionlary, güýç meýdanlary giňişlikde ähli ugurlar boýunça deň ýaýran zarýadlanan şar görnüşinde göz öňüne getirmek bolar. Şonuň üçin hem her bir ion, zarýadynyň alamaty ters



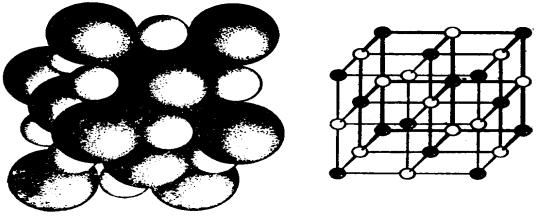
5.36-njy surat. Dürli zarýadly ionlaryň elektrostatistiki meýdanlarynyň güýç liniýalarynyň ýerleşişleri.



5.37-nji surat. *NaCl* we *CsCl* kristallarynda ionlaryň özara koordinirlenmegi

bolan ionlary giňişlikde 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



5.38-nji surat. *CsCl*-niň kristal gözenegi: agymtyl şar - Cs^+ iony; garamtyl şar – Cl^- iony; çepde elementar ýaçeýka görkezilen.

düşnüklidir. Şonuň üçin hem giňişligiň başga ugurlary ukyplydyrlar. Diýmek, kowalent tapawutlylykda ion häsiýeti hem mahsusdyr. Ion doýgunsyzlygynyň we netijesinde her bir ion diňe ters mukdary bilen gurşalanda olar alamaty ters bolan ionlary boýunça hem özlerine çekmäge baglanyşygyndan baglanyşygyna doýgunsyzlyk baglanyşygynyň ugrukdyrylan dälliginiň zarýadly ionlaryň maksimal energetiki taýdan amatly

ýagdaýda bolup bilerler.

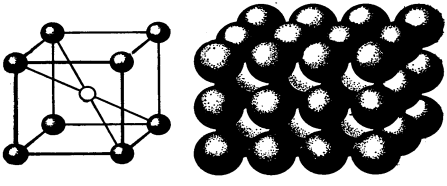
Emma bir atly ionlaryň özara itekleşmegi sebäpli sistemanyň durnuklylygy diňe ionlaryň kesgitli mukdarynyň, özara koordinirlenmeginiň netijesinde ýüze çykýar. Kowalent birleşmelerinden tapawutlylykda "arassa" ion birleşmelerinde koordinasion san elementleriň elektron konfigurasiýalaryna bagly bolman, eýsem, ionlaryň ölçegleriniň gatnaşyklary bilen kesgitlenilýär. Mysal üçin, ion radiuslaryň gatnaşygy 0,41-0,73 aralygynda bolanda ionlar özara oktaedr 0,73-1,37 aralygynda bolsa kub görnüşinde koordinirlenýärler we ş.m.

Meselem, Na^+ *(r* $_{Na^+}$ *= 0,98 Å)* we Cl^- *(r* $_{Cl^-}$ *= 1,81 Å)* ionlary täsir edişenlerinde ion radiuslarynyň gatnaşygy 0,54 deň bolup, oktaedr görnüşli koordinasiýa ýüze çykýar.

Cs^+ (r $_{Cs^+}$ = 1,65*Å*) we Cl^- *(r* $_{Cl^+}$ *= 1,81Å)* ionlaryň radiuslarynyň gatnaşygy 0,91 deňdir. Bu bolsa kub görnüşli koordinasiýa gabat gelýär (5.37-nji sur.).

Ionlaryň bular ýaly özara koordinirlenmegi, natriý hloridiniň (*NaCl*) merkezleşen kub göwrümli görnüşindäki kristal gözeneklerinde amala aşyrylýar.

Şeýlelikde, adaty şertlerde ionly birleşmeler kristalliki

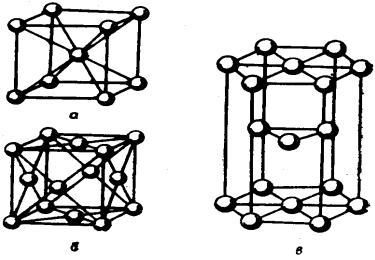


5.39-njy surat. *NaCl*-niň kristal gözenegi: agymtyl şar - Na^+ iony; garamtyl şar – Cl^- iony; sagda elementar ýaçeýka görkezilen.

maddalardyr. Şonuň üçin hem ionly birleşmelerde ýönekeý iki iondan durýan molekulalar *KCl, NaCl, LiF, CsCl* barasyndaky düşünjäniň manysy ýitýär, sebäbi bütin kristala müňlerçe 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 strukturalary ýokary koordinasion sanlar bilen häsiýetlendirilýän kristalliki maddalardyr (simapdan özgesi). Metallaryň birinji häsiýetinden elektronlaryň iň bolmanda onuň metal böleginiň bütin göwrüminde hereket edip biljekdigi gelip çykýar. Başga bir tarapdan, metallaryň kristalliki strukturalarynda, atomlaryň lokallaşan elektron jübütleri bilen baglanyşmaýandyklary bellidir. Sebäbi atomyň walent elektronlarynyň sany goňşy atomlar bilen bu görnüşli baglanyşygy emele getirmek üçin ýeterlik däldir. Meselem, natriý merkezleşen kub göwrümli gözenek görnüşinde kristallaşýar. Kristalda onuň her bir atomynyň daşyny sekiz sany goňşy atom gurşap alýar (5.40-njy sur.). 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.



5.40-njy surat. Metallaryň kristallik gözenekleri: *a) Na,b) Cu, w) Mg.*

Şeýlelikde, kowalent we ion birleşmelerinden tapawutlylykda metallarda köp bolmadyk elektronlar bir wagtyň özünde örän köp ýadro merkezlerini birleşdirip, metalyň bütin göwrüminde hereket edýärler. Başgaça aýdylanda metallara örän güýçli lokal däl himiki baglanyşyk mahsusdyr. Teoriýalaryň birine laýyklykda, metala biri-birleri bilen kollektiwleşdirilen elektronlaryň (elektron gazlarynyň) hasabyna birleşen kationlaryň örän jebis (ýerleşen) strukturasy görnüşinde seretmek bolar.

5.10. WODOROD BAGLANYŞYGY

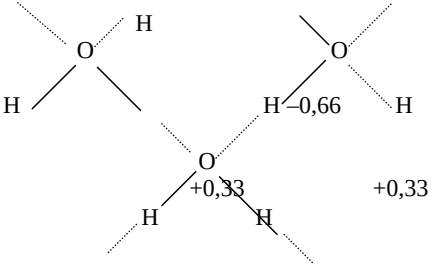
Köp sanly eksperimental işler, wodorod atomynyň bir wagtyň özünde iki sany atom bilen birleşip bilýändigine şaýatlyk edýär. Umumy görnüşde wodorod baglanyşygynyň emele gelmegini aşakdaky shema görnüşinde göz öňüne getirmek bolar:

$$X^{-\delta 1} - H^{+\delta 1} + Y^{-\delta 2} = X^{-\delta 1} - H^{+\delta 1} \ldots Y^{-\delta 2}$$

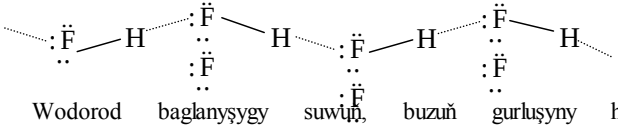
X we Y – elektrootrisatel elementleriň atomlary; δ- polýarlaşan atomlaryň effektiw zaryadlary; …. wodorod baglanyşygy. Wodorod baglanyşygy örän gowşak bolup, kowalent baglanyşygyndan bir dereje pesdir. Wodorod baglanyşygy has elektrootrisatel elementleriň birleşmelerine mahsusdyr. Ol özüniň

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 elektrostatistiki täsir edişme bilen bir hatarda donor-akseptor täsir edişme hem uly rol oýnaýar. M e s e l e m, iki wodorod atomynyň we kislorodyň iki sany baglandyryjy däl elektron jübütleriniň hasabyna suwuň molekulasy dört sany wodorod baglanyşygyny emele getirip biler.



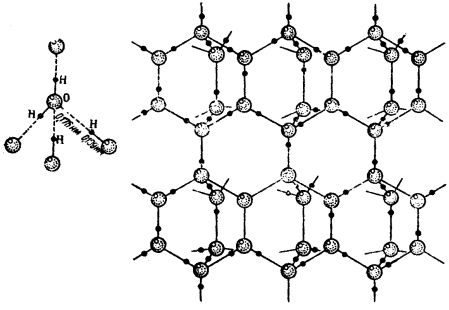
Wodorod baglanyşygy örän giňden ýaýrap, molekulalaryň assosirlenmeginde, eremek, kristallaşmak proseslerinde, kristallogidratlaryň emele gelmeginde, elektrolitiki dissosiasiýa we birnäçe beýleki fiziko-himiki proseslerde uly rol oýnaýar. Meselem, wodorod baglanyşygynyň netijesinde wodorod ftoridiniň molekulasy gaty, suwuk hatda gaz ýagdaýynda hem egri-bugry zynjyr görnüşinde assosirlenendir.



Wodorod baglanyşygy suwuň, buzuň gurluşyny hem häsiýetlendirýär. Mysal üçin, buzuň 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.

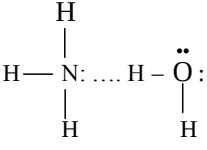
Öz gezeginde her bir wodorod atomy bir wagtyň özünde iki kislorod atomy bilen (bir kowalent we bir wodorod) baglanyşygy arkaly birleşendir. Buz erände ondaky wodorod baglanyşyklarynyň



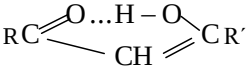
5.41-nji surat. Wodorod baglanyşykly buzuň strukturasy.

15% golaýy üzülýär. Netijede, suwuň molekulalary özara golaýlaşýarlar. Bu bolsa näme üçin suwuň dykyzlygy buzuň dykyzlygyndan ýokary diýen sowala jogap berýär. Wodorod baglanyşygy, täze himiki birleşmeleriň emele gelmegine hem getirip biler.

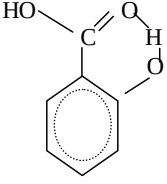
Meselem, ammiagyň suwly ergini sowadylanda, erginden onuň kristallogidraty NH_3H_2O bölünip çykýar. Bu ýerde suwuň we ammiagyň molekulasy özara wodorod baglanyşygynyň hasabyna birleşendir.



Molekulalarda wodorod baglanyşygyndan tapawutlylykda içki molekulýar wodorod baglanyşygy hem bolup biler. Muňa mysal edip β - diketonyň ýenol formasyny we beýlekileri mysal getirmek bolar.



β - diketon



ortooksobenzoý (salisil) kislotasy

Meselem, emele gelen wodorod baglanyşygy elektron jübütleriniň belli bir ugur boýunça süýşmegi netijesinde karboksil gruppasyndaky *O – H* baglanyşygyň polýarlygynyň artmagyna getirýär. Netijede, benzoý kislotasy bilen deňeşdirilende (K_{25} = $6{,}0\cdot10^{-5}$) salisil kislotasynyň kislota häsiýeti güýçlenýär (K_{25} = $1{,}06\cdot10^{-3}$)

H – F, H – O, H – N, H – Cl, H – S

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 gelýäler, munuň bolsa biologiki proseslerde ähmiýeti örän ulydyr.

VI BAP

KOMPLEKS BIRLEŞMELER

6.1. ESASY DÜŞUNJELER

Belli bolşy ýaly, özara dartyşma güýji diňe bir atomlaryň arasynda däl, eýsem molekulalaryň arasynda hem ýüze çykýar. Muňa mysal hökmünde molekulalryň özara täsir edişmegi netijesinde has çylşyrymly molekulalryň emele gelmegini, degişli şertlerde gaz ýagdaýyndaky maddalaryň suwuk ýa-da gaty hala geçmegini görkezmek bolar. Galyberse-de , islendik madda belli bir derejede başga maddada ereýar. Munuň özi bolsa maddalaryň arasynda täsir edişmäniň bardygyny ýene bir gezek subut edýär.

Bular ýaly ýagdaýlaryň hemmesinde täsir edişýan jisimleriň özara koordinasiýasynyň ýüze çykýanlygy üçin , bular ýaly 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 gelýar. Meselem, $NaCl$ kristaly özara kordinirlenen ionlaryň sistemasy bolup, onda Na^+ ionynyň daşynda alty sany Cl^- iony ,Cl^- ionynyň daşyndan bolsa alty sany Na^+ iony ýerleşen ($[NaCl_6]^{5-}$ ýa-da $[ClNa_6]^{5+}$) görnüşli kompleks birleşmedir.

Duzlaryň suwda eremegi netijesinde gidratlaşan ionlar emele gelip,eredijiniň molekuylalary ionlaryň daşynda koordinirlenendirler. Molekulalaryň özara kordinasiýasy , gazlar suwuklyga we gaty ýagdaya geçende hem ýüze çykýar. Kompleksiň emele gelmeginiň sebäbi gapma garşylyklýyn zarýadly ionlaryň , molekulalaryň we ionlaryň hem-de molekulalarýn öz arasynda ýüze çykýan elektrostatiki , şonuň ýaly hem donor –akseptor täsir edişmäniň netijesi bolmagy mümkindir. Wernerin teoriýasynyň esasynda kompleks birleşmeleriň köpüsi daşky we içki sferadan durýandyr. Meselem ,
$K_3[Al(OH)_6]$,$[Zn(NH_3)_4]SO_4$ kompleks birleşmeleriňde içki sfera atomlarýň toplumy (kompleksler), $[Al(OH)_6]^{3-}$,$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ daşky sfera bolsa K^+ we SO_4^{2-} ionlary degişlidir.

Içki sferanyň merkezi atomyny ýa-da ionyny kompleks emele getiriji , onuň daşynda koordinirlenen molekulalary ýa-da gapma-gaşylykly zaŕyadlanan ionlary bolsa *ligandlar* diýip atlandyrýarlar. Kompleks birlaşmeleriň formulasynda içki sferany kwadrat görnüşindäki ýaýyň içine alyp görkezýärler. 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 ioinlarynda H_2O we NH_3 ligandlardyr.

"Kompleks birleşme" diýen düşünje üçin häzire çenli belli bir kesgitleme ýokdyr. Munuň özi kompleks birleşmeleriň häsiýetlerine we olaryň köp dürlüligine baglydyr.

Labaratoriýa 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 birleşme* diýilýär.

Bu kesgitleme doly däldir, şoňa görä-de ony diňe belli bir ýagdaýlarda ulanmak bolar.Ýokarda biz kompleks birleşmeler barasyndaky umumy düşünjelere we kesgitlemelere garap geçdik.Indi bolsa himiklere mundan örän köp (200 ýyldan hem gowrak) wagtdan bäri belli bolan kompleks birleşmeleriň emele gelmeginiň sebäplerine seredeliň. Bu barada şweýsar alymy Alfred Werneriň goşandy örän ulydyr. Ol 1893-nji ýylda kompleks birleşmeleriň tebigatyny öwrenmekde uly ähmiýete eýe bolan , Werneriň koordinasiýon teoriýasy adyny alan taglymaty öne sürdi. Bu teoriýanyň esasyny aşakdaky ýagdaýlar düzýär:

1. Köp elementleriň atomlary walentliligiň (baglandyryp bilijilik ukybynyň) iki görnüşini ýüze çykaŕyarlar;

a)esasy walentliligi;

b)goşmaça walentliligi.

Esasy walentlilige atomlaryň ýa-da ionlaryň özara täsir edişmegi netijesinde ýüze çykýan adaty walentlik gabat gelýar.Goşmaça walentlik bolsa aýratyn , erkin ýaşamaga ukyply bolan molekulalaryň özara täsir edişmegi netijesinde ýüze çykýar.

2) Her bir atom özüniň esasy we goşmaça walentlik ukybyny doly kanagatlandyrmaga, ýagny doýurmaga çalyşýar.

3) Atomyň esasy we goşmaça walentlik görnüşinde ýüze çykarýan baglandyryjylyk ukyby giňişlikde islendik ugur boýunça täsir edýändir. Netijede, her bir atom öz daşyny başga atom ýa-da atomlar toplumy bilen gurşamaga çalyýşýar. Bu ýagdaýa Werner *koordinirleme hadysasy* diýip at berdi. Kompleks emele getirijiniň atomyny gönüden-göni gurşap alan atomlaryň (atomlar toparynyň) mukdaryny bolsa onuň *kordinasiýon sany* diýip atlandyrdy.

Bu ýerde atomlaryň we atom toparlarynyň merkezi atoma gös-göni birleşmekleri onuň walentlik ukybynyň görnüşine bagly däldir. Koordinasiýon teoriýanyň birinji ýagdaýynyň manysy asakdakydan ybaratdyr.Ýagny, her bir elemntiň wodoroda görä tapylýan we onuň adaty walentligi diyip atlandyrylýan, birleşdirip bilijilik mümkiňçiligi doly kanagatlandyrylmaýar.

Şeýleleikde Werner atoma goşmaça baglanyşyk emele getirme ukyby (goşmaça walentlik) mahsusdyr diýen netijä gelýar.Emma ol atomlaryň goşmaça walentliginiň tebigatyny düşündirip bilmeýar.

Koordinirlenme hadysasynyň esasynda kompleks birleşmelere merkezli gurluşly maddalar görnüşinde seretmek bolar.

Koordinirlenme häsiýeti bar bolan her bir atoma mahsus bolup, atomlaryň koordinirlemäge bolan ukyby bolsa olaryň walentlik ýagdaýna görä dürlüdirler. Koordinasiýon teoriýanyň effektiwligini ammiakdan we hrom (III) hloridinden emele gelen kompleks birleşmeleriň esasynda aýdyň görkezmek bolar. Bu barada alnan kompleksleriň fiziki-himiki häsiýetlerini deňeşdirmek has amatlydyr.

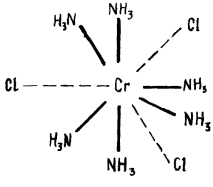
6.1-nji tablisa

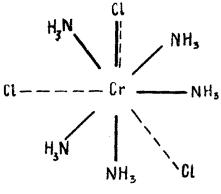
Duzlaryň erginleriniň fiziki-himiki häsiýetleri

Duzuň düzümi	Çökýän hlor ionynyň sany	molýar geçirijiligi	1 mol duz eredilende emele gelýan jisimleriň sany
$CrCl_3 \cdot 6NH_3$	3	↑	4
$CrCl_3 \cdot 5NH_3$	2		3
$CrCl_3 \cdot 4NH_3$	1		2
$CrCl_3 \cdot 3NH_3$	0		1

$CrCl_3 \cdot 6NH_3$ kümüş nitraty bilen täsir edişende onuň düzüminde bar bolan ähli hlorid iony $AgCl$ emele getirmek bilen bada-bat çökýär. $CrCl_3 \cdot 5NH_3$ 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, $CrCl_3 \cdot 3NH_3$ düzümindäki Cl^- kümüş iony bilen $AgCl$ emele getirmäge gatnaşmaýarlar. Şeýlelikde, bu birleşmelerde Cl^- ionlarynyň kompleks emele getiriji bilen baglanyşma häsiýetleriniň dürlüdigi äşgär görünýär. Mundan başga hem bu duzlaryň erginleriniň molýar geçirijikleri özara örän tapawutly bolup, $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ ergininden $CrCl_3 \cdot 3NH_3$ erginine geçilende peselip ol, $CrCl_3 \cdot 3NH_3$ ergini üçin takmynan nola deňdir.

a





b

6.1-nji surat.

a) $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ –iň koordinasion formulasy

b) $CrCl_3 \cdot 5NH_3$ –iň koordinasion formulasy

Duzlaryň suwly erginleriniň geçirijiliginiň, olaryň elektriki dissosiýasyna baglydygyny göz öňünde tutsaň, onda düzüminde NH_3 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, $CrCl_3{\cdot}6NH_3$ suwly ergininiň doňma nokadynyň peselmegi, erginde onuň bir mol duzundan 4 mol jisimiň, $CrCl_3{\cdot}3NH_3$ bir molundan bolsa diňe bir mol jisimiň emele gelýändigini görkezýär. Bu hadysany Werneriň koordinasion teoriýasy örän aýdyň düşündirýär. Ol teoriýanyň esasynda Cr^{3+} hem beýleki ionlar ýaly esasy hem-de goşmaça walentliligi ýüze çykarýänlygy mälimdir. Eger-de hrom ionynyň okislenme derejesinden ugur alynsa, onda onuň esasy walentligi üçe, ammiaga has baý bolan kompleksiniň düzümi esasynda kesgitlenen goşmaça walentligi bolsa alta deňdir.

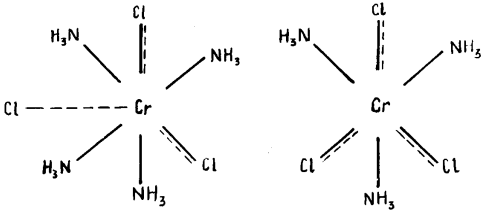
Merkezi ion bilen goşmaça walentlilik arkaly gös-göni birleşen ammiagyň molekulalary onuň daşyny gurşap almak bilen içki koordinasion sferany, Cl^- bolsa metal iony bilen orän gowşak baglanyşyp we ondan ep-esli daşlykda ýerleşip, daşky koordinasion sferany emele getirýärler. Koordinasion teoriýasy boýunça $CrCl_3{\cdot}6NH_3$ molekulasynda metal ionynyň esasy walentlilik ukyby Cl^- ionlary tarapyndan, goşmaça walenlilik ukyby bolsa ammiagyň molekulalary tarapyndan doly kanagatdyrylandyr.

Esasy we goşmaça baglanyşyklaryň otnositel berkligi göz öňünde tutulsa $CrCl_3{\cdot}6NH_3$ –iň bir molekulasy suwda erände ondan bir $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ we üç sany Cl^- ionynyň emele glmegine garaşmak bolar. Bu bolsa 6.1-nji tablisada getirilen tejribäniň netijesi bilen doly gabat gelýar. Eýsem-de $CrCl_3{\cdot}\ 6NH_3$ düzüminden NH_3 molekulasynyň aýrylmagy metal ionynyň bir goşmaça walent baglanyşygynyň "boşamagyna" getirer.Bu "boşan " goşmaça baglanyşygy, (Werneriň, islendik element özüniň bar bolan walentlik mümkinçiligini doýurmaga çalyşýar diýen postulatyndan 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 diýildigidir.Şeýleleikde , hlor ionlarynyň biri Cr^{+3} bilen baglanyşygyny has güýçlendirip içki koordinasiýon sistema geçýär.Indi ammikatlar suwda erände Cl^- öňküsi ýaly ýeňillik bilen Cr^{+3} ionyndan aýrylyp bilmez.

Diýmek kompleksleriň geçirijilik ukybynyň geksaammiakdan pentaammiaka geçilende peselmegini edil şunuň bilen düşündirmek bolar.Sebäbi, $CrCl_3{\cdot}6NH_3$ garanyňda $CrCl_3{\cdot}\ 5NH_3$ dissosirlenmeginden emele gelýan ionlaryň sany azdyr. Netijede $AgNO_3$ kompleksiň düzüminde bar bolan Cl^- ionlaryny doly çökerip bilmeýar.

$CrCl_3{\cdot}4NH_3$ we $CrCl_3{\cdot}3NH_3$ molekulalryň hasiýetleri 6.2-nji suratda getirilen formulalar bilen örän aýdyň düşündirilýär.Meselem, $CrCl_3{\cdot}3NH_3$-de hlor ionlary bir wagtyň özünde metal ionynyň esasy we goşmaça walentliligi arkaly baglanyşyga gatnaşyp, $AgNO_3$ bilen reagirleşmek ukybyny ýitirýärler we ammikat suwda erände onuň düzüminden bölünip aýrylyp bilmeýärler.



6.2-nji surat. $CrCl_3{\cdot}4NH_3$ (a) we $CrCl_3{\cdot}3NH_3$ (b) koordinasion formulasy.

Ýokardaky getirilen mysala meňzeşlikde , islendik kompleks birleşme üçin, ony emele getirýan atomlaryň (atomlar toparynyň) arsynda ýüze çykýan himki 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 häsiýetleri merkezi atomyň tebigatyna (elektron gurluşyna)baglydyr.Periodik sistemanyň islendik elemnti kompleks emele getirtiji bolup biler($NaAlF_4$,Na_3BeF_4,$CsXeF_7$).

Emma esasy kompleks emele getiriji atomlar *d*-elemntlerdir. Şonuň üçin hem koordinasiýon birleşmelere *d*-elemntleriň himiýasy görnüşinde seretmek bolar. Islendik kompleks birleşmäniň esasy häsiýetleriniň biri hem onuň ligandlarynyň mukdaryny görkezýän koordinasiýon sanydyr.Kompleks birleşmelerde koordinasiýon sany 6-a deň bolan oktaedr görnüşli molekulalar has ýygydan duş gelýärler. Meselem ,$[Cr(NH_3)_6)]^{+3}$ kompleks ionynda hroma depesinde NH_3 molekulalaryny saklaýan oktaedriň, merkezinde ýerleşen ion hökmünde seretmek bolar.

Koordinasiýon sany 4 deň bolan tetraedr we ýasy kwadrat görnüşli kompleksler hem koordinasiýon birleşmelere mahsusdyr. Tetraedr görnüşli kompleksler $[AlBr_4]^-$, ýasy kwadrat görnüşli kompleksler bolsa $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ mysal görkezmek bolar. Umuman kompleks birleşmeleriň koordinasiýon sany ikiden sekize, käbir halatlarda ona hem deň bolup biler. Şol bir kompleks emele getiriji özüniň okislenme derejesine we ligandlaryň hasiýetine baglylykda – dürli koordinasiýon sanly sistemalary emele getirip biler.

6.2. KOMPLEKS BIRLEŞMELERIŇ KLASSIFIKASIÝASY

Elektrik zarýadynyň hasiýetine görä kompleks birleşmeler **kation**, **anion** we **bitarap** komplekslere bölünýärler. Kompleksiň zarýady ony emel getirýän bölejikleriň zarýadlarynyň algebraik jemine deňdir.

Kation kompleksine položitel zarýadlanan ionyň daşynda neýtral molekulalaryň (NH_3, H_2O) koordinirlenmegi netijesinde emele gelen birleşme hökmünde garamak bolar. Kompleks birleşmeleriň nomenklaturasynda H_2O we NH_3 molekulalaryny

degişlilikde – *akwo* we –*ammino* diýip atlandyrýarlar $[Zn(NH_3)_4Cl_2$ – tetroamminosink(II)hloridi. $[Al(OH_2)_6]Cl_3$ – 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 elektrootrisatel elementleriň otrisatel polýarlaşan atomlary ýerine ýetirýärler (*F, O, N* we ş.m.) položitel polýarlaşan wodorod atomlary bolsa ligandlar bolup hyzmat edýärler.

M e s e l e m:

OH_3^+ - **oksoniý**

FN_2^+ - **ftoroniý**

NH_4^+ - **ammoniý.**

Anion komplekslerinde kompleks emele getirijiler položitel okislenme derejeli, ligandlar bolsa otrisatel okislenme derejeli atomlardyr.

Kompleksiň otrisatel zarýadlanandygyny aňlatmak maksady bilen kompleks emele getirijiniň latynça adynyň yzyna - *at* goşulmany goşýarlar. M e s e l e m: $K_2[BeF_4]$ – kaliý tetraftor berillaty (II).

$K[Al(OH_4]$ – kaliý tetragidrooksoalýuminaty (III).

$Na_2[Be(SO_4)_2]$ – natriý disulfatoberillaty (II).

Atomlaryň daşynda molekulalar koordinirlenenlerinde şeýle hem položitel zarýadlanan kompleks emele getiriji ionyň daşynda molekulalar we otrisatel zarýadlanan ionlar koordinirlenende bitarap kompleksler emele gelýärler. M e s e l e m:

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – diaminplatina (II) hloridi

$[Ni(CO)_4]$ – nikel tetrakarbonili

$[Cr(C_6H_6)_2]$ – dibenzolhrom.

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

kompleksler de ligandlar bolup güýçli elektrootrisatel elementleriň atomlary çykyş edýärler $K[PF_6]$, $K_3[PS_4]$,$K_3[PO_4]$. Tipiki metal elementleriň kompleks emele getirip bilijilik ukyplary örän gowşakdyr. Şoňa görä-de olaryň kation kompleksleriniň sany onçakly köp däldir.

$$[Sr(OH_2)_6]_2Cl_2,\ [CO(NH_3)_8]Cl_3$$

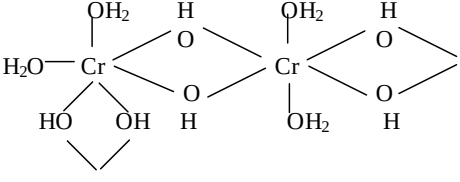
Himiki häsiýetleri boýunça tipiki metal we metal däl elmentleriň aralygynda durýan amfoter elementler bolsa , deň ýagdaýda kation we anion kompleksleri emel getirýärler.

6.2.1. Ligandlaryň klassifikasiýasy

Ligandlar koordinasiýon 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 *dentalus* –dişi bolan diýmek).

Birdentally ligandlara CL^-, F^-, CN^-, OH^-, NH_3, CO, H_2O we başgalary mysal getirmek bolar. Ikidentaly ligandlara etilendiamini $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$,(gysgaça *En*), β-diketonlary, asetilasetony $CH_3 - CO - CH_2 - CH_3$, (gysgaça *AA*), benzoilasetony $C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - CH_3$, (gysgaça *BA*) we başgalary mysal görkezmek bolar. Köpdentaly ligandly komplekslere helatlar diýip at beryärler.

Ligandlaryň birnäçesi köp ýadroly komplekslerde ýadrolary birleşdiriji atomlar (köpürijikler) bolup hyzmat edýärler. Meselem:



Häzirki wagtda kompleks birleşmeleriň sany organiki däl birleşmeleriň sanyndan has köpdür. Olaryň köpüsi tebigatda giňden ýaýran biologiki proseslerde örän ähmiýetli rol oýnaýar.Muňa mysal

edip , helat kompleksleri bolan gan gemoglobinini we gök ösümliklerdäki hlorofilleri görkezmek bolar.

Kompleks birleşmeler praktikada örän dürli oblastlarda ulanylýar.Meselem, helat kompleksleriň emele gelmegi suwuň talhalygny aýyrmakda , böwrekdäki daşlary eretmekde we başga ýerlerde giňden ulanylýar. Mundan başga-da kompleks birleşmeler analitiki praktikada , metal öndürmekde we ş. m. ýerlerde uly rol oýnaýarlar.

6.2.2. Kompleks birleşmeleriň izomeriýasy

Organiki maddalarda bolşy ýaly, kompleks birleşmelerde dem 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.Ionizasiýon izomeriýa ionlaryň kompleks birleşmelerde içki we daşky sferalarda ýerleşişlerine baglydyr.Meselem:

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ we $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$.

$[Co(En)_2NO_2Cl]Cl$ we $[Co(En)_2Cl_2]NO_2$

2.Koordinasiýon izomeriýa- iki görnüşli ligandyň kompleks emele getirijilere otnositel koordinirlenmeginiň özara aýratynlyklaryny görkezýär. Meselem:

$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ we $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$

$[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ we $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$

Ligandlaryň izomeriýasy haçan-da ligandlaryň molekulalary ýa-da ionlary birnäçe izomer görnüşli bolanlarynda ýüze çykýar. Muňa edip, aşakdaky birleşmeleri mysal getirmek bolar.

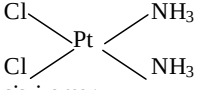
$NH_2(CH_3)_2CCH_2NH_2$ we $NH_2(CH_3)CHCH_2CH_2NH_2$

ýa-da

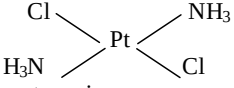
$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ we $CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$

3. Geometriki izomeriýa (sis trans) ligandlary dürli bolan kompleks birleşmelere mahsusdyr. Koordinasion sany dörde deň bolan kompleksler üçin sis we trans izomer hemme dört ligand bir tekizlikde ýatanda mümkindir.

[Pt(NH₃)₂Cl] –molekulasy üçin



sis izomer



trans izomer

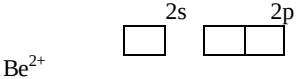
Geometriki izomeriň öwrenilmegi kompleks birleşmeleriň giňişlikdäki konfigurasiýasyny anyklamak üçin örän uly ähmiýete eýedir.

Kompleks birleşmeleriň emele gelmegini we olaryň häsiýetlerini düşündirmek üçin, häzirki wagtda walent baglanyşygy metody (WBM), kristal meýdanynyň teoriýasy (*KMT*) we ligandlaryň meýdany teoriýasy (LMT) ulanylýar.

6.3. KOMPLEKS BIRLEŞMELERIŇ WALENT BAGLANYŞYKLAR USULY BOÝUNÇA DÜŞÜNDIRILIŞI

Walent baglanyşygy metody (WBM) kompleks emele getiriji, ligandlar bilen kowalent baglanyşykdadyr diýen postulata esaslanandyr. Belli bolşy ýaly, kowalent baglanyşygy ilkibaşda aýratyn atomlara degişli täk 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.

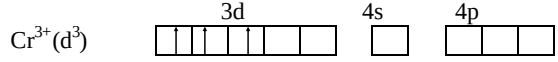
Diýmek, walent baglanyşygy metodynyň esasynda, $[BeF_4]^{2-}$ tetraedr ionynyň emele gelmegini aşakdaky ýaly düşündirmek bolar. Meselem: 2s we 2p boş orbitallary bolan Be^{2+} iony, kowalent



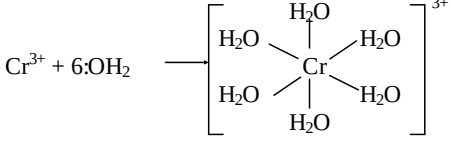
baglanyşygy her bir F^- iony tarapyndan hödürlenýän dört sany elektron jübütiniň hasabyna emele getirýär.

$$Be^{2+} + 4{:}F^- \longrightarrow [BeF_4]^{2-}$$

Ýokardaky mysala meňzeşlikde Cr^{3+} ionynyň



suwuň molekulasy bilen oktaedr iony emele getirmegini aşakdaky ýaly aňlatmak bolar.



Getirilen mysallaryň ikisinde hem ligandlara degişli elektron jübütleri kompleks emele getiriji bilen kowalent baglanyşygy emele getirmek üçin ulanylýar. Bu görnüşli baglanyşygy adatça, *donor-akseptor* ýa-da *koordinasion kowalent baglanyşygy* diýip atlandyrýärlar. 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 hödürlenýän elektronlaryň jemine deňdir.

N.Sijwik bu sany effektiw atom nomeri (*EAN*) diýip atlandyrdy we oňa kompleksiň düzümini kesgitlemekde uly baha berdi. Ol, kompleks emele getiriji özüniň daşynda effektiw 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 diýildigidir. Bu düzgün has ýönekeý gurluşly

karbonilleriň düzümini öňünden aýtmaga mümkinçilik beryär. Meselem, demir atomynyň 8 sany walent elektrony bolup ($3d^6\ 4s^2$), ol ýene bäş 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 effektiw atom nomeri örän durnukly elektron konfigurasiýasyna gabat gelýär. Şuňa meňzeşlikde başga karbonilleriň hem düzümini öňünden kesgitlemek bolar.

$Cr(CO)_6$, $Mn(CO)_5$, $Ni(CO)_4$ we ş.m.

Donor-akseptor baglanyşygynyň käbir aýratynlyklaryna düşünmek üçin, her bir elektronyň hususy atom orbitalynyň bardygyny yatlap 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 bir meňzeşdiklerini görkezdi. Kompleksiň durnuklylygy we gurluşy gibridleşmä (garyşma) gatnaşýan orbitallaryň häsiýetine baglydyr.

Eger-de baglanysygy emele getirmäge iki d-, bir s- we üç sany p orbital (sp^3d^2- gibridleşme) gatnaşýan bolsa, onda emele gelýän kompleksiň gurluşy **oktaedr** görnüşlidir.

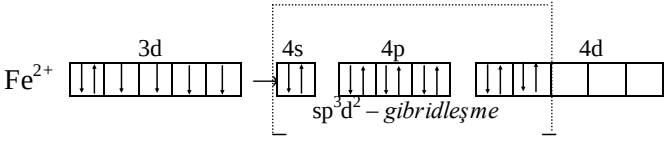
$([Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+})$

Eger-de baglanyşyga bir s- we üç sany p- orbital (sp^3-gibridleşme) gatnaşsa onda emele gelýän kompleks tetraedr gurluşda bolup, oňa mysal hökmünde:

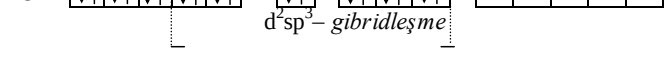
$[NH_4]^+$, $[AlF_4]^-$, $[CrCl_4]^{2-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[ClO_4]^-$

ionlaryny we başgalary 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: ($[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$).
Kompleks ionyň häsiýeti kompleks emele getirijiniň we ligandlaryň atom orbitallarynyň garyşma derejesine baglydyr. Munuň şeýledigine $[FeF_6]^{4-}$ we $[Fe(CN_6)]^{4-}$ ionlarynyň mysallarynda görmek bolar. $[FeF_6]^{4-}$ emele gelmegi aşakdaky shema arkaly geçýär.



Ftor ionynýn 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. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ionynyň emele gelişi düýbünden başgaça ýagdaýda bolup, CN^- ionynyň (güýçli ligand) täsiri netijesinde merkezi ionyň içki ýarym doly 3d orbitallary gibridleşmä gatnaşyp kompleksiň emele gelişi shemada görkezilişi ýaly geçýär.



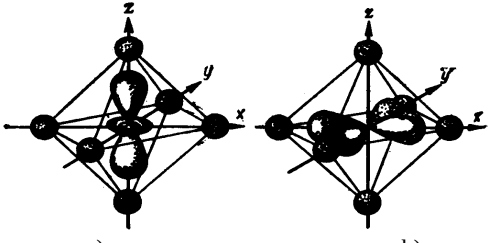
Gibridleşmäniň öňisyrasynda merkezi ionyň 3d elektronlarynyň jübütleşmegi geçip sp^3d^2-gibridleşmä onuň boş 3d orbitallary gatnaşýar. Emele gelen kompleksi *içki orbitally* diýip atlandyrýarlar. Bu komplekslere magnit häsiýeti mahsus däldir, sebäbi olar düzüminde täkleşen elektronlary saklamaýarlar.

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 komleks birleşmeleri düşündirmekdäki öňki derejesini ýitirdi.

6.4. KOMPLEKS BIRLEŞMELERIŇ KRISTAL MEÝDANYNYŇ TEORIÝASY WE MOLEKULÝAR ORBITALLAR USULY 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 otrisatel zarýadlanan ionlardyr ýa-da bolmasa özleriniň otrisatel polýuslary bilen kompleks emele getirijä garşy gönükdirilen polýar molekulalardyr. Otrisatel 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 orbitallaryň energiýasyna garanyňda has köp



a) b)

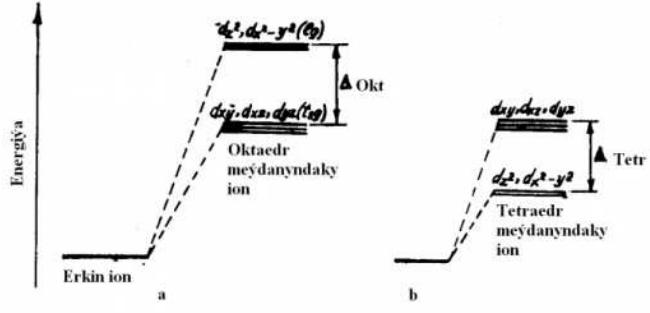
6.3-nji surat. a) dz^2 we b) $dx^2 - y^2$ orbitallary ligandlaryň oktaedr meýdanynda.

artýar. Şeýlelikde, ligandlaryň täsiri netijesinde d-orbitallaryň ilkibaşdaky birmeňzeş energetiki derejeleri energiýa taýdan aratapawutly bolan derejelere bölünýärler.

Ligandlaryň kompleks emele getirijileriň orbitallaryna bolan täsirini merkezi ionyň daşyny ligandlar **oktaedr** we **tetraedr** görnüşinde gurşap alan ýagdaýyna garap geçeliň.

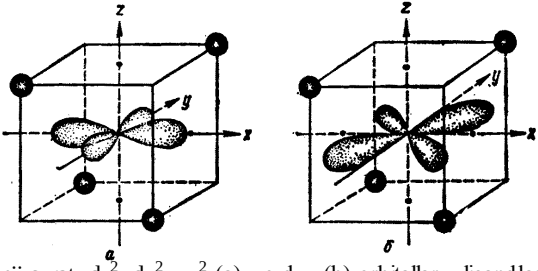
6.3-nji suratdan görnüşine görä, kompleks emele getirijileri ligandlar oktaedr görnüşde gurşap alanda dz^2 we $dx^2 - y^2$ (olary *lg* diýip belgileýärler) orbitallary ligandlara has golaý ýerleşendirler. Netijede, ligandlaryň meýdany olara has güýçli täsir edýär we bu orbitallardaky elektronlar ýokary 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.

6.4-nji suratda ligandlaryň **oktaedr** we **tetraedr** meýdanynda ýerleşen kompleks emele getiriji ionlaryň energetiki derejeleriniň bölünişleriniň shemasy görkezilendir.

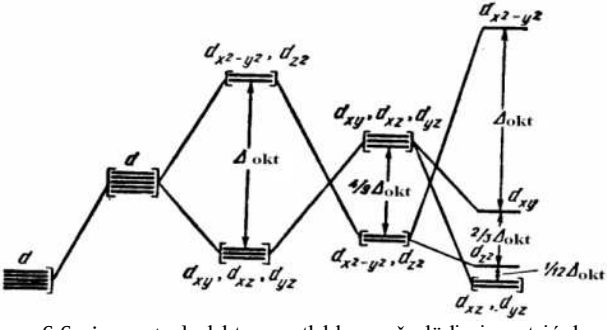


6.4-nji surat. Ligandlaryň oktaedr (a) we tetraedr (b) meýdanynda ýerleşen d-elektronlarynyň energetiki derejeleriniň bölüniş shemasy.

Ligandlaryň tetraedr meýdanyňda ýerleşen kompleks emele getiriji ionlaryň dz^2, $dx^2 - y^2$ orbitallary liganddan daşda ýerleşip, olaryň energiýasy dxy, dxz, dyz orbitallarynyňka garanyňda has azdyrlar. (6.4-nji sur. “b” shema).



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 bölünişi.

d-elektron gatlaklarynyň bölünme derejesi (Δ) kompleksiň konfigurasiýasyna, ligandyň we kompleks emele getirijiniň tebigatyna baglydyr..

Aşakdaky 6.6-njy suratdan görnüşi ýaly, dürli konfigurasiýaly komplekslere Δ-iň dürli bahalary degişlidir.

Tetraedr meýdanyndaky ionyň Δ oktaedr meýdanyndaky ionyň Δ azdyr, kwadrat meýdanyndaky ionyň jemleýji Δ-si bolsa oktaedr meýdanynyňkydan ep-esli ulydyr.

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.

$$\Delta_{tet.} = 4/9\ \Delta\ okt.$$

Şol bir kompleks emele getiriji ionly we konfigurasiýalary birmeňzeş 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 spektrohimiki hatar görnüşinde aşakdaky ýaly ýerleşdirmek bolar.

$$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- \approx HCOO^- < C_2O_4^{2-} <$$
$$< H_2O < EDTA^{4-} < NH_3 < CH_2(NH_2)_2 < NO_2 << CN^- \approx NO \approx CO.$$

Kristal meýdany tarapyndan energetiki derejäniň bölünme ululygyna merkezi atomyň okislenme derejesi we ondaky d-elektronlaryň görnüşleri hem täsir edýärler.

Kompleks emele getirijiniň okislenme derejesiniň ýokarlanmagy bilen Δ-iň bahasy artýar, sebäbi ligandar 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, birmeňzeş görnüşli kompleksler üçin Δ mese-mälim artýar sebäbi, 3d-orbitallara garanyňda 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 meýdanynyň teoriýasy kompleksleriň magnit häsiýetlerini, olaryň spektrlerini we başga birnäçe häsiýetlerini örän ýönekeý we aýdyň düşündirýär.

Bu aýdylan häsiýetlere düşünmek üçin ligandyň meýdanynda ýerleşen ionyň d-orbitallarynda elektronlaryň ýerleşişlerini bilmek zerurdyr.

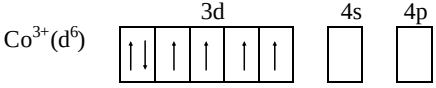
6.2-nji tablissa

Ligandyň güýçli we gowşak oktaedr meýdanynda ýerleşenkompleks emele getiriji-ionyň dt_{2g} we d_{lg} orbitallarynyň doldurylyşy.

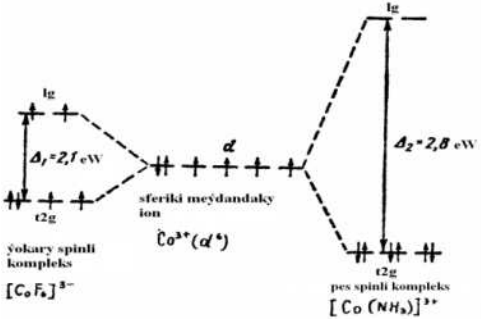
Elektronlaryň sany	gowşak meýdan					güýçli meýdan				
	t_{2g}			l_g		t_{2g}			l_g	
1	↑	—	—	—	—	↑	—	—	—	—
2	↑	↑	—	—	—	↑	↑	—	—	—
3	↑	↑	↑	—	—	↑	↑	↑	—	—
4	↑	↑	↑	↑	—	↑↓	↑	↑	—	—
5	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑	—	—
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	—	—
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	—
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Ionda d-elektronlaryň ýerleşmek häsiýetleri bölünme energiýasynyň Δ we bir ýaçeýkadaky jübüt elektronlaryň itekleşme energiýasynyň özara gatnaşygyna baglydyr (6.2-nji tabl.).

Mysal hökmünde, oktaedr kompleksleri emele gelende ($[CoF_6]^{3-}$ we $[Co(NH_3)_6]^{3+}$) Co^{3+} ionynyň 3d-elektronlarynyň ýerleşiş häsiýetlerine 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 251kj/g-iona deň bolup, onuň F^-ionynyň we NH_3 molekulasynyň oktaedr meýdanynda ýerleşen, 3d-orbitallarynyň bölünme energiýasy bolsa degişlilikde 156 we 265 kj/g-iona deňdir.



6.7-nji surat. Co^{3+}-ionynyň d elektronlarynyň oktaedr kompleksklerinde $[CoF_6]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ýerleşişleri

Şeýlelikde, F^-ionynyň meýdanynda Δ -iň bahasy onçakly uly däldir. Şoňa görä-de Co^{3+}-yň bölünen orbitallaryndaky täk elektronlaryň sany, erkin kobalt ionyndaky täk elektronlaryň sanyna deňdir.

NH_3-yň molekulasy tarapyndan döredilýän güýçli meýdanda bolsa bölünme energiýasy Δ has uly bolup, Co^{3+} ionynyň t_{2g} orbitallary energetiki taýdan has amatly ýagdaýa geçýärler. Netijede, hemme elektronlar t_{2g} orbitallarda ýerleşýärler (6.7-nji sur.).

Kobalt ionynda elektronlaryň orbitallarda ýerleşişlerine görä, $[CoF_6]^{3-}$ iony ýokary spinli (dört täk elektron), $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ iony, bolsa pes spinli (täk elektrony ýok) kompleksdir. Elektronlaryň d-orbitallar boýunça ýerleşiş häsiýetlerine görä bolsa $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ - iony diamagnit, $[CoF_6]^{3-}$ - iony paramagnit birleşmedir.

Ýokarda görkezilişi ýaly, d-elementleriň goşmaça toparyndanda 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 otnositel durnuklylygyny düşündirmäge mümkinçilik berýär. Bu nukdaý nazardan
$E(t_{2g}) - E_d$ we $E(l_g) - E_d$ aratapawudy örän gyzykly ululykdyr (E_d-bölünmedik d-orbitallaryň energiýasy). Bu aratapawutlary Δ funksiýasy hökmünde hasaplap tapsa bolar. Onda kesgitlemäniň esasynda

$$E(l_g) - E_{t2g} = \Delta \qquad 6.1$$
$$2E(l_g) + 3E(t_{2g}) = 5E_d \qquad 6.2$$

deňdir. Bölünen orbitallaryň energiýasynyň, olaryň mukdaryna köpeltmek hasylynyň jeminiň bölünmedik d-orbitallaryň energiýasynyň umumy jemine deň bolan, 6.2 deňleme energiýalaryň merkeziniň saklanma prinsipinden gelip çykýar. Ýokardaky deňlemeleri bilelikde işläp alarys:

$$E(l_g) - E_d = 0{,}6\Delta \qquad 6.3$$
$$E(t_{2g}) - E_d = -0{,}4\Delta \qquad 6.4$$

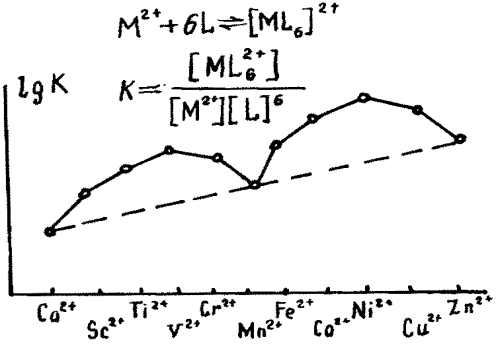
Eger-de oktaedr kompleksinde merkezi ion diňe bir elektron saklaýan bolsa (meselem, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ -da elektron gurluşly $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3d^1$ gabat gelýän Ti^{3+} iony), onda ol d-elektron energiýasy iň pes bolan orbitalda ýerleşer. Ol t_{2g} orbital bolup, onda elektronyň

ýerleşmegi energetiki utuş $0,4\Delta_0$ arkaly geçýär. $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 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 mümkinçilik berýän formulany 6.3 we 6.4 deňlemelerden almak bolar.

$$\Delta H_L = [0,4n(t_{2g}) - 0,6\, n_{(lg)}]\, \Delta_0 \qquad 6.5$$

$n_{(t2g)}$ we $n_{(lg)}$ – degişlilikde t2g we lg orbitalarynda ýerleşen elektronlaryň sany.

Kristal meýdanynyň durnuklaşdyryş energiýasynyň, tertip nomeri, 20-den 31-aralygynda ýerleşen iki walentli ionlaryň ýokary spinli oktaedr görnüşli $[ML_6]^{2+}$ kompleksleriniň durnuklylygyna bolan täsirine seredip geçeliň.



6.8-nji surat. $[ML_6]^{2+}$ kompleksleriniň durnuklylyk konstantynyň kompleks emele getirijileriň tebigatyna baglylygy.

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 öňünde tutulsa, onda kompleksleriň durnuklylygy, merkezi ionlaryň tertip nomerleriniň ulalmagy bilen artar diýip garaşsa bolar. (6.8-nji suratda punktir göni çyzyk bilen görkezilen).

Emma durnuklylyk konstantasynyň (merkezi ionlaryň tertip nomerine bagly bolan) eksperemental ýol bilen tapylan grafiginde iki sany maksimum bolup, ol dürli atomlar üçin kristal meýdanynyň durnuklaşdyryş energiýasynyň täsiriniň birmeňzeş däldigini görkezýär.

Ligandlaryň oktaedr meýdanlarynda ýerleşen ionlaryň aşakdaky ýaly elektron gurluşlary bardyr.

Ýokarda getirlien deňlemäniň kömegi bilen (6.5) ΔH_L-iň Ca^{2+},Mn^{2+},Zn^{2+} ionlary üçin nola deňdigini we V^{2+}, Ni^{2+} Uçin bolsa maksimaldygyny subut etmek kyn däldir. Munuň özi bolsa (6.8-nji sur.), getirilen kompleksleriň durnuklylyk konstantalarynyň otnositel bahalaryny doly we aýdyň düşindirýär.

Kristal meýdany teoriýasynyň esasy üstünliginiň biri hem *d*-elemntleriň kompleks birleşmeleriniň reňkliligini aýdyň düşindirýänligidir. 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.Suratda $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ -ionynyň melewşe reňkiniň emele gelmeginiň sebäbini görkezýän elektronlaryň d-orbitaldan d-orbitala geçiş shemesy görkezilendir.

Ýokarda görşümiz ýaly, kristal meýdanynyň teoriýasy kompleks birleşmeleriň köp häsiýetlerini düşindirmäge mümkinçilk berýär. Emma şonuň bilen bir wagtyň özünde, kristal meýdanynyň teoriýasy ligandlaryň kompleks emele getirijilere täsirini göz öňüne tutmak bilen merkezi ionyň olara bolan täsirini göz öňünde tutmaýar.

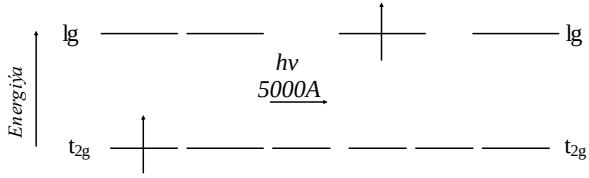
6.3-nji tablissa

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

Bu bolsa teoriýanyň esasy ýetmezçiliklerinden biridir. Şol sebäpli hem kristal meýdanynyň teoriýasy (*KMT*) kowalent baglanyşykly kompleksleriň gurluşlaryny we häsiýetlerini düşindirip bilmeýär.Kristal meýdanynyň teoriýasyndan tapawutlylykda, molekulýar orbitallar metody (*MOM*) kompleks emele getiriji bilen ligandlaryň arasynda kowalent we ion baglanyşyklaryň emele gelip biljekdigini göz öňünde 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 bäş (*n-1*)*d* –orbitallar olaryň walent orbitrallarydyr. Giňişlikde amatsyz ýagdaýda ýerleşendikleri sebäpli, merkezi atomyň käbir walent orbitallary molekulýar orbitallary emele getirmäge gatnaşyp bilmeýärler.

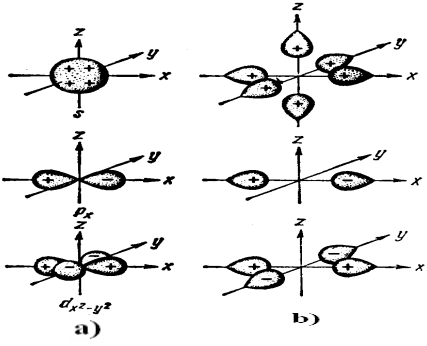


6.9-njy surat. d-elementleriň komplekslerinde reňkliligiň emele gelmeginiň prinsipial shemasy.

Belli bolşy ýaly, baglanyşygyň atom orbitallarynyň, maksimal garyşyp biljek ugurlary boýunça emele gelme ähtimallygy has ýokarydyr. Şeýlelikde, seredilýän mysalyň çäginde, simmetriýanyň şertine görä, oktader görnüşli komplekslerde π-baglanyşyklary emel gelmeýar.

Aşakdaky suratda merkezi atomyň σ-görnüsli baglanyşygy emele getirmäge ukyply walent orbitallarynyň we olara simmetriýasy boýunça gabat gelýän ligand orbitallarynyň mümkin bolan görnüşleri görkezilendir.

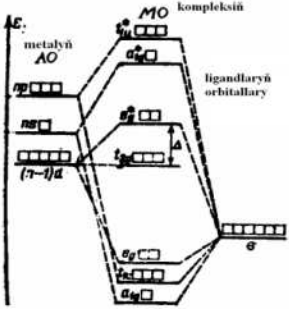
6.10-njy suratdan görnüşi ýaly, kompleks emele getirijiniň sferiki simmetriýaly *s* orbitaly oktaderiň oklarynda ýerleşen alty ligandyň her bir orbitaly bilen deň täsir edişýän elektron bulutjagazyny emele getirýär (σ_s^{bag} we σ_s^{dar}). Netijede ýedi merkezli baglandyryjy we dargadyjy σ_s molekulýar orbitallary emele gelýär.



6.10-njy surat. Merkezi atomyň orbitallary (a) we olara simmetriýasy boýunça gabat gelýän ligand orbitallarynyň mümkin bolan görnüsleri (b).

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.

($\sigma_x^{bagl.}$, $\sigma_y^{bagl.}$, $\sigma_z^{bagl.}$ we $\sigma_x^{darg.}$, $\sigma_y^{darg.}$, $\sigma_z^{darg.}$), $dx^2 - y^2$ we dz^2 – görnüşli orbitallar, olaryň ýaprajyklarynyň okunyň ugrunda ýerleşen ligand orbitallary bilen garysýarlar. Şeýlelikde, iki baglandyryjy we iki sany dargadyjy σ_d – orbitaly emele gelýär

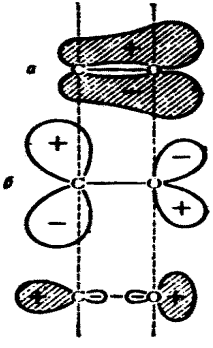


6.11-nji surat. Oktaedr kompleksinde orbitallaryň energetiki derejeleriniň shemasy.

$$(\sigma^{bag.}_{x^2-y^2}, \sigma^{bag.}_{z^2} \text{ we } \sigma^{dar.}_{x^2-y^2}, \sigma^{dar.}_{z^2}).$$

Giňişlikde amatsyz ýagdaýda ýerleşen dxy , dxz, dyz – orbiatallary ligandlaryň orbitallary bilen garyşmaýarlar.

6.11-nji suratda oktaedr kompleksklerinde molekulýar orbitallaryň 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 orbitallarynyň (dz^2, dx^2 - y^2) arasynda bolup geçýän bolsa, molekulýar orbitallar teoriýasynda, olara baglandyryjy däl molekulýar orbitallardan (dxy, dxz, dyz atom orbitallaryna meňzeş bolan molekulýar orbitallar), dz^2 ýa-da $dx^2 - y^2$ atom orbitallaryndan emele gelen dargadyjy molekulýar orbitalaryna geçýän hökmünde seretmek bolar.



6.12-nji surat. CO-molekulasynyň (MO) shematiki şekillendiri-lişi: a)baglandyryjy π-orbital b) dargadyjy π-orbital; w) jübüt elektronly δ-orbital ştrihlenme bilen elektronly orbitallar görkezilendir.

Molekulýar orbitallaryň belgilenişi (a_{1g} , t_{1u} we ş.m.) simmetriýa teoriýasyndan alnandyr. Meselem, ýokardaky getirilen shema ýokary spinli $[CoF_6]^{3-}$ kompleksi üçin ulanylanda baglanyşyga gatnaşýan 18 sany walent elektronyň (6 ē Co^{3+}, 12 ē bolsa F^- ionyna degişli) 12-si σ-baglandyryjy orbitallarynda ýerleşýär. Bu bolsa walent baglanyşygy metody boýunça düşündirilende kompleks emele getirijiniň we ligandyň arasynda alty σ-baglanyşygy emele gelýär diýildigidir.

$[CoF_6]^{3-}$ - yň galan elektronlary bolsa baglandyryjy däl π we dargadyjy $\sigma_d^{dar.}$ Orbitallarynda ýerleşendir $[(\sigma_s^{bag.})^2, (\sigma_p^{bag.})^6, (\sigma_d^{bag.})^4 (\pi_d)^4 (\sigma_d^{dar.})^2]$.Pes spinli $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ionynda 18 elektronyň (12 ē

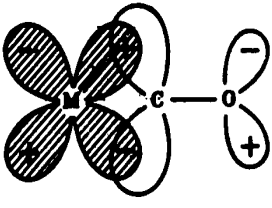
NH_3 –e, 6 ē Co^{3+} degişli) 12-si σ baglandyryjy, 6-sy bolsa baglandyryjy däl orbitallarda ýerleşendir. Elektronlaryň π_d we $\sigma_d^{darg.}$ orbitallarda ýerleşmekleri Δ baglydyr. Elektron dykyzlyklary simmetriki ýerleşen oktaedr kompleksleri has durnukly kompleksler dir. Bu kompleksler de hemme üç π_d-orbitallaryň her biri bir ýa-da iki elektron bilen doldurylýar. Netijede, $(\sigma^{bag.})^{12}(\pi_d)^3$ ýa-da $(\sigma^{bag.})^{12}(\pi_d)^6$ konfigurasiýa emele gelýär.

Δ-iň bahasy pes bolan halatda hem $(\sigma^{bag.})^{12}$ $(\pi_d)^3$ $(\sigma^{dar.})^3$ konfigurasiýany emele getirýän oktaedr kompleksleri durnuklydyrlar.

Bir topar ligandlarda (CN^-, CO, NO_2^-, NH_3, OH_2 we ş.m.) metalyň dxy, dxz, dyz – orbitallary bilen π-görnüşli garyşmaga ukyply bolan orbitallar hem bardyr. Bular ýaly orbitallara olaryň elektronsyz dargadyjy molekulýar orbitallary degişlidir.

Şuňa meňzeş MO CN^- - ionynda hem bardyr. CO we CN^- izoelektron jisimler bolup olaryň her biri deň sanly elektron saklaýar. Olar bir-birinden diňe düzümindäki atomyň haýsy hem bolsa biriniň ýadrosynyň zaryady 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 - baglanyşygy emele getirýärler. *CO* molekulasyndaky ýa-da CN^- ionyndaky boş dargadyjy *MO* metalyň dxy, dxz, dyz orbitallary bilen π-baglanyşygy emele getirmäge ukyplydyrlar. Netijede, ligand merkezi atom bilen has berk baglanyşýar. Baglanyşyklaryň emele gelmeginiň shemasy 6.13-nji suratda görkezilendir.



6.13-nji surat. Metal atomynyň we CO molekulasynyň arasyndaky π-baglanyşygynyň emele gelmeginiň shemasy.

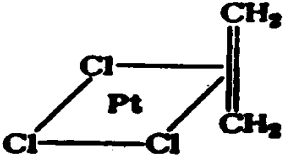
Sianid we karbonil komplekslerinde metal-ligand baglanyşygy örän berkdir. Sebäbi bu birleşmelerde dxy, dxz, dyz (t_{2g}) orbitallary baglandyryjy orbitallara öwrülip, olaryň energetiki derejesi peselýär, lg we t_{2g} orbitallaryň energetiki aratapawudy artýar. Bu

bolsa CN^- - ionynyň spektrohimiki hatardaky ýagdaýyny düşündirýär.

Biz ýokarda getirilen komplekslerde donor-akseptor baglanyşygynyň aýratyn görnüşine duş geldik, ýagny kompleks emele getiriji elektron donory (özüniň 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 takyklanmagy, atomlaryň arasyndaky uzaklygy r_0 we baglanyşygyň güýç konstantasyny K tapmaklyga mümkinçilik berýär. r_0 näçe kiçi, K näçe uly boldugyça, şonça hem baglanyşyk berkdir. Meselem, karbonilde ($C^- \equiv 0^+$)- r_0 we K degişlilikde 115 nm we 1620 deňdir./. Häzirki wagtda ligandlary, π-baglanyşygy saklaýan molekulalar bolan, kompleks birleşmeleriň köpüsi mälimdir. Bular ýaly maddalary *π-kompleksler* diýip atlandyrýarlar. 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. Beýle kompleks birleşmelerdäki baglanyşyk *MO* metodynyň kömegi bilen ýeňil düşündirilýär. 6.14 we 6.15-nji suratlarda gurluşy rentgenstruktura analizi bilen takyklanan $[Pt(C_2H_4)Cl_3]$-ionynyň shemasy getirilendir.



6.14-nji surat. $[Pt(C_2H_4)Cl_3]$-ionynyň gurluşy.

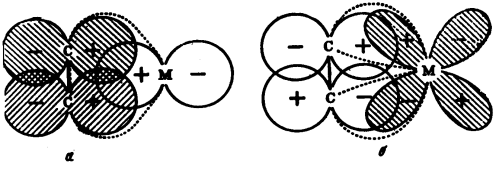
C_2H_4-iň molekulasy hlor atomynyň ýatan tekizligine perpendikulýar ýerleşendir.

Kompleksde *Pt* we C_2H_4 baglanyşdyrýan molekulýar orbitallaryň shematiki görnüşleri aşakdaky suratda görkezilendir.

Punktirlenen çyzyk bilen kompleksde metalyň we ligandyň atom orbitallarynyň garyşmagyndan emele gelen molekulýar orbital görkezilendir. ştrihlenme orbitalyň elektrondan doludygyny aňladýar.

6.15-nji suratdan görnüşi ýaly baglanyşygy emele getirmäge etileniň baglandyryjy we dargadyjy π-orbitallary gatnaşýarlar. $Fe(C_5N_5)_2$ we $Cr(C_6H_6)_2$ 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 *P* (C_5H_5 we C_6H_6-yň *MO* uglerodyň p orbitalaryndan emele gelýär) orbitallary hem gatnaşýarlar.

Birleşmelerde ligandlaryň P-orbitallarynyň merkezi ionyň d-orbitallary bilen baglanyşygy emele getirmäge gatnaşmaklaryny tetraedr kompleksleriniň mysalynda aýdyň görmek bolar. Oktaedr kompleksleriniň tapawutlylykda tetraedr kompleksleriniň hemme walent (n-1)d orbitallar baglanyşyga gatnaşýarlar. Şeýlelikde, d-elementleriň (MnO_4^-, CrO_4^{2-}, $TiCl_4$ we ş.m.) tetraedr görnüşli kompleksleriniň baglanyşygy emele getirmäge merkezi ionyň hemme bar bolan walent orbitallary (bäş 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.



6.15-nji surat. Ligandy etilen bolan π-kompleksde baglanyşygyň emele gelmeginiň shemasy: a-ligandyň baglandyryjy π - *MO* we metalyň P-orbitallarynyň, b-ligandyň dargadyjy π - *MO* we metalyň d-orbitallarynyň garyşmaklyklaryndan baglanyşygyň emele gelmegi.

CH_4, NH_4^+, BH_4^- molekulalaryndan we komplekslerinden tapawulylykda d-elementleriň tetraedr komplekslerinde we molekulalarynda $\sigma^{bagl.}$ – orbitallary emele getirmäge diňe s,p orbitallary gatnaşman, eýsem merkezi atomyň dxy, dxz, dyz orbitallary gatnaşýarlar. Mundan başga-da d-elementleriň tetraedr görnüşli komplekslerinde π-baglanyşygy emele getirmäge kompleks emele getirijiniň *P* we hemme d-orbitallary gatnaşýar.

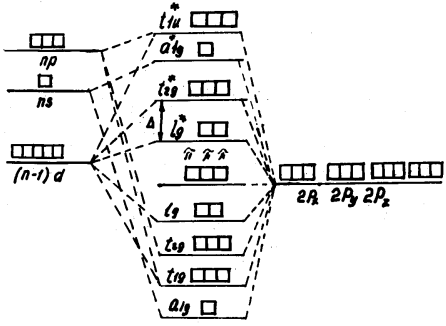
Tetraedr kompleksiniň bar bolan 21 sany molekulýar orbitalyndan (6.16-njy sur.) dördüsi $\sigma^{bag.}$, dördüsi $\sigma^{dar.}$, bäş sanysy π^{bag} we ýene bäşisi π^{dar}, ligandlardan üç sany P-orbital bolsa baglandyryjy däl π-orbitallara degişlidir.

Elektronlaryň tetraedr komplekslerinin 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 atomyna we ýene bir elektron ionyň zarýadyna degişlidir.

Şeýlelikde, erkin ýagdaýda MnO_4^- ionynyň elektron konfigurasiýasy aşäkdaky ýaly aňladylýar.

$$(\sigma^{bag.})^8\ (\pi^{bag.})^{10}\ (\pi)^6$$

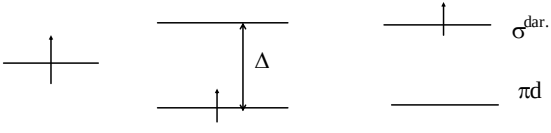
MnO_4^- gurluşy walent baglanyşygy usuly boýunça düşündirilende onuň ionynda dört σ we bäş π-baglanyşygy bolup marganes atomy sp^3 (ýa-da d^3s) gibridleşen ýagdaýynda bolup biler diýildigidir. $TiCl_4$, CrO_4^{2-}, TiO_4^{4-} görnüşli molekulalarda we ionlarda hem MnO_4^- ionyna izoelektron bolanlygy 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.



6.16-njy surat. Tetraedr kompleksiniň energetiki derejesiniň diagrammasy.

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 $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ ionynyň ýuwutma spekterne baglydyr.

Bu oktaedr kompleksi $(\sigma^{bag.})^{12}$ $(\pi_d)^1$-elektron konfigurasiýalydyr. Elektrona π_d-ýagdaýdan $\sigma^{darg.}$ ýagdaýa geçmek üçin energiýany kabul etmek gerekdir.

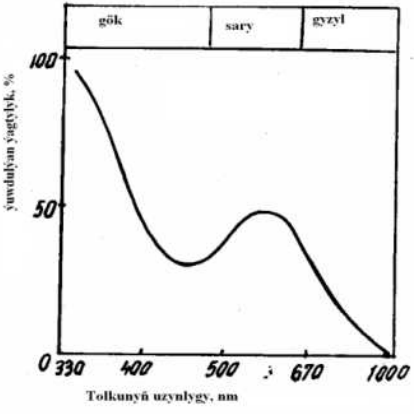


6.17-nji suratdan görnüşi ýaly ýuwdulýan ýagtylygyň tolkunynyň uzynlygy 500 nm deň bolup, $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ - sary reňkli şöhleleri ýuwdup, gök we gyzyl reňkli şöhleleri bolsa öz üstünden geçirýär, netijede, ergin mawy reňke öwrülýär.

Birleşmeleriň ýuwdulma spektrleriniň öwrenilmegi Δ-i tapmaklyga mümkinçilik beryär.

$$\Delta = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad 6.7$$

Bir g-ion $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ üçin Δ 238 kj deňdir. Birden köp πd-elektron saklaýan kompleksler üçin ýuwdulma spektri has çylşyrymlydyr.



6.17-nji surat. $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ kompleksiniň ýuwdulma spektri.

Elektronlaryň bir orbitaldan başga bir orbitala "zaryadlary 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) $\pi_d^{dar.}$ orbitallara (esasan, merkezi atomlarda lokallaşan) geçmegi bilen esaslandyrylýar.

Kompleksler de haýsy hem bolsa bir konfigurasiýanyň ýüze çykmagy elektronlaryň molekulýar orbitallarda ýerleşişlerine we Δ-

baglydyr. Meselem, oktaedr konfigurasiýaly komplekslerde elektron dykyzlyklary Cr^{3+}, Mn^{4+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+} ionlarynda has simmetriki ýerleşendirler (6.4-nji tabl.). Oktaedr kompleksleri merkezi ionlary $(t_{2g})^3$ $(lg)^0$, $(t_{2g})^3$ $(lg)^2$, $(t_{2g})^6$ $(lg)^2$ elektron konfigurasiýaly bolan birleşmelere has mahsusdyr. Δ-iň ýokary bahalarynda $(t_{2g})^4$ $(lg)^2$ konfigurasiýaly merkezi ionlar hem oktaedr kompleksleri emele getirýärler.

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 däldirler. Netijede, oktaedr struktura üýtgeýär. Bu konfigurasiýaly komplekslerde elektronlar orbitallarda aşakdaky ýaly ýerleşendirler.

6.4-nji tablissa

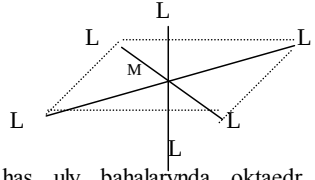
Oktaedr we tetraedr görnüşli kompleks birleşmeleriniň elektron gurluşy

ē sany	ionlar	oktadüwün	Tetradüwün
0	Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}	$(t_{2g})^0$ $(lg)^0$	$(lg)^0$ $(t_{2g})^0$
1	Ti^{3+}	$(t_{2g})^1$ $(lg)^0$	$(lg)^1$ $(t_{2g})^6$
2	V^{3+}	$(t_{2g})^2$ $(lg)^0$	$(lg)^+$ $(t_{2g})^0$
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+}	$(t_{2g})^6$ $(lg)^4$	$(lg)^4$ $(t_{2g})^6$

Cr^{2+}, Mn^{3+}, $[(t2g)^3$ $(lg)^1]$
$(\sigma^{bag.})^{12}$ $(\pi_d)^3$ $(\sigma^{dar.})^1$
$Cu^{2+}[(t2g)^6$ $(lg)^3]$-de $(\sigma^{bag.})^{12}$ $(\pi_d)^6$ $(\sigma^{dar.})^3$

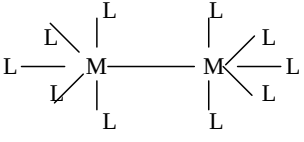
Bu ionlarda $\sigma^{dar.}$ – molekulýar orbitallarynda bir $[(t2g)^3 (lg)^1]$ ýa-da üç $[(t2g)^6 (lg)^3]$ elektronyň bolmagy metal-ligand arasyndaky alty sany σ-baglanyşygyň ikisiniň gowşamagyna getirýär.

Şeýlelikde, kwadratyň burçlarynda ýerleşen alty liganddan (L) dördüsi kwadratyň aşagynda we ýokarsynda ýerleşen iki liganddan merkezi iona has golaý ýatandyrlar.



Δ-iň has uly bahalarynda oktaedr ýasy görnüşli kwadrat struktura geçýär. Meselem, misiň birnäçe komplekslerinde *([Cu(CN)4]2-)* Δ-iň ýokary bahalarynda $(t_{2g})^6 (lg)^2$ konfigurasiýa üçin oktaedr struktura amatly däldir, sebäbi iki elektron güýçli dargadyjy ($\sigma_d^{dar.}$) molekulýar orbitallarynda ýerleşendir. Bu halatlar üçin üasy 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.

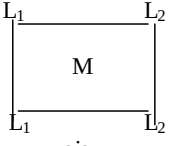
Δ-iň has uly bahalarynda oktaedr kompleksleri, $(t2g)^5 (lg)^2$ elektron konfigurasiýaly ionlar, atomlar üçin hem amatly däldir, sebäbi bir elektron güýçli dargadyjy molekulýar orbitalda $\sigma^{dar.}$ ýerleşendir. Bular ýaly birleşmeler, meselem, meydany güýçli ligandlara (*CO, CN*⁻) we metal-metal arasynda σ-baglanyşygy bolan demir komplekslerine mahsusdyr.



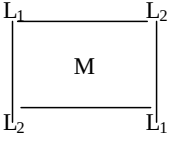
6.6. Kompleks birleşmeleriň izomerleri barada düşünje

Kompleks birleşmeleriň gurluşy (6.4-nji tabl.) merkezi atomyň koordinasion sanyna we ligandlaryň görnüşine, tebigatyna baglydyr. Werneriň giňişlikdäki “koordinasion sfera” konsepsiýasyna laýyklykda kompleks birleşmeleriň teoretiki taýdan öňünden düşündirilip boljak birnäçe izomerleri emele getirip biljekdigini çaklamak bolar.

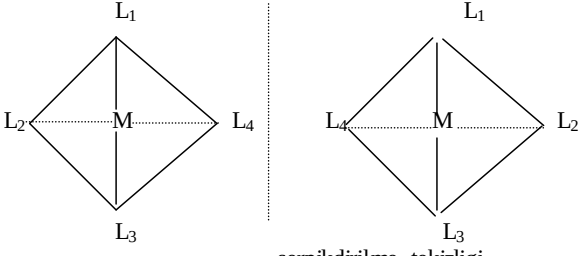
Umuman alynanda bu ýagdaý üçin eksperimental işleriň netijeleri teoriýa gabat gelýär. Meselem, iki sany dürli ligandyň (L_1 we L_2) gatnaşmagyndan emele gelen ýasy kwadrat gurluşly kompleksler üçin (KS=4) diňe sis- we trans- görnüşli izomerleriň emele gelip biljekdigini göz öňünde tutmak bolar.



sis



trans

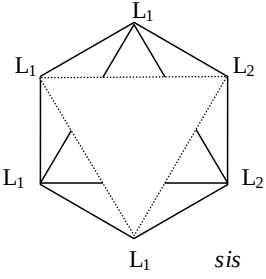


serpikdirilme tekizligi

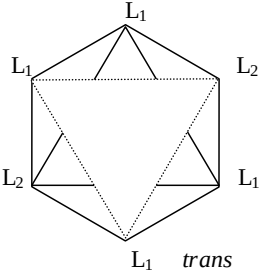
Bular ýaly birleşmeler optiki izomerleri emele getirmeýärler. Muňa *Ni(II), Pd(II), Pt(II), Co(II)* we *Cu(II)* kompleks birleşmelerini mysal getirmek bolar.
Teoriýa laýyklykda dört sany dürli ligandly (L_1, L_2, L_3, L_4) tetraedr gurluşly kompleksler (*KS*=4) bolsa diňe optiki izomerleri emele getirýärler.

Tetraedr kompleksleri B, Be, Zn, Cd we Hg atomlaryna has mahsusdyr.

Oktaedr kompleksleri (KS=6) şol bir wagtyň özünde sis-, trans- izomerleri emele getirýärler.

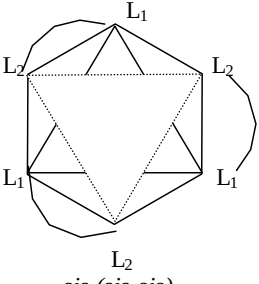


sis

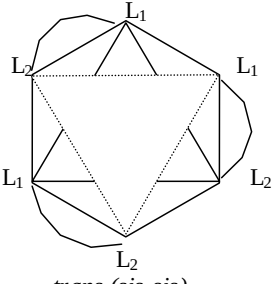


trans

Ligandlary bir dentatly bolan oktaedr kompleksleriniň izomerleri



sis (sis-sis)

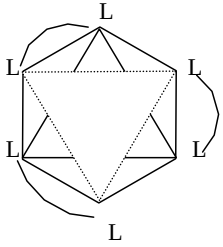


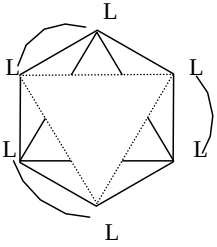
trans (sis-sis)

Donor atomlary dürli (L_1, L_2) bolan iki dentatly ligandyň

gatnaşmagyndan emele gelen oktaedr görnüşli helatlaryň izomerleri

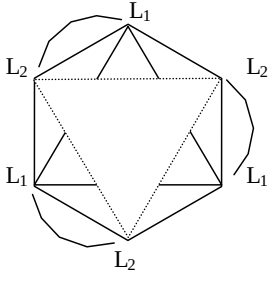
Şeýle hem olar optiki izomerleri hem emele getirýärler.

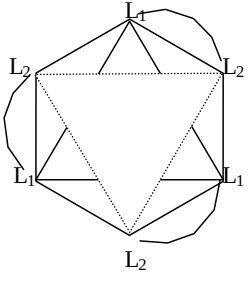




Serpikdirilme tekizligi

Donor atomlary birmeňzeş bolan iki dentatly ligandlaryň gatnaşmagyndan emele gelen oktaedr helatlaryň optiki izomerleri





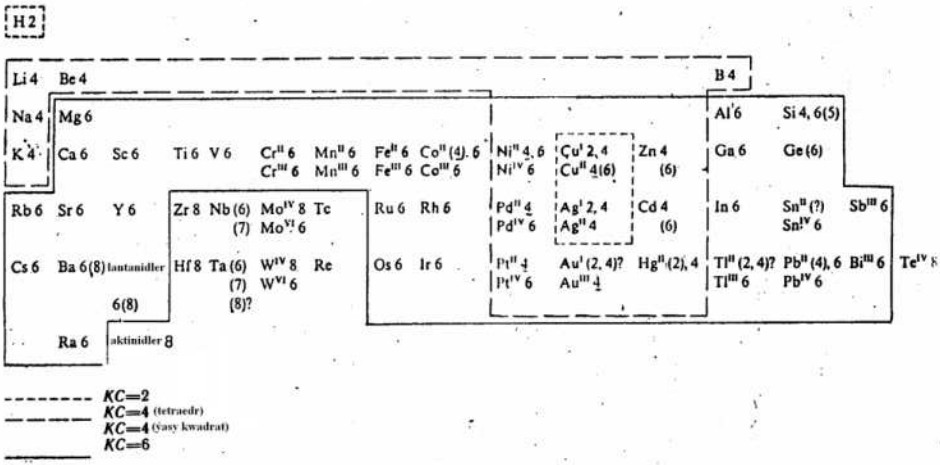
Serpikdirilme tekizligi

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.

6.4-nji tablisa

Helat birleşmelerinde elementleriň örän giňden ýaýran koordinasion sanlary



VII BAP

MADDALARYŇ GURLUŞYNY ÖWRENMEGIŇ METODLARY

Maddanyň gurluşy baradaky maglumatlar onuň fiziki we himiki häsiýetini öwrenmek arkaly alynýar. Olaryň gurluşynda dürli şöhleleriň difraksiýasynyň (elektron, rentgen, neýtron), magnit we elektron täsir edişmeleriň (magnit kabul edijilik we geçirijilik ukyplarynyň, dipol momentleriniň, polýarlaşmanyň), ýuwutma we goýberme spektrleriniň hem-de mehaniki, ýylylyk we ş.m häsiýetleriň (dykyzlygyň eremek ýylylygynyň, elektrik geçirirjiliginiň …) 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.

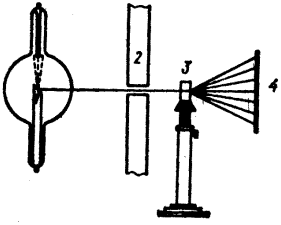
7.1. DIFRAKSIÝA METODLARY

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 akymlary ulanylýar. Şonuň üçin hem şöhleler maddalaryň üstünden geçende dargaýar, emele gelýän difraksiýon kartinasy bolsa öwrenilýän maddanyň gurluşyna gabat gelýär. 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

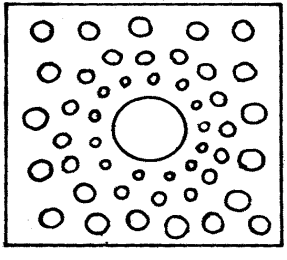
Rentgenstruktura analizi kristal görnüşli maddalary öwrenmekde ulanylýan esasy usullaryň biridir.

7.1 shemadan görnüşi ýaly, diafragmanyň kömegi bilen ugrukdyrylan rentgen şöhleleri kristalyň üstüňden geçende onuň düwünleri tarapyndan yza serpikdirilýär. 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 proýeksiýasyny görkezýär. Rentgenogrammadaky nokatlaryň ýagdaýy boýunça atomlaryň (ionlaryň, molekulalaryň) kristal giňişliginde ýerleşişi kesgitlenilýär.



7.1-nji surat. Rentgenstruktura analizinde priboryň işleýiş shemasy.
A-anod, K-katod, 2-diafragma; 3-kristal; 4-fotoplastinka.

Nokatlaryň intensiwligini analizlemek, kristalda elektron dykyzlygynyň ýerleşişini hasaplamaga we olaryň ion, kowalent, metal ýa-da 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) effektiw radiýuslaryny kesgitlemeäge mümkinçilik döredýär.



7.2-nji surat. *MgO* kristalynyň rentgenogrammasynyň şekili.

Goý, atomlar we ionlar şar görnüşli diýip şertleşeliň , onda ýadrolaryň arasyndaky uzaklyk (d) goňşy ionlaryň (atomlaryň) radiýuslarynyň jemine deňdir diýip kabul etmek bolar. Diýmek, goňşy ionlar (atomlar) birmeňzeş bolsalar,olaryň her biriniň radiýusy 0,5d deň bolar. Hakykatdanda metal görnüşindäki natriniň kristalyndaky

ýadrolaryň arasyndaky uzaklyk 3,20 $\overset{0}{A}$ bolup, natriniň atomynyň metal radiusy 1,6 $\overset{0}{A}$ deňdir.

Natriniň kowalent molekulasynda (Na_2) bolsa ýadrolaryň arasyndaky uzaklyk 3,08 $\overset{0}{A}$ deň bolup, natriý atomynyň kowalent radiýusy 1,54 $\overset{0}{A}$ gabat gelýär. Netijede şol bir elementiň atom radiýusy himiki baglanyşygyň görnüşine baglydyr. Kowalent radiuslar baglanyşygyň mukdaryna hem baglydyr.

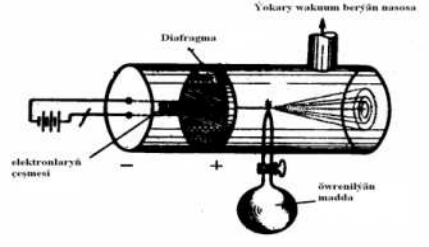
Meselem, sada , ikili we üçli baglanyşyklarda uglerod atomynyň kowalent radiýuslary degişlilikde 0,77;0,67 we 0,60 $\overset{0}{A}$ deňdir. Eger-de birleşme dürli atly ionlardan (atomlardan)emele gelýän bolsa, onda olaryň effektiw radiuslary ýadrolaryň arasyndaky uzaklygyň we haýsy hem bolsa bir ionyň (atomyň) belli bolan effektiw radiusynyň aratapawudy boýunça kesgitlenilýär.

Meselem, *LiF* kristalynyň rentgenogrammasyndan ýadrolaryň arasyndaky uzaklyk tapylan d =1,992 $\overset{0}{A}$. Şeýle hem dürli metodlar boýunça kesgitlenen F^- - ionynyň radiýusy 1,33 A deňdir.

Diýmek, Li^+ ionynyň radiusy $Z_{Li}=d-r_{F^-}=1,662$ $\overset{0}{A}$ deň bolar.

7.1.2. Elektronografiýa we neýtronografiýa metodlary

Elektronografiýa metody elektronlaryň molekulalardaky



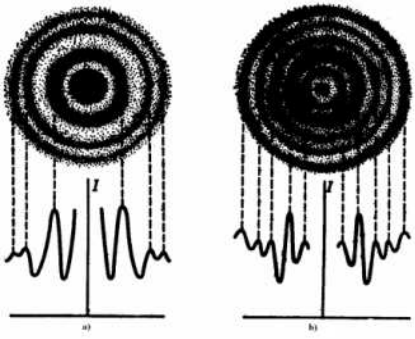
7.3-nji surat. Elektronografyň gurluşy.

difraksiýa hadysasyna esaslanandyr. Belli bolşy ýaly, elektronlara hem beýleki mikrobölejikler ýaly tolkun häsiýeti mahsusdyr. Şonuň üçin hem Broýlyň tolkun uzynlygy (λ) bilen häsiýetlendirilýän elektron akymlary ululygy λ deň bolan päsgelçilige sezewar bolanda, şol tolkun uzynlygyna gabat gelýän kartina ýüze çykýar. Ektronlaryň difraksiýasy elektronografllarda öwrenilýär.

Elektronografyň shemasyndan görnüşi ýaly, metal sapajygy gyzdyrylanda emele gelýän we difragamanyň kömegi bilen tizlendirilýän elektron akymlary kameranyň ugry boýunça hereket edýär. Kamera öwrenilýän madda goýberilende, elektronlar molekulalar bilen çaklyşyp 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. Merkezi nokat gyşarmadyk elektron akymlarynyň netijesi bolup, halkalary bolsa ilkibaşdaky hereketiniň ugruna dürli burçlar boýunça gyşaran elektronlar emele getirýärler.

Halkalaryň häsiýetleri we intensiwlikleri öwrenilýän molekulalaryň gyrluşyna baglydyr. Elektronogrammanyň degişli çözgütleri molekulanyň görnüşini, ondaky atomlaryň özara ýerleşişlerini , walent burçlary we ýadrolaryň arasyndaky uzaklygy kesgitlemäge mümkinçilik beryär. Meselem, elektronografiki metodyň esasynda CCl_4 molekulasy üçin tapylan *C-Cl*-baglanyşygynyň uzynlygy 1,75 Å, $\angle ClCCl$ walent burçy109^0 28′-a deň bolup , ol tetrader gurluşly molekuladyr. Şonuň ýaly SO_3-iň molekulasynda *S-O* 1,43 Å, $\angle OSO$ walent burçy 120^0deň bolup, ol ýasy üçburçlukkonfigurasiýany emele getirýän we ş.m.



7.4-nji surat. Elektronogrammalar: a – CCl_4; b – CS_2; J = f(r).

Elektron şöhlelerini, kristallaryň gurluşyny öwrenmek üçin hem ulanmak bolar. Bu metodyň rentgenstruktura analizinden prinsipial tapawudy ýokdyr. Elektronografiki analiziň özboluşlylygy obýektiň häsiýetine baglydyr. Öwrenilýän maddany örän ýukajyk görnüşde, plýonkanyň ýüzüne çaýýarlar we ony elektron akymlary bilen şöhlelendirýärler.

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, biýologiki strukturalary öwrenmekde we molekulýar biologiýanyň fundamental problemalaryny çözmekde örän peýdalydyr.

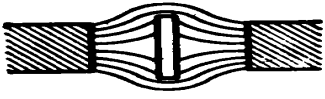
7.2. MAGNIT WE ELEKTRIK MEÝDANLARYNDA MADDALARYŇ ÖZLERINI ALYP BARYŞLARY

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.

7.5-nji surat. Diamagnit maddalaryň daşky magnit meýdanynda özlerini alyp baryşlary.



7.6-njy surat. Paramagnit maddalaryň daşky magnit meýdanynda özlerini alyp baryşlary.

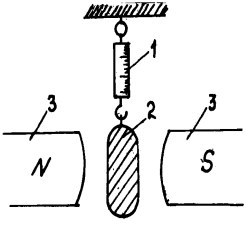
Tersine, paramagnit häsiýetli maddalar üstlerinden magnit güýç çyzyklaryny wakuuma garanyňda gowy geçirýärler, şonuň üçin hem daşky magnit meýdany bu hili maddalary özlerine çekýär.

Güýçli magnitiň polýuslarynyň arasynda ýerleşdirilen diamagnit maddalar güýç çyzyklaryna perpendikulýar, paramagnit maddalar bolsa güýç çyzyklarynyň ugry boýunça ýerleşýärler. 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 bolsa we olaryň jemleýji

momenti nola deň bolsa, onda maddalar diamagnitdirler. Eger-de elktronlaryň 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, NO_2,, O_2, d* we *f* elementleriň birleşmeleriniň erginlerini 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.

Maddalaryň daşky magnit meýdanynda özlerini alyp baryşlaryny 7.7-nj suratda getirilen guralyň kömegi bilen öwrenmek bolar. Maddaly aýna ampulanyň agramy takyklanandan soňra, elektromagniti herekete getirip, tereziniň ölçeg çyzyklarynyň kömegi bilen, ampulanyň magnit meýdanyndan iteklenip çykarylyşyny ýa-da onuň magnit meýdany tarapyndan çekilişini kesgitleýärler. Paramagnit maddalaryň magnit meýdanlary tarapyndan çekilişi, olaryň täk elektronlarynyň sany näçe köp boldygyça şonça hem güýçlüdir. Magnit häsiýetiniň öwrenilmegi maddalarda täk elekteronlaryň sanyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Meselem , $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ionynda bäş sany täk elektronyň, $[Fe(CN)_6]^{4-}$-da bir täk elektronyň barlygy $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ionyň bolsa diamagnitdigi eksperimental subut edildi.



7.7-nji surat. Magnit ölçemeleri üçin gural: *1 – terezi; 2 – maddaly ampula; 3 – magnit polýuslary.*

7.2.2. Molekulalaryň dipol momentleri

Belli bolşy ýaly molekulalaryň polýarlygy olaryň dipol momentleri bilen häsiýetlendirilýär, ýagny:

$$\mu = q \cdot l \qquad 7.1$$

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.

$$\varepsilon = c/c_0 \qquad 7.2$$

C_0 we C- degişlilikde kondensatoryň wakuum we maddaly ýagdaýda sygdyryp bilijilik ukyby. Kondensatoryň sygdyryp bilijilik ukybynyň artmagyny (elektrik meýdanynynyň güýjüniň ε esse azalmagynyň hasabyna), elektrik meýdany tarapyndan molekulalary deformasiýa ýoly bilen polýarlaşdyrmak we orientirlemek üçin sarp edilýän energiýa bilen kesgitlenilýär.

Molekulalaryň görnüşlerine (polýar ýa-da polýar däl) bagly bolmadyk deformasiýon polýarlaşmanyň *Pg* ýüze çykmagy, molekulalarda elektrik meýdany tarapyndan döredilýän goşmaça (indusirlenen) dipol momentleriň μ_{ind} netijesidir. Güýçli bolmadyk meýdanlar üçin indusirlenen dipol momenti meýdanyň naprýaženiýesine *E* proporsionaldyr.

$$\mu = \alpha \cdot E \qquad 7.3$$

Proporsionlallyk koffisenti α-ny , molekulalaryň deformasiýalaşma ukyby diýip atlandyrýarlar. Elektron dykyzlyklary ýadro tarap otnositel näçe ýeňillik bilen süýşýän bolsalar,onda molekulanyň polýarlaşma ukyby hem şonça güýçlidir. Molekulanyň indusirlenen dipolyň hasabyna orientirlenmegi temperatura bagly däldir. Kondensatoryň sygdyryjylyk ukyby polýar molekulalar

(hemişelik dipol momentli -μ) 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 beryär. Netijede, maddanyň umumy polýarlaşmagy P orientasiýa P_0 deformasiýa Pg polýarlaşmalaryň jemine deňdir:

$$P=Pg+P_0 \qquad 7.4.$$

7.1-nji tablissada käbir molekulanyň dipol momentleri getirilendir.

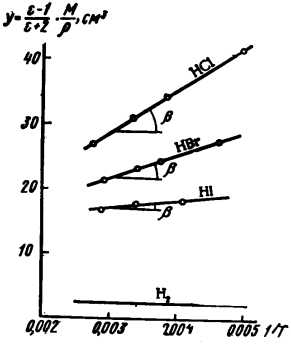
7.1-nji tablissa

Käbir molekulalaryň dipol momentleri

Molekula	μ,*D*	Molekula	μ,*D*	Molekula	μ,*D*
H_2O	1,84	N_2O	0,17	CsF	7,9
H_2O_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_3OH	1,71
HBr	0,79	F_2O	0,30	C_2H_8OH	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_2S	1,10	CH_3COOH	1,73
AsH_3	0,13	NaCl	10,00	$C_6H_5CH_3$	0,37

Kondensatoryň sygdyryjylyk ukybynyň artmagy molekulalaryň polýarlygyna we polýarlaşma ukybyna, ýagny molekulanyň hemişelik we induksoiýon μ_{ind} dipol momentlerine baglydyr. Temperatura bagly P uýtgemegi 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 molekulasynyň polýarlaşmagy temperatura bagly üýtgemeýär. Diýmek, H_2 polýar däldir. Tersine, hlorly wodorod, bromly wodorod we iodly wodorod üçin *P* temperatura bagly üýtgemegi suratdan aýdyň görünýär, diýmek, *HCl, HBr, HI* polýar molekulalardyr. Şonuň bilen bir wagtda bu molekulalar özleriniň polýarlaşma ukyplary boýunça aşakdaky ýaly ýerleşendirler.



7.8-nji surat. Polýarlaşmanyň temperatura baglylygy.

$$\mu_{HCl}>\mu_{HBr}>\mu_{HI}$$

Maddalaryň dipol momentleriniň öwrenilmegi molekulada elektron dykyzlyklarynyň ýerleşişlerini,olaryň giňişlikdäki konfigurasiýasyny we polýarlaşma ukybyny kesgitlemäge mümkinçilik döredýär.

7.3. SPEKTROSKOPIÝA METODLARY

Maddanyň kabul edýän ýa-da goýberýän kwant energiýasy atom (molekulýar) sistemasynyň energiýasynyň üýtgemegine getirýär. Energiýanyň üýtgemegi aşakdaky deňlemeden tapylýar:

$$\Delta E=E_a-E_б=h\gamma=\nu \qquad 7.5.$$

ΔE- sistemanyň energiýasynyň üýtgemegi.

E_b-sistemanyň başlangyç ýagdaýyndaky energiýasy.

E_a-sistemanyň ahyrky ýagdýyndaky energiýasy.

h.Plankyň hemişeligi, ν -şöhlelenmäniň 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 gelýän spektrlere *ýuwdulma*, energiýany goýberme netijesinde ýüze çykýan spektrlere bolsa *goýberme spektrleri* diýilýär.

Elektromagnit şöhlelenmäni tolkun ýa-da energetiki parametrler arkaly häsiýetlendirmek bolar. Tolkun parametrlerini tolkunyň uzynlygy λ (nm-de, ^{0}A-de, mmk ýa-da mk-da we ş.m.) ýa-da onuň ýygylygy v (sm^{-1}) bilen aňladylýar. λ we v aşakdaky ýaly arabaglanyşykdadyr.

$$\lambda v = c \qquad 7.6.$$

c-ýagtylygyň tizligi.

Spektroskopiýada tolkun uzynlygynyň bahasyna ters bolan ululyga, ýagny tolkun sanyna ω (*ýygylyk* diýlip atlandyrylýan v) örän ýygydan duş gelinýär. Tolkun sany uzynlygy bir santimetre deň bolan kesimde ýerleşýän tolkunlaryň (belli tolkun uzynlykly) sanyny görkezýär, tolkun sany ters santimetrde (sm^{-1}) ölçenilýär.

$$\omega = 1/\lambda \text{ ýa-da } \omega = 1/c/v = v/c \qquad 7.7$$

onda ,

$$\Delta E = h\omega c \qquad 7.8$$

Dürli şöhlelenmeleriň ýygylyklary (tolkun uzynlyklary) örän dürlüdir.

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 görünýän oblastyndaky elektromagnit şöhlelnmeler bolsa, daşky elektronlaryň bir energetiki derejeden başga bir energetiki derejä geçmeginiň netijesidir. Molekulalardaky atomlaryň yrgyldylaryna we molekulalryň aýlanmaklaryna infragyzyl şöhlelenme, elektronlaryň we ýadrolaryň spin geçmelerine bolsa radiýoşöhlelenme gabat gelýär.

Öwrenilýän elektromagnit tolkunynyň uzynlygynyň dipazonyna baglylykda :gamma-spektroskopiýany, rentgen, optiki we radiýospektroskopiýany tapawutlandyrýarlar. Öz gezeginde optiki spektroskopiýa, infragyzyl, ultramelewşe we görünýän şöhlelenmäniň spektroskopiýasyna bölünýär.

7.2-nji tablisa

Atom ýa-da molekulýar hadysalary we elektromagnit spektrleri

Hadysalar	Spektrleriň şöhlelenýän oblasty	Tolkun uzynly-gy λ, sm	Tolkun sany $\omega=^1/\lambda$ sm^{-1}	Şöhlelenme kwantlaryn yň energiýasy $\Delta E=h\nu$, eW
Yadro reaksiýalary	γ-şöhlelenme	10^{-10}	10^{10}	$1{,}24\cdot10^{6}$
Elektron geçmeleri: içki elektronlaryň;	Rentgen spektri	10^{-9}-10^{-7}	10^{9}-10^{7}	$1{,}24\cdot10^{5}$–
daşky elektronlaryň	Ultrmelewşe we görünýän şöhle	10^{-6}-10^{-4}	10^{6}-10^{4}	$-1{,}24\cdot10^{3}$
Atomlaryň molekulalar-daky yrgylyldamalary		10^{-3}	10^{3}	0,124
Molekulanyň aýlanmagy	Golaý infragyzyl şöhle	10^{-2}	10^{2}	0,0124
Spin geçmeleri: Elektronlaryň Ýadrolaryň	Daş infragyzyl şöhle	10^{-1}-10^{2}	10^{-1}-10^{-2}	$1{,}24\cdot10^{-3}$ $1{,}24\cdot10^{-3}$
	radioşöhlelenme	10^{3}-10^{5}	10^{-3}-10^{-5}	

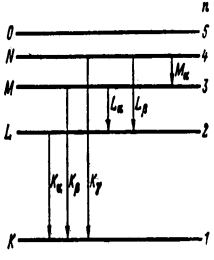
7.3.1.Rentgenspektroskopiýa

Rentgen şöhlelnme 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, boşan orbitallara bolsa ýadrodan has daşda yerleşen elektronlar geçýärler. Bu hadysa häsiýetli *rentgen şöhlelenme* diýip atlandyrylýar

we kwant energiýasynyň bölünip çykmagy bilen bolup geçýär.eger-de atom *K* gatlakdaky elektronlaryň aýrylmagynyň hasabyna oýandyrylan bolsa, onda rentgen şöhlelenmäniň *K*-seriýasy, *L*-, *M*-, *N*-gatlaklaryň boş orbitallaryna elektronlar geçenlerinde degişlilkde rentgen şöhleleriniň *L*-, *M*-, *N*- seriýalary emele gelýar. Seriyanyň 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 däldir. Elementleriň goýberýän rentgen şöhleleriniň yrgyldysynyň ýygylygy onuň atom nomeri bilen göni baglanyşyklydyr , ýagny tolkun uzynlyklarynyň kwadrat kök aşagyndaky tolkun sany , elementleriň tertip nomeri bilen göni arabaglanyşyklydyr (Mozliniň kanuny).

$$\sqrt{1/\lambda} = \sqrt{\omega} = \alpha(z - b) \qquad 7.9$$

λ-Tolkun uzynlygy; *z*-elementiň tertip nomeri; 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 atom nomerlerini 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 döretdi.



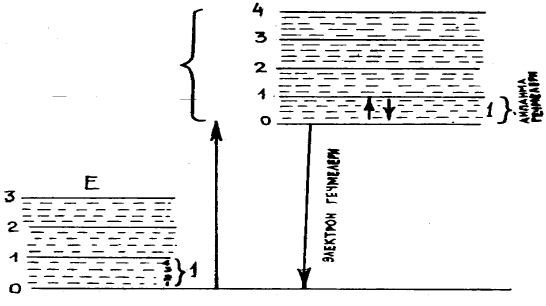
7.9-njy surat. Häsiýetli rentgen spektrleriniň emele gelmeginiň shemasy. *n – baş kwant san.*

Rentgenspektral analizi himiki düzümi boýunça çylşyrymly materiýallarda ,elementleriň hilini we mukdaryny (spektrdäki liniyalaryň intensiwligi boýunça) kesgitlemek üçin ulanylýar. Rentgenspektral metody atomlaryň effektiw zarýadlaryny diýmek, birleşmelerdäki himiki baglanyşyklaryň görnüsini anyklamaga mümkinçilik beryär.Munuň üçin, erkin atomlaryň we olaryň birleşmeleriniň rentgen spektrlerindäki liniýalaryň ýerleşişini deňeşdiryärler. Eger-de birleşmede atomyň

effektiw 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 effektiw zarýady (δ) tapýarlar. Effektiw zarýadlaryň dürli metodlar boýunça hasaplanylan bahalary arassa ion birleşmeleriniň ýokdugyna şaýatlyk edýär.

7.3.2. Optiki spektroskopiýa

Molekulalaryň spektral häsiýeti olaryň gurluşyny düşündirmek üçin gerek bolan maglumatlaryň esasylarynyň biridir. Molekulalaryň spektrleri atom spektrlerine garanyňda has çylşyrtymlydyr. Sebäbi, molekulada elektronlaryň ýadrolara otnositel hereketleri bilen bir hatarda, ýadrolaryň biri-birine otnositel yrgyldyly hereketi we molekulanyň bitewi görnüşde aýlanma hereketi ýüze çykýar. Hereketiň bu görnüşine elektron, yrgyldama we aýlanma spektrleri degişlidir.
Elektron geçmelerine, elektromagnit tolkunlarynyň şkalasynyň ultramelewşe we görünýän oblastdaky spektrleriň liniýalary, yrgyldama we aýlanma geçmeleri tarapyndan döredilýän şöhlelere



7.10-njy surat. Molekulýar spektrler.

bolsa spektriň infragyzyl oblastyndaky spektrler degişlidir (7.10-njy surat). Elektron geçmeleri örän ýygydan, bir wagtyň özünde yrgyldama derejeleriň üýtgemegi bilen ýüze çykýar. Netijede, liniýalaýyn atom spektrlerinden tapawutlylykda çylşyrymly tutuş zolak görnüsli molekulýar spektrleri emele gelýär.

Praktiki taýdan ýuwdulma elektron spektrlerini, suwuklyklary ulanmak ýa-da öwrenilýan 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 bolsa we maddanyň ýuwudan şöhlesiniň konsentrasiýasy *c* bolsa , onda ýagtylygyň ýuwdulan bölegi (*dI / I)*

$$dJ/J= - Kcdx \qquad 7.10$$

deň bolar, bu ýerde *K* – maddanyň himiki tebigatyna bagly bolan koeffisiýent.

Ýuwudýan gatlak näçe galyň we ýuwudulýan şöhläniň konsentrasiýasy näçe ýokary boldugyça, ýagtylylygyň ýuwdulan bölegi şonça hem ulydyr. Ýoluň uzynlygynyň *X* artmagy bilen ýagtylygyň intensiwligi *I* peselýär. Şonuň üçin hem 7.10 deňlemäniň sag tarapynda "–" alamaty goýlandyr. Deňleme (7.10) differensiýal görnüsde Buger-Lambert-Beriň kanunyny häsiýetlendirýar. Deňlemäni (7.10) integrirläp alarys:

$$\int \frac{dI}{I} = \int -Kcdx = -Kc\int dx$$

$$\ln I=-Kcx+const \qquad 7.11$$

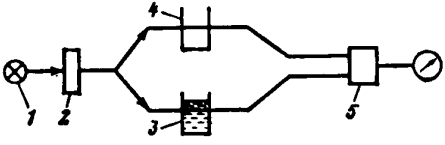
Eger-de *x*=0, onda $lnI=lnI_0 =const$, ýagny duşýän ýagtylygyň intensiwligine deňdir. Bu ýerden:

$$\ln\frac{I}{I_0} = -Kcx \qquad \text{ya-da} \quad I = I_0 l^{-Kcx} \qquad 7.12$$

$\ln\frac{I}{I_0}$ – optiki dykyzlyk. *x=1* we *c=1* deň bolanda optiki dykyzlyk *K* deňdir.

Ýuwdulma molekulýar spektrlerini öwrenmek üçin tolkun uzynlygyna bagly, göni optiki dykyzlygyň bahasyny tapmaga mümkinçilik beryän spektrograflar ulanylýar.

Ýagtylygyň şöhlesini spektrlere dargatmak üçin ony monohromatora (prizma) (2) tarap gönükdirýarler. Soňra degişli tolkun uzynlykly

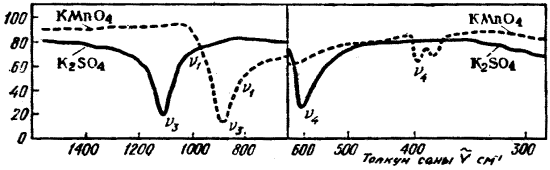


$$\int\frac{dI}{I} = \int -Ksdx = -Kc\int dx$$

7.11-nji surat. Spektrografyň shemasy. 1 – şöhläniň çeşmesi; 2 – monohromator (difraksion gözenek); 3 – öwrenilýän madda üçin kýuweta; 4 – kompensator; 5 – kabul ediji pribor (dedektor).

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) üstünden geçirýärler we olary kabul edijide (5) bilelikde ýygnap, intensiwlikleri boýunça deňeşdirýärler. Bu proses ölçemäge degişli bolan aralykdaky dürli täze tolkun uzynlyklary üçin gaýtalanýar.

Häzirki zaman priborlarynda radiýotehniki shemanyň kömegi bilen ýuwdulma spektrleri, ýuwdulmanyň egri çyzygy (spektri) görnüşinde awtomatiki registrirlenýär. (7.12-nji surat).



7.12-nji surat. K_2SO_4 we $KMnO_4$-nyň infragyzyl spektrleri.

Ordinatalar okunda belli energiýaly, ýuwdulan ýagtylygyň mukdary (prosentde), absissalar okunda bolsa tolkunyň uzynlygy , yrgyldynyň ýygylygy ýa-da tolkun sany bilen aňladylýan kwantlaryň energiýasy (reňkliligi) görkezilendir.

7.3.3. Ultramelewşe we görünýan şöhläniň spektroskopiýasy

Elektron geçmeleri görünýan we ultramelewşe şöhlelnmeleriň kömegi bilen öwrenilýär. Munuň özi, molekulalryň energetiki häsiýetiniň, ýagny olaryň oýandyrylma, ionlaşma we himiki baglanyşygynyň energiýasyny öwrenmäge mümkinçilik beryär. Himki baglanyşygyň energiýasyny molekulany dissosirlenmäge mejbur edýän şöhlelnmäniň täsiri astynda kesgitleýärler.

Molekulanyň dissosirlenmegi üznüksiz spektriň emel gelmegi bilen gabat gelýär.Iodyň bugunyň ýuwutma spektrinden görnüşi ýaly (7.13-nji surat) λ=499,5 nm-de liniýa görnüşli spektr üznüksiz spektre geçýär. Bu bolsa iodyň molekulasynyň dissosirlenme

7.13-nji surat. Ýod bugunyň ýuwutma spektri.

prosesine gabat gelýär.Eger-de $\Delta E=h\nu$ deňlemeden disosasiýanyň geçýän ν belli bolsa, onda E-ni, ýagny himiki baglanyşygyň energiýasyny kesgitlemek kyn däldir.(7.3-nji tabl.)

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. Infragyzyl spektroskopiýa (IGS)

Yrgyldama spektrlerini (infragyzyl 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 atlandyrlýan K ulylyga baglydyr (K-dn/sm) - ýa-da (mdn/$\overset{0}{A}$-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.

Deformassiýon yrgyldylar hem öz gezeginde maýatnik, gaýçy, işileme we ş.m. görnüşli yrgyldamalara bölünýär. (7.15-nji surat). Walent yrgyldamasy himki baglanyşygyň berkligini,

deformasiýon yrgyldama bolsa walent burçlarynyň berkligini häsiýetlendirýar. Walent yrgyldamalaryň tolkun sanlarynyň esasynda güýç konstantasyny kesgitlemek bolýar. Güýç konstantasy baglanyşýan atomlaryň tebigatyna we baglanyşygyň sanyna baglydyr. Käbir birleşmeleriň tolkun sanlary we güýç konstantalary. 7.4-nji tablissada getirilendir.

7.4-nji tablisa.

Käbir molekulalaryň walent yrgyldamalrynyň tolkun sanlary we güýç hemişelikleri

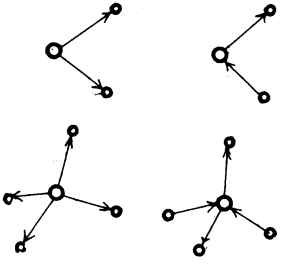
bagla-nyşyk	Tolkun sany ω, sm^{-1}	güýç kons-tantasy K mdn / ^{0}A	baglany-şyk	Tolkun sany ω, sm^{-1}	güýç kons-tantasy K mdn / ^{0}A
H_2	4161	5,07	O-H	2500-3450	-
D_2	2993	5,24	Cl_2	556	3,21
HF	3935	8,65	C=O	1665-1750	-
HCl	3886	4,47	O_2	1555	11,3
CH	2890-2830	-	N_2	2329	22,2

Tablisadan görnüşi ýaly köp baglanyşykly molekulalaryň (N_2, O_2) güýç konstantalarynyň bahasy bir baglanyşykly molekulalalaryň güýç konstantalaryndan has ýokarydyr.

Näbelli birleşmäniň *HB* spektrinde, atom toparlaryna degişli häsiýetli liniýalryň bolmagy (meselem, C=O, O-H H_2 we ş.m) birleşmäniň düzümi we gurluşy barada käbir çaklamalar etmäge mümkinçilik berýär.

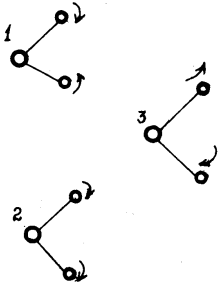
Aýlanma geçmeleriniň energiýasy molekulanyň massasyna we görnüşine baglydyr. Şeýlelikde, aýlanma spektrleriniň öwrenilmegi molekulanyň giňişlikdäki gurluşy, ýadrolaryň

arasyndaky uzaklyk we walent burçlary barasynda gyzykly maglumat beryär.



a) *b)*

7.14-nji surat. Walent yrgyldamalary:
a) simmetriki; b) assimetriki.



7.15-nji surat.
Deformasion yrgyldamalary:
1–gaýçy görnüşli;
2–maýatnik görnüşli;
3–işilme görnüşli.

7.4. RADIÝOSPEKTROSKOPIÝA

Radiýospektroskopiýa metodynda madda tarpyndan saýlanyp ýuwudylýan radiotolkunyň uzynlygy (ýygylygy) kesgitlenilýar. Radiospekktroskopiýa metodynyň arasynda magnit radiospektroskopiýa metody himiýada has giňden ulanylýar.

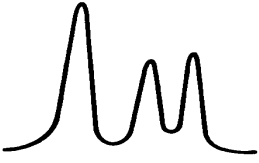
7.4.1.Magnit radiospektroskopiýa metodlary

Magnit radiospektroskopiýa metodyna yadro magnit rezonansy (ÝaMR), elektron paramagnit rezonanasy (EPR) metodlary degişlidir. Bu metodlar güýçli magnit meýdanynda ýerleşdirilen maddada yadro magnit energetiki derejeleriniň (ÝaMR)we elektron magnit derejeleriniň (EPR) indusirlenmegine esaslanandyr. Magnit derejeleriniň arasyndaky energetiki geçmeler

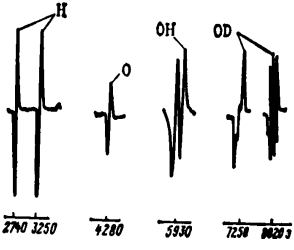
radiotolkun kwantlarynyň ýuwdylmagyna gabat gelýär. Radiotolkunyň ýuwdylmagy daşky magnit meýdanynyň naprýaženiýesi az-kem üýtgedilse energiýanyň ýuwdulmasy doly togtaýar. Bular ýaly saýlanyp ýuwdulma *rezonans görnüşli ýuwdulma* diýlip at berilýär.

Maddalaryň öwrenilmeginiň netijesai rezonans ýuwdulmasynyň egri çyzygy görnüşinde registrirlenýär.Bu egri çyzyk ýuwdulýan energiýanyň , magnit meýdanynyň naprýaženiýesine baglylygyny görkezýar.

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 tolkunyň 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.



7.16-njy surat. Etil spirtiniň ÝaMR spektri.



7.17-nji surat. H, O we erkin radikallaryň (OH, OD) EPR spektrleri

Elektron paramagnit rezonansy (EPR) metodynda elektronlaryň radiýotolkunlary rezonanslaýyn ýuwutma hadysasy ulanylýar. EPR metody paramagnit, ýagny täk elektronly maddalary öwrenmek üçin örän peýdalydyr.

Bu metod erginde erkin radikallary, köp dürli kompleks ionlary tapmak we olaryň konsentrasiýalayny kesgitlemek, reaksiýalaryň mehnizmlerini 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 duş gelýär. Bu bolsa reaksiýanyň zynjyr mehanizmi görnüşinde, erkin radikallary emele getirmek arkaly geçýändigini subut edýär. Reaksiýanyň zonasynda wodorod (H_2) D_2 bilen çalyşylanda spektrde deýteriý atomy we *OD* radikallary üçin häsiýetli bolan pikler ýüze çykýar. Paramagnit rezonans hadysasy 1944-1946-njy ýyllarda açyldy.

7.5. Fiziko-himiki analiz

Fiziko–himiki analiz, sistemanyň fiziki häsiýetiniň, onuň düzümine ýa-da daşky şertlere bolan baglanşygyny öwrenýär.Bu bolsa sistemada bolup geçýän himiki özgerişleri anyklamaga we öwrenmäge mümkinçilik beryär.

Sistemada bolup geçýän himiki öwrülişmelere, ereme we kristallaşma temperaturalarynyň, buguň basyşynyň, sistemanyň dykyzlygynyň, gatylygynyň, elektrik geçirijiliginiň üýtgeme häsiýetleri boýunça baha bermek bolar. Sistemany öwrenmegiň netijeleri göniburçly koordinatalar okunda düzüm-häsiýet diagrammalary boýunça şekillendirilýär.

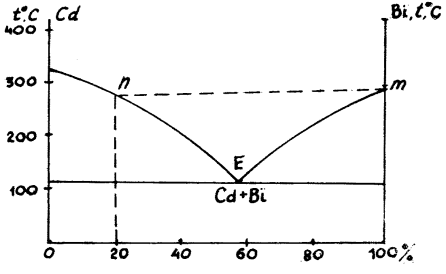
Köp görnüşli fiziko-himiki analizleriň içinde termiki analiz has giňden ulanylýar. Analiziň esasynda sistemanyň ereme temperaturasynyň onuň düzümine baglylygyny görkezýän ereýjilik diagrammasyny guryarlar we öwrenýärler. Ereýjilik diagrammasyny gurmak üçin ilki bilen, iki sany arassa maddadan düzümleri dürli

bolan garyndylary ýasaýarlar. 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.

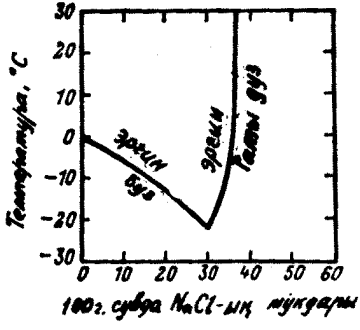
7.5.1. Ewtektiki garyndy emele getirýän maddalaryň ereýjilik diagrammasy

Eger-de ereýjilik diagrammasynda 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 eremeýärler. 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.



7.18-nji surat. Wismut-kadmiý sistemasynyň ýagdaý diagrammasy.

Belli bolşy ýaly, erginler eredijilere garanyňda has pes temperaturada kristallaşyp başlaýar. Şonuň üçin hem kadminiň gaty hala geçmeginiň başlangyç temperaturasy onuň arassa ýagdaýdaky kristallaşma temperaturasyndan pesdir. Kadminiň bölünip çykmagy we sistemanyň wismuta baýlaşmagy bilen, ergininiň 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. Ergininiň komponentleriniň beýleki gatnaşyklarynda bolsa, ewtektikanyň we öň emele gelen has uly kadmiý ýa-da wismut kristallarynyň garyndysy emele gelýär. Kristallaşma (ereme) temperaturasynyň egri çyzygynda minimuma duz *(LiCl – KCl),* sada madda we birleşme (*Cu – CuO, Ni – NiS*) sistemalarynda hem duş gelinýär.

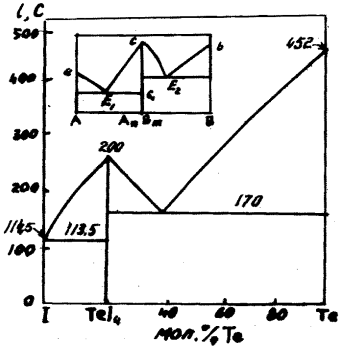


7.19-njy surat. H_2O – $NaCl$ sistemasynyň ýagdaý diagrammasy.

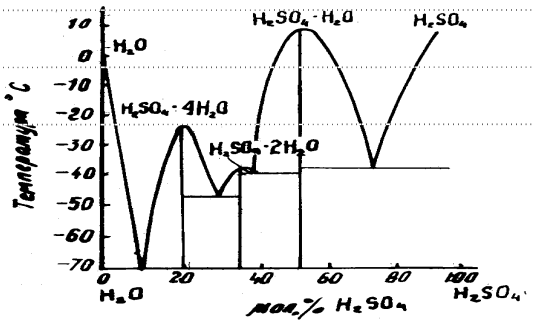
Suwly erginlerde duzlaryň kristallşma diagrammasy hem ýokarda getirilen ýagdaý diagrammalaryna meňzeşdir H_2O – $NaCl$ sistemasyndaky ewtektiki garyndy $NaCl$ 23,4% deň bolanda emele gelip, onuň kristallaşma temperaturasy – $21{,}2^0$ deňdir. Suw, duz sistemasyndaky ewtektiki garyndylary kriogidratlar diýip atlandyrýarlar. Belli bolşy ýaly buz 0 ^{0}C ereýär, şonnuň üçin hem islendik kriogidrat garyndysy 0 ^{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, *J – Te* sistemasyny görkezmek bolar (7.20-nji sur.). Sistemadaky maksimum emele gelen birleşmäniň TeJ_4 ereme temperaturasyny görkezýär. Diagrammadaky minimumlar *J – TeJ_4* we TeJ_4 - *Te* sistemalarynda emele gelen ewtektikalara gabat gelýär. Eger-de ereýjilik diagrammasynda maksimumlaryň sany birden köp bolsa, onda bu ýagdaý komponentleriň birnäçe birleşme emele getirýändigini görkezýär. Meselem, H_2O–H_2SO_4 sistemasyndaky maksimumlara esaslanyp, H_2O:H_2SO_4



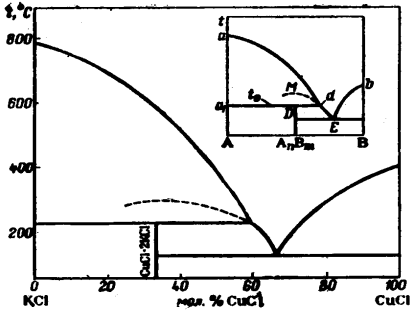
7.20-nji surat. Durnukly himiki birleşmeemele getirýän sistemanyň ýagdaý diagrammasy.



7.21-nji surat. H_2O - H_2SO_4 sistemanyň ýagdaý diagrammasy.

gatnaşyklaryna baglylykda H_2SO_4, $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ görnüşli birleşmeleriň emele gelýändigi barasynda netije çykarmak bolar (7.21-nji sur.).

Durnuksyz himiki birleşmeleri emele getirýän sistema üçin ýagdaý diagrammasy 7.22-nji suratda görkezilendir. t_0-dan ýokary temperaturada birleşme dargaýar, ýagny onuň D nokatda eremegi



7.22-nji surat. Durnuksyz himiki birleşme emele getirýän sistemanyň ýagdaý diagrammasy.

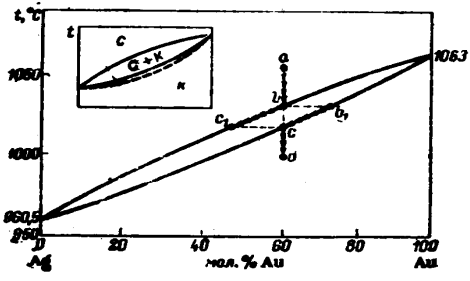
suwuk fazanyň d düzümli suwuklyga we A (a_1 nokat) kristallaryna dargamagy bilen geçýär. 7.22-nji suratdan görnüşi ýaly, *CuCl·2KCl* (K_2CuCl_3) 200^0 C golaý temperaturada *KCl* kristallaryna we 60% *CuCl* saklaýan doýgun ergine dargaýar.

7.5.3. Gaty erginleri emele getirýän maddalaryň ereýjilik diagrammasy

Polýarlaşmaklary, ululyklary, kristal strukturalary birmeňzeş ýa-da golaý maddalaryň molekulalary (atomlary), erginlerde bilelikde 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 oblast suwuk fazanyň durnuklylyk şertini, likwidus we solidus liniýalarynyň arasyndaky oblast 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 ergininiň düzümi üýtgäp, likwidus liniýasynyň bc_1 kesimi we oňa gabat gelýän gaty fazanyň düzümi



7.23-nji surat. Gaty ergini emele getirýän maddalaryň ýagdaý diagrammasy.

bolsa, solidus liniýasynyň b_1c kesimi bilen aňladylýar. Suwuklygyň 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 BAP
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 bagylykda 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 degişip duran iki sany sistemalaryň molekulalarynyň 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 molekulalary saklaýan sistemanyň garyşmagy degişlidir. Mysal üçin, basyşyň täsiri netijesinde gazlaryň giňelmegi, elektrik mukdarynyň elektrostatiki potensiallarynyň 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):

$$A = P(V_2 - V_1) \qquad 8.1$$

Elektrik mukdarynyň q işini hem, potensiallaryň φ_1 we φ_2 deň bolan mahalynda, şeýle ýazmak bolar.

$$A = q(\varphi_2 - \varphi_1) \qquad 8.2$$

Hereketiň bir görnüşinden beýleki görnüşine öwrülmegi 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 köplügine ýylylygyň käbir mukdary berlende, bu ýylylyk, aşakdaky 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 bolsun, onda ol ýylylyk sistemanyň içki energiýasyny üýtgetmäge ΔU we daşky güýçlere garşy iş üçin A sarp edilýändir.

$$Q = \Delta U + A$$

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 göwrümde (izohor) geçýän bolsa $\Delta V=0$, kabul edilýän ýa-da bölünip çykarylýan energiýa Q_V diňe sistemanyň içki energiýasynyň üýtgemegi üçin sarp edilýändir.

$$Q_V = \Delta U$$

Eger-de sistemada proses hemişelik basyşda (izobar) geçýän bolsa, onda ΔV ululyk reaksiýanyň emele getirýän maddalarynyň göwrüminiň jeminden reaksiýa gatnaşýan maddalaryň göwrümlriniň jeminiň aýrylmagyna deňdir.

$aA+bB+....=dD+eE...$ görnüşdäki reaksiýa üçin $\Delta V=\sum V_{e.g.} - \sum V_{r.g.}$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

ýa-da $Q_p = (U_2 - PV_2) - (U_1 - PV_1)$

bilen belgiläp alarys.

$$U+PV=H$$

$$Q_p=H_2-H_1=\Delta H \qquad \textbf{8.4}$$

H- sistemanyň entalpiýasy (ýylylyk mukdaryny saklap bilijilik ukyby) diýilýär. ΔH- basyş hemişelik bolanda reaksiýanyň ýylylyk effektidir, başgaça aýdylanda entalpiýanyň üýtgemegidir.

Şeýlelikde, ýokarda görkezilen reaksiýa üçinQ_V we Q_P degişlilikde

$$Q_V=\Delta U=\sum U_{e.g.} - \sum U_{r.g.}$$

deňdir. $$Q_P=\Delta H=\sum H_{e.g.} - \sum H_{r.g.} \qquad 8.5$$

Reaksiýanyň ýylylyk effekti temperatura örän az baglydyr. Bu baglylygy himiki ýa-da fiziki hadysanyň dowamynda ýylylyk sygymynyň üýtgemegi ΔC_P bilen kesgitleýärler.

$$\Delta H^o{}_{T_2} = \Delta H^o{}_{T_1} + \Delta C_P (T_2 - T_1)$$

Bu ýerde ýylylyk sygymynyň (ΔC_P) bahasy örän kiçi bolany üçin entalpiýanyň üýtgemegi (ΔH^o) temperatura bagly däldir diýip almak bolar, ýagny $\Delta H^o{}_{T_1} = \Delta H^o{}_{T_2}$. Şonuň üçin hem islendik

temperaturada ýylylyk effektlerini hasaplanyňda ΔH-yň 25^oS-da 1 atmosfera basyşda alnan standart bahasy (ΔH^o_{298}) ulanylýar.

Himiýanyň, himiki reaksiýalaryň we fiziki hadysalaryň ýylylyk effektini hem-de maddalaryň käbir ýylylyga degişli häsiýetlerini öwrenýän bölümine *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, prosesiň geçýän ýoluna bagly bolman diňe sistemanyň başlangyç we ahyrky ýagdaýlaryna baglydyr (Gessiň kanuny).**

Meselem, kömürturşy gazyny iki ýol bilen almak bolar.

I usul $C_{gaty} + 1/2O_{2gaz} = CO_{gaz} + 26{,}4$ kkal (ΔH_1)

$CO_{gaz} + 1/2O_{2gaz} = CO_{2gaz} + 67{,}6$ kkal (ΔH_2)

II usul $C_{gaty} + O_{2gaz} = CO_{2gaz} + 94$ kkal (ΔH_3)

I ýol bilen geçýän reaksiýalaryň ýylylyk effektleriniň jemi II ýol bilen geçýän reaksiýanyň ýylylyk effektine deňdir. Gessiň kanunyna laýyklykda CO_2-iň göni sada maddalardan emele gelmeginiň ýylylyk effekti onuň CO-nyň üsti bilen emele gelmeginiň ýylylyk effektine 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 effektine aýdylýar (Sada maddalaryň entalpiýasy nula deň diýip hasap edilýär).

Meselem:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44{,}2 \text{ kkal.}$$

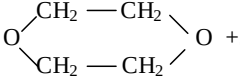
$$\Delta H_{HCl} = -\frac{Q}{2} = -\frac{44{,}2}{2} = -22{,}1 \ kkal.$$

Temperaturasy 25°S (298°K) basyşy bir atmosfera bolan şertde hasaplanýan entalpiýa standart entalpiýa diýilýär (ΔH^o_{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°S (298°K) temperaturada, gerek bolan ýylylyk effektidir.

Mysal üçin:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O, \Delta H^o{}_{298} = -890{,}4 kj.$$



$+5O_2 = 4CO_2+4H_2O$, ΔH^o_{298}=-237,7 kj

8.1-nji tablisa.

Käbir maddalaryň standart entalpiýasy we entropiýasy

Deňagramlylyk ýagdaýyndaky madda	**ΔH^o_{298} kkal/mol**	**ΔS^o_{298} kkal/mol, grad**	**Deňagramlylyk ýagdaýyndaky madda**	**ΔH^o_{298} kkal/mol**	**ΔS^o_{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 gelýän maddalaryň entalpiýalarynyň jeminden reaksiýa gatnaşýan maddalaryň entalpiýalarynyň jemini aýyrmalydyr.

$$Q_p = \sum \Delta H_{e.g} - \sum \Delta H_{r.g} \qquad 8.6$$

Bu deňleme reaksiýalaryň ýylylyk effektini hasaplamak üçin deňlemedir.

Ýokarky aýdylanlara şu mysalyň üstünde garap geçeliň.

$$3CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2 + Q \qquad 8.7$$

Reaksiýanyň ýylylyk effektini hasaplamak üçin tablisadan reaksiýa gatnaşýan we emele gelýän maddalaryň standart entalpiýalaryny taparys

$$\Delta H^o{}_{298}{}^{(CaO)} = 151{,}3 kkal/mol$$

$$\Delta H^o{}_{298}{}^{(P_2O_5)} = 360{,}0 kkal/mol$$

$$\Delta H^o{}_{298}{}^{(Ca_3(PO_4)_2)} = 986{,}2 kkal/mol$$

Şeýlelikde:

$$Ca+1/2O_2=CaO+151{,}3 \qquad 8.8$$

$$2P+5/2O_2=P_2O_5+360 \qquad 8.9$$

$$3Ca+2P+4O_2=Ca_3(PO_4)_2+986{,}2 \qquad 8.10$$

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,

$$3Ca+3/2O_2=3CaO+453{,}9$$

8.9 deňlemäni goşup we jemini (8.10) deňlemeden aýryp alarys.

$3Ca+4O_2+2P = 3CaO + P_2O_5 + [-(453{,}9+360)]$

$3Ca+4O_2+2P-3Ca-4O_2-2P = Ca_3(PO_4)_2 - 3CaO - P_2O_5 + [986{,}2 - 453{,}9 + + 360)]$ ýa-da $3CaO+P2O5= Ca_3(PO_4)_2 + [986{,}2-(453{,}9+360)]$

Bu ýerden $Ca_3(PO_4)_2$ emele gelmegindäki reaksiýanyň ýylylyk effekti

$$Q_r = 986{,}2-(453{,}9+360) = 172{,}3 \text{ kkal}$$

ýa-da umumy görnüşinde (8.7) deňlemeden:

$$Q_r = -\Delta H = \sum \Delta H_{e.g.} - \sum \Delta H_{r.g.}$$

$$Q_r = 986{,}2-(453{,}9+360)=172{,}3 \text{ kkal.}$$

Munuň özi Gessiň kanunyndan çykýan ilkinji netijesiniň matematiki görnüşinden, himiki deňlemäniň ýylylyk balansydyr.

Indi bolsa organiki maddalaryň arasyndaky reaksiýalaryň ýylylyk effektine seredeliň. Mysal üçin:

$$CH_3COOH+C_2H_5OH=CH_3COOC_2O_5+H_2O, \quad \Delta H^o{}_1$$

Reaksiýanyň ýylylyk effekti $\Delta H^o{}_1$ oňa gatnaşýan organiki maddalaryň ýanmagynyň ýylylygynyň jemi bilen hasaplamak bolar.

$$CH_3COOH + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$$

$$C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$$

$$CH_3COOC_2H_5 + 5O_2 = 4CO_2 + 4H_2O$$

$$\Delta H^o{}_2 = -871{,}1 \text{kj}$$

$$\Delta H^o{}_3 = -1367 \text{kj}$$

$$\Delta H^o{}_4 = -2284 \text{kj.}$$

Ýanmagyň ýylylyklaryny jemlemek bilen reaksiýanyň ýylylyk effektini taparys.

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 - \Delta H_4^0 = -871{,}1 - 1367{,}0 + 2284{,}0 = 46 kj.$$

Bu deňlemeden bolsa Gessiň kanunynyň ikinji netijesi gelip çykýar. Ýagny, organiki maddalaryň arasyndaky reaksiýanyň ýylylyk effekti reaksiýa giriýän maddalaryň ýanmagynyň ýylylyklarynyň jeminden emele gelýän maddalaryň ýanmagynyň ýylylyklarynyň jeminiň aýrylmagyna deňdir.

Himiki we fiziki hadysalaryň ýylylyk effektlerine seredeliň.

Fiziki hadysalar maddalaryň düzümi üýtgemän olaryň bir ýagdaýyndan beýleki hal-ýagdaýyna geçmegidir. Ýagny, bu hadysa sublimasiýa (gaty maddalaryň suwuk halyna geçmän gaz halyna geçmegi), bugarmak, maddalaryň gyzdyrylyp eredilmegi we beýlekiler degişlidirler. Meselem:

sublimasiýa	$J_2 = (J_2)$,	$\Delta H^o = 62{,}42$ kj.
bugarmak	$H_2O = (H_2O)$,	$\Delta H^o = 41{,}02$ kj.
gyzdyrylyp eretmek	$AlBr_3 = \{AlBr_3\}$,	$\Delta H^o = 11{,}34$ kj.

Gaty maddalaryň suwuk halyndan gaz ýagdaýyna yzygiderli geçmegi bilen bolýan fiziki hadysalar endotermiki proseslerdir. Munuň sebäbi bolsa, maddalaryň berlen yzygiderlikdäki öwrülişiklerinde soňky ýagdaýy özünden öňündäki 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^oS-da suwda gatamak ýa-da eremek hadysasy, 100^oS-da bolsa gaýnamak hadysasy bolýar.

Himiki hadysalar – munuň özi fiziki hadysalardan tapawutlylykda maddalaryň düzümininň 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 dissosiasiýa prosesi we elektrolitleriň suwdaky erginleriniň öwrülişikleri himiki reaksiýalaryň bir görnüşidir. Birleşmeleriň eredijilerde eräp ionlara dargamagy (elektrolitiki dissosiasiýa) adaty himiki reaksiýalara meňzeşdir. Olaryň termohimiki ululyklary 8.2-nji tablisada görkezilendir.

PH_2=1 atm, CH_2=1,0 kmol/m^3 bolanda suw ergininde wodorod ionlarynyň

$$1/2H_2 - \bar{e} = H^+$$

emele gelmegi üçin gerek bolan ýylylygy nula deň diýip kabul edilendir. Beýleki ionlaryň emele gelmeginiň ýylylygy şoňa (wodoroda) otnositellikde alnandyr.

Beýleki ionlaryň emele gelmeginiň ýylylygy şoňa (wodoroda) otnositellikde alnandyr.

8.2-nji tablisa

Suw erginindäki ionlaryň termohimiki ululyklary

Ion	$\Delta H^0_{298} kj/mol$	$\Delta G^0_{298} kj/mol$	$S^0_{298} j/(mol \cdot K)$
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
J^-	-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
$S_2O_3^{2-}$	-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^o_{298} hasaplamak bolar. Goý, *NaCl*, *NaOH* we $Na_2S_2O_3$ suwda dissosirlensin:

$$NaCl = Na^+ + Cl^- \qquad (1)$$

$$NaOH = Na^+ + OH^- \qquad (2)$$

$$Na_2S_2O_3 = 2Na^+ + S_2O_3^{2-} \qquad (3)$$

8.1 we 8.2-nji tablisalardan kristalliki birleşmeler we ionlar üçin ΔH^o_{298}-nyň degişli bahasyny goýup, Gessiň kanuny boýunça alarys:

$$1)\Delta H^o_{298} = -239{,}7 - 167{,}5 - (-410{,}9) = 3{,}8kj.$$

$$2)\Delta H^o_{298} = -239{,}7 - 228{,}4 - (-426{,}8) = -41{,}3kj.$$

$$3)\Delta H^o_{298} = 2\cdot(-239{,}7) - 609{,}6 - (-1117) = 28kj.$$

ΔH^o_{298}-iň bu bahalary *NaCl*-yň eremek hadysasynyň gowşak endotermiki, *NaOH*-yň ekzotermiki we $Na_2S_2O_3$-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 ($\Delta H^o>0$), ýagny ýylylyk siňdirilýän bolsa, onda oňa *endotermiki proses* diýilýär. Eger-de otrisatel bolsa ($\Delta H^o<0$), ýylylyk bölünip çykýan bolsa, onda *ekzotermiki proses* diýilýär.

Maddalaryň eremeginiň ýylylyk effekti eredijiniň we ereýän maddalaryň molekulalarynyň 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:

$H_2SO_4 + 1H_2O = (H_2SO_4)_1$	ΔH^o=-28,07 kj.
$H_2SO_4 + 100\ H_2O = (H_2SO_4)_{100}$	ΔH^o=-73,39 kj.
$H_2SO_4 + 1000\ H_2O = (H_2SO_4)_{1000}$	ΔH^o=-86,32 kj.

Eredijiniň tebigatyna baglylygyna seredip geçeliň. Karbonat kalsiý arassa suwda däl-de kislota garylan suwda ereýär diýeliň. Onda, aşakdaky proses bolup geçer.

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O + CO_2$$

Bu prosesiň geçmegi birnäçe basgançakdan durýar. Ýagny, karbonat kalsiý belli bir ýylylygy kabul etmek bilen dargaýar.

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

ΔH^okj	-1186,2	-634,7	-393,3

Ol ýylylygy berlen ΔH^o-yň bahasy boýunça Gessiň kanuny esasynda taparys.

$$\Delta H^o_1 = -634{,}7 - 393{,}3 - (-1186{,}2) = 158{,}2 \text{ kj.}$$

Bu endotermiki effekt kalsiý karbonatynyň temperatura durnuklydygyny aňladýar. Beýleki bir tarapdan emele gelen maddalaryň biri kalsiniň oksidi kislotada ekzotermiki ereýär.

$$CaO + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O$$

ΔH^okj -634,7 0,00 -543,1 -285,8

Ýylylyk effektini hasaplalyň.

$$\Delta H^o_2 = -543,1 - 285,8 - (-634,7) = -193,3 \text{ kj.}$$

Kalsiý karbonatynyň eremeginiň ýylylyk effektleriniň jemini tapalyň:

$$\Delta H^o_3 = \Delta H^o_1 + \Delta H^o_2 = 158,2 - 193,3 = -35,1 \text{ kj.}$$

Umuman bu proses ekzotermiki prosesdir we adaty temperaturada öz-özünden geçýändir.

Himiki birleşmeleriň emele gelmegindäki ýylylygy hasaplamak üçin olaryň sada maddalardan (ýokarda seredilip geçildi) däl-de atomlardan emele gelýändiginden ugur alalyň. Şol prosesdäki bölünip çykýan ýylylyk berlen birleşme üçin oňa girýän atomlaryň arasyndaky hemme baglanyşygyň energiýasynyň ölçegidir. Munuň himiki baglanyşygyň energiýasy diýen düşünjäni 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 jemlesek, molekulanyň atomlardan emele gelmek üçin gerek bolan energiýasyny (ýa-da ýylylygyny) alarys. Atomlara dargamak prosesiniň mysaly hökmünde iki atomly gomogen molekulalaryň dissosiýasiýa reaksiýasyna seredeliň:

$N_2 = 2N$ $\Delta H^o = 946$ kj.
$O_2 = 2O$ $\Delta H^o = 495$ kj.
$F_2 = 2F$ $\Delta H^o = 157,3$ kj.

Atomizasiýa prosesinden ugur alyp (molekulalaryň atomlara dissosirlenmegi) himiki baglanyşygyň energiýasyny köp atomly

geterogen birleşmelerde hem hasaplamak bolar. Mysal üçin suwda, ammiakda we metanda. Atomizasiýa prosesindäki energiýanyň bahasyny ýazalyň.

$H_2O=2H+O$ $\Delta H^o=925,5$ kj.
$NH_3=3H+N$ $\Delta H^o=1172,8$ kj.
$CH_4=4H+C$ $\Delta H^o=1665,2$ kj.

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:

$$\Delta H^o_{O-H} = \frac{925,5}{2} = 426,8kj.$$

$$\Delta H^o_{N-H} = \frac{1172,8}{3} = 390,8kj.$$

$$\Delta H^o_{C-H} = \frac{1615,2}{4} = 416,3kj.$$

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.

$$1/2CH_4 + 1/2CCl_4 = CH_2Cl_2 \qquad \Delta H^o = 2,9kj.$$

Berlen molekulalardaky himiki baglanyşyklary üzmek üçin gerek bolan umumy energiýa aşakdaky ýalydyr

$CH_4= C +4H$ $\Delta H^o=1665,2$ kj.
$CCl_4=C+4Cl$ $\Delta H^o=1310,4$ kj.
$CH_2Cl_2=C+2H+2Cl$ $\Delta H^o=1484,9$ kj.

Metanyň molekulasynda *C-H* baglanyşygyň energiýasy ýokarda seredip geçişimiz ýaly 416,3 kj-dyr. Dörthlorly uglerodyň molekulasynda *C-Cl* baglanyşygyň energiýasy bolsa

$$\Delta H_{C-Cl} = \frac{1310,4}{4} = 327,6kj.$$

Eger-de, metandan we tetrahlormetandan, dihlormetan emele gelende *C-H* we *C-Cl* baglanyşyklaryň energiýasy üýtgemeýär diýip bellesek, onda CH_2Cl_2-niň molekulasy üçin aşakdakyny alarys.

$$\Delta H^o = 2 \cdot 416,3 + 2 \cdot 327,6 = 1487,8kj.$$

Dihlormetanyň molekulasyndaky baglanyşygy üzmegiň umumy energiýasyny hasaplamalaryň iki bahasy biri-birine ýakyn gelýär (1484,9kj. we 1487,8kj). Görnüşi ýaly atomlaryň baglanyşygynyň energiýasynyň berlen elementleriň jübüti üçin ululygy beýleki jübütine 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 molekulalaryndaky üzülmek energiýasyny takyk hasaplamagynyň özi örän çylşyrymly meseleleriň biru bolup duryar.

8.3-nji tablisa.

Himiki baglanyşyklaryň energiýasy

Baglanyşyk	**Molekula**	**Baglanyşygyň energiýasy, kkal/mol**	Baglanyşyk	**Molekula**	**Baglanyşygyň energiýasy, kkal/mol**
C – H	Alkanlar	98,7	*C-N*	*Aminler, nitroalkanlar*	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_2O	109,4

C – H	*Benzol*	100,7	O-H	*Spirtler*	104,7
C – Cl	*Alkilhloridler*	76,0	*O-F*	F_2O	45,0
C – Cl	CCl_4 *we* $CHCl_3$	75,8	O-Cl	Cl_2O	48,9
C – Cl	$COCl_2$	74,4	*O-O*	H_2O_2	33,3
C – Br	*Alkilbromidler*	63,3	S-H	H_2S	86,8
C – J	*Alkiliodidler*	47,2	S-Cl	S_2Cl_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_2Cl_2	69,0
C – C	*Benzol halkasy*	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	*Spirtler, sadaefirler*	79,6	*N-N*	N_2O_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 alnýar. Ortaça ululygy hökmünde almak usuly bilen kesgtirlenen 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.

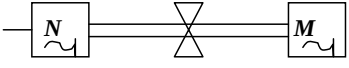
Bu ýagdaýy mukdar taýdan häsiýetlendirýän ululyga entropiýa (S) diýilýär.

Bir ýagdaýdan (N) başga ýagdaýa (M) geçýän izolirlenen sistemada entropiýanyň üýtgemegi (ΔS) aşakdaky formulada aňladylýar.

$$\Delta S = R \ln \frac{M_{\text{ýagdaýdaky tertipsizlik}}}{N_{\text{ýagdaýdaky tertipsizlik}}} \qquad 8.11$$

R-gaz hemişeligi.

Meselem, ýokary basyşdaky gazly N ballony M boş ballon bilen birikdirilende gaz M balonyň, bütin göwrümine ýaýrar.



Netijede sistema has tertipli ýagdaýdan tertipsiz ýagdaýa geçer, entropiýa ylalar.

Tertipsiz ýagdaýdaky sistemanyň öz-özünden has tertipli ýagdaýa geçmeginiň mümkinçiligi örän azdyr. Bular ýaly ýagdaýda sistemanyň entropiýasy otrisateldir -ΔS we onuň bahasy kemelýändir.

Gaty madda erände, suwuk madda gaz görnüşe geçende sistemanyň tertipsizligi artýar we entropiýa ulalýar. Ergindäki maddalar kristal ýagdaýa gazlar suwuklyga öwrilenlerinde bolsa

sistemanyň tertiplilik derejesi ýokarlanýar we netijede entropiýa peselýär. Standart entalpiýa ýaly 25°S we bir atmosfera basyş ýagdaýyndaky entropiýa standart entropiýa (S^o_{298}) diýilýär. Maddalaryň standart entropiýasy degişli proseslerin netijesinde sistemada entropiýanyň üýtgeýşini kesgitlemek üçin ulanylýar.

Meselem, aşakdaky reaksiýa üçin $nN+mM....=lL+iI+...$ entropiýanyň üýtgemegi

$$\Delta S=(lS_L+iS_I+\ldots)-(nS_N+mS_M+\ldots)$$

ýa-da

$$\Delta S=\sum S_{e.g}-\sum S_{r.g}$$

deňdir.

Entropiýa tertipsizligiň ölçegi hökmünde diňe bir maddalardaky 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 j/mol•K, dört atomly fosforyňky bolsa 279,9 j/mol•K.

Gurluşlary boýunça CH_4, CF_4, CBr_4 ýaly birmeňzeş gaz görnüşindäki molekulalaryň massalarynyň artmagy bilen olaryň entropiýasy hem artýar.

$$SCH_4=186,2;\ SCF_4=261,5;\ SCBr_4=358,2\ j/mol\bullet K.$$

Maddalaryň entropiýasy nula deň bolup bilmez. Kristalliki gözenekleriň strukturasynyň doly tertipleşen wagty (0^oK temperaturada) entropiýanyň nula deň bolmagy mümkin. Käbir maddalaryň standart entropiýasynyň bahasy 8.1-nji tablisada görkezilendir. Tablisada görnüşi ýaly olaryň bahasy nuldan 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.

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad 8.12$$

Izobar-izotermiki potensiala kähalatlarda erkin energiýa ýa-da Gibbsiň energiýasy hem diýilýär. Izobar-izotermiki potensialyň üýtgemek häsiýeti, prosesiň geçjekdiginiň ýa-da geçmejekdiginiň prinsipial 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 däldigini aňladýar.

$$\Delta G>0$$

Eger-de $\Delta G=0$ bolsa, onda sistema dinamiki deňagramlylyk ýagdaýynda bolup biler.

Ýokardaky aýdylanlaryň esasynda 25^oS-da aşakdaky reaksiýalaryň geçmeklik mümkinçiliklerini kesgitläliň.

$$1) CaCO_3 = CaO + CO_{2gaz}$$

$$2) NH_{3gaz} + HCl_{gaz} = NH_4Cl$$

Reaksiýanyň entropiýasyny we entalpiýasyny kesgitläliň.

Birinji reaksiýa üçin

$$\Delta H^o_{298} = \sum \Delta H^o_{e.g} - \sum \Delta H^o_{r.g.}$$

$$\Delta H^o_{298} = (-151900 - 94100) - (-288400) = 42400 kkal/mol.$$

$$\Delta S^o_{298} = (9{,}5 - 51{,}1) - 22{,}2 = 38{,}4 kkal/mol \cdot grad.$$

Ikinji reaksiýa üçin

$$\Delta H^o_{298} = (-75380 - (-29241 - 11000) = -35139 kkal/mol.$$

$$\Delta S^o_{298} = 22{,}6 - (45{,}97 - 46{,}04) = -69{,}41 kal/mol \cdot grad.$$

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°S-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 polojitel 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 dykyzlyklarynyň üýtgemegi netijesinde bolup, köne baglanyşygyň dargap, täze himiki baglanyşygyň emele gelmegine getirýär.

Täze maddalary almak bolsa, diňe himiki proseslerin mehanizmlerine doly düşünilende mümkindir.

Himiýada, himiki proseslerin mehanizmlerini, olara täsir edýän faktorlary we onuň tizligini öwrenýän bölümine *himiki reaksiýalaryň kinetikasy* diýlip at berilýär.

Dürli himiki reaksiýalaryň tizlikleri örän dürli-dürlüdir. Himiki prosesleri dolandyrmak, gerek bolan önümleri ýeterlik dereje-de 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 reaksiýalarynyňky bolsa mol/sek^2·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 tizligi

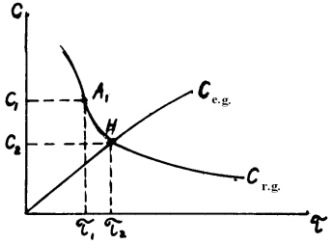
$$\Delta\vartheta = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta\tau} \qquad 8.13$$

bolar. Iki başdaky reaksiýa gatnaşýan maddalaryň konsentrasiýalarynyň kemelýändigi sebäpli, formulanyň öňünde minus belgisi goýulýar. Himiki proseslerin netijesinde maddalaryň konsentrasiýalary üznüksiz üýtgeýärler. Şonuň üçin hem reaksiýanyň belli bir wagtdaky, mgnowen tizligi bilmek örän ähmiýetlidir. Reaksiýanyň mgnowen tizligi $\Delta\tau \to 0$ ymtylanda $\Delta c{:}\Delta\tau$ gatnaşygynyň ergine, ýagny konsentrasiýanyň wagt boýunça birinji önümine deňdir.

Diýmek, mgnowen tizlik: $v = \lim \frac{\Delta c}{\Delta\tau} = \frac{dc}{d\tau}$ 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.



8.1-nji surat. Reaksiýa gatnaşýan $c_{r.g.}$ we reaksiýanyň emele getirýän $c_{e.g.}$ maddalarynyň konsentrasiýalarynyň wagta bolan baglylygy.

Reaksiýa gatnaşýan we emele gelýän maddalaryň konsentrasiýalarynyň wagta bagly üýtgeýişlerini 8.1-nji suratdaky ýaly görkezmek bolar.

Çyzgydangörnüşine görä, reaksiýanyň mgnowen tizligi egri çyzyga galtaşýan göni çyzygyň tangens burçuna deňdir. Ýagny:

$$v = tg\alpha$$

Adaty reaksiýanyň geçmegi bölejikleriň aktiw çaknyşmaklarynyň sany bilen häsiýetlendirilýär. Goý, şeýle bir reaksiýa geçsin:

$CO + H_2O = CO_2 + H_2$

Onda aktiw çaknyşmagyň sanyny, reaksiýanyň çepden saga gidýän halatynda şeýle ýazmak bolar:

$$W^* = \beta_{CO} \cdot \beta_{H_2O} e^{-\frac{E^*_{CO} + E^*_{H_2O}}{RT}} \cdot C_{CO} C_{H_2O}$$

Sagdan çepe gidýän wagtynda:

$$W^* = \beta_{CO_2} \cdot \beta_{H_2} e^{-\frac{E^*_{CO_2} + E^*_{H_2}}{RT}} \cdot C_{CO_2} C_{H_2}$$

Eksponensial agzalarynyň öňünde 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.

$$v_{göni} = \beta_{göni} e^{-\frac{E^*_{göni}}{RT}}, \qquad v_{ters} = \beta_{ters} e^{-\frac{E^*_{ters}}{RT}} \qquad 8.14$$

bu ululyklar himiki reaksiýanyň tizliginiň konstantasy diýen ady aldy:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} \qquad 8.15$$

A – predeksponensial köpeldiji.

8.15 deňlemeden görnüşi ýaly, himiki reaksiýalaryň tizliginiň konstantasy prosesiň temperaturasyna we reaksiýa gatnaşýan maddalaryň tebigatyna (E^*) baglydyr. Reaksiýa giriýän maddalaryň tebigaty diýen düşünjä diňe bir himiki birleşmeleriň düzümi (formulasy) däl-de, eýsem olaryň otnositel mukdary (reaksiýanyň deňlemesindäki stehiometriki koeffisiýentleri) hem giriýär. Şeýle hem katalizatorlar we ingibitorlar, ýagny reaksiýanyň dowamynda sarp bolmaýan ýöne onuň mehanizmine we aktiwleşmek enetgiýasynyň 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:

$$k_1 = Ae^{-\frac{76000}{8,31 \cdot 1000}}$$

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 entropiýasy bolup

durýar. Käbir praktiki hasaplamalar boýunça onuň ýakynlaşan bahasy 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 $v_1 >> v_2$ we $v_{es} \approx v_1$. Munuň özi reaksiýanyň öwrülişiksizligini görkezýär.

8.4.2. REAKSIÝALARYŇ TERTIBI WE MEHANIZMI

Tizligiň täsir edişýän maddalaryň konsentrasiýasyna baglylygyny düşündirmek üçin bir wagtyň özünde reaksiýanyň elementar aktyna 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 wagt we göwrüm birliginde konsentrasiýalaryň 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 konsentrasiýasynyň köpeltmek hasylyna göni proporsionaldyr.

$n_A A + n_B B \rightarrow$ reaksiýanyň önümi.

Berlen reaksiýanyň kinetiki deňlemrsi şeýle bolar.

$$\upsilon = k C_A^{nA} C_B^{nB} \quad \text{ýa-da} \quad \upsilon = k \prod c_i^{ni} \qquad 8.16$$

Bu ýerde П-köpeltmek hasylynyň simwoly, ci–i-nji reagentiň konsentrasiýasy, k - reaksiýanyň tizliginiň konstantasy.

Reaksiýanyň berlen reagent boýunça tertibi (hususy tertibi), reaksiýanyň tizligi üçin kinetiki deňlemä gatnaşýan reagentiň konsentrasiýasynyň dereje görkezijisine deňdir. Meselem, tizligi $\upsilon = kc_A^{nA}$ deň bolan reaksiýanyň tertibi A reagent üçin n^A deňdir. Sada reaksiýalar üçin berlen bir elementar akta gatnaşýan reagent boýunça reaksiýanyň tertibi onuň molekulýarlylygy bilen gabat gelýär. Ýagny,

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

üçin reaksiýanyň tertibi hlora görä bire we azotyň (II) oksidine görä ikä deňdir.

Reaksiýanyň umumy tertibi ähli reagentleriň konsentrasiýalarynyň dereje görkezijisiniň jemine deňdir. Eger $\upsilon = k\prod c_i^{ni}$ bolsa, onda $n=\sum ni$. 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 polojitel sandyr. Eger çylşyrymly reaksiýa birnäçe yzygigiderli stadiýalardan durýan bolsa, onda umumy prosesiň tizligini birinji stadiýanyň tizligi kesgitleýär. Bu ýerden reaksiýanyň tertibi şol prosesiň tizligini kesgitleýän stadiýanyň tertibine deňdir. Umuman çylşyrymly reaksiýalaryň tertibi bitin, drob, üýtgeýän, galyberse otrisatel san bolmagy hem mümkindir. Ýagny, zynjyrly dargama reaksiýasy üçin:

$$A \xrightarrow{k} 2R^{\circ}$$

$$R^{\circ} + A \xrightarrow{k_2} B + R^{\circ}$$

$$R^{\circ} + R^{\circ} \xrightarrow{k_3} C$$

$$\upsilon = k_2 C_R C_A = k^{1/2} k_2 k_3^{-1/2} C_A^n \qquad n=3/2$$

Iki sany parallel ugur bilen geçýän reaksiýa üçin

$$A \rightarrow\rightarrow \xrightarrow{k_1} B \quad \text{we} \quad 2A \rightarrow\rightarrow \xrightarrow{k_2} B$$

$$\upsilon = k_1 C_A + 2k_2 C_A^2$$

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. Bimolekulýar we trimolekulýar reaksiýalara mysal edip degişlilikde aşakdaky reaksiýalary getirmek bolar.

$$H_{2(g)}+J_{2(g)}=2HJ$$
$$2NO_{(g)}+Cl_{2(g)}=2NOCl_{(g)}$$

Reaksiýanyň molekulýarlygyny anyklamak üçin prosesdäki deňlemäniň koeffisientini bilmek ýeterlik ýaly bolup görünmegi hem mümkindir. Emma prosesiň 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:

$$E_{akt.} - E_{başl.}=E^*_{AX+B} \qquad 8.17$$

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 $E_{ah.}$ Çenli peseler.

$$E^*_{AX+B}= E_{ah.} - E_{akt.} \qquad 8.18$$

Başgaça reaksiýany şeýle ýazmak bolar:

$$AX + B + \Delta H^o =A + BX$$

Reaksiýany şertleýin iki bölege bölüp ýazalyň.

$$AX + B + E^*_1 \rightarrow [A\begin{matrix} X \\ B \end{matrix}], \text{ ýagny, } E^*_1 = E_{akt.} - E_{başl.ýagd.}$$

$$[A\begin{matrix} X \\ B \end{matrix}] - E^*_2 = \rightarrow AX + B, \text{ ýagny } E^*_2 = E_{ahyr.ýagd.} - E_{akt}$$

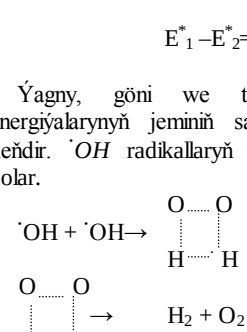
Bulary jemläp aşakdakyny alarys:

$$AX + B + [E^*_1 - E^*_2] \rightarrow AX + B$$

Ýa-da

$$E^*_1 - E^*_2 = \Delta H^o \qquad 8.19$$

Ýagny, göni we ters geçýän reaksiýalaryň aktiwleşmek energiýalarynyň jeminiň san bahasy prosesiň ýylyk effektine ΔH deňdir. $^{\cdot}OH$ radikallaryň reaksiýasyny muňa mysal edip görkezmek bolar.



$^{\cdot}OH + {}^{\cdot}OH \rightarrow$ $E^*_1 = 121$ kj

$\rightarrow H_2 + O_2$ $E^*_2 = 188$ kj

$2^{\cdot}OH = H_2 + O_2$ $E^*_1 - E^*_2 = 121 - 188 = -67$ kj $= \Delta H^o$

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:

$$\text{I. } A + B = AB; \quad \text{II. } AB + B = AB_2$$

Diýmek, her bir stadiýa bimolekulýardyr we olaryň tizlikleri dürlidirler.

Himiki reaksiýanyň tizligi has haýal stadiýanyň tizligine baglydyr. Bular ýaly stadiýanyň molekulýarlygy bolsa bütin 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 lementar aktda diňe bir molekula gatnaşýan bolsa, onda ol reaksiýa birinji tertiplidir.

$$N_2O_5=NO_2 + NO + O_2$$

Köplenç halatlarda bimolekulýar reaksiýalar durnuksyz kompleksleri emele getirýän stadiýalaryň üsti bilen geçýärler. Meselem, aşakdaky reaksiýada birinji stadiýa durnuksyz kompleksiň emele gelmegi:

$$H_2 + J_2=[\ H_2 \ldots\ldots\ J_2]$$

Ikinji stdaiýa bolsa, onuň dargamagy bilen geçýär.

$$[\ H_2 \ldots\ldots\ J_2] =2HJ$$

Diýmek, bu reaksiýanyň tertibi (ikinji) iki stadiýa boýunça geçmegine garamazdan onuň molekulýarlygyna gabat gelýändir, sebäbi birinji stadiýa has haýal geçýän stadiýa bolup, bütin reaksiýanyň tertibini aňladýar.

Dürli görnüşdäki oruntutma reaksiýalar hem durnuksyz kompleksleri emele getirýän stadiýalaryň üsti bilen geçýärler.

$$A – B + C \rightarrow [C\ldots A\ldots B] \rightarrow A – C + B$$

Molekulalaryň başdan baglanyşmagynyň hasabyna bolup geçýän reaksiýalaryň mehanizmlerine assosiatiw 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 assosiatiw mehanizmi boýunça S_N2 bilen belgilenýär.

$$A{:}B + {:}C \rightarrow [C\ldots A\ldots B] \rightarrow A{:}C + {:}B$$

Kompleks birleşmeler üçin bu ligandyň çalşylmagyna gabat gelýär. Elektrofil, ýagny wakant orbitally topar orun tutanda, oňa elektrofil (*E*) orun tutma reaksiýasy diýip at berilýär we onuň assosiatiw mehanizmini S_E2 simwoly bilen belgileýärler.

$$A{:}B + C \rightarrow [C\ldots A\ldots B] \rightarrow A{:}C + B$$

tipli assosiatiw mehanizmli reaksiýalara mysllar getireliň:

1) $KOH + CH_3Br = CH_3OH + KBr$

$$OH^- + CH_3Br \rightarrow [HO\ldots CH_3\ldots Br] \qquad I.$$

$$[HO\ldots CH_3\ldots Br] \rightarrow CH_3OH + Br^- \qquad II.$$

2) $[Cr(OH_2)_6]Cl_3 = [CrCl(OH_2)_5]Cl_2 + H_2O$

$$[Cr(OH_2)_6]^{3+} \rightarrow^{+Cl} \{Cl\ldots[Cr(OH_2)_6]\}^{2+} \qquad I.$$

$$\{Cl\ldots[Cr(OH_2)_6]\}^{2+} \rightarrow_{-H2O} [CrCl(OH_2)_5]^{2+} \qquad II.$$

Eger-de bu prosesiň tizliginiň bagly bolan basgançagyna diňe bir molekula gatnaşýan bolsa, onda bimolekulýar reaksiýalar hem birinji tertipli bolup bilerler.

Meselem:

$(CH_3)_3\ CBr + HOH = (CH_3)_3\ COH + HBr$

Proses iki basgançakdan ybarat bolup:

I. $(CH_3)_3 - C - Br \rightarrow (CH_3)_3 - C^+ + Br^-$

II. $(CH_3)_3 - C^+ + HOH \rightarrow (CH_3)_3\ COH + H^+$

Birinji stadiýanyň tizligi ikinji stadiýanyň tizliginden has pesdir we reaksiýanyň tertibini (birinji) görkezýändir. Bu reaksiýadan görnüşine görä, oruntutma reaksiýasy dissosiatiw mehanizmi boýunça geçýär we reagentlere baglylykda S_N1 ýa-da S_E1 bilen belgilenýär.

Bu hili oruntutma mehanizmli reaksiýalaryň tertibi esasan bire deňdir, sebäbi prosesiň tizligini häsiýetlendiriji stadiýa köplenç monomolekulýar dissosiýasiýadyr.

$$A - B \rightarrow A + B$$

Soňky stadiýa bolsa has çalt geçýändir:

$$A + C \rightarrow A - C \quad \text{ýa-da} \quad B + C \rightarrow B - C$$

Kompleks birleşmeler S_N1 mehanizmi boýunça ligandyň çalşylmagyny geksaaminokobalt (III)-yň gidratlaşma reaksiýasynda görmek bolýar:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} \longrightarrow [Co(NH_3)_5]^{3+} + NH_3$$

$$\underset{\text{çalt}}{[Co(NH_3)_5]^{3+}} \xrightarrow{+H_2O} [Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]^{3+}$$

S1 görnüşli reaksiýa iki ýa-da ondan köp molekula gatnaşyp, molekulalaryň her haýsy dissosirlenip radikal emele getirýän bolsalar, onda zynjyr görnüşli prosesiň 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:

$$A:A \xrightarrow{h\upsilon} A+A$$

$$\dot{A}+B:B \rightarrow AB+\dot{B}$$

$$\dot{B}+A:A \rightarrow AB+\dot{A}$$

$$\dot{A}+B:B \rightarrow AB+\dot{B}$$

$$\dot{B}+A:A \rightarrow AB+\dot{A}$$ we ş.m.

Meselem:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \dot{Cl}+\dot{Cl}$$

$$\dot{Cl}+H:H \rightarrow HCl+\dot{H}$$

$$\dot{H}+Cl:Cl \rightarrow HCl+\dot{Cl}$$

$$\dot{Cl}+H:H \rightarrow HCl+\dot{H}$$

$$\dot{H}+Cl:Cl \rightarrow HCl+\dot{Cl}$$ we ş.m.

Haýsy hem bolsa, bir radikalyň molekulalar bilen täsir edişmeginiň netijesinde iki sany täze radikal emele gelse, onda zynjyr mehanizmli reaksiýa şahalanmak bilen geçýär:

$2A_2+B_2=2A_2B$ reaksiýa üçin

$$A-A \xrightarrow{h\upsilon} \dot{A}+\dot{A}$$ (zynjyryň başlangyjy)

$$\dot{A}+B-B \rightarrow A\dot{B}+\dot{B}$$ (zynjyryň dowamy)

$$A\dot{B}+A-A \rightarrow A_2B+\dot{A}$$ (zynjyryň şahalanmagy)

$$\dot{B}+A-A \rightarrow A\dot{B}+\dot{A}$$

Meselem:

$$H_2+O_2 \xrightarrow{h\upsilon} {}^{\bullet}OH+{}^{\bullet}OH$$

$$H_2={}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O+{}^{\bullet}H$$

$$H^{\bullet}+O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH+{}^{\bullet}O$$

$$O^{\bullet}+H_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH+{}^{\bullet}H \text{ we ş.m.}$$

Zynjyr reaksiýasynyň esasy aýratynlyklarynyň biri hem reaksiýanyň tizliginiň gabyň ölçegine we görnüşine baglylygydyr. Ýagny, prosesiň 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 çägini kesgitleýär. Şeýle çäkleriň bolmagy köp wagtyň dowamynda düşnüksiz bolup gelýärdi. 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.

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad \Delta H = -485\,kj.$$

Bu reaksiýanyň birinji basganagy zynjyryň başlanmagy

$$H_2 + O_2 \rightarrow 2H\dot{O} \qquad E_1^* = 188\,kj.$$

Ikinji basgançagy zynjyryň dowam etmegi

$$\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H} \qquad E_2^* = 59\,kj.$$

Üçünji basgançak zynjyryň şahalanmagy

$$\dot{H} + O_2 \rightarrow H\dot{O} + \dot{O} \qquad E_3^* = 80\,kj.$$

$$\dot{O} + H_2 \rightarrow H\dot{O} + \dot{H} \qquad E_4^* = 38\,kj.$$

Ahyrky stadiýasy bolsa inert gazynyň molekulasynda ýa-da gabyň diwarynda zynjyryň üzülmegi

$$\dot{O} + \dot{O} + M \rightarrow \dot{O}_2 + M \qquad E_3^* = 0$$

$$\dot{H} + \dot{H} + M \rightarrow H_2 + M \qquad E_1^* = 67\,kj.$$

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:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

reaksiýa ikinji tertiplidir. Sebäbi reaksiýanyň umumy tizligini häsiýetlendirýän stadiýa bimolekulýardyr.

Gazlarda ýa-da suwukluklarda başgaça aýdylanda gomogen sistemada geçýän proseslerin 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:

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

$$3FeS_2 + 8O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2$$

$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$$

Geterogen reaksiýalaryň geçmeginiň aýratynlyklary şulardan ybaratdyr:

1) suwuk ýa-da gaz görnüşli fazadan başky maddalary gövrümden gaty maddanyň araçägine geçirmek prosesi we tersine geçýän proses;

2) himiki öwrülişikleriň geçýän ýerindäki fazalaryň galtaşýan üstüniň ululygy;

3) şol galtaşma üstüniň himiki aktiwliligi.

Erginleriň (suwuk ýa-da gaz) we gaty maddanyň üstüniň arasynda geçýän himiki reaksiýalaryň tizligini geçirmek prosesini hasaba almazdan umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar.

$$\upsilon = kSc_i \qquad 8.20$$

bu ýerde: υ-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 giryärler. 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 υ' we tersine geçýän υ'' reaksiýalaryň tizliklerininiň tapawudyna deňdir. Ýagny,

$$u=\upsilon'-\upsilon''$$

$\upsilon' >> \upsilon''$ $u=\upsilon'$ wagtynda kinetiki öwrülişiksiz bir taraplaýyn reaksiýa bolup geçýär. $\upsilon' \simeq \upsilon''$ bolanda iitaraplaýyn ýa-da kinetiki öwrülişikli reaksiýadyr.

Ýapyk sistemada bolup geçýän öwrülişiksiz birinji tertipli reaksiýa seredip geçeliň:

A→ reaksiýanyň önümi

Berlen şertlerde A maddanyň sistema düşmegi görkezilmeýär. Onuň sarp edilişi himiki reaksiýanyň tizligi bilen kesgitlenilýär.

$$\upsilon = -\frac{dc}{d\tau} = k(C_o - X) = kC \qquad 8.21$$

Bu ýerde k-tizligiň konstantasy: C_o-$\tau=0$ wagtynda A maddanyň konsentrasiýasy; x-τ – 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:

$$C = C_o e^{-k\tau} \qquad 8.22$$

$$X=C_o(1-e^{-k\tau}) \qquad 8.23$$

8.22 we 8.23 deňlemelerden taparys:

$$k = \frac{\ln(c_0 / c)}{\tau} = \frac{2{,}3\lg(c_0 / c)}{\tau}$$

ýa-da

$$k = 2{,}3\frac{\lg(c_1 / c_2)}{\tau_2 - \tau_1} \qquad 8.24$$

Bu deňleme eksperimental alnan ululyklar boýunça *k*-yň 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 öwrülmek wagty ulanylýar. Bu ululyga başgaça *ýarymdargama periody* diýilýär we onuň bahasyny 8.24 aňlatmany üýtgedip taparys:

$$\tau_{0,5} = \frac{2{,}3[\lg c_o - \lg(c_o / 2)]}{k} = \frac{2{,}3\lg 2}{k} = \frac{0{,}692}{k} \qquad 8.25$$

birinji tertipli reaksiýalarda ýarymdargama periody maddanyň başlangyç konsentrasiýasyna bagly däldir. Ol diňe reaklsiýanyň tizliginiň konstantasy bilen kesgitlenilýär.

8.21 aňlatmany matematiki derňemek bilen molekulanyň ortaça ýaşaýan wagtyny $\tau_{or.}$ Tapmak bolar.

$$\tau_{or} = \frac{1}{k} \qquad 8.26$$

8.25 we 8.26 aňlatmalardan alarys:

$$\tau_{or} = \frac{1}{A} e^{\frac{E^*}{RT}} \qquad 8.27$$

bu ýerden görnüşi ýaly molekulanyň ortaça ýaşaýan 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.

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

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:

$$A + B \rightarrow \text{reaksiýanyň önümi}$$

Bu ýagdaýda reaksiýanyň tizligi üçin aňlatmany aşakdaky ýaly ýazmak bolar.

$$v = -\frac{dc}{d\tau} = kc_A c_B$$

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:

$$C_A=C_{OA} - X \; ; \; C_B=C_{OB} - X$$

Bu şertde 8.28 deňlemäni şeýle görnüşde ýazmak bolar.

$$v=k(c_{oA} - x)(c_{oB} - x)$$

bu ýerden,

$$k = \frac{2,3}{(c_{oA} - c_{oB})\tau} \lg \frac{(c_{oA} - x)c_{oB}}{(c_{oB} - x)c_{oA}} \qquad 8.29$$

Ikinji tertipli reaksiýa üçin *k*-yň *ölçegi l/mol·c*-dir.

Eger A we B kompenentleriň başky konsentrasiýalary deň bolsa, onda ýokarky reaksiýanyň tizligi üçin 8.28 we 8.29 aňlatmalar şu görnüşi alar:

$$v=kc^2=k(C_o - x)^2$$

bu ýerden,

$$C = \frac{c_o}{1 + kc_o\tau} \quad \text{ýa-da} \quad \frac{1}{c} = \frac{1}{c_o} + k\tau \qquad 8.30$$

8.30 deňlemeden *k*-ny taparys $k = \dfrac{c_o - c}{c_o c\tau}$ 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 konstantasyna däl-de eýsem, maddalaryň başky konsentrasiýasyna hem ters proporsionaldyr.

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{kc_o} \qquad 8.32$$

Alnan aňlatmalar (*A + B → reaksiýanyň önümi*) ýaly ýönekeý reaksiýalar üçindigini belläliň.

αA+βB→ reaksiýanyň önümi tipli reaksiýalary bolsa ondan has çylşyrymlyrak deňlemeler bilen aňladylýar. Ýöne käbir ýagdaýlarda reaksiýanyň ikinji tertibiniň deňlemesi hem ulanarlyklydyr.

Öwrülişiksiz *n*-nji tertipli reaksiýa seredeliň:

A+B+C+…….→ reaksiýanyň önümi.

Bular ýaly reaksiýalaryň tizligi ähli komponentleriň başky konsentrasiýasy deň bolan ýagdaýynda aşakdaky deňleme bilen aňladylýar.

$$\upsilon = \frac{dc}{d\tau} = kc^n = k(c_o - x)^n \qquad 8.33$$

Bu ýerde *n*-komponentleriň sany we reaksiýanyň tertibi. Bu deňlemeden aşakdaky aňlatmalary alarys:

$$c = c_o[1 + c_o^{n-1}(n-1)k\tau^{\frac{1}{n-1}}] \qquad 8.34$$

$$k = \frac{1}{(n-1)\tau}\frac{c_o^{n-1} - c^{n-1}}{c_o^{n-1}c^{n-1}} \qquad 8.35$$

$$\tau_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{c_o^{n-1}} \qquad 8.36$$

8.34, 8.35 we 8.36 deňlemeleri *n*-iň islendik bahasynda *n*-nji tertipli öwrülişiksiz reaksiýalar üçin ulanarlyklydyr.

Indi bolsa birinji tertipli öwrülişikli *A⇆B* tipli reaksiýalara seredeliň. Bu reaksiýalar şol bir wagtyň özünde göni (saga) hem-de tersine (çepe) geçýär. Bularyň tizligine laýyklykda, aşakdaky ýaly aňlatmak bolar.

$$\upsilon' = k'c'$$

$$\upsilon''=k''c''$$

reaksiýalaryň jemleýji tizligini aşakdaky görnüşde ýazmak bolar

$$\upsilon_{\text{jem.}} = \upsilon'-\upsilon'' = -\frac{dc}{d\tau} = k'c'-k''c''$$

8.37

A we *B* komponentleriň $c_o^{'}$ we $c_o^{''}$ başky konsentrasiýalary deň bolanda, olaryň τ-wagtyň dowamynda göwrümiň bir birliginde reaksiýa giren mukdary *x* bolsa onda,

$$c' = c_o^{'} - x \qquad \text{we} \quad c'' = c_o^{''} - x.$$

Muny 8.37 deňlemede ýerine goýup alarys:

$$v_{\text{jem.}} = k'c'_o - k''c''_o - (k' + k'')\,x.$$

Bu deňlemäni 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 proseslerin biri bolan öwrülişiksiz parallel we yzygiderli reaksiýalaryň tizliginiň konstantasynyň matematiki aňlatmasy ýokarkylardan has çylşyrymlydyr.

Biz ýapyk sistemadaky proseslerin kinetikasyna seretdik. Indi bolsa töweregimizdäki bolup geçýän maddalaryň öwrülişigine, ýagny açyk sistemadaky himiki reaksiýalara geçeliň. Muňa mysal edip reaktordaky erginleriň hemişelik basyşdaky ideal garyşmagynyň reaksiýasynyň kinetikasyny görkezmek bolar.

Goý, *V* göwrümli reaktorda C_{oi} konsentrasiýasiýaly reagentleriň ergini υ-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 prosesiň stasionar däl başky stadiýasy üçin aşakdakyny alarys.

$$C_A = \frac{UC_{oA}}{U+kV}\left(1+\frac{kV}{U}e^{-\frac{U+kV\tau}{V}}\right) \quad ;$$

$$C_B = \frac{kVC_oA}{U+kV}\left(1-e^{-\frac{U+kV\tau}{V}}\right) \qquad 8.38$$

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 skobkanyň içindäkiler τ-yň artmagy bilen çalt üýtgeýär, ýagny bire ýakynlaşýar. Şol ýagdaýda reaksiýanyň tizligi şeýle görnüşi alar:

$$v = \frac{kVUC_oA}{U+kV} \qquad 8.39$$

bu aýdylanlar 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 ingibatoryň 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 geçýän reaksiýanyň elementar aktlary şonça hem köp bolar. Şeýlelikde, reaksiýanyň tizligi reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna göni proporsionaldyr (maddalaryň täsir edişme kanuny).

Bimolekulýar reaksiýalar üçin:

$$H_2 + J_2 = 2HJ$$

Maddalaryň täsir edişme kanuny aşakdaky ýaly kinetiki deňleme bilen aňladylýar:

$$\upsilon = k[H_2]\cdot[J_2]$$

υ-reaksiýanyň tizligi

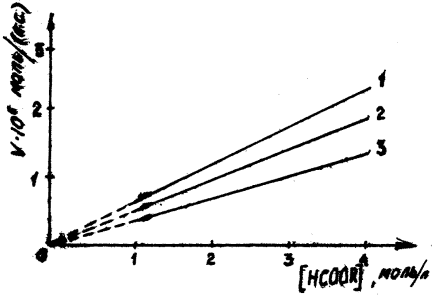
$[H_2]$ we $[J_2]$ wodorodyň we iodyň konsentrasiýalary. Trimolekulýar reaksiýa üçin bolsa kinetiki deňleme aşakdaka deňdir:

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

$$\upsilon = K[NO]^2\cdot[Cl_2]$$

Proporsionallyk koeffisiýenti K reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi diýip 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 konsentrasiýasyna 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 gelýärler:

$$HCOOR \xrightarrow{OP} RH + CO_2$$

$R=C_5H_{11}$, $i-C_8H_{17}$,

Reaksiýanyň tizligi efirleriň konsentrasiýalaryna we gurluşyna baglydyr.(8.2 –nji surat).

Bu suratdan görnüşi ýaly reaksiýanyň tizligi efirleriň gurluşyna baglydyr. ýagny, konsentrasiýalarynyň deň artýandygyna garamazdan dürli efirler üçin reaksiýalaryň tizligi deň däldir. 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 hemişeligi K temperatura bagly bolup, dürli temperaturalarda ol dürli bahalary alýandyr.

Tizligiň temperatura baglylygyny W a n t –G o f f eksperimental subut edip, sistemanyň temperaturasy her bir 10^oS 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 $\mathcal{V}$ we $\mathcal{V}$ özara aşakdaky ýaly baglanyşyklydyrlar:

$$\mathcal{V}_2 = \mathcal{V}_1 a^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \qquad 8.40$$

diýmek, sistemanyň temperaturasy 100^oS artanda, a-ortaça bahasy 3 deň bolsa, reaksiýanyň tziligi:

$$\mathcal{V}_2 = \mathcal{V}_1 3^{\frac{120-20}{10}} = \mathcal{V}_1 3^{10} = \mathcal{V}_1 59049$$

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 barý-ýogy $\sqrt{373:273} = 1{,}2$ esse artar.

Diýmek, temperaturanyň reaksiýanyň tizligine bolan şeýle güýçli täsiriniň esasy sebäbini başga zatdan gözlemek gerek.

Molekulalaryň çaknyşmalarynyň köpüsi olaryň arasynda himiki täsir edişmäge getirmeýär. Himiki özaratäsir edişme molekulalaryň elektron dykyzlyklary 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.

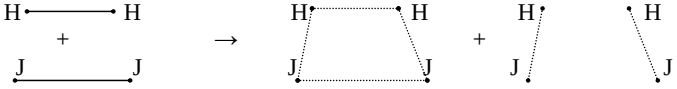
Şunuň bilen himiki öwrülişmelerde sistema başky energetiki ýagdaýdan $\Sigma H_{baş.}$ ahyrky (ýagny önümleriň emele gelýän ýagdaýyndaky) energetiki ýagdaýa energetiki barýeriň $E_{akt.}$ üsti bilen geçýändir.

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 $H_2 \ldots J_2$ emele getirýär.

Bu kompleksde *HJ* baglanyşygy *H-H* we *J-J* baglanyşyklarynyň dargamagy bilen bir wagtda ýüze çykyp başlaýar.



aktiw kompleks

netijede, aktiwleşdirme energiýasy (168 kj) berlen molekulalardaky (*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 maddalryň aktiw kompleks ýagdaýyna öwürmek üçin sarp edilýän energiýadyr. Egerde *HJ* dargamaklyk reaksiýasy mümkin bolsa:

$$2HJ_{(r)}=H_2 + J_2$$

onda ol endotermikidir, sebäbi bu proses üçin $\Delta H > 0$ uludyr.

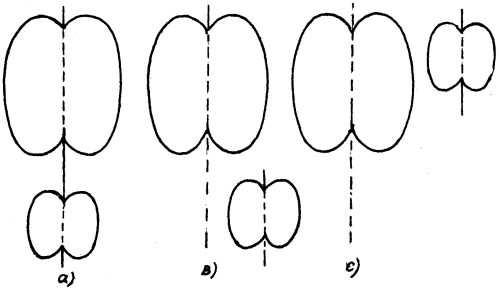
Netijede reaksiýanyň aktiwleşdirme energiýasy $\vec{E}_{akt}$ uly bolup, ony şeýle ýazmak bolar:

$$\overleftarrow{E}_{akt.} = \overrightarrow{E}_{akt.} + \Delta H$$

ΔH – reaksiýanyň ýylylyk effekti.

Aktiwleşdirme energiýasyndan başga himiki reaksiýanyň geçmegi üçin esasy şertiň biri çaknyşma geçen wagtynda molekulalaryň birbirine oriýentirlenmegidir.(8.3-nji surat).

Aktiw kompleksde $H_2 \ldots J_2$ elektron dykyzlyklarynyň 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.



8.3-nji surat. Molekulalaryň biri-birine oriýentirlenmegi.

Çaknyşmalarda mümkin bolan amatly oriýentasiýa aktiwleşdirme entropiýasy bilen $\Delta S_{akt.}$ häsiýetlendirilýär we ol aşakdaky gatnaşyga deňdir:

$$\Delta S_{akt.} = \frac{\textit{amatly bolan oriýentasiýalaryň görnüşiniň sany}}{\textit{mümkin bolan oriýentasiýalaryň görnüşleriniň umumy sany.}}$$

Diýmek, oriýentasiýa üçin talap nähili güýçli bolsa $\Delta S_{akt.}$ bahasy şonça hem kiçidir.

Reaksiýanyň tizliginiň temperatura, aktiwleşdirme energiýasyna we aktiwleşdirme entropiýasyna baglylygyny, tizliginiň konstantasynyň formulasynyň üsti bilen aňlatmak bolar.

Ýagny:
$$K = Ze^{\frac{-E_{AKT.}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_{AKT}}{R}} \qquad 8.41$$

Z –molekulalaryň sekuntdaky 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:

$$H_{2(r)} + J_{2(r)}=2HJ_{(r)}$$

Reaksiýa üçin temperaturanyň 100° ýokarlandyrylmagy reaksiýanyň tizligini takmynan 1000 esse artdyrýar.

Mundan başga-da bu deňlemeden görnüşine görä, aktiwleşdirme energiýasy näçe uly bodugyça, temperaturanyň reaksiýanyň tizligine bolan täsiri şonça uludyr.

8.4.3.3. KATALIZATORYŇ TÄSIRI

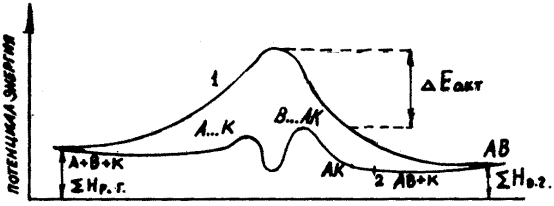
Reaksiýanyň tizligine köplenç halatlarda sistemada reaksiýa gatnaşýan maddalar bilen, aktiw kompleksleri emele getirip bilýän "üçünji" komponente hem baglydyr. Netijede reaksiýanyň tizliginiň üýtgemegi onuň aktiwleşdirme energiýasynyň üýtgemegine bagly bolup, aralyk stadiýadaky prosesler hem başgaçadyr.

"Üçünji" komponent aktiwleşdirilen kompleks dargadylandan soňra, reaksiýada emele gelýän maddalaryň düzümine girmeýär. Diýmek, prosesiň umumy deňlemesi öňküligine 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 täsir edişýär.

$$A+K \rightarrow [A\ldots\ K];\ [A\ldots.\ \ldots K] \rightarrow AB+K.$$

Bu stadiýalaryň aktiwleşdirme energiýalary K-maddasyz geçýän prosesiň aktiwleşdirme energiýasyndan pes bolsalar, onda prosesiň tizligi ep-esli artar we bular ýaly maddalara *katalizatorlar* diýip at berýärler. Reaksiýanyň tizligini peseldýän maddalara bolsa ingibitorlar diýilýär.



8.4-nji surat. Katalizatorly we katalizatorsyz reaksiýalaryň koordinatlary.

Şeýlelikde, katalizator diýip, reaksiýanyň tizligini ulaldýan we reaksiýadan soňra himiki häsiýetlerini üýtgetmeýän maddalara aýdylýar.

Katalizatoryň kömegi bilen diňe termodinamiki mümkin bolan ($\Delta G<0$) proseslerin tizligini üýtgetmek bolar.

AB-maddanyň katalizatoryň gatnaşmagynda (2-nji diagramma) we katalizatorsyz (1-nji diagramma) emele gelmeginiň energetiki diagrammasyndan görnüşine görä, (8.4-nji sur.) prosese katalizatoryň gatnaşmagy reaksiýanyň aktiwleşdirme energiýasyny ΔE ululyga azaldýar.

Katalizatoryň prosesiň aktiwleşdirme energiýasyny $E_{akt.}$ kemeltmäge bolan täsirini iodly wodorodyň dargamagynyň reaksiýasynyň mysalynda aýdyň görmek bolar:

$2HJ=H_2 + J_2$	$E_{akt.}$ 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^oK aktiwleşdirme energiýasynyň bary-ýogy 40 kj kemelmegi onuň tizligini 30000 esse artdyrýar.

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.

$$A + X \rightleftarrows (A - X)^* \rightarrow B + X$$

bu ýerde *X* –katalizator; *(A – X)** –aktiwleşen kompleks. Bu reaksiýanyň tizligi aşakdaka deňdir.

$$v = kC_AC_X \qquad 8.42$$

bu ýerde C_X –katalizatoryň konsentrasiýasy. Bu prosesi aralyk ýagdaýy

*(A–X)** görkezmän hem ýazmak bolar.

$$A - X \rightarrow B + X$$

Şeýle reaksiýalaryň tizliginiň konstantasy olaryň katalizatorsyz prosesinden aktiwleşdirme energiýanyň kiçelmeginiň hasabyna uludyr. Iki stadiýaly katalizatorly reaksiýalaryň geçişini şeýle ýazmak bolar:

$$A + X \underset{k_2''}{\overset{k_1'}{\rightleftarrows}} AX \qquad \text{(birinji basgançak)}$$

$$AX + B \xrightarrow{k_2} AB + X \qquad \text{(ikinji basgançak)}$$

Eger-de $k'_1 > k_2$ bolsa, onda birinji stadiýa öwrülişikli bolar. onuň deňagramlylyk konstantasyny şeýle aňlatmak bolar:

$$k = \frac{C_{AX}}{C_A \cdot C_X} \qquad 8.43$$

Ikinji öwrülişiksiz stadiýanyň tizligi aşkdaka deňdir.

$$\mathcal{V}_2 = k_2C_{AX}C_B \qquad 8.44$$

8.43 we 8.44 aňlatmalary goşup alarys.

$$\mathcal{V}_2 = k_2KC_AC_BC_X \qquad 8.45$$

AX-y kähalatlarda Arreniusyň aralyk maddasy diýlip atlandyrylýar we 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 proseslerin has häsiýetli aýratynlyklarynyň biri gomogen we geterogen katalizatorly reaksiýalardyr.

Gomogen katalizatorly prosesler gazlarda seýrek duş gelýärler. Sebäbi gaz görnüşli katalizatorlar örän seýrekdir. Mysal edip asetaldegidiň pirolizini görkezmek bolar. Katalizatory gaz görnüşli ýoddyr.

$$CH_3COH + J_2 \rightarrow CH_4 + CO$$

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, alkilirlemek reaksiýalary degişlidir. Katalizatoryň kislotalagyna ýa-da esaslygyna 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 gelýän katalizatorlaryň gatnaşmagyndaky reaksiýalaryň tizliklerinin jemine deňdir.

$$\mathcal{V}_{um.} = \sum \mathcal{V}_i = C_1 C_2 \sum k_i C_i = k C_1 C_2 \qquad 8.46$$

bu ýerde

$$k = k_0 + k_{H^+} \cdot C_{H^+} + k_{OH^-} \cdot C_{OH^-} + \sum k_{kisl.} C_{kisl.} + \sum k_{esas.} C_{esas}$$

(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 stadiýasy:

$$R_1-\underset{(C_1)}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-O-R_2+H^+ \quad \left[R_1-\underset{(C_2)}{\overset{\overset{O}{|}}{C}}-O-R_2\right]^+ \quad -H$$

deňagramlylyk ýagdaýy

ikinji basgançak:

$$\left[R_1-\overset{\overset{O}{|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{O}-R_2\right]^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} \left[R_1-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{C}}-\overset{\overset{H}{|}}{O}-R_2\right]^{+(*)}$$

aktiw kompleks

üçünji basgançak:

$$\left[R_1-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{C}}-\overset{\overset{H}{|}}{O}-R_2\right]^{+(*)} \xrightarrow{k_3} R_1\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH+R_2OH+H^+$$

Birinji stadiýa deňagramlylyk ýagdaýyna örän çalt geçýär, ýagny:

$$\frac{k_1''}{k_1'}=K=\frac{C_2}{C_1C_{H^+}}; \qquad 8.47$$

Ikinji stadiýa haýal bolup geçýär. Reaksiýanyň tizligini şu stadiýa, başgaça aýdanyňda haýal geçýän stadiýa kesgitleýär we ol aşakdaka deňdir.

$$\upsilon_2=k_2C_2C_{H_2O} \qquad 8.48$$

8.47 aňlatmadan C_2-niň bahasyny 8.48 deňlemede ýerine goýup alarys.

$$\upsilon_2=k_2KC_1C_{H^+}\cdot C_{H_2O} \qquad 8.49$$

Üçünji stadiýa aktiw kompleksiň dargamak prosesi bolup ol reaksiýanyň önüminiň emele gelmegine getirýär.

Metallaryň kompleks birleşmeleriniň gatnaşmagyndaky gomogen katalizine okislenmek hem-de gaýtarylmak, gidrirlemek we gidrotasiýa, polimerizasiýa we izomerizasiýa reaksiýalary degişlidir.

Mysal üçin, palladiý katalizatorynyň gatnaşmagyndaky etileniň uksus aldegidine çenli okislenmegi:

$$C_2H_4 + PdCl_4^{2-} + H_2O \rightarrow CH_3COH + 4Cl^- + 2H^+ + Pd$$

Emele gelen palladiniň okislenmegi mis ionlarynyň Cu^{2+} gatnaşmagynda bolup geçýär.

$$\mathrm{Pd} + 4\mathrm{Cl}^- + 2\mathrm{Cu}^{2+} \rightarrow \mathrm{PdCl}_4^{2-} + 2\mathrm{Cu}^+$$

Mis ionlary Cu^+ howadaky kislorodyň hasabyna Cu^{2+}-e çenli okislenýärler.

$$2\mathrm{Cu}^+ + 2\mathrm{H}^+ + 1/2\mathrm{O}_2 \rightarrow 2\mathrm{Cu}^{2+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

Bu prosesi senagat şertlerinde ilkibada 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 proseslerin gomogenliden artykmaçlygy, olaryň amatlylygyndan hem-de reaksiýa gatnaşýan maddalardan aňsatlyk bilen bölünýänligindan ybaratdyr. Geterogen katalizatoryň esasy häsiýetleriniň biri aktiw üstüniň ululygydyr.

Geterogen katalizatorly prosesler birnäçe stadiýadan ybaratdyr, ýagny:

$$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$$

8.4-nji tablisa.

Geterogen katalizatorly prosesler

Hadysanyň ady	**Katalizatorly reaksiýa**	**Katalizator**
Okislenme	$NH_3 \rightarrow NO_2$	*Pt*
	$SO_2 \rightarrow \rightarrow SO_3$	V_2O_5, V_2O_4
	$CO+H_2O \rightarrow \rightarrow CO_2+H_2$	*Fe*, Fe_3O_4
	$CH_3OH \rightarrow \rightarrow CH_2O$	*Ag*, Ag_2O
Sintez	$N_2+3H_2 \rightarrow \rightarrow 2NH_3$	*Fe, Mo, Os*
	$CO+2H_2 \rightarrow \rightarrow CH_3OH$	*Cu, ZnO, Zn*, Cr_2O_3
Gidrirlemek we degidrirlemek	$>C=C< \leftrightarrows >CH-CH<$	Metallaryň oksidleri we sulfidleri

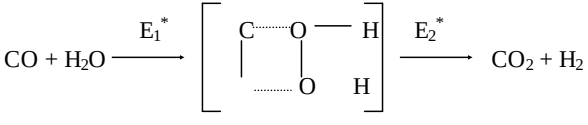
Bu proses tablisadan görnüşi ýaly demriň oksidiniň katalizator bolup gatnaşmagynda geçýär. Proses birnäçe stadiýalara bölünýär.

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 giríän maddalaryň konsentrasiýasynyň ulalmagy). Ýöne katalizatoryň täsiriniň düýp manysy onuň üsti bilen reaksiýa giríänmolekulalaryň himiki täsir edişmeginden ybaratdyr. Ony şeýle shema bilen görkezmek bolar.



Katalizatoryň
üstündäki aktiw
kompleks

Reaksiýanyň tizligini kesgitlemek üçin aşakdaky deňlemeden peýdalanarys.

$$\upsilon = k\Gamma_{CO}\Gamma_{H_2O} \qquad 8.50$$

bu ýerde k-geterogen katalizatorly reaksiýalaryň tizliginiň konstantasy. Ol $k_{ads.}e^{-\frac{E^*}{RT}}$ ululyga proporsionaldyr (bu ýerde $k_{ads.}$-adsorbirlenmegiň konstantasy, E^*-prosesiň aktiwleşmek energiýasy).

8.5. HIMIKI DEŇAGRAMLYLYK

8.5.1. HIMIKI DEŇAGRAMLYLYGYŇ HEMIŞELIGI

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 çykýar.

Meselem öwrülişikli gomogen reaksiýalarda göni we ters reaksiýalaryň tizlikleri massalaryň täsir edişme kanunyna laýyklykda reaksiýa gatnaşýan we emele gelýän maddalaryň konsentrasiýalaryna baglydyr.

$$N_{2gaz}+3H_{2\ gaz}\rightleftarrows 2NH_{3gaz}$$

Onda göni we ters reaksiýalaryň tizlikleri aşakdaka deňdir.

$$\vec{\upsilon} = \vec{K}C_{N_2}\cdot C^3_{H_2} \text{ we } \overleftarrow{\upsilon} = \vec{K}\cdot C^2_{NH_3}$$

Eger-de N_2 we H_2 himiki prosese gatnaşýan maddalar bolsa, onda reaksiýa başlanan wagtynda onuň göni tizligi ($\vec{\upsilon}$) maddalaryň ilki başdaky konsentrasiýalaryna baglydyr, ters reaksiýanyň tizligi bolsa nula deňdir ($\overleftarrow{\upsilon} = 0$). 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 dargaýan maddalaryň sany deňleşýär.

Diýmek, $\vec{\upsilon} = \overleftarrow{\upsilon}$

Onda $\vec{K} C_{N_2} \cdot C_{H_2}^3 = \vec{K} \cdot C_{NH_3}^2$

ýa-da $\dfrac{\vec{K}}{\overleftarrow{K}} = \dfrac{C_{NH_3}^2}{C_{N_2} C_{H_2}^3}$

Berlen temperaturada $\vec{K}$ we $\overleftarrow{K}$ hemişelik bolanlygy sebäpli olaryň gatnaşyklary hem hemişelikdir.

Onda $\dfrac{\vec{K}}{\overleftarrow{K}}$ ululygy K bilen belgiläp alarys:

$$K = \frac{C_{NH_3}^2}{C_{N_2} C_{H_2}^3} \qquad 8.51$$

başgaça: $$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Bu ýerde K – himiki deňagramlylygyň konstantasy diýip at berilýär, deňleme bolsa maddalaryň täsir edişme kanunynyň matematiki formulasynyň bir görnüşidir.

Umumy görnüşli reaksiýa üçin

$$mM+nN+lL+\ldots=kK+rR+iI+\ldots$$

deňagramlylygyň konstantasy

$$K = \frac{C_K^k \cdot C_R^r \cdot C_I^i}{C_M^m \cdot C_N^n \cdot C_L^l}$$ ýa-da $$K = \frac{[K]^k [R]^r [I]^i \ldots}{[M]^m [N]^n [L]^l \ldots}$$ deňdir.

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

$$K = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} \qquad 8.52$$

Deňagramlylyk ýagdaýy berlen şertde reaksiýanyň öz-özünden *($\Delta G<0$)* diňe belli bir predele çenli geçip biljekdigini häsiýetlendirýär.

Eger-de sistemada deňagramlylyk ýagdaýy emele gelen bolsa, onda onuň izobar-izotermiki potensialy nula deňdir *($\Delta G=0$)* we üýtgeýän däldir.

Himiki deňagramlylygyň konstantasy maddalaryň himiki häsiýetlerine, temperatura bagly bolup, maddalaryň konsentrasiýalaryna, basyşa (uly bolmadyk) bolsa bagly däldir. Deňagramlylygyň konstantasynyň temperatura, reaksiýanyň standart izobar-izotermiki potensialyna, entalpiýa we entropiýa faktorlaryna baglylygyny aşakdaky ýönekeý deňleme bilen aňlatmak bolar.

$$\Delta G^o = -RT\ln K \qquad 8.53$$

Deňlemeden görnüşine görä ΔG-iň otrisatel bahasy uly boldugyça *($\Delta G<<0$)* K-hem şonuň ýaly uludyr, ýagny deňagramlylyk ýagdaýyndaky maddalaryň garyndysynda, reaksiýanyň netijesinde emele gelen maddalar agdyklyk edýändir. ΔG-iň polojitel bahasy näçe uly boldugyça bolsa ($\Delta G>>0$) deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistemada reaksiýa gatnaşýan maddalar agdyklyk edýändir.

8.53 deňleme berlen ΔG^o boýunça K, soňra bolsa maddalaryň deňagramlylyk ýagdaýyndaky konsentrasiýalaryny (parsial basyşlaryny) hasaplamaga mümkinçilik berýär.

Eger-de $\Delta G^o = \Delta H - T\Delta S^o$

deňdigini göz öňünde tutsak, onda käbir ýönekeýleşdirmelerden soňra

$$-RT\ln K = \Delta H - T\Delta S^o$$

deňlemäniň çep we sag taraplaryny (-1) köpeldip alarys:

$$RT\ln K = -\Delta H + T\Delta S^{o}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{o}}{RT} + \frac{\Delta S^{o}}{R} \qquad 8.54$$

$$K = e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

Deňlemeden görnüşine görä deňagramlylygyň konstantasy temperaturanyň üýtgemegini örän ýiti duýýandyr. 8.54 deňleme deňagramlylygyň konstantasyna maddalaryň himiki häsiýetleriniň täsiri, onuň entalpiýasy we entropiýa faktorlaryna nähili baglydygyny görkezýär.

8.5.2. LE ŞATELENIŇ PRINSIPI

Himiki deňagramlylyk ýagdaýy berlen üýtgemeýän şertde islendik wagta çenli saklanyp biler.

Eger-de berlen şert üýtgese, onda gapma-garşylyklaýyn reaksiýalaryň tizlikleriniň dürli derejede üýtgemekligi sebäpli deňagramlylyk 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 prinsipi 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 prosesiň 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

$$3H_2+N_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad \Delta H^o=-46{,}2 \text{ kj.}$$

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 ene-de täze şertde deňagramlylyk ýagdaýyna gelýär.

Täze deňagramlylyk ýagdaýynda hemme maddalaryň konsentrasiýalary başdaky ýagdaýdan üýtgeşik bolup, olaryň deňagramlylygyň konstantasy bilen aňladýan özara gatnaşyklary bolsa öňküligine üýtgemän galýar.

Şeýlelikde, deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistemada maddalaryň haýsy hem bolsa biriniň konsentrasiýasynyň üýtgedilmegi reaksiýa gatnaşýan ähli maddalaryň konsentrasiýalarynyň üýtgemegine getirýär.

Le Şateleniň prinsipiniň esasynda deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistemada haýsy hem bolsa bir reagentiň mukdarynyň artdyrylmagy, deňagramlylygy şol reagentiň konsentrasiýasynyň kemelmegine getirýän reaksiýanyň geçýän tarapyna gyşardýar, 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 aňlatma boýunça deňagramlylygyň konstantasy temperaturany örän ýiti duýýandyr.

Ýagny,

$$K = 10^{\frac{-\Delta H^o}{19{,}14T}} \cdot 10^{\frac{\Delta S^o}{19{,}14}}$$

Bu ýerde ikinji köpeldiji temperaturasyz koeffisientdir.

Birinji köpeldijide ΔH^o-yň alamatynyň + ýada – bolmagy deňagramlylyk konstantasynyň nähili üýtgejekdigini kesgitleýär. Eger-de alamaty polojitel 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^o-yň alamatyna we ululygyna baglydyr, ýagny $\Delta H=0$ bolanda, onda deňagramlylygyň konstantasy temperatura bagly däldir. ΔH^o-yň bahasy nuldan 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,

$$C+H_2O=CO+H_2$$

ΔH^o_{298}=131,4 kj. $\Delta S^o_{298}=132{,}8$ j/(mol☼K) $\Delta\upsilon=1$

Ýokarda görkezişimiz ýaly deňagramlylyk konstantasy gaz görnüşli maddalar üçin aşakdaka deňdir.

$$K=\frac{P_{CO}P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

Daltonyň kanuny boýunça sistemadaky umumy basyş parsial basyşlaryň jemine deňdir.

$$P_{um.}=P_{CO}+P_{H_2}+P_{H_2O}$$

Reaksiýanyň deňlemesinden görnüşi ýaly

$$P_{CO}=P_{H_2}$$

Deňlemeler sistemasyny çözüp ähli komponentleriň parsial basyşyny hem-de özara täsir edişmeginiň derejesini kesgitleýäris.

$$\alpha = \frac{P_{CO} + P_{H_2}}{P_{um.}}$$

Parsial basyşlaryň bahasyny ýerinde goýup alarys.

$$\alpha = \frac{2K}{P_{um.}}[\sqrt{1 + \frac{P_{um.}}{K}} - 1] \qquad 8.55$$

Deňlemeden görnüşi ýaly reaksiýanyň geçijilik derejesi α umumy basyşa $P_{um.}$ baglydyr. Bu baglanyşyk *1127 K*-da we *K=1* bolanda deňagramlylyk üçin aşakdaky ýaly bolar:

$P_{um.}P_a$	$1{,}013\cdot10^{6}$	$1{,}013\cdot10^{5}$	$1{,}013\cdot10^{6}$	$1{,}013\cdot10^{3}$
α	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-2}$	$1{,}3\cdot10^{-1}$

Görşümiz 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 süýşýär.

Eger reaksiýanyň geçmegi bilen gaz görnüşli molekulalaryň sany üýtgemeýän bolsa, onda onuň geçijilik derejesi umumy basyşa bagly däldir. Mysal üçin:

$$HCl = 1/2H_2 + 1/2Cl_2, \qquad K = \frac{P_{H_2}^{1/2} + P_{Cl_2}^{1/2}}{P_{HCl}}$$

Bu ýerde hem ýokarky reaksiýadaky ýaly:

$$P_{um.} = P_{HCl} + P_{H_2} + P_{Cl_2}, \qquad \alpha = \frac{P_{H_2} + P_{Cl_2}}{P_{um.}}$$

Bu üç deňlemeleri bilelikde çözüp alarys.

$$\alpha = \frac{2K}{2K+1} \qquad 8.56$$

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.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows (CH_3COO^-)H_2O + (H^+)H_2O$$

$$C_{CH_3COOH} = (1-\alpha)C_o, \quad C_{CH_3COO^-} = \alpha C_o, \qquad C_{H^+} = \alpha C_o.$$

Deňagramlylygyň konstantasy üçin indiki aňlatmany ulanmak bolar.

$$K = \frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = \frac{C_o^2\alpha^2}{C_o(1-\alpha)} = \frac{C_o\alpha^2}{1-\alpha} \qquad 8.57$$

Uksus kislotasy gowşak elektrolit bolansoň hem-de dissosiýasiýa az geçensoň $1-\alpha \to 1$ diýip kabul etmek bolar. Bu ýagdaýda:

$$K = C_o\alpha^2 \text{ deňdir we } \alpha = \sqrt{K/C_o}$$

Diýmek, ereýän maddanyň umumy konsentrasiýasynyň ulalmagy 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 öwrülişiksiz prosesleriň termodinamikasy giň gerim bilen ösýär. Munuň ylmyň we tehnikanyň dürli ýerlerinde gönüden –göni biologiki prosesleri öwrenmekde uly ähmiýeti bardyr.

Öwrülişiksiz 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 öwrülişiksiz reaksiýa, ýagny kömrüň bertolet duzunyň garyndysynda ýanmagyna seredeliň.

$$\frac{2}{3}KClO_3 + C \rightarrow \frac{2}{3}KCl + CO_2$$

Bu proses üçin $\Delta H^o=422,6$ *kj.*, $\Delta S^o=167,8$ Gibbsiň energiýasynyň deňlemesi bolsa $\Delta G^o=-422600-T\odot 167,8$. Goşulyjylaryň alamatlarynyň birmeňzeşligi bu prosesiň hemme temperaturalarda ekzoergiki bolup galýandygyny görkezýär. Şeýle hem onuň deňagramlylyk konstantasy $K = P_{CO_2} 0^o S$ temperaturada-da örän uly baha bolup bilmejek ululyga $K=10^{90}$ deňdir. Bu mysaldan görnüşi ýaly öwrülişiksiz prosesler ΔH^o we ΔS^o ululyklaryň alamatlarynyň dürlüligi bilen beýan edilýär. Ýagny, entropiýanyň ulalmagy bilen geçýän ähli ekzotermiki reaksiýalar öwrülişiksizdirler. Öwrülişiksiz 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 öwrülişikli prosesler bilen öwrülişiksiz reaksiýalary garyşdyrmak bolmaýar. Mysal üçin, otag temperaturasynda aşakdaky reaksiýa boýunça kislorodyň atomynyň emele gelmeginiň mümkin däldigi bellidir.

$$O_2=2O \qquad \Delta G^o=493700-T116,7$$

Ýöne, örän ýokary temperaturada $T>>3000^oK$ deňagramlylyk kislorodyň atomynyň emele gelmegine tarap süýşer we proses öwrülişiklidir (4230^oK 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 additiwliliginiň bolmagydyr. Mysal üçin, $Ag_4Fe(CN)_6$-duzy suwda örän az eräp dissosirlenýärler.

$$Ag_4Fe(CN)_6 + H_2O = 4Ag^+ + Fe(CN)_6^{4-}$$

25^oS-da bu deňagramlylygyň konstantasy şeýle bolar.

$$K' = C^4_{Ag^+} C_{Fe(CN)^{4-}_6} = 1{,}5 \cdot 10^{-41}$$

Şu bahany ulanyp Gibbsiň energiýasyny taparys:

$$AC^0 = -19{,}14 \cdot 298 \lg 1{,}5 \cdot 10^{-41} = 233\,\text{kj}.$$

Ýöne kompleks aniony $Fe(CN)^{4-}_6$ 25^oS-da ýene-de elektrolitiki dissosiasiýa geçýär:

$$Fe(CN)^{4-}_6 = Fe^{2+} + 6CN^-$$

Deňagramlylygyň konstantasy aşakdaka deňdir.

$$K'' = \frac{C_{Fe^{2+}} C^6_{CN}}{C_{Fe(CN)^{4-}_6}} = 5 \cdot 10^{-37}$$

Dürli temperatura we basyş üçin deňagramlylygyň ýagdaýlaryny kesgitlemek bilen reaksiýanyň geçmegi üçin has amatly bolan şertleri saýlap almak bolar.

Gibbsiň energiýasy bolsa $-\Delta G_2 = -19{,}14 \cdot 298 lg 5 \cdot 10^{-37} = 207{,}1$ *kj.*

Deňagramlylyklar kompleks anionlaryň $Fe(CN)^{4-}$ konsentrasiýasynyň umumylygy üçin biri-biri bilen özara baglanyşykdadyr. Deňagramlylyklaryň nukdaý nazaryndan olar özara baglanyşykda däldirler. Bir sistemanyň özara baglanyşykda bolmadyk deňagramlylyklaryny jemläp alarys:

$$Ag_4Fe(CN)_6 + H_2O = 4Ag^+ + Fe^{2+} + 6CN^-$$

Bu deňagramlylygyň konstantasy öňki deňagramlylyklaryň konstantalarynyň köpeltmek hasylyna deňdir.

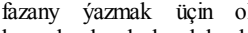
$$K''' = K' \cdot K'' = C^4_{Ag^+} + C^6_{CN^-}$$

Gibbsiň energiýasy bolsa energiýalaryň jemine deňdir.

$$\Delta G^o_3 = \Delta G^o_1 + \Delta G^o_2 = 440{,}1 kj.$$

IX BAP
ERGINLER

Gomogen we geterogen sistemalar hem-de fazalar barada ýatlap geçipdik. Indi bolsa komponentler hem-de erkinlik dereje diýen düşünjeler 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 prosesiň deňagramlylyk ýagdaýyna seredeliň:



$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

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. Eger-de 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 olaryň baglanyşdyryýän 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 *Ф* hem-de bagly bolmadyk komponentleriň arasyndaky mukdar gatnaşyklary, Gibbs tarapyndan girizilip, fazalaryň düzgüni diýen ady aldy. Ony aşakdaky görnüşde görkezmek bolar.

$$C+\Phi=K+2 \qquad 9.1$$

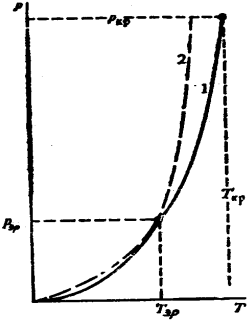
Bu ýerde 2 sistemanyň üýtgeýän parametrleriniň sany (basyş hem-de temperatura). Himiki reaksiýalary hem-de deňagramlylykdaky sistemalary öwrenilende bu düzgüni ulanmak bolar.

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. Şonuň üçin hem birkomponentli sistemanyň ýagdaýyny basyşyň temperatura baglylygy görnüşinde aňlatmak bolar.

$$P = e^{\frac{-\Delta G^{o}}{RT}}$$

Bu baglanyşygyň çyzgy şekili 9.1-nji suratda görkezilendir. Oňa, birkomponentli sistemada fazalaryň düzümininiň hemişelik we şertleriň üýtgemeginde hem üýtgemeýän wagtynda *sistemanyň ýagdaýynyň fazalar diagrammasy* diýilýär.



9.1-nji surat. Doýgun buguň basyşynyň temperatura baglylygy: 1-gaty madda; 2-suwuk.

Gaty hem-de suwuk maddalaryň bug emele gelmek prosesindäki basyşyň temperatura baglylygyny şeýle aňlatmak

bolar:

$$P_{subl.} = e\frac{-\Delta H^o_{subl.}}{RT} + \frac{\Delta S^o_{subl.} + 95{,}8}{R}$$

$$P_{bug.} = e\frac{-\Delta H^o_{bug.}}{RT} + \frac{\Delta S^o_{bug.} + 95{,}8}{R}$$

9.1-nji suratda görkezilişi ýaly gaty fazalaryň eremek nokadyny ýokardaky deňlemelerden tapylýar. Suwuk hem-de gaty fazalaryň şertleriniň deňliginden $P_{subl.} = P_{bug.}$ gelip çykýar. Netijede eremek nokady üçin alarys:

$$\Delta H^o_{bug.} - T\Delta S^o_{bug} = \Delta H^o_{subl} - T\Delta S^o_{subl}$$

ýa-da

$$[\Delta H^o_{subl} - \Delta H^o_{bug}] - T[\Delta S^o_{subl} - \Delta S^o_{bug}] = 0$$

bu ýerden

$$T_{ER.} = \frac{\Delta H^o_{subl} - \Delta H^o_{bug}}{\Delta S^o_{subl} - \Delta S^o_{bug}}$$

Sistema gaty ýagdaýyndan buga geçende (sublimasiýa) bölejikleriň hereketiniň tertiplilik derejesi suwuklygyň bugarmagyndakydan uludyr. Ýagny, suwuklyklarda bölejikleriň hereketiniň tertipsizligi kristallardakydan uludyr. Şonuň üçin hem položiteldir.

$$\Delta S^o_{er.} = [\Delta S^o_{sub.} - \Delta S^o_{bug.}] > 0$$

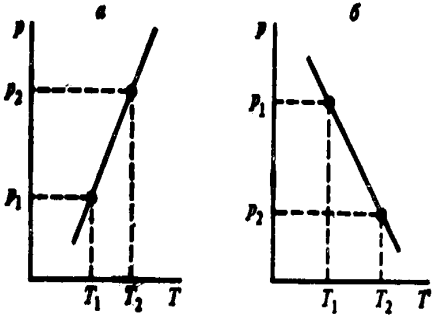
Temperatura diňe $T>O$ diýip kabul edilse, $\Delta H^o_{er.}$ ululyk hemişe položiteldir.

$$\Delta H^o_{er.} = [\Delta H^o_{sub.} - \Delta H^o_{bug.}] > 0$$

Arassa maddalaryň eremek temperaturasy bilen basyşyň arasyndaky baglylygy $P=fT$ Klauzius-Klaýperonyň deňlemesi bilen kesgitlemek bolar.

$P_2-P_1/T_2-T_1 = \Delta H^o_{er.}/T(V_{suwuk} - V_{gaty})$ *(ýakynlaşan görnüşinde)*

Bu ýerde V_{suwuk} we V_{gaty} – 1 mol birleşmäniň kristal hem-de gyzdyrylyp eredilen ýagdaýyndaky göwrümleri. Eger $V_{suwuk} > V_{gaty}$ bolsa, onda deňlemäniň sag tarapy položiteldir. Eger-de $V_{suwuk} < V_{gaty}$ bolanda otrisateldir. 9.2-nji suratda bu şertleriň hersine gabat gelýän çyzyklar görkezilendir.



9.2 –nji surat. Gaty maddanyň we onuň gyzdyrylyp eredilen ergininiň udel göwrüminiň dürli gatnaşyklarynda $P=fT$ çyzyklaryň üýtgeýşi:

Ýene-de bir komponentli sistema mysal edip suwy alalyň. Ýagny, suwuklyk, buz, bug. Gibbsiň fazalar düzgüni nukdaý nazaryndan bular ýaly sistemalar üçin $C+\Phi=K+2=3$. Şeýlelikde, erkinlik derejesi nula deň bolanda ($C=0$), sistema maksimum üç fazaly bolup biler ($\Phi=3$). Muňa kesgitli temperaturada (0^oC) we basyşda (760 mm. sim. süt.) suw, 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.

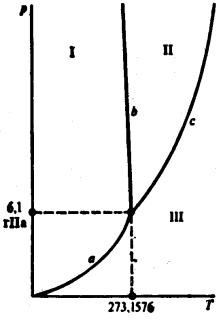
$$[H_2O] = (H_2O) – RTlnPH_2O = 49790 – T\cdot 236,8.$$

$$[H_2O] = (H_2O) – RTlnPH_2O = 43930 – T\cdot 214,6.$$

$$[H_2O] = (H_2O) – O = 6008 – T\cdot 22,0$$

(Vsuwuk - Vgaty) = - 1,62 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 *c)* – 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 deňagramlylgyny görkezýär. *b)* çyzygy aşaklygyna gaýdýandyr. Ýagny, (Vsuwuk - Vgaty) ululygyň otrisatel bahasyna gabat gelýär. Şeýlelikde, suw gatanda onuň göwrümi ulalýar. Bu hakyky fakt buzuň kristal strukturasynyň 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.



9.3-nji surat. Suwuň üç fazada bolmak ýagdaýynyň diagrammasy: I-buz, II-suw, III-bug.

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.

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 aşakdaylardyr:

1) suwly, suwsuz we organiki erginler;

2) galogenli, kislorodly 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 aýyrma. 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 eremegi netijesinde alynýar. Bu ýagdaýda metal dälleriň atomlary (*H*, *B*, *C*, *O* we başgalar) tertipsizdirler we metallaryň atomlarynyň arasyndaky aralyklarda ýerleşendirler. Bölüp aýyrma ýa-da deffekt strukturaly erginler elementleriň atomlarynyň tertipsiz ýaýraýan boşlugynyň emele gelmegi bilen häsiýetlendirilýär. Muňa sulfidli mineral pirrotin mysal bolup biler, ýagny ol düzümini $FeS_{1,09-1,16}$ aralykda üýtgedýändir.

Himiýada erginleriň ähmiýeti örän uludyr. himiki reaksiýalaryň köp bölegi diňe erginlerde geçýärler.

Erginde geçýän prosesleriň beýleki proseslere garanyňda 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 täzeden ulanmak we ş.m. bolýar. Mundan başga-da erginde geçýän prosese 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 agragat ýagdaýy üýtgemeýän 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 belläp geçipdik.

Biz mundan beýläk ergin diýip diňe onuň suwuk fazadaky görnüşini göz öňünde tutjakdyrys.

9.1 ERGINLERIŇ EMELE GELMEGI

Eremeklik örän çylşyrymly fiziki we himiki prosesdir. Eredijiniň we eryän 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 garyndyny 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. Hakykatdan bolsa madda erände ýeterlik derejede ýylylyk effekti, göwrüm üýtgemeklik ýüze çykýar. Meselem, H_2SO_4 suwda erände ergin gyzýar, ýylylyk bölünip çykýar.

$$H_2SO_4 + nH_2O = H_2SO_4 \cdot H_2O - Q$$

Nitrat ammoniý erände ergin sowaýar.

$$NH_4NO_3 + nH_2O = NH_4NO_3 \cdot H_2O + Q$$

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.Mendeleýew erginleriň himiki teoriýasyny öňe sürdi. Bu teoriýanyň esasynda erän madda eredijiniň molekulasy bilen birleşip, täze madda mele getirýär diýen düşünje durýar. Erginde emele gelen maddalara umumy *solwatlar* diýlip, olaryň emele gelmek prosesine bolsa *solwatasiýa* diýilýär. Eger-de erediji suw bolsa gidratasiýa prosesi geçse, netijede *gidratlar* alynýar.

Kähalatlarda gidratlar ýeterlik derejede durnukly bolup erän madda erginden, düzüminde suw molekulalaryny saklaýan kristallogidratlar görnüşinde bölünip hem çykýar. Meselem:

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O,\ Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O,\ Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$$

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 edilýän 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, $Ca(OH)_2$) bilen bolup geçýär.

Netijede maddalaryň eremegine olary gyzdyrmagyň täsiri dürli-dürli bolup biler. Eger-de maddalaryň eremegi ýylylyk bölüp çykarmak bilen geçýän bolsa, bular ýaly maddalar gyzdyrylanda olaryň ereýjiligi peselýär. (KOH, $Ca(OH)_2$).

Eremekligi ýylylyk kabul etmek bilen geçýän maddalar gyzdyrylanlarynda bolsa, olaryň ereýjilik ukyby artýar (NH_4NO_3).

Basyşyň ulalmagy we temperaturanyň peselmegi gazlaryň ereýjiligine položitel täsir edýär.

9.2. ERGINIŇ DÜZÜMI WE MADDALARYŇ EREÝJILIGI

Erginiň düzümini mukdar taýdan ölçegsiz otnositel ululyk bilen, ýagny massa, göwrüm we molýar paýlary hem-de ölçegli ululyk bolan konsentrasiýa bilen aňlatmak kabul edilendir. Erginiň konsentrasiýasy ereýän maddanyň mukdarynyň ýa-da massasynyň erginiň göwrümine gatnaşygyny görkezýär.

Massa paýy erginiň (B) komponentiniň massasynyň erginiň massasyna bolan gatnaşygydyr.

$$W_B = \frac{m_B}{m} \qquad 9.2.$$

Massa paýy birligiň böleklerinde ýa-da prosentlerde aňladylýar.

Göwrüm paýy erginiň (B) komponentiniň göwrüminiň erginiň göwrümine bolan gatnaşygydyr.

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \qquad 9.3$$

Göwrüm paýy hem massa paýyny aňladylyşy ýaly aňladylýar. Bu ululygy gaz görnüşli hem-de iki we ondan hem köp suwuklyklardan emele gelen erginleriň düzümini häsiýetlendirmekde örän ýygy ulanylýar. Mysal üçin, howada azodyň göwrüm bölegi φN_2=0,78 ýa-da 78 prosentdir.

Molýar paýy erginiň (B) komponentiniň mukdarynyň ergininiň ähli komponentleriniň mukdarynyň jemine gatnaşygydyr:

$$X_B = \frac{n_B}{n} \qquad 9.4$$

bu ýerde $n=n_A+n_B+n_D+\ldots$, $A, B, D\ldots$ erginiň komponentleri.

Erginiň molýar konsentrasiýasy erän maddanyň mol mukdarynyň ergininiň göwrümine gatnaşygydyr:

$$C_B = \frac{n_B}{V} \qquad 9.5$$

Molýar konsentrasiýasynyň birligi mol/l-dir. Molýar konsentrasiýany adatça *M* bilen belgilenýär. *1M*–bir molýarly ergin (*C=1mol/l*) we ş.m. erginiň massa konsentrasiýasy erän maddanyň massasynyň erginiň göwrümine gatnaşygydyr:

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \qquad 9.6$$

Onuň birlikleri *g/l* we *g/ml*-dir.

Erginiň normal konsentrasiýasy erän maddanyň ekwiwalent mukdarynyň erginiň göwrümine gatnaşygydyr:

$$C_{Bekw} = \frac{n_{Bekw}}{V} \qquad 9.7$$

nB_{ekw} - 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, *1N* ergin (*C=1 g-ekw/l*), *0,1N* (*C=0,1 g-ekw/l*) we ş.m.

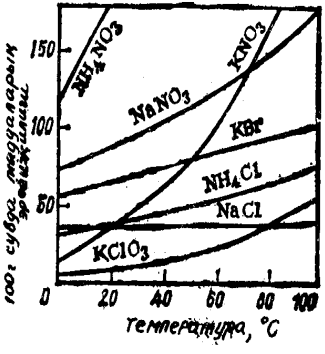
Normal konsentrasiýany peýdalanyp erän maddalar galyndysyz reaksiýa girer ýaly erginleriň nähili göwrüm gatnaşygynda garyşjakdygyny hasaplap bolar. Goý V_1 (l) göwrümli birinji maddanyň N_1 normal ergini V_2 (l) göwrümli ikinji maddanyň N_2

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 giryärler. Şeýlelikde,

$N_1V_1 = N_2V_2$ ýa-da $V_1 : V_2 = N_2 : N_1$ bolar.

Bu ýerden görnüşi ýaly reaksiýa giryän maddalaryň ergininiň göwrümi, olaryň normallygyna ters proporsionaldyr. Eger-de erä 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 üýtgemeýän ýagdaýy emele gelýär, ýagny eremekligiň deňagramlylygy bolýar:



9.4-nji surat. Käbir maddalaryň suwda ereýjiliginiň temperatura baglylygy.

$$B_{krist.} \leftrightarrows B_{ergin}$$

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 ergininiň alynmagy netijesinde derrew bozulýarlar.

Ähli organiki däl maddalar suwda köp ýa-da az derejede ereýärler (eger-de suwda dargamasalar). Olary ereýjiligi boýunça ereýän (ereýjiligi 100g. suwda 0,1-1g bolanlar) we eremeýän (100g suwda 0,1g-dan az ereýänler) maddalara bölünýärler.

Gaty maddalaryň suwda eremegi esasan temperatura baglydyr. Ýagny, 9.4-nji suratda görkezilişi ýaly temperaturanyň ulalmagy bilen eremek prosesi artýandyr. Käwagtlar eremek prosesi energiýanyň bölünip çykmagy bilen geçer ýaly uly bolsa, onda ereýjilik temperaturanyň ulalmagy bilen peselýär. Mysal üçin, aşgarlaryň, litiýniň, magnininiň, 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°S-da we 101325 Pa basyşda 1l suwda bary-ýogy 16ml azot ýa-da 31ml. 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 ereýjiliginiň çäklidigini aňladýar. Ýagny, NH_4NO_3–niň eremek prosesi endotermikidir (ΔH^0=25,8 kj) we uly bolmadyk ekzoergikidir (ΔG^0=-6,7kj). Ýöne ýokary ereýjiligi bilen häsiýetlidir. Duzlaryň eremek endotermikligi ulaldygyça olaryň ereýjiligi peselýär. Ýagny $NaCl$, $NaHCO_3$, PbI_2 duzlara seredeliň.

Nahar duzynyň suwda ereýşi:

$$[NaCl] + H_2O = \{NaCl\}H_2O$$

Bu proses gowşak endotermikidir (ΔH^0_{298}=3,76kj). Ýagny $NaCl$-yň suwdaky ereýjiliginiň çäklidigini aňladýar (100g suwda 25^0S-da 36g, 100^0S-da 39,4g $NaCl$ ereýär). Aýdylanlardan görnüşi ýaly, maddalaryň ereýjiligi temperatura baglydyr. Bu baglylygy aşakdaky deňleme bilen aňlatmak bolar.

$$\Delta G^0_T = -RTlnC_{NaCl}=3760 \ -T\cdot 43,1$$

Gidrokarbonat natriýniň suwda ereýşi

$$[NaHCO_3] + H_2O = \{NaHCO_3\}H_2O$$

Bu proses öňküden endotermikidir (ΔH^0_{298}=17,2kj). Munuň ereýjiligi öňküden hem pesdir (25^0S-da 100g suwda 10,42g, 100^0S-da 24,3g $NaHCO_3$ ereýär). Ereýjiligiň temperatura baglylygy şeýle bolar.

$$\Delta G^0_T = -RT\ln C_{NaHCO_3} = 17200 - T\cdot 53{,}1$$

Ereýjiligi pes bolan gurşunyň iodidiniň suwdaky eremek prosesi:

$$[PbI_2] + H_2O = \{PbI_2\}H_2O$$

Munuň endotermikligi has hem uludyr (ΔH^0_{298}=64,9 kj). Ýagny 25^0S-da 100g suwda 0,076g, 100^0S-da 0,436g PbI_2 ereýär we onuň temperatura baglylygy $\Delta G^0_T = -RT\ln C_{PbI_2} = 64900 - T\cdot 63{,}2$ 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.

$$(CH_3Cl) + H_2O = \{CH_3Cl\}H_2O$$

$$K_C = \frac{C_{CH_3Cl(suwuk)}}{C_{CH_3Cl(gazda)}} \qquad 9.8$$

9.1-nji tablisada monohlormetanyň suwdaky ereýjiliginiň bahasy görkezilendir. Basyşyň ulalmagy bilen deňagramlylyk konstantasynyň berlen temperaturada hemişelikligi sebäpli monohlormetanyň suwdaky konsentrasiýasy üýtgeýär.

9.1-nji tablisa

Monohlormetanyň 25^0S-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°S-da monohlormetanyň suwda eremeginiň deňagramlylykdaky ΔG^{o}_{298}ululygyny hasaplap bolar:

$$\Delta G^{0}_{298} = -R298 \ln C_2/C_1 = -19,14 \cdot 298 \lg 0,259 = 7,7 kj$$

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 goýylsa, 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 eremegi köp halatlarda ýylylygyň siňdirilmegi bilen bolup geçýär. Bular ýaly ýagdaýlarda temperaturanyň ulalmagy bilen gazlaryň ereýjiligi artýar. Gazlar suwuklarda erände aşakdaky ýaly deňagramlykda bolar.

Gaz + suwuklyk $\leftrightarrows$ 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 dinamikasyndan 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 täzden 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 göwrüminde ereýän gazyň massasy, gazyň parsial basyşyna göni proporsionaldyr. Ýagny:

$$C=kp \qquad 9.9$$

bu ýerde *C* – gazyň doýgun ergindäki massa konsentrasiýasy;

p – parsial basyşy; *k* – proporsionallyk koeffisiýenti, başgaça *Genriniň konstantasy* ýa-da *Genriniň koeffisiýenti* hem diýilýär.

Genriniň kanunynyň möhüm netijesine seredeliň. Berlen basyşda suwuklygyň käbir göwrüminde gazyň *m* gramyny saklaýan bir göwrümi ereýär diýeliň. Temperaturany üýtgetmezden basyşy *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 göwrüminde erän gazlaryň massasy hem *n* gezek ulalar. Ýagny *nm* gram bolar. Başgaça aýdylanda suwuklygyň berlen göwrüminde öňküsi ýaly bir göwrümde gaz erär. Şeýlelikde, hemişelik temperaturada suwuklygyň berlen göwrüminde ereýän gazyň göwrümi onuň parsial basyşyna bagly däldir. Şonuň üçin hem gazlaryň ereýjiligini gramlarda däl-de ml-lerde, 100 ml eredijide erän gazyň göwrümini görkezmek bilen aňladylýar.

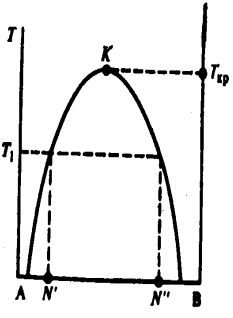
Eger-de suwuklykda birnäçe gazlaryň garyndysy bolsa, onda olaryň her biriniň ereýjiligi onuň parsial basyşy bilen kesgitlenilýär. Gazlar uly basyşda hem-de eredijiler bilen özara himiki täsirde bolmasalar Genriniň kanunyna boýun egýändirler. Diýmek, gazlar eredijiler bilen himiki täsir edişende hem-de ýokary basyşda, haçan-da ähli gazlar ideal ýagdaýyndan tapawutlananda Genriniň kanunyndan gyşarmalar bolýar.

Suwuklyklaryň, suwuklyklarda eremegi kähalatlarda çäksizdir. Ýagny, olar biri-biri bilen islendik proporsiýada garyşyp bilerler. Mysal üçin, etil spirti hem-de suwuň biri-birinde ereýjiligi. Şeýle hem köp halatlarda olaryň 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 olary garylanda endotermiki ýylylyk effekti bilen geçse, çäklidir. Şol wagtda garyndy iki gatlaga, 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 temperaturadaky deňagramlylykda düzümi N' we N'' bolan iki faza bardyr. K nokatda, eremekligiň geçiş temperarurasynda, iki fazaly sistemadan bir fazala geçer.

Suwuklyklaryň ereýjiliginiň çäkliliginiň çäksizligine geçýän temperaturasyna, *ereýjiligiň geçiş temperaturasy diýilýär*. Mysal üçin, 66,4°S-dan pes temperaturada fenolyň suwda ereýjiligi we tersine proses çäkligir. 66,4°S temperatura suw-fenol sistemasy üçin ereýjiligiň geçiş temperaturasydyr. Şu temperaturadan başlap suwuklyklaryň ikisi hem biri-birinde islendik gatnaşykda ereýändir.



9.5-nji surat. Iki suwuklygyň öz arasynda ereýjiliginiň çäkliliginiň diagrammasy: *A* we *B* komponentler; *K* – ereýjiligiň geçiş nokady.

Eger iki sany garyşmaýan suwuklyklardan bolan sistema olaryň ikisinde hem oňat ereýän üçünji madda iki suwuklygyň arasynda özüniň her birinde ereýjiligi boýunça bölüner. 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 däldir:

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

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 koeffisenti 130-a deňdir. Iodyň ergini saklaýan suwa garyşmaýan hloroform goşalyň. Bu sistemany çaýkalyň we deňagramlylyk ýagdaýyna gelýänçä goýalyň. Deňagramlylyk ýagdaýyna gelenden soň hloroformdaky iodyň konsentrasiýasy suwdakysandan erän iodyň umumy mukdaryna bagly bolmazdan 130 esse uludyr. Şeýlelikde, suwdan hloroform bilen erän iody bölüp aýyrmak mümkindir. Şular ýaly bölünmek kanynynyň esasynda erginden erän maddalary ikinji eredijiniň kömegi bilen bölüp aýyrmak usulyna *ekstraksiýa* diýilýär. Bu metod himiýa senagatynda we laboratoriýalarda 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:

$$K_N = N_A \qquad 9.10$$

bu ýerde N_A- maddanyň ergindäki molýar paýy. Şeýlelikde gaty maddalaryň ereýjiliginiň temperatura baglylygyny ýokardaky deňagramlylyk üçin termodinamikanyň esasy deňlemesinden alarys:

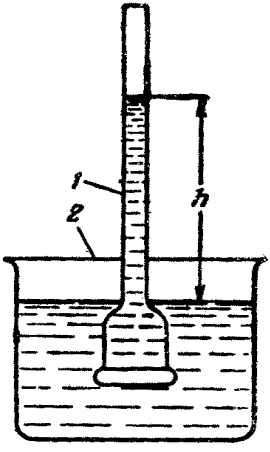
$$-RtlnN_A = \Delta H^o_A - T\Delta S^o_A$$

bu ýerde: ΔH^o_A we ΔS^o_A–ereýjiligiň ýylylykeffekti hem-de entropiýasynyň üýtgemegi.

Maddalaryň ereýjiligi, adatça 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 arasyna 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.



9.6-njy surat. Osmos basyşyny ölçemek üçin abzal: 1-içki gap; 2-daşky gap.

Haçan-da sistemanyň aýratyn böleklerini päsgelçilikler, ýagny bir komponentleri syzyp geçirmeýän (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) kaliniň *($K_4[Fe(CN)_6]$)* ergini guýulsa, onda küýzäniň

öýjüklerinde geksasianaferrat mis çöker. Şular ýaly edilip taýarlanan küýze, ýarym syzyp geçiriji häsiýeti ýüze çykarýar. Onuň diwarlaryndan suwuň molekulalary geçip bilerler, ereýän maddanyň molekulalary 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) suwly 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 basyşy 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 basyşy 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 deňagrymlylyk, erginli gapdaky kesgitli gidrostatiki basyşa gabat gelýär. Bu basyş osmos basyşyna deň bolup, diňe alamaty bilen tapawutlanýar. Şonuň üçin hem hakykatda ölçelýän basyş gidrostatiki basyşdyr. Osmos basyşynyň özüni 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 çiňrik 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 konsentrirlenen erginlerde osmos basyşyny takyk kesgitlemek başartdy. 9.2-nji tablisada 0^oS-da saharozanyň hem-de glýukozanyň erginleriniň osmos basyşynyň (π) Berkli we Hartli (1906-1909ý.) tarapyndan alnan bahalary görkezilendir. Tablisada görnüşi ýaly erginleriň konsentrasiýasy C≤0,3mol/l bolanda göwrümiň osmos basyşyna köpeltmek hasyly (π) hemişelik ululykdyr – 22,6 atm/mol. Bu ýerdäki görkezilen göwrüm, 1 mol maddanyň ereýän göwrümidir. Ýokary konsentrasiýalarda (πv)-yň bahasy ulalýar.

9.2-nji tablissa

Saharozanyň we glýukozanyň osmos basyşy

Erän madda	**C (*g/l*)**	**V (*l/mol*)**	**π (*atm*)**	**π/C=πV (*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 tablissa

Saharozanyň ergininiň (m=0,4) dürli temperaturadaky osmos basyşy

Temperatura		**π (*atm*)**	**π/T (*atm/grad*)**
T, ^oS	**T,^oK**		
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

$\pi v=22,6$ *l·atm/mol* ululyk ideal gazlar ücin PV-niň bahasyna ýakyndyr *(PV=22,413 l·atm)*. Eger-de 1 mol erän maddany saklaýan göwrüm üçin πV/P gatnaşygy hasaplansa, onda $\pi V/T=0,0827$ *l·atm/mol·grad* bolar. Ýagny, bu ululyk gaz hemişeligine (R=0,08205 *l·atm/mol·grad*) deňdir.

Ýokarda gowşadylan erginleriň osmos basyşynyň kanunalaýyklyklaryna seretdik. Ol ýerden görnüşi ýaly osmos basyşy erginiň konsentrasiýasyna we temperaturasyna baglydyr, ereýän maddanyň we eredijiniňtebigatyna bolsa bagly däldir. 1886-njy ýylda Want-Goff uly bolmadyk konsentrasiýaly elektrolit dälleriň erginleri üçin osmos basyşynyň erginiň konsentrasiýasyna baglylygyny aşakdaky deňleme bilen aňladylýandygyny görkezdi (Want-Goffyň kanuny):

$$\pi=C\cdot RT \qquad 9.11$$

Bu ýerde π erginiň osmos basyşy, kPa; C-erginiň molýar konsentrasiýasy, mol/l; R-uniwersal gaz hemişeligi; T-erginiň absolýut temperaturasy. Maddalaryň mukdary onuň massasynyň (m) molekulýar massasyna (M) gatnaşygyna deňdir. Onda 9.5 deňlemeden erginiň molýar konsentrasiýasyny alarys:

$$C=\frac{m}{MV}$$

C-niň bu bahasy Want-Goffyň deňlemesinde ýerine goýup alarys:

$$\pi V=\frac{mRT}{M} \qquad 9.12$$

Bu Klaýpeýron-Mendeleýewiň 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 gatlaklarysuwy 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 täzeden dartgynlaşýarlar we ösümlik ýene-de öňki görnüşini alar.

9.4. ERGINLERIŇ DOŇMAKLYK WE GAÝNAMAKLYK TEMPERATURALARY

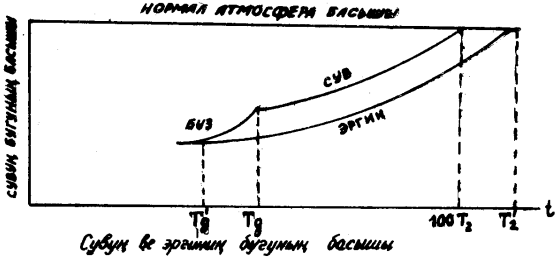
Eredijä uçmasy kyn bolan maddalar goşulanda ergininiň bugunyň onuň üstüne bolan basyşy peselýär, netijede bolsa eredijä garanyňda ergininiň doňmaklyk temperaturasy peselip, gaýnamaklyk temperaturasy bolsa artýar.

9.7-nji suratdan görnüşine görä, ergin bugunyň basyşynyň çyzgysy suwuň bugunyň basyşynyň çyzgysyndan aşakda ýerleşendir. Arassa suw kadaly atmosfera basyşynda 100°S-da gaýnaýar. Sebäbi, bu temperaturada suwuň bugunyň basyşy daşky basyşa deňdir. Ergininiň gaýnamaklygy üçin hem onuň bugunyň basyşy daşky atmosfera basyşyna deň bolmalydyr. Emma bu deňlik arassa eredijileriňkä (T_g) garanyňda 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 görä bu deňlik arassa eredijä garaňda (T_g) erginler üçin has pes temperaturada (T'_g) emele gelýär.

Elektrolit dälleriň gowşadylan erginlerniiň 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 tebigyna bagly däldir. Gowşadylan erginler üçin Raulyň kanunynyň esasy manysy şundan ybaratdyr.

Gowşadylan erginlerde doňmaklyk temperaturasynyň peselmeginiň ΔT_o we gaýnamaklyk temperaturasynyň artmagynyň ΔT_g elektrolit däl maddalaryň



9.7-nji surat. Arassa suwuň we uçmaýan maddanyň suwly ergininiň bugunyň basyşynyň temperatura baglylygy.

konsentrasiýalary bilen özara baglylygyny matematiki aşakdaky ýaly aňlatmak bolar.

$$\Delta T_d = K_d C \qquad \Delta T_g = K_g C \qquad 9.13$$

Kd, *Kg*.- eredijiniň tebigy häsiýetlerine bagly bolan proporsionallyk koeffisiýentleri ; *C*- erxn maddanyq konsentrsi[asy (1000 g eredijide maddanyň gramm-molekulasynyň sany). Proporsionallyk koefisiýentlerine *Kд* we *Kg*. degişlilikde *krioskopiýa* we *ebulioskopiýa* hemişeligi diýilýär. 9.13 deňlemäni üýtgedip alarys:

$$\Delta T_d = K_d \frac{T}{M}; \qquad \Delta T_g = K_g \frac{m}{M} \qquad 9.14$$

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 dissosiýasiýasy* 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 tassykalanyldy. Bu teoriýa seredip geçeliň.

1. Suwda eremek prosesi bolanda, elektrolitleriň molekulalary položitel we otrisatel zarýadlanan ionlara dissosirlenýärler (dargaýarlar). Ionlar özleriniň emele gelişi boýunça iki hali, 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.

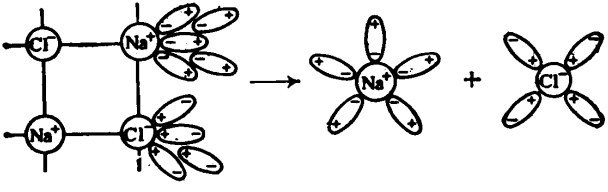
2. Dissosiýasiýa öwrülişikli prosesdir. Düzgün bolşy ýaly olar ahyryna çenli geçmeýärler. Sistemada dinamiki deňagramlylyk emele gelýär, ýagny dissosiýasiýanyň tizligi bilen tersine bolan prosesiň tizligi deňleşýär. Şonuň üçin hem dissosiýasiýanyň

deňlemesinde deňlik belgisine derek öwrülişiklik (⇄) belgisi goýulýar. Mysal üçin:

$$NaCl \rightleftarrows Na^{+} + Cl^{-}$$

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 esasdan 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. Suwuň polýar molekulalarynyň polojitel tarapy bilen hlorid natriýdäki otrisatel hlorid Cl^{-} ionlary elektrostatiki çekişýändirler. Otrisatel taraplary bilen bolsa natriý Na^{+} polojitel iony dartyşýarlar. Bu özara dartyşmalar 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



9.8-nji surat. Natriý hloridiniň suwly ergininiň dissosiýasiýasynyň shemasy.

molekulasynyň arasyndaky himiki baglanyşygyň emele 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 $H_3O^+nH_2O$ görnüşinde bolup, olara *gidroksoniýa ionlary* diýilýär.

9.9-njy suratda polýar kowalent baglanyşykly hlorwodorodyň molekulalarynyň dargaýşy şekillendirlendir. 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:

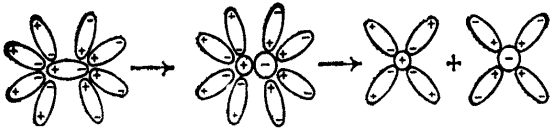
$$AB+nH_2O \rightleftarrows A^+mH_2O+B^-(n-m)H_2O$$

Adatça dissosiýasiýanyň deňlemesi gidratlaşan ionlary hasaba almazdan gysgaldylan görnüşinde aňladyp bolýar:

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

Bu deňleme şertleýindir. Ol suwuň dissosiýasiýadaky roluny, ýagny prosesiň mehanizmini açyp görkezýär. Şonda-da şular ýaly deňlemeleri ulanmaklyk umumy kabul edilendir.

Ionlara dargamaklyk mümkinçiligi we ionlaşma derejesi erän maddanyň, eredijiniň tebigy häsiýetine baglydyr. ionlara dargamaklyk, dissosiýasiýa (ionlary biri-birinden aýyrmak) ýa-da ionlaşma (täze ionlaryň emele gelmegi) görnüşinde bolup biler.



9.9-njy surat. Hlorwodorodyň suwly ergininiň dissosiýasiýasynyň shemasy.

Eredijiniň ionlaşdyryjy ukyby onuň dielektriki hemişeligine baglydyr.

Kulonyň kanunyň esasynda

$$F = \frac{q_1 q_2}{\varepsilon \cdot r^2} \qquad 9.15$$

Eredijiniň dielektriki hemişeligi näçe uly boldugyça gapma-garşylyklaýyn zaryadlanan bölejikleriňa arasyndaky çekişme güýji gowşak bolup erediji şonça hem güýçli elektrolitdir. Ion baglanyşykly birleşmeleriň dissosiýasiýasy, eredijiniň molekulalary näçe polýar boldugyça şonuň ýaly hem ýeňil geçýärler.

Köp birleşmeler üçin suw, ammiak, ftorly wodorod güýçli ionlaşdyryjy bolup hyzmat edýärler. Bu birleşmeleriň molekulalarynyň 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 öwrülmekligine baglydyr.

$$[H_2O \ldots HCl]H_2O \rightleftarrows [OH_3]^+ \cdot H_2O + [Cl]^- \cdot H_2O$$

Hlorowodorod spirtde we ammiakda gowy ionlaşmagy hem şonuň ýaly düşündirilýär. Meslelem:

$$[H_3N \ldots HCl]NH_3 \rightleftarrows [NH_4]^+ \cdot NH_3 + [Cl]^- \cdot NH_3$$

Şeýlelikde, her bir madda belli bir eredijide berlen şertde dissosiýasiýa derejesi bilen häsiýetlendirilýär.

9.5.1 DISSOSIASIÝA DEREJESI WE HEMIŞELIGI

Erginde maddanyň dissosiýasiýa derejesi diýlip ionlaşan molekulalaryň erän molekulalaryň umumy sanyna bolan gatnaşygyna aýdylýar.

$$\alpha = \frac{N \cdot 100}{N_0} \qquad 9.16$$

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 konsentrasiýasyna we eredijiniň tebigy häsiýetine baglydyr. Ol uly aralyklarda üýtgäp bilýär.

Eger-de elektrolitleriň dissosirlenmegi deňagramly öwrülişikli proses boýunça geçýän bolsa, onda Le-Şatelýeniň prinsipiniň esasynda konsentrasiýanyň we temperaturanyň dissosiýasiýa derejesine bolan täsirine baha bermek bolar. Aşakdaky reaksiýa üçin:

$$KA + nH_2O \rightleftarrows K^+mH_2O + A^-(n\text{-}m)H_2O$$

Erginiň gowşadylmagy dissosiýasiýa derejesiniň ulalmagyna getirýär. Şeýlelikde, erginleriň gowşadylmagy bilen dissosiýasiýa derejesi artýar. Le-Şatelýeniň prinsipi 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 peýdalanyp ergindäki ionlaryň molýar konsentrasiýasyny hasaplamak bolar. Mysal üçin, *AxBy* elektrolit aşakdaky deňleme boýunça dissosirlenip:

$$AxBy \rightleftarrows xA^{y+} + yB^{x-}$$

A^{y+} - ionlaryň molýar konsentrasiýasy aşakdaky formula bilen kesgitlenilýär.

$$C_{A^{y+}} = C_{AxBy} \cdot \alpha \cdot N_{A^{y+}} \qquad 9.17$$

bu ýerde C_{AxBy} – elektrolitiq ergininiň molýar konsentrasiýasy; 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, 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.

$$AB \rightleftarrows A^{+} + B^{-}$$

Reaksiýa üçin dissosiýasiýa konstantasy *K* aşakdaka deňdir.

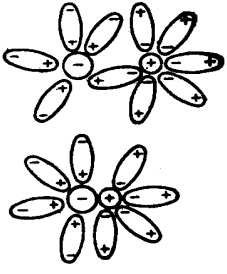
$$K = \frac{[A^{+}]\cdot[B^{-}]}{[AB]}$$

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 :



9.10-njy surat. Ionlaryň assosiýasiýasy (ionlaryň jübüti).

dissosiýasiýa $KCl \rightleftarrows K^{+} + Cl^{-}$

assosiýasiýa

$K^{+} + Cl^{-} \rightleftarrows K^{+}\cdot Cl^{-}$ ion jübüti

Jübütleşen ionlar eredijiniň molekulalary 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 tapawurlanýarlar.

Ionlaryň elektrostatiki özara räsir edişmegi bilen ion jübütleriniň emele gelmegi erginde ionlaryň hakyky konsentrasiýasyny peseldýär. Şonuň üçin hem elektrolitiň dissosiýasiýa derejesi 100 prosentden azdyr. Güýçli elektrolitleriň eksperimental kesgitlenen dissosiýasiýa derejesine hyýaly *dissosiýasiýa derejesi* diýilýär. Ergindäki elektrolitiň dissosiýasiýasy näçe pes bolsa ionlaryň assosiýasiýa derejesi şonaçada kiçidir, we hyýaly dissosiýasiýa derejesi 100 prosente ýakyndyr. Şular ýaly baglylygy kükürt kislotasynyň dissosiýasiýasynyň mysalynda seredeliň:

$[H_2SO_4]$ mol/l	*5*	*0,5*	*0,05*	$5\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$
hyýaly dissosiýasiýa derejesi, %	*18*	*51*	*58*	*79*	*93*

Güçli elektrolitleriň erginlerindäki ionlaryň elektrostatiki täsir edişmekleri, köp gatnaşyklarda bu elektrolitleriň häsiýetini görkezýän konsentrasiýanyň deregine, aktiwlik diýen ululygy kabul etmäge getirýär. Aktiwlilik – bu ionlaryň täsir edişmeklerini hasaba alnyp düzedilen hakyky konsentrasiaýadyr. Ýagny:

$$a = c \cdot f_a \qquad 9.19$$

bu ýerde f_a-maddanyň eksperimental kesgitlenýän aktiwliginiň koeffisiýenti; f_a-nyň bahasy hemişe birden kiçidir ýa-da oňa deňdir. (Gowşadylan erginlerde we gowşak elektrolitlerde $f_a \approx 1$).

Dissosiýasiýa derejesiniň we konstantasynyň arasynda mukdar taýdan arabaglanyşyk bardyr.

Hakykatdan-da goý sistemada erän maddanyň *AB* umumy mukdary *C*, dissosiýasiýa derejesi bolsa α deň bolsun. Onda:

$$[A^+] = [B^-] = \alpha \cdot C \qquad 9.20$$

dissosirlenmedik molekulalaryň sanyny bolsa aşakdaky ýaly aňlatmak bolar:

$$[AB] = C - C\alpha = C(1-\alpha) \qquad 9.21$$

9.18, 9.20 we 9.21-deňlemelerden alarys:

$$K = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{(1-\alpha)\cdot C} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad 9.22$$

Bu arabaglanyşyk Ostwaldyň erginleri gowşatma kanunyň matematiki deňlemesidir. Gowşak elektrolitler üçin $\alpha << 1$, $K \approx \alpha^2 C$ deňdir.

Bu ýerden:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

başgaça

$$\alpha = \sqrt{K \cdot \frac{1}{C} = \sqrt{KV}} \qquad 9.23$$

Elektrolitleriň dissosiýasiýa derejesini göz öňüne tutmak we izotoniki koeffisiýent *i* diýlip atlandyrylýan düzediş köpeldijini girizmek bilen gowşadylan erginleriň kanunyny elektrolitdäl erginler üçin hem ulanmak bolar.

Izotoniki koeffisiýentini *i* elektrolit ergininiň dissosiýasiýa derejesi bilen arabaglanyşdyrmak bolar.

Goý, haýsy hem bolsa bir elektrolitiň dissosiýasiýa derejesi α we ergindäki molekulasynyň umumy sany C deň bolup, onuň her molekulasndan n sany ion emele gelýän bolsun.

Onda erginde elektrolitiň ionlara dargan molekulalarynyň sany $C\alpha$, ionlarynyň sany bolsa $n\alpha C$ deň bolar.

Ionlara dargamadyk ionlaryň sany $(1-\alpha)\cdot C$ deň bolup, ergindäki molekulalaryň we ionlaryň umumy sany bolsa $n\alpha C + (1-\alpha)\cdot C$ deňdir.

Ergindäki molekulalaryň we ionlaryň umumy sanynyň eräň molekulalaryň sanyna bolan gatnaşygy izotoniki koeffisiýenti aňlaýdýar. Diýmek:

$$i = \frac{C(1-\alpha) + n\alpha \cdot C}{C}, \quad i = 1 - \alpha \cdot (1-n)$$

bu ýerden:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \qquad 9.24$$

bu formuladan häsiýeti gowşadylan erginleriň kanunyna laýyk gelmeýän elektrolitleriň dissosiýasiýa derejesini hem kesgitlemek bolar. Mysal görnüşinde

–0,225°*S*-da doňýan 0,1*H* K_2SO_4-iň dissosiýasiýa derejesini tapalyň. Elektrolit däl maddalaryň suwdaky erginleri üçin krioskopiýa hemişeligi:

$$K_{H_2O} = 1.86^0.$$

Eger-de K_2SO_4 suw ergininde ionlara dargamaýan bolsady, onda onyň doňmaklyk temperaturasy 0,093°S-a deň bolardy.

Diýmek, izotoniki koeffisiýent:

$$i = \frac{\Delta T_д}{\Delta T_д} = \frac{0,225}{0,093} = 2,42 \text{ deňdir.}$$

$$K_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Deňlemeden görnüşine görä K_2SO_4 her bir molekulasyndan 3 ion emele gelýär.

$$\text{Onda}: \alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{2,42-1}{3-1} = 0,71(71\%)$$

diýmek erginde *0,1 N* K_2SO_4 *71 %* dissosirlenendir.

Elektrolitiki dissosiýasiýa maddalaryň hakyky konsentrasiýasyny üýtgedýändir. Ýagny, natriý hloridi suwda eände Na^+ hem-de Cl^- ionlaryna doly dissosirlenýärler. Şol wagt erän maddalaryň bölejikleriniň sany we konsentrasiýa iki esse artýar. Raulyň kanuny esasynda $\Delta T_{gayn.}$ we $\Delta T_{erem.}$ 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:

$$n' = n_{AxBy} \cdot i \qquad 9.25$$

bu ýerde i – Want-Goffyň ýa-da izotoniki koeffisiýenti.

Elektrolitiki dissosiýasiýanyň deňagramlylygynyň mysalynda bu koeffisiýentiň fiziki manysyna seredeliň.

$$\{AxBy\} + H_2O = x\{A^+\}H_2O + y\{B^-\}H_2O$$

Maddanyň deňagramlylyk ýagdaýyndaky mukdaryň n' ergindäki üç görnüşini aşakdaky ýaly görkezmek mümkindir.

$$\begin{aligned} n'A^+ &= n_{AxBy}\alpha x \\ n'B^- &= n_{AxBy}\alpha y \\ n'_{AxBy} &= n_{AxBy}(1-\alpha) \end{aligned} \qquad 9.26$$

bu ýerde α- elektrolitiki dissosiýasiýanyň derejesi. Erginiň hemme görnüşiniň umumy mollarynyň sany, olaryň jemine deňdir.

$$n' = n'_{AxBy} + n'A^+ + n'B^- \qquad 9.27$$

ýa-da bu deňlemede ýokaryky aňlatmany (9.26) goýup alarys:

$$n' = n_{AxBy}[1+(x+y-1)\alpha]$$

bu ýerde $x+y$ – ergindäki erän maddanyň molekulalarynyň dargamagyndaky emele gelýän ionlaryň sany Z.

Onda:

$$n' = n_{AxBy}[1+(Z-1)\alpha] \qquad 9.28$$

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):

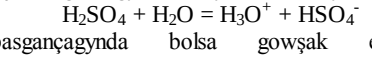
krioskopiki üçin: $-\Delta T_{e.} = E_{kr.}N_B[1+(Z-1)\alpha]$

ebullioskopoki üçin: $\Delta T_{g.} = E_{eb.}N_B[1+(Z-1)\alpha]$

Bu deňlemeden görnüşi ýaly elektrolitiň ergininiň esasy häsiýetleriniň biri bolan ΔT_e we ΔT_g-iň bagly bolan ululyklaryny şeýle görkezmek bolar:

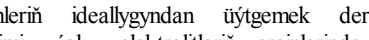
1. Elektrolitiki dissosiýasiýanyň derejesine baglydyr. onuň san bahasy diňe güýçli elektrolitleriň gowşak erginleri üçin bellidir (dissosiýasiýa doly geçýändir). Gowşak elektrolitler üçin bolsa $\alpha << 1$ we tejribelerden ýa-da hasaplamalardan çykarylýar.

2. Berlen elektrolitleriň emele getirýän ionlarynyň sanyna baglydyr. Bu ululyk hem takyklygy talap edýär, ýagny köp elektrolitlerbir däl-de α-nyň dürli bahalary bilen birnäçe basgançakly dissosiýasiýany emele getirýärler. Mysal üçin, kükürt kislotasy birinji basgançagynda doly dissosirlenýär.



$$H_2SO_4 + H_2O = H_3O^+ + HSO_4^-$$

Ikinji basgançagynda bolsa gowşak elektrolitler ýaly ($K_{II} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$) dissosirlenýär.



$$HSO_4^- + H_2O = H_3O^+ + SO_4^{-2}$$

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 proseslerinin köpüsi öwrülişikli prosedir hem-de himiki deňagramlylygyň kanunlaryna boýun egýändirler. Gidratlaşan ionlarda zaryadyň peýda bolmagy suwuň strukturasynyň üýtgemegine, şeýle hem zaryadlanan blejikleriň tertipli bölünmegine getirýär. Bu bolsa güýçli elektrolitleriň erginlerini (konsentrasiýasy örän pes erginlerden başgasy) ideal ýagdaýyndaky ýaly seretmäge mümkinçilik bermeýär. Güýçli elektrolitleriň suwdaky erginleri ahyryna çenli dissosirlenýärler, ýagny bu prosesler öwrülişiksiz bolup olara himiki deňagramlylygyň nukdaý nazaryndan seredip bolmaýar. Tersine, gowşak elektrolitleriň dissosiýasiýasy ionlaryň konsentrasiýasynyň pesligi sebäpli öwrülişikli 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 kümüşiň karbonarynyň eremeginiň deňagramlylyk prosesiniň mysalyna seredeliň.

$$Ag_2CO_3 \rightleftarrows 2Ag^+ + CO_3^{2-}$$

gaty duz — ergindäki ionlar

Bu prosesler üçin deňagramlylygyň konstantasy aşakdaky deňleme bilen aňlatmak bolar:

$$K = \frac{[Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]}{[Ag_2CO_3]}$$

Drobuň maýdalawjysy gaty duzuň konsentrasiýasydyr we hemişelik ululykdyr, onda $K[Ag_2CO_3] = K'$ diýip belgiläp alarys:

$$K` = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]$$

Kümşüň karbonatynyň eremeginiň deňagramlyk prosesiniň termodinamiki ululyklaryny, ΔH^o_{298}-yň we ΔS^o_{298}-yň standart bahalaryndan taparys:

$$\Delta G_T = 41670 + T \cdot 72{,}6$$

ýa-da

$$\Delta G^o_T = -19{,}14T \lg K', \ 25^0S\text{-da } K' = 7{,}75 \cdot 10^{-12}$$

Bu bahany peýdalanyp san bahasy CO_3^{2-} ionyň deňagramlylyk konsentrasiýasyna deň bolan duzuň ereýjiligini hasaplap bolar. Deňlemelerden görnüşi ýaly Ag^+ ionyň konsentrasiýasy CO_3^{2-}-den iki esse köpdür.

$$2[CO_3^{2-}] = [Ag^+]$$

Muny $K' = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$ deňlemede ýerine goýup alarys:

$$K' = (2[Ag^+])^2[CO_3^{2-}] = 4[CO_3^{2-}]^3$$

Bu ýerden duzuň ereýjiliginiň san bahasyny taparys:

$$[Ag_2CO_3] = \sqrt[3]{\frac{K'}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7{,}75 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1{,}25 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$$

ýa-da $3{,}45 \cdot 10^{-3}$ g/100g erginde.

Ereýjiligi pes bolan elektrolitleriň doýgun erginindäki onuň ionlarynyň konsentrasiýalarynyň köpeltme hasyly berlen temperaturada hemişelik ululykdyr. Bu ululyk ereýjiligi pes bolan elektrolitiň mukdar taýdan eremek ukybyny görkezýär we oňa ereýjiligiň köpeltme hasyly (EKH) diýilýär. Onda,

$$EKH_{Ag_2CO_3} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$$

Ereýjiligiň deňagramlylygyny aşakdaky ýaly umumy görnüşde ýazalyň:

$$A_mB_n \rightleftarrows mA^{x+} + nB^{y-}$$

Bu deňleme üçin ereýjiligiň köpeltme hasyly şeýle bolar:

$$EKH = [A^{x+}]^m[B^{y-}]^n \qquad 9.29$$

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 duzlaryň ereýjiligi üçin aşakdaky aňlatmany alarys:

$$[AmBn] = \sqrt[m+n]{\frac{EKH}{m^m n^n}} \qquad 9.30$$

Iki sany ionlara dissosirlenýän duzlar üçin:

$$[AB] = \sqrt{EKH}$$

Käbir ereýjiligi pes bolan duzlaryň ereýjiliginiň we ereýjiligiň köpeltme hasylynyň bahalary 9.4-nji tablisada görkezilendir.

Ereýjiligi pes bolan duzuň erginine oňat ereýän hem-de erände erginde bar bolan ionlary berýän maddany goşulsa, onda başky maddanyň ereýjiligini peselder. bU hadysa kümüşiň hloridiniň mysalynda seredeliň. Meselem:

$$EKH_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}56\cdot10^{-10}$$

bu ýerden,

$$[Ag^+]=[Cl^-] = 1{,}25\cdot10^{-5}$$

AgCl-yň ereýjiligi bolsa aşakdaka deňdir.

$$S=1{,}8\cdot10^{-4}\ g/100g\ suwda$$

Eger-de kümüşiň hloridiniň 1l erginine oňat ereýän, ionlara doly dissosirlenýän $AgNO_3$(M=170) duzy goşulsa onda Ag^+ ionlarynyň konsentrasiýasy aşakdaky ýaly ulalar.

$$[Ag^+] = 1/170 = 5{,}9\cdot10^{-3}\ kmol/m^3$$

Onda ereýjiligiň köpeltme hasylyny aşakdaky ýaly ýazmak bolar

$$EKH = 1{,}56 \cdot 10^{-10} = [Ag^+]\cdot[Cl^-] = 5{,}9\cdot 10^{-3}[Cl^-]$$

bu ýerden

$$[Cl^-] = 1{,}56\cdot 10^{-10}/5{,}9\cdot 10^{-3} = 2{,}6\cdot 10^{-8}\ kmol/m^{-3}$$

AgCl-iň *AgNO₃*-iň ergininde ereýjiligi

$$S = [Cl^-]M_{Cl}/10 = 2{,}6\cdot 10^{-8}\cdot 35{,}45/10 = 10^{-7}\ g/100\ g\ suwda$$

Bu ululyk kümüşiň 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, 1kmol/m^3 KNO_3 goşulanda $PbSO_4$-iň ereýjiligi 14 esse 1kmol/m^3 $Al(NO_3)_3$ 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 "üýtgeşik" ionlar goşulanda $[A^{x+}]$ we $[B^{y-}]$ konsentrasiýalar ulalyp $[A^{x+}]$ we $[B^{y-}]$ bahalary alarlar. Onda, ereýjiligiň köpeltme hasyly üçin aňlatmamyz çylşyrymlaşar.

$$EKH = (\gamma[A^{x+}])^m\ (\gamma\ [B^{y-}]^n = \gamma^{m+n}[A^{x+}][B^{y-}] \qquad 9.31$$

bu ýerde γ-ionlaryň aktiwliginiň koeffisentidir. Ony tapmak üçin aşakdaky deňlemeden peýdalansa bolar:

$$\lg\gamma = -0{,}509xy\sqrt{\frac{1}{2}(m_1z_1^2 + m_2z_2^2 + ... + m_nz_n^2)} \qquad 9.32$$

bu ýerde m_1, m_2 .....m_n–ergindäki "üýtgeşik" ionlaryň molýar konsentrasiýasy; z_1, z_2..... z_n- bu ionlaryň zarýadlary.

Ereýjiligiň köpeltme hasylyny aktiwligiň koeffisentini ulanman hasaplanylsa, diňe ereýjiligi pes bolan elektrolitler üçin hemişelik ululykdyr. Oňat ereýän elektrolitler üçin ionlaryň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasyly

9.4-nji tablisa

Eremesi kyn bolan maddalaryň 25^0S-da ereýjiligi (S) we ereýjiligiň köpeltme hasyly(EKH)

Kristal faza	S g/100g H_2O	EKH	Kristal faza	S g/100g H_2O	EKH
AgCl	$1,8\cdot10^{-4}$	$1,56\cdot10^{-10}$	$Mg(OH)_2$	$1,15\cdot10^{-3}$	$3,07\cdot10^{-11}$
AgCN	$1,1\cdot10^{-6}$	$7,5\cdot10^{-15}$	$Ni(OH)_2$	$2,96\cdot10^{-3}$	$1,3\cdot10^{-16}$
$BaSO_4$	$2,4\cdot10^{-4}$	$1,08\cdot10^{-10}$	$Pb(OH)_2$	$1,5\cdot10^{-4}$	$1,0\cdot10^{-15}$
$BaCO_3$	$1,8\cdot10^{-3}$	$8,1\cdot10^{-9}$	$PbCl_2$	0,48	$2,12\cdot10^{-5}$
$CaSO_4$	0,1	$6,1\cdot10^{-5}$	$PbSO_4$	$3,8\cdot10^{-8}$	$1,6\cdot10^{-8}$
$Cd(OH)_2$	$2,6\cdot10^{-4}$	$2,3\cdot10^{-14}$	$Sn(OH)_2$	$3,3\cdot10^{-8}$	$5,0\cdot10^{-26}$
$Cr(OH)_3$	$1,3\cdot10^{-7}$	$6,7\cdot10^{-38}$	$SrCO_3$	$6,0\cdot10^{-4}$	$1,6\cdot10^{-9}$
$Fe(OH)_2$	$6,2\cdot10^{-5}$	$1,65\cdot10^{-15}$	$Zn(OH)_2$	$1,4\cdot10^{-5}$	$1,3\cdot10^{-17}$
$MgCO_3$	0,12	$2\cdot10^{-4}$	$ZnCO_3$	10^{-4}	$6\cdot10^{-11}$

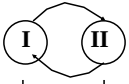
doýgun erginde başga maddalaryň gatnaşmagynda güýçli üýtgemegi mümkin. Aktiwligiň koeffisentini ulanmak bilen erginde saklaýan “üýtgeşik” ionlary hasaba alyp ereýjilige degişli bolan meseleleri çözmek mümkindir.

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 ber we polýar däl bolanda;

Ikinji ýol bolsa -O-H baglanyşygy E-O baglanyşyga garanyňda has berk we polýar däl halatynda. Onda:



E---- |--O---- |--------H

1. $EOH \rightleftarrows EO^- + H^+$ - kislota häsiýetli dissosiasiýa.
2. $EOH \rightleftarrows E^+ + OH^-$ -esas häsiýetli dissosiasiýa.

Baglanyşygyň polýarlygy atomlaryň elektrootrisatelligine, onuň radiusyna ölçegine we zarýadyna baglydyr.

Aşgar we aşgar ýer metallarynyň ionlarynyň zarýadlary kiçi bolup, atomlarynyň radiuslary bolsa otnositel uludyrlar. Şol sebäpli bular ýaly ionlaryň udel zarýadlary has azdyr we polýarlaşdyryş häsiýetleri gowşakdyr. Netijede E-O baglanyşygyň otnositel berkligi *(O-H)* garanyňda pesdir we dissosiasiýa 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 dykyzlygy wodoroddan kisloroda tarap süýşýär we O-H baglanyşygynyň berkligi gowşaýar. Netijede bolsa dissosiasiýa wodorod ionynyň bölünip çykmagy bilen geçýär. *E-O↶H*

Şeýlelikde, gidrooksid $E_{O-H} \gg E_{E-O}$ bolanda esas häsiýetli $E_{O-H} \ll E_{E-O}$ bolanda bolsa kislota häsiýetli dissosirlenýär.

Eger-de *E-O* we *O-H* baglanyşyklaryň berklikleri birmeňzeş, golaý bolsalar, onda gidrooksidiň dissosiýasiýasy 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.

$$E^+ + OH^- \underset{K_{esas}}{\rightleftarrows} EOH \underset{K_{kis.}}{\rightleftarrows} EO^- + H^+$$

K_{kis}= [EO][H+] / [EOH], K_{esas} = [E+][OH-] / [EOH]

Iki konstantanyň gatnaşygy bolsa şu aşakdaky ýaly aňladylýar:

$$K_{es} / K_{kis} = [E^+] \cdot [OH^-] \cdot [H^+] \qquad 9.33$$

Eger-de K_{es} / K_{kis} >>1 onda, erginde ionlaşma esas häsiýetlidir we OH^- ionlarynyňkonsentrasiýasy H^+ ionlarynyň konsentrasiýasyndan has ýokarydyr.

K_{es} / K_{kis} <<1 bolsa erginde kislota häsiýetli dissosiasiýa geçýär.

K_{es} / K_{kis} ≈1deň bolanda bir wagtyň özünde deň mukdarda dissosiýasiýa kislota we esas görnüşinde geçýär. Meselem:

$Zn(OH)_2$ üçin:

$$Zn^{+2} + 2OH^- \underset{K_{esas}}{\rightleftarrows} Zn(OH)_2 \underset{K_{kis}}{\rightleftarrows} EO_2^{-2} + 2H^+$$

9.33 deňlemeden görnüşine görä, erginde gidrooksid ionynyň konsentrasiýasynyň ulalmagy amfolitiň kislota häsiýetli dissosiasiýasyny artdyrýar, tersine wodorod ionynyň konsentrasiýasynyň ulalmagy bolsa onuň esas görnüşli dissosiýasyny güýçlendirýär.

Meselem: $Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$

$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$

Diýmek, amfolitler kislotalar bilen täsir edişenlerinde özlerini esas görnüşinde, aşgarlar bilen täsir edişenlerinde bolsa, edil kislotalar ýaly alyp barýarlar.

Ýokardaky seredilen elektrolitiki dissosiýasiýa 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.

$$HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-, \qquad HClO \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

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 dissosiýasy iki basgançaklydyr.

Birinji basgançagy $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$

Ikinji basgançagy $HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$

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^- ionlarynynyň mukdary bolsa CO_3^{-2} ionlardan köpdür.

Üç esasly fosfor kislotasynyň dissosiýasiýasy üç basgançakda geçýär.

Birinji basgançagy $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$

Ikinji basgançagy $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{-2}$

Üçünji basgançagy $HPO_4^{-2} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{-3}$

Fosfor kislotasynyň dissosiýasynyň 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, gidrooksid natriniň dissosiasiýasyny aşakdaky deňleme bilen görkezmek bolar:

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$$

Esasyň bir molekulasy darganda emele gelip biljek gidroksid ionlarynyň sany onuň kislotalylygyny kesgitleýär. Mysal üçin, *NaOH* we *KOH* bir kislotaly, $Ba(OH)_2$ we $Cu(OH)_2$ – iki kislotaly, $Bi(OH)_3$ we $La(OH)_3$ – üç kislotaly esaslardyr. Iki ýa-da köp kislotaly esaslar suwda erände özlerinden gidrooksid ionyny ýeke-ýekeden aýyrmak

bilen basgançakly dissosirlenýärler. Meselem, gidrooksid kalsiniň dissosiasiýasy iki basgançakly geçýändir.

Birinji basgançagy $Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaOH^+ + OH^-$

Ikinji basgançagy $CaOH^- \rightleftarrows Ca^+ + OH^-$

Ýokarda käbir maddalaryň kislota hem-de esas häsiýetini ýüze çykaryýandygyny belläpdik. Şeýle hem kislotalary we esaslary umumy *EOH* bilen belgiläp olaryň iki hili, ýagny kislota we esas mehanizmleri bilen dissosirlenýändigini görkezipdik. *EOH*-da dissosiasiýanyň haýsy mehanizm bilen geçjekdigi D.I.Mendeleewiň 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_2SiO_3* **gowşak kislota**	*H_3PO_4* **güýçlüräk kislota**	*H_2SO_4* **güýçli kislota**	*$HClO_4$* **güýçli kislota**
esas häsiýetiniň güýçlenmegi				**kislota häsiýetiniň güýçlenmegi**			

Kislotanyň ýa-da esasyň güýji dissosiýasynyň konstantasyna baglydyr. Ýagny, dissosiýasiýanyň 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 dissesirlenende metallaryň ýa-da ammoniý NH_4^+ kationlaryny we kislota galyndylaryny emele getirýän elektrolitlere aýdylýar*. Mysal üçin:

$NaNO_3 \rightleftarrows Na^+ + NO^-_3$, $NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$

Olar üç topara, ýagny aram, turşy we esas duzlara bölünýärler.

Aram duzlar doly dissosirlenýärler. Ýagny:

$$CaCl_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2Cl^-$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Fe^{+3} + 3SO_4^{2-}$$

Netijede bolsa diňe metalyň kationy hem-de kislota galyndysynyň aniony emele gelýärler.

Turşy hem-de esas duzlarynyň dissosiasiýasy basgançakly geçýändir. Turşy duzlaryň mysalynda digidrofosfat kaliniň KH_2PO_4 dissosiasiýasyna seredeliň.

Birinji basgançagy $KH_2PO_4 \rightleftarrows K^+ + H_2PO_4^-$

Ikinji basgançagy $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{-2}$

Üçünji basgançagy $HPO_4^{-2} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{-3}$

Turşy duzlaryň dissosiasiýasynyň netijesinde bolsa kationlaryň iki görnüşi, ýagny metalyň kationy we wodorodyň iony emele gelýär.

Gidroksihlorid kalsiniň mysalynda bolsa esas duzlarynyň dissosiasiýasyna seredeliň.

Birinji basgançagy $Ca(OH)_2Cl \rightleftarrows CaOH^+ + Cl^-$

Ikinji basgançagy $CaOH^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + OH^-$

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 däldir. Ýagny, esas häsiýetini gidroksid gruppasyny saklamaýan organiki birleşmeleriň köpüsi 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 hödürlenilen. Bu teoriýa esasynda kislotalara protonlaryny bermäge ymtylýan, 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 polojitel zarýady emele getirýär. Ýagny, hlorwodorody suwda eredilende protolitiki deňagramlylyk emele gelýär:

$$HCl + HOH = Cl^- + H_3O^+$$

kislota esas esas kislota

Munuň özi hlorwodorodyň kislota häsiýetini diňe eredijiniň (bu ýerde suwuň) oňa otnositellikde esas häsiýeti bolanda, ýüze çykarýandygyny aňladýar. Tersine, ammiak suwda erände, suwuň molekulalary protony berip kislota häsiýetini emele getirýär.

$$NH_3 + HOH = NH_4^+ + OH^-$$

esas kislota kislota esas

Suwuň molekulalary 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 kislotasy alynsa, proton bilen gowşak täsir edişer we organiki däl kislotalaryna görä gowşak esasdyr. Onda prosesi aşakdaky ýaly görkezmek bolar:

$$HNO_3 + CH_3COOH = CH_3COOH_2^+ + NO_3^-$$

kislota esas kislota esas

Bular ýaly prosesler deňagramlylyk ýagdaýyna çenli geçýärler we kislotalaryň otnositel güýçliliginiň aşakdaky ýaly hataryny düzmäge mümkinçilik berýär:

$$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$$

Ýöne bu teoriýa hem çäklidir. Ol anyk kislota we esas häsiýetini ýüze çykarýan köp birleşmeler üçin ulanarlyksyzdyr. Mysal üçin:

$$OH^- + HOH = HOH + OH^-$$

esas kislota kislota esas

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 dissosiasiýa proseslerinin meňzeşligi bilen kesgitlenilýär.

$$2H_2O = OH_3^+ + OH^-$$

$$2NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-$$

ammoniý iony amid iony

Şu nukdaý nazardan güýçli kislotalar bilen güýçli esaslaryň suwdaky hem-de ammiakdaky erginlerde geçýän bitaraplaşma reaksiýasy birmeňzeşdir:

$$OH_3Cl + NaOH = NaCl + 2H_2O$$

$$NH_4Cl + NaNH_2 = NaCl + 2NH_3$$

ýagny, *kislota+esas=duz+erediji*

Bu ýaly kislota esas reaksiýalary baradaky düşünläni beryän 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 çykaryar. Eger-de erediji suwuk kükürdiň dioksidi bolsa, elektrolitiki dissosiasiýa şeýle bolar.

$$2SO_2 = SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

Onda reaksiýa aşakdaky ýaly geçer:

$$SOCl_2 + Na_2SO_4 = 2NaCl + 2SO_2$$

kislota esas duz erediji

Bu reaksiýa kislota bilen esasyň özara täsir edişip duz we eredijiniň emele getirmek reaksiýasydyr. Kislotalar we esaslar baradaky has köp düşünjäni 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

$$H^+ + :O:H = H:O:H$$

kislota esas

gidroksid ionynyň jübüt elektronlaryna birleşýär. Şonuň üçin hem ol kislotadyr. Gidroksid ionlary bolsa wodorod ionlary bilen kowalent baglanyşygyny emele getirmäge zerur bolan erkin elektron jübütlerini saklaýarlar, ýagny, ol esasdyr. Lýuisiň teoriýasy boýunça kükürt kislotasynyň elektrolitiki dissosiasiýasy prosesi aşakdaky ýaly ýazylýar:

$$H{:}O{:}H + H_2SO_4 \rightarrow [H{:}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O}{:}H]^+ + HSO_4^-$$

Umuman maddalaryň kislota we esas häsiýetleri erginlerdäki elektrolitiki dissosirlenmek ukyplylygyna bagly däldir. BF_3 we NH_3-iň özara täsirine seredeliň:

$$\begin{array}{ccccc} H & F & & H & F \\ H{:}N{:} & + & B{:}F{:} & \rightarrow & H{:}N{:}B{:}F{:} \\ H & F & & H & F \end{array}$$

Bu ýerde, görşümiz ýaly ionlara dargamak prosesi bolmaýar. Şonda-da bu reaksiýa kislotalar bilen esaslaryň özara täsir reaksiýasydyr.

Lýuisiň teoriýasy kislotalaryň we esaslaryň özara täsir edişmek proseslerinin 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 görkeziji ýaly arassa suw örän gowşak hem bolsa elektrolitdir. Onuň käbir molekulalarynyň täsir edişmegi netijesinde elektrolitiki dissosiýasiýa geçýär. Netijede bolsa wodorod hem-de gidroksid ionlary emele gelýär. 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.

$$H^+ + H_2O = H_3O^+ \qquad \Delta H^0_{298} = -707 kj.$$

Polojitel zarýadlanan H_3O^+ iony suw bilen güýçli ekzotermiki täsir edişýär we gidratlaşan gidroksoniýa iony emele gelýär.

$$(H_3O^+) + H_2O = \{H_3O^+\}H_2O \qquad \Delta H^0_{298} = -460 kj.$$

Wodorodyň iony bilen suwuň molekulasynyň has çylşyrymly täsir edişmegi hem mümkindir. Ýagny, $H_5O_2^+$ -görnüşinde bolup, gidroksid iony bolsa $H_3O_2^-$ bolup biler. Ýöne ýönekeýlik üçin wodorodyň iony diýip atlandyrylýan H^+ -görnüşinde ulanylýar.

Erginlerde gazlardan tapawutlylykda ol ýa-da beýleki zarýadyň ionlaryny aýratyn bölüp alyp öwrenmek mümkin däldir. Şonuň üçin hem sada maddalardan bolan erginlerde gidroksoniýa ionynyň emele gelmeginiň ýylylygyny hem-de entropiýasyny kesgitlemek mümkin däldir. Şoňa görä-de aşakdaky ýaly prosesiň ΔH^0_{298} we ΔS^0_{298} ululyklaryny şertleýin nula deň diýlip kabul edilendir.

$$1/2H_2 + H_2O - e^- = \{H^+\}H_2O$$

ýa-da

$$1/2H_2 + \{H_2O\} - e^- = \{H_3O^+\}H_2O$$

$$\left.\begin{matrix} \Delta H^0_{298} = 0 \\ \Delta S^0_{298} = 0 \end{matrix}\right\}$$

Şonuň ýaly hem gidroksid ionlaryny aýratyn bölüp alyp öwrenmek mümkin däldir. Onda aşakdaky ýaly shema bilen görkezilen sada maddalardan bolan erginde OH^- -ionyň emele gelmeginiň ýylylygy belli däldir.

$$1/2O_2 + 1/2H_2 + H_2O + e^- = \{OH^-\}H_2O$$

Ýöne deňagramlylygyň elektrohimiki barlaglary netijesinde onuň üçin aşakdaky ýylylyk effekti anyklanyldy.

$$2\{H_2O\} + H_2O = \{H_3O^+\}H_2O + \{OH^-\}H_2O$$

$$\Delta H^0_{OH^-} + \Delta H^0_{H_3O^+} + 2\Delta H^0_{H_2O} = 55{,}90 kj.$$

Bu deňlemeden $\Delta H^0 H_2O$ we $\Delta H^0 H_3O^+$ ululyklaryň bahalaryny ýerinde goýup reaksiýa üçin $\Delta H^0_{OH^-}$ = *-229,94 kj* alarys. Bu 1 mol gidroksid ionynyň *{OH⁻} H₂O* emele gelmegi, 1 mol gidroksoniýa ionynyň emele gelmeginden *{H₃O⁺}H₂O* (ýa-da wodorod iony *{H⁺}H₂O*) *229,94 kj* amatlydygyny görkezýär. Edil şunuň ýaly gidroksid ionynyň emele gelmek prosesi üçin ΔS^0_{298}*=-80,483j/mol·K*. Bu ýerden *{OH⁻} H₂O* ionyň entropiýasy *–10,54 j/mol·K*-e deňdir.

Suw diňe bir giňden ulanylýan erediji bolman, eýsem onuň özi hem amfolitdir we onuň elektrolitiki dissosiasiýasyny gysgaldylan görnüşde aşakdaky ýaly ýazyp bolar:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Deňagramlylyk ýagdaýyndan suwuňionlaşmagy wodorodyň kationynyň we gidrooksid anionynyň ekwiwalent mukdaryny emele getirýär.

Suwuň ionlaşma konstantasy:

$$K = [OH^-][H^+] / [H_2O] \qquad 9.34$$

22°C-da bary-ýogy $1{,}8 \cdot 10^{-16}$ deňdir.

Diýmek, suwuň dissosiasiýasy örän azdyr, şonuň üçin hem suwa praktiki taýdan ionlara dargamaýar diýmek bolar.

Şeýlelikde, ionlaşmadyk molekulalaryň konsentrasiýasyny 1l suwdaky molekulalaryň mukdaryna deňdir diýip alynsa, onda (9.34) deňlemeden alarys:

$$K[H_2O] = [OH^-][H^+]$$

ýa-da

$$[OH^-][H^+] = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = 10^{-14}$$

onda 25°C-da suwuň ionlarynyň konsentrasiýasynyň köpeltmek hasylyny aşakdaky ýaly ýazmak bolar.

$$[OH^-][H^+] = 10^{-14}$$

Bu ululyga *suwuň ionlarynyň köpeltmek hasyly* diýilýär we gysgaça KH_2O bilen belgilenýär. Onuň ululygynyň örän kiçiligi suwda H^+ we OH^- ionlarynyň konsentrasiýasynyň ujypsyzlygyna şaýatlyk edýär. Suwda gidrooksid we wodorod ionlarynyň konsentrasiýalary deňdir. Onda:

$$[OH^-] = [H^+] = \sqrt{\frac{1}{10^{-14}}} = 10^{-7} \text{ g}\cdot \text{ion/l}$$

Berlen temperaturada suwuň ionlarynyň köpeltmek hasyly üýtgemeýär, şonuň üçin hem suwuň üstüne kislotanyň goşulmagy wodorod ionynyň konsentrasiýasynyň artmagyna, gidrooksid ionynyň konsentrasiýasynyň bolsa kemelmegine getirýär. Tersine, oňa aşgarlaryň goşulmagy gidrooksid ionynyň konsentrasiýasynyň artmagyna, wodorod ionynyň konsentrasyýasynyň bolsa kemelmegine getirýär.

Netijede, erginde wodorod ionynyň konsentrasyýasy sredanyň kislotalyk ýa-da aşgarlyk derejesiniň ölçegi bolup biler.

Ýagny:	$[H^+] > 10^{-7}$	sreda turşy häsiýetli
	$[H^-] < 10^{-7}$	sreda aşgar häsiýetli
	$[H] = 10^{-7}$	sreda bitarapdyr

Amatlylyk üçin $K[H_2O] = [H^+]\ [OH^-]$ deňlemäni logarifmirläp alarys.

$$\lg K\ [H_2O] = \lg[H^+] + \lg[OH^-]$$

ýa-da 25oÇ temperatura üçin aşakdaky ýaly ýazmak bolar.

$$-14 = \lg[H^+] + \lg[OH^-]$$

Hsaplaýyş praktikasynda wodorod ionynyň konsentrasyýasyny ulanmak amatsyzdyr. Şonuň üçin hem hasaplamalarda onuň ionynyň konsentrasiýasynyň otrisatel logarifmi ulanylýar we oňa wodorod görkezijisi *pH* diýilýär.

$pH = -\lg[H^+]$ meselem: $[H^+] = 1\cdot 10^{-3}$g ion/l

$pH = 3$

Onda, bitarap sreda üçin $pH=7$, turşy sreda-da $pH<7$ we aşgar sreda-da bolsa $pH>7$ bolar.

Wodorod görkezijisine meňzeşlikde reaksiýanyň sredasyny gidrooksid görkezijisi bilen hem häsiýetlendirmek bolar:

$$pOH=-lg[OH^-]$$

Suw üçin $pH=pOH=7$. pOH turşy we aşgar sredaly erginlerde pH-a ters üýtgeýändir.

Meselem: $pH<7$ bolanda sreda turşy bolsa $pOH<7$ sreda aşgardyr. Eger-de $pH>7$ bolanda, sreda aşgar bolsa $pOH>7$ sreda turşydyr.

Suwuň ionlarynyň köpeltme hasylyny logarifmirläp alan deňlemämizi $lg[H^+] + lg[OH^-] = -14$ otrisatellogarifmirläp alarys:

$$pH+ pOH = 14$$

Diýmek, erginlerde pH (pOH) bahasy 0-dan 14-e çenli üýtgäp biler.

0	7	14
turşy	**bitarap**	**aşgar**

Erginleriň sredasyna (pH) kesgitlemek üçin aşgar-kislota häsiýetli indikatorlar ulanylýar.

Indikatorlar diýip molekulasynyň we dissosirlenen görnüşiniň reňkleri üýtgeşik bolan gowşak kislota we esas häsiýetli organiki maddalara aýdylýar.

Meselem, giňden ulanylýan indikator fenolftalein gowşak organiki kislotadyr. Fenolftalein umumy $HJnd$ görnüşindeýazmak bolar.

Suw ergininde fenolftalein aşakdaky shema boýunça dissosirlenýär.

$$\underset{\text{reňksiz}}{HJnd} \leftrightarrows \underset{\text{melewşe}}{H^+ + Jnd^-}$$

Emma *[Jnd⁻]* 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 molekulasyny emele getirýärler, netijede ergininiň reňki melewşe reňke öwrülýär.

Turşy sredaly erginler bilen işlenilende indikator hökmünde dissosiasiýasy esas häsiýetli bolan gowşak organiki esaslar ulanylýar:

$$\underset{\text{reňk I}}{JndOH} \leftrightarrows \underset{\text{reňk II}}{Jnd^{+} + OH^{-}}$$

Erginde wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň artmagy (OH^- gruppasynyň H^+ iony bilen baglanyşmagy netijesinde) deňagramlylygyň sag tarapa gyşarmagyna we ergininiň reňkiniň üýtgemegine getirýär. Käbir indikatorlaryň reňkleriniň üýtgemek aralyklary 9.5-nji tablisada görkezilendir.

9.5-nji tablisa

Aşgar – kislota häsiýetli indikatorlaryň harakteristikasy

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 - gyzyly	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 wolframat ammoniý duzy alynýar. Bu duz diňe *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 *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:

$$NaCl + KNO_3 \rightleftarrows NaNO_3 + KCl$$

ergindäki reaksiýa üçin ulanmak bolmaz. Sebäbi, bu deňleme erginde maddanyň hakyky ýagdaýyny görkezmeýär we prosesiň ugruny kesgitlemäge hem mümkinçilik bermeýär. Sistemada dissosirlenmedik molekula bolman, onda Na^+, Cl^-, K^+, NO^-_3 ionlary bardyr.

Egerde reaksiýanyň deňlemesini ion görnüşinde ýazsak:

$$Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- \rightleftarrows Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-$$

Onda, sistemada ionlaryň arasynda hiç hili himiki täsir edişmeleriň 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:

$$NaCl + AgNO_3 \rightleftarrows AgCl + NaNO_3$$

ýa-da ion görnüşinde: $Na^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- \rightleftarrows AgCl\downarrow + Na^+ + NO_3^-$

Ýagny, reaksiýanyň netijesinde ereýjiligi pes bolan madda emele gelip deňagramlylyk sag tarapa gyşarýar. Ýazgydan deňlemäniň çep we sag tarapyndan bir atly ionlary gysgaldyp alarys:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl$$

Bu deňlemä *reaksiýanyň gysga ion deňlemesi* diýilýär. Şeýlelikde, reaksiýanyň netijesinde oňa gatnaşýan maddalaryň ionlarynyň zarýadlary üýtgemeýän bolsalar, onda bular ýaly reaksiýalara *ion-çalyşma reaksiýalary diýilýär*.

Erginde ionlaryň arasyndaky reaksiýa, himiki deňagramlylyk ýagdaýynda bolanlygy sebäpli oňa deňagramlylygyň gyşarma prinsipini ulansa bolar.

Bu prinsipiň 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.

$$Na_2S^- + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow$$

Doly ion deňlemesi görnüşinde:

$$2Na^{+}+S^{-2} + 2H^{+} + 2Cl^{-} \rightleftarrows 2Na^{+}+ Cl^{-} +H_2S \uparrow$$

Gysga ion deňlemesi görnüşinde:

$$2H^{+}+ S^{-2} \rightarrow H_2S \uparrow$$

Dissosirlenmesi kyn bolan maddanyň emele gelmegi bilen geçýän reaksiýa mysal edip simap sianidiniň emele gelmegini görkezmek bolar:

$$2NaCN + Hg(NO_3)_2 \rightarrow 2NaNO_3 + Hg(CN)_2$$

doly we gysga ion deňlemeleri görnüşinde:

$$2Na^{+}+2CN^{-} + Hg^{+2} + 2NO_3^{-} \rightarrow 2Na^{+} + 2NO_3^{-} +Hg(CN)_2$$

$$Hg^{+2} + 2CN^{-} \rightarrow Hg(CN)_2$$

Erginde Na_2CO_3 duzkislotasy bilen täsir edişende bir wagtyň özünde gaz we dissosirlenmesi kyn bolan madda hem emele gelýär:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 \nearrow$$

Doly we gysga ion deňlemeleri görnüşinde:

$$2Na^{+}+CO_3^{-2} +2H^{+} +2Cl^{-} \rightarrow 2Na^{+}+2Cl^{-} +H_2O +CO_2\uparrow$$

$$CO_3^{-2} +2H^{+} \rightarrow H_2O +CO_2\uparrow$$

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 operasiýalarynyň 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 dissosiasiýasynyň deňagramlylygy $[H^{+}]$ we $[OH^{-}]$ ionlaryň konsentrasiýasynyň üýtgemeginiň hasabyna bozulýar. Bu ýagdaýda pH-yň bahasy 7-den üýtgär. Ýagny natriniň karbonatynyň ergininde

reaksiýanyň sredasy aşgardyr ($pH>7$), misiň (II) hloridiniň 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 suwuň molekulasynyň bozulmagy bilen bolup geçýär.

Duzlaryň gidrolizi olaryň tebigatyna baglydyr. Bu baglylyga seredip geçeliň:

1. Güýçli esas bilen gowşak kislotadan 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:

$$NaNO_2 \rightleftarrows Na^+ + NO_2^-$$

Emele gelýän polojitel zarýadlanan natriniň ionlary suwuň molekulasynda diňe otrisatel zarýadlanan gidrooksid ionlaryny alyp biler. Ýöne bu ýagdaýda gowşak elektrolit emele gelmeýär. Sebäbi, *NaOH* güýçli elektrolitdir. Otrisatel zarýadlanan nitrit ionlary bolsa suwdan polojitel zarýadlanan wodorod ionlaryny almaga ukyplydyr. Bu ýagdaýda, azotly kislota emele gelip ol gowşak elektrolitdir.

$$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2^+ + OH^-$$

Bu duzlaryň gidroliziniň gysgaldylan ion deňlemesidir. Ol şu ýagdaýda reaksiýanyň gowşak kislotanyň aniony bilen suwuň molekulasynyň özara täsir edişmegi netijesinde geçýändigini görkezýär. Reaksiýanyň gysgaldylan ion görnüşinden doly ion deňemesine geçeliň.

$$Na^+ + NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^- + Na^+$$

Reaksiýanyň molekulýar deňlemesi aşakdaky görnüşde bolar:

$$NaNO_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + NaOH$$

Duzlaryň gidrolizine seredilende olaryň gysgaldylan ion, ion we molekulýar deňlemelerini ýazmaklyk saklanylyp galandyr.

Eger-de duz güýçli esas bilen köp esasly gowşak kislotadan alnan bolsa, onda gidroliz basgançakly geçýändir. Mysal üçin, natriý sulfidiniň gidrolizi (*NaOH* güýçli esasdan we H_2S iki esasly gowşak kislotadan emele gelendir) iki basgançaklydyr:

Birinji basgançagy: *a)* $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$

b) $2Na^+ + S^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2Na^+ + HS^- + OH^-$

g) $Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$

Ikinji basgançagy: a) $HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S^- + OH^-$

b) $Na^+ + HS^- + H_2O \rightleftarrows Na^+ + H_2S + OH^-$

g) $NaHS + H_2O \rightleftarrows H_2S + NaOH$

Bular ýaly gidroliziň derejesi birinji basgançagynda uludyr. Güýçli esaslar bilen gowşak kislotalaryň duzlarynyň gidrolizi erginde gidroksid ionlarynyň köpelmegine getirýär. Netijede reaksiýanyň sredasy aşgardyr (*pH>7*).

2. Gowşak esas bilen güýçli kislotalardan emele gelen duzlaryň gidrolizi. Misiň (II) nitratynyň gidrolizine seredeliň. ($Cu(OH)_2$ – gowşak esas, HNO_3 – güýçli kislota). Bu duzuq dissosiasi[asynyq deqlemesini [azaly:

$$Cu(NO_3)_2 \rightleftarrows Cu^{+2} + 2NO_3^-$$

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)* $Cu^{2+} + H_2O \rightleftarrows CuOH^+ + H^+$

b) $Cu^{+2} + 2NO_3^- + H_2O \rightleftarrows CuOH^+ + H^+ + 2NO_3^-$

g) $Cu(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)NO_3 + HNO_3$

Ikinji basgançagy: *a)* $CuOH^+ + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2 + H^+$

b) $CuOH^+ + NO_3^- + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2 + H^+ + NO_3^-$

g) $Cu(OH)NO_3 + H_2O \rightleftarrows Cu(OH)_2 + HNO_3$

Bular ýaly duzlaryň gidrolizi erginde wodorod ionlaryny köpeldýär, ýagny $pH<7$. 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:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S \uparrow$$

Iki sany gowşak elektrolitlerden emele gelen duzlaryň gidroliziniň reaksiýasy köplenç ahyryna çenli geçýär (çökündi 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 dissosiasiýasynyň konstantasyny deňeşdirmek bilen kesgitlemek bolar. Ýagny ýokarky reaksiýada emele gelen esasyň we kislotanyň elektrolitiki dissosiasiýasynyň konstantasy aşakdaka deňdir.

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^+ + 3OH^- \qquad K_1 = 1{,}38 \cdot 10^{-9}$$

$$H_2S = 2H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Bu ýerden görnüşi ýaly, gidroksid ionlarynyň konsentrasiýasy wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyndan ulurakdyr ($K_1 > K_2$). Onda, $Al_2\ S_3$ duzuň gidroliz geçmegi bilen reaksiýanyň gowşak aşgar sredasy bolar ($pH>7$).

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, KNO₃, BaCl₂, Na₂SO₄* ýaly birleşmeleri görkezmek bolar. bu duzlaryň erginde reaksiýanyň sredasy neýtraldyr (*pH=7*).

Umuman duzlaryň gidroliziniň näçeräk geçjekligi köplenç olaryň tebigaty bilen kesgitlenýär. Gidroliziň mukdar ölçegi, beýleki himiki reaksiýalaryňky ýaly prosesiň işidir ýa-da Gibbsiň energiýasynyň üýtgemegidir.

$$\Delta G^{o}_{gidr.} = \Delta H_{gidr.} - T\Delta S^{o}_{gidr.}$$

Bu ölçegiň esasy daýanjy bolsa gidroliziň konstantasydyr:

$$K_{gidr.} = \ell^{\frac{-\Delta G_{gidr.}}{RT}}$$

Bu ululygy bilmek bilen duzlaryň gidroliziniň derejesini kesgitlemek bolar:

$$\beta_1 = \frac{C_{OH^-}}{C^{o}_{duz}} \quad \text{ýa-da} \quad \beta_2 = \frac{C_{OH^+}}{C^{o}_{duz}} \qquad 9.35$$

Bu ýerden β_1 gowşak kislotanyň elektrolitiki dissosiasiýasynyň deňagramlylygyna, β_2 bolsa gowşak esasa degişlidir. Deňagramlylygyň bu iki görnüşi üçin β ululygyň, $K_{gidr.}$-iň we duzlaryň başky konsentrasiýasynyň C^{0}_{duz} - arasyndaky baglanyşygy aşakdaky ýaly aňladylýar.

$$K_{gidr.} = C^{o}_{duz}\frac{\beta^2}{1-\beta} \qquad 9.36$$

Eger-de β<<1 bolsa, onda: $\beta = \sqrt{\frac{K_{gidr.}}{C^{o}_{duz}}}$

Bu deňlemeden görnüşi ýaly duzyň ergini näçe gowşadylan bolsa, şonça-da onuň gidroliziniň derejesi uludyr. Gidroliziň derejesi bilen bir hatarda, $K_{gidr.}$, K_{HR} , K_{ROH} (gowşak esasyň ýa-da kislotanyň elektrolitiki dissosiasiýasynyň konstantalary) ululyklarynyň arasyndaky baglanyşyklary bilmek möhüm meseleleriň biridir. Deňagramly gidroliziň mysallaryna seredeliň.

1. Gowşak kislotadan we güýçli esasdan emele gelen natriý asetatynyň gidroliziniň molekulýar deňlemesi aşakdaky ýaly bolar:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

ýa-da ion deňlemesini ýazalyň:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Bu ýerden görnüşi ýaly, OH^- ionlary H^+ ionlary bilen deňeşdireniňde köpdür. Şonuň üçin hem erginiň sredasy aşgardyr. Bu deňagramlylygyň konstantasyny ýazalyň.

$$K_{gidr.} \frac{C_{CH_3COOH} \cdot C_{OH^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}} =$$

$$\frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}} \cdot C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = \frac{K\omega}{K_{Kisl.}}$$

Umumy görnüşinde aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$K_{gidr.} = \frac{K\omega}{K_{ROH}}$$

Bu ýerde *ROH* – gowşak kislotadyr.

2. Güýçli kislota bilen gowşak esasdan emele gelen duzlaryň gidroliziniň molekulýar deňlemesini ýazalyň:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$

Ion görnüşi:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

Bu duzuň K_{gidr} –ny ýazalyň:

$$K_{gidr.} = \frac{C_{NH_4OH} \cdot C_{OH^-} \cdot C_{H^+}}{C_{NH_4^+} \cdot C_{OH^-}} = \frac{K\omega}{K_{esas}}$$

ýa-da

$$K_{gidr.} = \frac{K\omega}{K_{ROH}}$$

Umuman gowşak kislotalar we gowşak esaslar üçin ýokarky aňlatma meňzeşdir.

3. Gowşak kislotadan we gowşak esasdan emele gelen duzyň gidroliziniýazalyň.

$$CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

Duzyň doly dissosirlenýänligi üçin şeýle aňlatmak bolar:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH$$

Bu duzyň K_{gidr} –ni ýazalyň.

$$K = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot C_{NH_4OH}}{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{NH_4^+}} = \frac{K\omega}{K_{CH_3COOH} \cdot K_{NH_4OH}}$$

ýa-da

$$\frac{K\omega}{K_{kislota} \cdot K_{esas}}$$

Bular ýaly deňagramlylyk üçin gidroliziň derejesini β aşakdaky gatnaşyk bilen aňlatmak bolar:

$$\beta = \frac{C_{CH_3COOH}}{C^o_{duz}} = \frac{C_{NH_4OH}}{C^o_{duz}}$$

Gidroliziň reaksiýasynyň ähli ýerlerinde konsentrasiýany C^0_{duz} we β-ululyklaryň üsti bilen aňladylsa, onda:

$$CCH3COO^- = CNH_4^+ = C^0_{duz}(1-\beta); \quad CCH3COOH = CNH_4OH = C_{duz}\beta$$

Bu ýerden:

$$K_{gidr} = (\beta/1-\beta)^2$$

ýa-da

$$\beta = \frac{\sqrt{K_{gidr.}}}{1+\sqrt{K_{gidr.}}}$$

ýagny, gidroliziň derejesi duzyň konsentrasiýasyna bagly däldir.

Indi bolsa suwdaky erginleri turşy we esas häsiýetli reaksiýalary berýän duzlaryň bilelikdäki gidrolizine seredeliň. Goý, iki duzyň 1mol erginleri taýarlansyn. Birinji turşy reaksiýany berýän *NH4Cl*:

$$-RTln[CH^+CNH_4OH \ / \ CNH_4^+] = 51350 + T\cdot 4{,}7(pH4{,}5)$$

Ikinjisi aşgar reaksiýasyny berýän *NaCN*:

$$-RTln[CH^+CNH_4OH \ / \ C_{CN}^-] = 10290 + T\cdot 69{,}9(pH11{,}7)$$

Eger-de gidroliziň bu reaksiýalaryny bir sistema birleşdirilse, onda himiki prosesi duzlaryň reaksiýalarynyň hem-de OH^- we H^+ ionlarynyň bitaraplaşma reaksiýasynyň jemi bilen aňladylsa:

$$NH_4^+ + CN^- + 2H_2O = NH_4OH + HCN + H^+ + OH^-$$
$$H^+ + OH^- = H_2O$$

$$NH_4^+ + CN^- + H_2O = NH_4OH + HCN$$
$$\Delta G^0_{298} = -R\cdot 298\ \ln K_{gidr.} = 5740+298\cdot 6{,}2=7500j.$$

Netijede gowşak kislotadan we gowşak esasdan emele gelen duzlaryň gidrolizi alyndy we proses ahyryna çenli geçýändir. Mysal üçin: $K_{gidr}=21{,}4$ gidroliziň derejesi bolsa aşakdaka deňdir:

$$\beta = \frac{\sqrt{21{,}4}}{1+\sqrt{21{,}4}} = 0{,}82 \text{ ýa-da } 82\%$$

Şeýlelikde, iki sany turşy we esas reaksiýany beryän duzyň bilelikdäki gidrolizi netijede kislotanyň we esasyň bitaraplaşma reaksiýasyny ýa-da gowşak kislotadan we gowşak esasdan emele gelen duzyň gidrolizini beryär.

X BAP

10.1. OKISLENME - GAÝTARYLMA REAKSIÝALARY

Okislenme - gaýtarylma reaksiýalary köp sanly bolup, şonuň ýaly hem dürli-dürlidir. Olar tebigatda ýanmak, çüýremek, poslamak ýaly görnüşinde hemişelik geçip duryandyr. Magdanlardan metallaryň alnyşy, energiýanyň, dermanlaryň öndürilişi bularyň hemmesiniň esasynda ýörüte 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 demiriň polojitel iki zarýadly ionyna öwrülýär. Kükürt bolsa iki elektrony kabul edip gaýtarylýar we otrisatel iki zarýadly kükürt ionyna öwrülýär:

$$Fe^{0} + S^{0} = Fe^{2+} S^{2-}$$

$$Fe^{0} - 2\bar{e} = Fe^{+2}$$

$$S^{0} + \bar{e} = S^{-2}$$

Okislenen demir bu reaksiýada gaýtaryjynyň funksiýasyny ýerine ýetirýär, ýagny ol gaýtaryjydyr (özünden elektron gideryär). Okislendirijiniň funksiýasyny bolsa kükürt ýerine ýetirýär, ol okislendirijidir (özüne elektron kabul edýär). Şeýlelik-de, gaýtaryjy okislenýär, okislendiriji bolsa gaýtarylýar. Okislenme – gaýtarylma reaksiýalarynda elektron balansy atomlaryň we ionlaryň okislenme derejesiniň üýtgemeginiň esasynda düzülýär.

Birleşmelerde atomlaryň okislenme derejesini kesgitlemek üçin şu aşakdaky düzgünlerden peýdalanmak bolar:

1) Wodorod özüniň ähli birleşmelerinde diýen ýaly (metallaryň gidridlerinden başga *NaH, KH,* CaH_2 we ş.m.) *+1* okislenme derejesini görkezýär;

2) Kislorodyň okislenme derejesi peroksidlerden we ftoridlerden başga onuň hemme birleşmelerinde –2-ä deňdir;

3) Molekulalary düzýän atomlaryň zaryadlarynyň algebraik jemi nula deňdir.

Eger-de haýsy-da bolsa bir atomyň okislenme derejesi näbelli bolsa, onda ony ýokardaky düzgünleriň esasynda kesgitlemek bolar. Meselem: goý, H_2SO_4 molekulasynda, kükürdiň okislenme derejesi näbelli bolsun. Onda: ýokarda getirilen düzgünlerden peýdalanyp

$$H_2^{+1}S^{x}O_4^{-2} \quad (+1)\cdot 2+x+(-2)\cdot 4=0$$

X=6 deňdigini taparys.

Bu usul praktikada giňden peýdalanylýar.

4) Atomlaryň okislenme derejesi sada maddalarda (gaty, amorf we kristal strukturaly) nula 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 gideryän elektronlarynyň sany, olaryň her biri üçin uly we kiçi okislenme derejesiniň algebraik aratapawudyna deňdir.

Meselem: $S^{+6} \rightarrow S^{-2}$ okislendiriji bolan kükürt

6 - (-2) = 8 elektron kabul edýär.

$Mn^{+2} \rightarrow Mn^{+7}$ gaýtaryjy marganes

7 – 2 = 5 elektron gideryär.

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: $2KCl^{+5}O_3^{-2} = 2KCl^{-1} + 3O_2^{0}$ dargamak reaksiýasynda Cl^{+5} okislendiriji

$$Cl^{+5} + 6\bar{e} = Cl^{-1}$$

O^{-2} bolsa gaýtaryjydyr

$$2O^{-2} - 4\bar{e} = O_2$$

2) $4KCl^{+5}O_3 = 3KCl^{+7}O_4 + KCl^{-1}$ üçin bolsa Cl^{+5} birbölegi gaýtaryjy, başga bir bölegi bolsa okislendiriji bolup hyzmat edýär.

$Cl^{+5} - 2\bar{e} = Cl^{+7}$

Cl^{+5} gaýtaryjy

$Cl^{+5} + 6\bar{e} = Cl^{-1}$

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 deňlemelerinin nähili yzygiderlilikde düzülişini mysallarda garap geçeliň.

1) Sink sulfidiniň ýanmak reaksiýasynyň shemasy

$$ZnS + O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$$

Reaksiýanyň netijesinde atomlaryň ýa-da ionlaryň üstünde olaryň üýtgeýän okislenme derejesini görkezip ýazalyň.

$$ZnS^{-2} + O_2^0 \rightarrow ZnO^{-2} + S^{+4}O_2$$

Elektronlaryň atomlardan atomlara (ionlardan ionlara) geçiş shemasyny düzeliň (elektron balansyny).

$$\begin{array}{l|l} S^{-2} - 6\bar{e} = S^{+4} & 2 \\ O_2^0 + 4\bar{e} = 2O^{-2} & 3 \end{array}$$

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 deňleýän koeffisientleri goýup, reaksiýanyň doly deňlemesini alarys.

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

2) *H_2S*-iň turşy sreda-da kaliý permanganaty bilen okislendirilişi. Reaksiýanyň we elektron balansynyň shemasy:

$$KMn^{+7}O_4 + H_2S^{-2} + H_2SO_4 \rightarrow Mn^{+2}SO_4 + S^0 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} Mn^{+7} + 5\bar{e} = Mn^{+2} & 2 \\ S^{-2} - 2e^- = S^0 & 5 \end{array}$$

Elektronlaryň sanyna galyndysyz bölünýän bölüniji sana esaslanyp (bu mysalda ol 10-a deň). $KMnO_4$ we H_2S öňündäki koeffisientleri taparys, olar degişlilikde 2 we 5-e deňdir.

Soňra H_2SO_4 *(x)*, K_2SO_4 *(y)* we $H_2O(z)$ bilen belgiläp olaryň öňündäki koeffisientleri kesgitleýäris.

Kaliýniň atomynyň sanynyň esasynda $y=1$ deňdigini, SO_4^{-2} anionynyň sanyna esaslanyp bolsa x- üçe deňdigini tapýarys:

$(2MnSO_4 + K_2SO_4)$ wodorodyň sanynyň esasynda $(5H_2S + 3H_2SO_4)\cdot Z = 8$ deňdir.

Okislenme – gaýtarylma reaksiýasynyň doly deňlemesini aşakdaky görnüşde alarys:

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5S + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Deňlemäniň dogry düzülendigine, onuň çep we sag tarapyndaky atomlaryň sanyny deňeşdirmek arkaly barlap görmeli.

3) Kükürt kolçedanynyň ýakylyş shemasy:

$$Fe^{-2}S_2^{-1} + O_2 \rightarrow Fe_2^{+3}O_3 + S^{+4}O_2$$

FeS_2 –iki gaýtaryjydan durýar

$$\begin{array}{l|l} Fe^{+2} - \bar{e} = Fe^{+3} & \\ 2S^{-1} - 10\bar{e} = 2S^{+4} & 4 \\ O_2^0 + 4\bar{e} = 2O^{-2} & 11 \end{array}$$

Netijede, reaksiýanyň doly deňlemesini alarys:

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

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:

$$Fe^{+2}SO_4 + KMn^{+7}O_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2^{+3}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Mn^{+2}SO_4 + H_2O$$

$$\begin{array}{l|c|c} Fe^{+2} - \bar{e} = Fe^{+3} & 5 & 10 \\ Mn^{+7} + 5\bar{e} = Mn^{+2} & 1 & 2 \end{array}$$

Eger-de $FeSO_4$ –iň we $KMnO_4$ –iň öňündäki koeffisientleri degişlilikde 5-e we 1-e deň diýip alsak, onda $Fe_2(SO_4)_3$ –yň öňünde 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 giriýän we reaksiýanyň netijesinde emele gelýän maddalaryň molekulalarynyň düzümlerinde gaýtaryjynyň (okislendirijiniň) atomlarynyň sanlary deň bolmasalar, meselem:

$$FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$$
$$K_2CrO_7 \rightarrow CrCl_3$$
$$HNO_3 \rightarrow N_2O$$

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 üçin.

Şeýle hem bolsa "okislenme derejesi" düşünjesiniň 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 düzülende has aýdyň görmek bolýar.

Adyndan görnüşi ýaly, ion-elektron usuly erginde molekulalaryň we ionlaryň real üýtgemelerini görkezýär.

Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň elektron-ion deňlemelerinde we shemalarynda ionlaryň zaryadlaryny sifrler arkaly belgiläp, sifrleriň yzyndan "–" ýa-da "+" alamatlaryny goýýarlar.

Elektron-ion shemasy düzülende diňe bir ionlaryň zaryadlarynyň üýtgeýşi däl, eýsem olaryň düzüminiň üýtgeýşi hem göz öňünde tutulmalydyr. Meselem:

Nitrit-ionynyň, nitrat-iona okislenişi $(NO_2^- \rightarrow NO_3^-)$ ýa-da permanganat ionynyň margansa gaýtarylyşy $(MnO_4 \rightarrow Mn^{2+})$ we ş.m.

Ionlaryň düzüminiň üýtgemegi umumy ýagdaýda ergindäki suwuň molekulasyna 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 düzülende eremeýän, dissosirlenmeýän we üçýan maddalary molekula 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:**

$$KMnO_4 + SO_2 + H_2O \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2SO_4$$

Turşy sredada SO_2 gaz suwdan kislorody özüne şu aşakdaky shema boýunça birleşdirýär.

$$SO_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+$$

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 tarapyna iki elektron goşýarys.

$$SO_2 + 2H_2O = SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$$

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.

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

Zarýadlaryň deňligini gazanmak üçin shemanyň çep tarapyna bäş elektron goşýarys, şeýlelikde:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

Kabul edilýän we giderilýän elektronlaryň sanlaryny deňlänimizden soň deňlemeleri goşýarys:

$MnO^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{+2} + 4H_2O$	2	
$SO_2 + 2H_2O - 2\bar{e} = SO_4^{-2} + 4H^+$	5	

$$16H^+ + 2MnO_4^- + 5SO_2 + 10H_2O = 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5SO_4^{2-} + 2OH^-$$

Deňlemäni tertibe getirenimizden soňra alarys:

$$2MnO_4^- + 5SO_2 + 2H_2O = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H^+$$

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.

$$O + H_2O + 2\bar{e} = 2OH^{--}$$

Bir atom kisloroddan we suwuň molekulasyndan $2OH^-$ emele gelýär.

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} = MnO_2 + 4OH^-$$

Gaýtaryjy aşgar sredasynda OH^-yň düzümindäki kislorody özüne birleşdirýär.

$$2OH^- - 2\bar{e} = H_2O + O$$

Shemadan görnüşi ýaly, iki OH^- iony bir atom kisloroda we suwuň molekulasyna dargaýar. Netije-de, gaýtaryjy kislorod atomyny özüne kabul edip alýar.

$$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2\bar{e} = SO_4^{2-} + H_2O$$

Birinji mysala salgylanyp ýazýarys.

$$\begin{array}{l|l} MnO_4^- + 2H_2O + 3\,\bar{e} = MnO_2 + 4OH^- & 2 \\ SO_3^{2-} + 2OH^- - 2\,\bar{e} = SO_4^{2-} + H_2O & 3 \end{array}$$

$$6OH^- + 2MnO_4^- + 4H_2O + 3SO_3^{2-} = 2MnO_2 + 8OH^- + 3SO_4^{2-} + 3H_2O$$

Gysgaldanymyzdan soňra reaksiýany molekulýar-ion deňlemesini gutarnykly alarys:

$$2MnO_4^- + H_2O + 3SO_3^{2-} = 2MnO_2 + 2OH^- + 3SO_4^{2-}$$

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:

$$Zn + 4OH^- - 2\,\bar{e} = [Zn(OH)_4]^{2-}$$

Gaýtarylma prosesi bolsa, aşakdaky shema boýunça gidýär:

$$ClO_3^- + 3H_2O + 6\,\bar{e} = Cl^- + 6OH^-$$

ýa-da

$$\begin{array}{l|l} Zn + 4OH^- - 2\bar{e} = [Zn(OH)_4]^{2-} & 3 \\ ClO_3^- + 3H_2O + 6\,\bar{e} = Cl^- + 6OH^- & 1 \end{array}$$

$$3Zn + 12OH^- + ClO_3^- + 3H_2O = 3[Zn(OH)_4]^{2-} + Cl^- + 6OH^-$$

Gysgaldyp alarys:

$$3Zn + ClO_3^- + 6OH^- + 3H_2O = 3[Zn(OH)_4]^{2-} + Cl^-$$

4) *$MnSO_4$* we *$KMnO_4$* özara täsir edişi.

Reaksiýanyň netijesinde marganesiň ikili okisi emele gelýär.

Mn^{2+} okislenişi we *MnO_4^-* gaýtarylyşy şu aşakdaky shemalar boýunça geçýär:

$$\begin{array}{l|l} MnO_4^- + 2H_2O + 3\,\bar{e} = MnO_2 + 4OH^- & 2 \\ Mn^{2+} + 2H_2O - 2\,\bar{e} = MnO_2 + 4H^+ & 3 \end{array}$$

Birinji proses OH^- ionyň konsentrasiýasynyň köpelmegine getirýän bolsa, ikinji proses H^+ ionyň konsentrasiýasynyň artmagyna getirýär. Netijede alarys:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 10H_2O = 5MnO_2 + 8OH^- + 12H^+$$
$$8H_2O + 4H^+$$

$12H^+$ 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:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+$$

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 reaksion ergine kislotanyň ýa-da aşgaryň guýulmagyny aňladýar. Reaksiýa geçip gutarandan soňra bolsa reaksiýanyň sredasy üýtgäp, turşy ýa-da aşgar bolup biler.

Reaksiýanyň sredasy onuň molekulýar-ion deňlemesi düzülenden soňra, erginde H^+ we OH^- ionynyň haýsysynyň agdyklyk edýänligine baglydyr.

10.2 OKISLENME - GAÝTARYLMA POTENSIALLARY

Mälim bolşy ýaly, dürli okislemdirijileriň 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 KJ alynsa, onda Fe^{3+}, Fe^{2+}, çenli gaýtarylma prosesi ýeňillik bilen geçýär. Diýmek, J^--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 elektrony 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 görkezer. 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 öwrülişmä sezewar bolup, özünde has ýokary okislenme derejeli azody saklaýan NO_3^-- ionyna öwrülýändigine 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 elektrodlaryň birinde okislenme,

$$NO_2^- + H_2O - 2\bar{e} = NO_3^- + 2H^+$$

beýlekisinde bolsa gaýtarylma,

$$MnO_4^- + 8H^+ - 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$$

hadysasy geçýär.

Indi gaplaryň her haýsynda birleşmeleriň okislenen we gaýtarylan görnüşleri bardyr. Sistemanyň okislenen görnüşi has ýokary okislenme derejeli atomlary saklaýan ionlar ($N^{+5}O_3^-$, $Mn^{+7}O_4^-$) görnüşi bolsa okislenme derejesi has pes atomlary saklaýan ionlar ($N^{+3}O_2^-$, Mn^{+2}) emele getiryärler. Inert elektrody (Pt) we birleşmeleriň okislenen hem-de gaýtarylan görnüşlerini

saklaýan erginiň serhedinde emele gelýän potensiala *okislenme-gaýtarylma potensialy diýilýär*. Eger-de erginde birleşmeleriň okislenen we gaýtarylan görnüşleriniň aktiwligibire deň bolsa, onda elektrod-ergin serhedinde emele gelýän potensiallaryň aratapawudyna *standart okislenme-gaýtarylma potensialy diýip at berilýär* we E^o–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 otnositel kesgitlenilýär (XI baba ser.). Munuň üçin adaty bir ýarym elementi okislenen we gaýtarylan görnüşleriniň konsentrasiýasy 1g-ion/l deň bolan öwrenilýän okislenme-gaýtarylma garyndysynyň (meselem, MnO_4^-, Mn^{2+}) erginine goýberilen inert elektroddan we beýleki ýarym elementi standart wodorod elektrodyndan ybarat bolan galwaniki elementden peýdalanýarlar.

Şeýlelik bilen 25^oC-da alnan şol galwaniki elementiň elektrik hereketlendiriji güýjüniň (e.h.g.) ululygy öwrenilýän garyndynyň standart okislenme-gaýtarylma potensialyna gabat gelýär. Standart okilenme-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 ukyplaryny deňeşdireliň:

$E^o=+1,50W$ $$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$E^o=+1,23\ W$ $$MnO_2 + 4H^+ + 2\bar{e} = Mn^{2+} + 2H_2O$$

Birinji reaksiýanyň potensialy uly. Şonuň üçin hem MnO_4^- elektron kabul etmäge has ukyplydyr. Ol MnO_2 garanyňda aktiw, hereket edýän has güýçli okislendirijidir.

Deňagramlylyk ýagdaýyndaky okislenme-gaýtarylma potensialynyň bahasy Nernstiň deňlemesiniň kömegi bilen tapulýar.

$$E_{okis/gaýt} = E^{o}_{okisl/gaýt} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{okisl}}{a_{gaýt}} \qquad 10.1$$

$E_{okisl./gaýt.}$ - ergin-elektrod sistemasynyň okislenme-gaýtarylma potensialy.

$E^{o}_{okisl./gaýt.}$ - ergin-elektrod sistemasynyň standart okislenme-gaýtarylma potensialy. R – bahasy *8,314 kj/mol·grad.* deň bolan uniwersal gaz hemişeligi.

T – absolýut temperatura.

F – Faradeýiň sany.

$\alpha_{okisl.}$ - birleşmäniň okislenen görnüşiniň aktiwligi (aktiw konsentrsiýa).

$\alpha_{gaýt.}$ - 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:

$$E_{okis/gaýt} = E^{o}_{okis/gaýt} + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{a_{okis}}{a_{gaýt}} \qquad 10.2$$

Mälim bolşy ýaly, gowşadylan erginler üçin aktiwlik takmynan onuň konsentrasiýasyna deňdir. Şonuň üçin hem Nernstiň deňlemesinde aktiwligi erginiň konsentrasiýasy bilen çalşyp ýazmak bolar.

$$E_{okis/gaýt} = E^{o}_{okis/gaýt} + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{C_{okis}}{C_{gaýt}} \qquad 10.3$$

Eger-de raeksiýanyň deňlemesinde şol bir gaýtarylan we okislenen görnüşleriň jübütleri üçin koeffisiýentleri bir deň bolmasa, onda olar Nernstiň deňlemesine görkezijiniň derejesi hökmünde giryär.

Meselem, $Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftarrows 2Cl^{-}$ prosesine gatnaşýan $Cl_2/2Cl^{-}$ jübüti üçin deňleme aşakdaky görnüşe eýe bolar:

$$E = E^{o} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$$

10.4

Düzümi üýtgeşmelere sezewar bolýan çylşyrymly ionlar üçin okislenme-gaýtarylma potensialy erginiň pH-na baglydyr.

Meselem, proses üçin

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

Nernstiň deňlemesi $E = E^{o} + \frac{0,059}{5} lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$

görnüşe geçýär.

10.3. OKISLENME – GAÝTARYLMA REAKSIÝALARYNYŇ UGRY

Ýokarda okislenme-gaýtarylma reaksiýalary praktikada giňden ulanylýar diýlip bellenilipdi. Şonuň üçin hem prosesiň 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 perman ganatynyň gaýtarylmagynyň reaksiýasynda seredeliň. Aşakdaky galwaniki elementi düzeliň:

$$(-)\ Pt\ |NaNO_2, NaNO_3 \| KCl \| KMnO_4, MnSO_4 | Pt\ (t)$$

Elektrodlarda:

$$NO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e} = NO_2^- + H_2O \qquad E^o = +0,94\ W$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^o = +1,51\ W$$

shemada getirilen prosesler geçýär.

Berlen galwaniki elementde natriý nitritiniň erginindäki elektrodyň potensialy pes bolup, sistema ýapyk zynjyrly bolanda, bu elektrodda proses elektron giderýän reaksiýanyň ugry boýunça geçer.

$$NO_2^- + H_2O - 2\bar{e} = NO_3^- + 2H^+ \qquad E^o = -0{,}94$$
$$W$$

Diýmek potensialynyň bahasy kiçi bolan elektrod reaksiýasy (gaýtaryjy bolup hyzmat edýän) tersligine ýazylýar, netijede potensialyň bahasynyň alamaty hem üýtgeýär.

MnO_4^- / Mn^{2+} elektrodynda proses elektrony kabul etmek bilen geçýän reaksiýanyň ugry boýunça gidýär.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^o = +1{,}51 \ W$$

Öz erkine geçýän elektrod reaksiýasyny we şol reaksiýanyň täsiri astynda geçýän beýleki elektrod reaksiaýsyny jemlemek bilen galwaniki elementde öz erkine geçýän reaksiýanyň umumy deňlemesini alarys. Elektrod potensiallaryny jemlemek arkaly elementiň e.h.g.-ni taparys:

e.h.g.=–0,94+1,51=+0,57 W

E.h.g položitel bahasy umuman reaksiýanyň geçmek mümkinçiliginiň bardygyny tassyklaýar. Örän 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 demri üç walentli ýagdaýyna geçirip bolarmy?

Demir üçin $Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$ $\qquad E^o = +0{,}77$ W.

Ftoryň, hloryň we bromyň potensialy demiriňkiden ýokary, ýoduňky bolsa kiçi bolup, olar degişlilikde:

$$E^o_{F_2/2F^-} = +2{,}87 \text{ W.} \qquad E^o_{Cl_2/2Cl^-} = +1{,}36 \text{ W.}$$

$$E^o_{Br_2/2Br^-} = +1{,}07 \text{ W.} \qquad E^o_{J_2/2J^-} = +0{,}53 \text{ W.}$$

deňdir.

Diňe potensialy uly bolan reaksiýalaryň geçmegi mümkindir.

Meselem: $Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$ $\qquad E^o = +1{,}36$ W.

Bu ýagdaýda demir üçin diňe ters reaksiýanyň geçmegi mümkindir.

$$Fe^{2+} - \bar{e} = Fe^{3+} \qquad E^{o} = -0{,}77 \ W.$$

Onda öz erkine geçýän reaksiýanyň umumy deňlemesi

$$Cl_2 + 2Fe^{2+} = 2Cl^{-} + 2Fe^{3+}$$

görnüşde aňladylýar.

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 öwrürip bilerler. Potensialynyň bahasynyň pes bolanlygy sebäpli, iod $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ geçirip bilmeýär. Iod üçin diňe ters reaksiýanyň, ýagny J^{-} okislenmegi we Fe^{3+} gaýtarylmagy bilen geçýän reaksiýa mümkindir. $2J^{-} + 2Fe^{3+} = J_2 + 2Fe^{2+}$ ýa-da molekulýar görnüşde

$$2KJ + 2FeCl_3 = J_2 + 2FeCl_2 + 2KCl.$$

2) Fe^{3+} we $Cr_2O_7^{2-}$ ionlarynyň täsir edişmegi mümkinmi?

Ilki bilen asla, bu ionlaryň arasynda reaksiýanyň geçmek mümkinçiliginiň bardygyny ýa-da ýokdugyny subut etmeli. $Cr_2O_7^{2-}$ 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 üçun 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.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Bihromat-ion diňe okislendiriji bolup, ftor-iony bolsa diňe $2F^- - 2\bar{e} = F_2$ 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.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O. \qquad E^o = +1{,}33\ W.$$

$$F_2 + 2\bar{e} = 2\ F^- \qquad E^o = +2{,}87\ W.$$

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 $Cr_2O_7^{2-}$ ionlarynyň täsir edişme reaksiýasy mümkin däldir. Indi ftor ionyna derek hlor ionyny alalyň we ýene reaksiýalaryň potensiallaryny deňeşdireliň:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O. \qquad E^o = +1{,}33\ W.$$

$$Cl_2 + 2\bar{e} = 2\ Cl^- \qquad E^o = +1{,}36\ W.$$

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 konsentrirlenen duz kislotasy (2*M*) guýulsa, onda hloryň gysylyp çykarylmagynyň we Cr^{3+} emele gelmeginiň öz erkine geçýän reaksiýa başlanýar. Teoriýa we praktikanyň arasynda ýüze çykýan gapma-garşylygy $E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = +1{,}33\,W.$ Hemme ionlarynyň konsentrasiýasy *1g-ion/l* deň bolan ergine degişlidigibilen düşündirilýär. Wodorod ionynyň konsentrasiýasy ýokary bolan erginler (meselem, *2M HCl* ergini) üçin $E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}$ kesgitläliň.

Nernstiň deňlemesine laýyklykda

$$E_{Cr_2O_7^{2-}} = E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + \frac{0{,}059}{6}\lg\frac{C_{Cr_2O_7^{2-}} \cdot C^{14}_{H^+}}{C^2_{Cr^{3+}}}$$

goý

$$CCr^{3+} = CCr_2O_7^{2-} = 1g\text{-}ion/l$$

$2M\ HCl$ ergininde $C_{H^+} = 2\ g\text{-}ion/l$

Şonuň üçin

$$E_{Cr_2O_7^{2-}} = 1{,}33 + \frac{0{,}059}{6}\lg\frac{2^{14}}{1} = 1{,}33 + \frac{0{,}059 \cdot 14 \cdot 0{,}301}{6} = 1{,}37W$$

Diýmek, $2M$ kislotanyň ergininde potensial $E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} > E_{Cl_2/2Cl^-}$. Bu erginde reaksiýa

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

öz erkine ýazgydaky ýaly geçýär. Ikinji reaksiýanyň geçmegi diňe $Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$ tersligine mümkindir. Erginde $Cr_2O_7^{2-}$ ionynyň konsentrasiýasyny artdyryp $E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}$ 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 elektroddan 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, kalíý permanganatynyň iki walentli demir bilen gaýtarylýan reaksiýasynyň deňagramlylyk ýagdaýynda okislendirijiniň potensialy gaýtaryjynyň potensialyna deňdir.

$$E_{MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$$

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 $5Fe^{2+} - 5\bar{e} \rightleftarrows 5Fe^{3+}$ deňlemesi bilen aňladylýar. Netijede, $Fe^{3+}/\ Fe^{2+}$ jübütiniň potensialynyň bahasy

üýtgemän öňkiligine galar. Muny Nernstiň deňlemesiniň esasynda geçirilen hasaplamalaryň kömegi bilen aýdyň görkezmek bolar.

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059\lg\frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe^{2+}}} = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{\alpha^{5}_{Fe^{3+}}}{\alpha^{5}_{Fe^{2+}}}$$

Diýmek, deňagramlylyk ýagdaýy üçin ýazmak bolar.

$$E^{0}_{MnO_4^-} + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{\alpha_{MnO_4^-}}{\alpha_{Mn^{2+}}} = E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{\alpha^{5}_{Fe^{3+}}}{\alpha^{5}_{Fe^{2+}}}$$

Indi çep tarapda potensiallary, sag tarapda bolsa logarifmli aňlatmalary toplalyň:

$$E^{0}_{MnO_4^-} + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O - E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \frac{0{,}059}{5}[\lg\frac{\alpha^{5}_{Fe^{3+}}}{\alpha^{5}_{Fe^{2+}}} - \lg\frac{\alpha_{MnO_4^-}\cdot\alpha^{7}_{H^-}}{\alpha_{Mn^{2+}}}] =$$

$$\frac{0{,}059}{5}\lg\frac{\alpha_{Mn^{2+}}\cdot\alpha^{5}_{Fe^{3+}}}{\alpha^{5}_{Fe^{2+}} - \alpha_{MnO_4^-}\cdot\alpha^{8}_{H^+}}$$

Deňlemeden görnüşi ýaly logarifmyň aňlatmanyň aşagynda duran aňlatma aşakdaky reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyna *K* deňdir.

$$MnO^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

$$K = \frac{\alpha_{Mn^{2-}} - \alpha^{5}_{Fe^{3+}}}{\alpha^{5}_{Fe^{2+}}\cdot\alpha_{MnO^{4-}} - \alpha^{8}_{H^+}}$$

şeýlelikde indi ýazyp bileris:

$$E^{o}_{MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O} - E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \frac{0{,}059}{5}\lg K$$

ýa-da

$$\lg K = \frac{5(E^{o}_{Mn^{4-} + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O} - E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}})}{0{,}059}$$

potensiallaryň 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, öwrülişiksiz reaksiýa ahyryna çenli gidýär diýildigidir. Islendik okislenme-gaýtarylma reaksiýasy üçin deňagramlylyk konstantasynyň okislenme-gaýtarylma potensialyna bolan garaşlylygyny

$$\lg k = \frac{n(E^{o}_{okis} - E^{o}_{gaýt})}{0{,}059} \qquad 10.5$$

formula bilen aňlatmak bolar. Bu ýerde K – garalýan okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň deňagramlylyk konstantasy; n – okislendirijiniň kabul edýän, gaýtaryjynyň gideryän elektronynyň sany. $E^{o}_{okisl.}$ we $E^{o}_{gaýt.}$- 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 1atm. we $25^{o}C$ şerti üçin ulanylýar.

XI BAP

ELEKTROHIMIKI HADYSALAR

Himiki energiýanyň gönümel elektrik energiýasyna öwrülmegine we onuň tersine bolan proseslere *elektrohimiki hadysalar* diýilýär. Bu hadysalar iki sany fazanyň bölünýän ýerinde, ýagny zarýadlanan bölejikleriň 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 çaýmakda giňden ulanylýar. Mundan başga-da elektrohimiki hadysalar elektrik toguny almagyň himiki çeşmeleri bolup durýar. Elektrohimiki öwrülmeleri adatça, galawaniki elementlerde geçirilýär. eLementlerde okislenme-gaýtarylma reaksiýasynyň geçmegi netijesinde himiki energiýa elektrik energiýasyna öwrülýär.

Ion geçirijiler (elektrolitler) bilen kontaktda ýerleşdirilen elektron geçirijilere (metallara) *elektrodlar* diýilýär.

Elektrod hökmände gaty metallary (poroşok, sim, plastinka, bölejik görnüşinde), suwuk metallary (simap, metallaryň gyzdyrylyp eredileni), dürli birleşmeleri (wolframyň 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 geçirmäçe ýeterlik bolýar. Netijede, kationlar suwuklyga geçip, metal eräp başlaýar.

$$Me + mH_2O \rightarrow Me(H_2O)_m^{n+} + n\bar{e},$$

bu ýerde *Me* – metal, *m* – gidratlaşma gatnaşýan suw molekulalarynyň sany, $Me(H_2O)_m^{n+}$-gidratlaşan metal kationy, *n* – her bir kationyň suwuklyga geçende metalda galdyrýan elektronlarynyň sany.

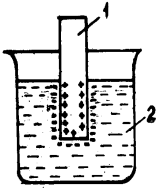
Şeýlelikde, metalda elektronlaryň artykmaçlyk etmegi bilen, ol otrisatel zarýadlanyp, suwuklyk bolsa kationlaryň hasabyna položitel

zarýadlanýar. Elektrostatiki dartylma güýji ýüze çykmak bilen ergine geçýän kationlar metala tarap dartylýarlar. Netijede, olaryň köpüsi plastiki-ergin fazalarynyň arasynda saklanýarlar. Metal-ergin sistemasynda ikili elektrik gatlagynyň emele gelmegi netijesinde potensialyň tapawudy döreýär.(11.1-nji sur.)

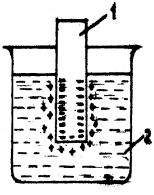
Metaldan kationlaryň ergine geçmegi bilen bir wagtyň özünde garşylyklaýyn reaksiýa hem gidýär: kationlar elektrodda atoma çenli gaýtarylýarlar.

$$Me(H_2O)_m^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me + mH_2O$$

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



11.1-nji surat. (1 – metal plastinkasy 2 – ergin).



11.2-nji surat. Ikili elekrtik gatlagy (1 – metal plastinkasy, 2 – ergin).

geçýän we yzyna dolanyp gelýän ionlaryň sanlary deňleşýärler.

$$Me + mH_2O \rightleftarrows Me(H_2O)_m^{n+} + n\bar{e}$$

şeýlelikde, metal-ergin araçäginde döreýän 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 däldir. 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 gelýän potensial suw ergininde ýüze çykýan potensialdan tapawutlydyr. Has aktiw metallar (sink, kadmiý we başg.) 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 ergini bölünýän araçäginde potensialyň tapawudy döreýär. Ýöne bu ýerde metal erginden geçen kationlaryň hasabyna položitel, ergin bolsa otrisatel (11.2-nji sur.) 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 öndürip bilýän abzala *galwaniki element* diýilýär. Ýakobi-Danieliň elementi $CuSO_4$ erginine batyrylan mis we $ZnSO_4$ ergininde ýerleşdirilen sink plastinkasyndan ybaratdyr (11.3-nji sur.). Erginler biri-birinden ýarym geçiriji membrana arkaly bölünendir. Sink plastinkasynyň ýüzünde ikitaraplaýyn reaksiýanyň:

$$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2\bar{e}$$

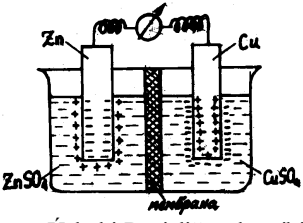
geçmegi netijesinde ikili elektrik gatlagy döräp, metalyň deňagramly elektrod potensialy ýüze çykýar (elektrod reaksiýasyny ýönekeýleşdirmek üçin deňlemede ionlary gidratlaşmaga gatnaşýan suwuň molekulasy görkezilenok). Sink aktiw metal bolany üçin ergini̇ň konsentrasiýasyna baglylykda kationlaryň belli bir mukdaryny ergine goýberip, özi (elektronlaryň artykmaçlygynyň hasabyna) otrisatel zarýadlanýar.

Mis plastinkasynda hem degişli reaksiýanyň:

$$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2\bar{e}$$

geçmegi netijesinde misiň deňagramly elektrod potensialy ýüze cykýar. Misiň aktiwligi boýunca pes metal bolany ücin 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 potensialy 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 elekytrodyndaky reaksiýanyň deňagramlylygy çep tarapa süýşüp, mis ionlary gaýtarylýar. Netijede, daşky zynjyr arkaly birikdirilende öz-özünden geçýän prosesler ýüze çykýar: sink elektrodynda sink okislenip ergine geçýär, mis elektrodynda mis gaýtarylyp, bölünip çykýar.



11.3-nji surat. Ýakobi-Danieliň galwaniki elementi.

Bu prosesler elektrodlaryň 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: $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$

Elektrohimiýada okislenme reaksiýalaryna anod prosesleri diýlip, elektrodyň özüne bolsa anod diýilýär;

2. Mis ionlarynyň gaýtarylma reaksiýasy: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$

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:

$$Zn+Cu^{2+}=Zn^{2+}+Cu$$

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:

$$(-)\ Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu\ (+)$$

Galwaniki elementde geçýän okislenme-gaýtarylma reaksiýasyny gönümel hem geçirmek bolýar. Sink metaly mis kuporosynyň ergininde ýerleşdirilende ol erginden misi doly gysyp çykarýar:

$$Zn+CuSO_4=ZnSO_4+Cu$$

Bular ýaly reaksiýalaryň netijesinde emele gelýän himiki energiýany ulanyp bolmaýar.

11.2. GALWANIKI ELEMENTIŇ ELEKTRIK HEREKETLENDIRIJI GÜÝJI

Galwaniki elementiň ýapyk zynjyrynda elektrodlaryň arasynda ýüze çykýan potensiallaryň maksimal tapawudyna onuň *elektrik hereketlendiriji güýji* (e.h.g.) diýilýär. Onuň ululygy elementiň katodynyň we anodynyň, deňagramly potensiallarynyň tapawudyna deňdir.

$$E = \varphi_K - \varphi_a \qquad 11.1$$

Faradeýiň kanuny boýunça bir gram-ekwiwalent maddany elektrohimiki 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:

$$A=nFE \qquad 11.2$$

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:

$$A=-\Delta G \qquad 11.3$$

Onda, $\Delta G=-nFE$ deňlemeden peýdalanyp, 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 elementiň reaksiýasy umumy görnüşde şeýle bolsa:

$$bB+dD=lL+mM,$$

onuň üçin termodinamiki boýunça izotermiki deňleme şular ýaly ýazylýar:

$$\Delta G=\Delta G^{o}+RT\ln\frac{\alpha_L^{l}\cdot\alpha_M^{m}}{\alpha_B^{b}\cdot\alpha_D^{d}} \qquad 11.4$$

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:

$$-nFE=-nFE^{o}+RT\ln\frac{\alpha_L^{l}+\alpha_M^{m}}{\alpha_B^{b}\cdot\alpha_D^{d}};$$

$$E=E\frac{RT}{nF}\ln\frac{\alpha_L^{l}\cdot\alpha_M^{m}}{\alpha_B^{b}\cdot\alpha_D^{d}} \qquad 11.5$$

E^{o} – 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:

$$E = E^{o} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{d_{Zn^{2+}} \cdot \alpha_{Cu}}{\alpha_{Zn} \cdot \alpha_{Cu^{2+}}} \qquad 11.6$$

reaksiýa gatnaşýan arassa kristal maddalaryň aktiwligi hemişelik diýip kabul edilýär. Onda:

$$E = E^{o} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Zn^{2+}}}{\alpha_{Zn} \cdot \alpha_{Cu^{2+}}} \qquad 11.7$$

Temperatura 25°*S*-a deň bolanda hemişelik sanlaryň bahalaryny goýup alarys.

$$E = E^{o} - 0{,}029 \lg \frac{\alpha_{Zn^{2+}}}{\alpha_{Cu^{2+}}} \qquad 11.8$$

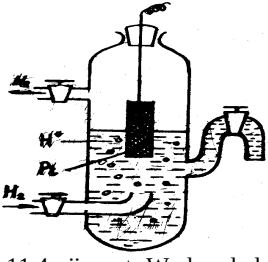
Ionlaryň aktiwligi birlige deň bolsa ($\alpha_{Zn^{2+}} = \alpha_{Cu^{2+}} = 1$) elementiň e.h.g. standart ululyga barabar bolýar ($E=E^{o}$). Elementiň e.h.g.-ni ölçemek üçin kompensasion usuly ulanylýar. Bu ýerde e.h.g. ölçemek üçin esas hökmünde hyzmat edýän elementiň üstünden geçýän toguň güýjiniň nula ýakyn bolmak şerti ýerine ýetirilýär (adatry woltmetriň kömegi bilen elementiň e.h.g.-ni takyk ölçäp bolmaýar).

E.h.g. ölçemeklik elementde geçýän reaksiýalaryň termodinamiki parametrlerini kesgitlemek üçin örän amatly usuldyr.

11.3. NORMAL WODOROD ELEKTRODY

Elektrod potensialynyň absolýut ululygyny ölçäp bolmaýar. Eger-de haýsy hem bolsa bir elektrodyň potensialy şertleýin nula deň diýip kabul edilse, onda beýleki elektrodlaryň potensiallarynyň otnositel ululygyny tapmak bolýar.

Potensialy nula deň diýip häzirki, wagtda normal (standart) wodorod elektrody kabul edilýär (11.4-nji sur.). Ol wodorod ionlarynyň aktiwligi bire deň bolan ergine ýerleşdirilen we üstki gatlagy ýumşak platina bilen örtülen, platina elektrodyndan ybarat bolan sistemanyň üstünden 1 *atm*.basyşly arassa wodorod gazy geçirilýän elementdir. Wodorodyň köp bölegi platinada adsorbirlenýär. Platina inert metal bolany üçin elektrod reaksiýasyna gatnaşmaýar.



11.4-nji surat. Wodorod elektrody.

Adsorbirlenen wodorod okislenip ergine geçýär, şol bir wagtda ergindäki wodorod ionlary metalda zaryadsyzlanýar. Şeýlelikde, wodorod elektrodynda deňagramly reaksiýanyň geçmegi

$$\frac{1}{2}H_2 \rightleftarrows H^+ + \bar{e}$$

bilen potensialyň tapawudy döreýär. Şol potensialyň ululygyny hemme temperaturada şertleýin nula deň diýip kabul edilýär. Umuman, bu elektrodyň potensialynyň wodorod ionlarynyň aktiwligine baglylygy Nernstiň deňlemesi bilen aňladylýar:

$$\varphi = \varphi^o = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} \qquad 11.9$$

$\varphi^o = 0$ standart wodorod potensialy, onda

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \qquad 11.10$$

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 ölçeýärler.

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:

$$Pt, H_2 \mid H^o \parallel Zn^{2+} \mid Zn$$

Elementiň e.h.g. sag we çep elektrodlaryň potensiallarynyň tapawudyna deňdir.

Çepdäki wodorod elektrodyň potensialy şertleýin nula ($\varphi_2 = 0$) deň diýip kabul edileni üçin elementiň ölçenen e.h.g. sag elektrodyň potensialyna deň bolýar: $E = \varphi_C$. 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 termodinamki hasaplamak bolýar.

Düzgün boýunça çep elektrodda okislenme, sagda-gaýtarylma reaksiýalary ýazmaklyk kabul edilendir. Ýokardaky element üçin:

çepde

$$H_2 = 2H^o + 2\bar{e}$$
$$H_2 = 2H^+ + 2\bar{e}$$

sagda

$$Zn^{2+} = Zn - 2\bar{e}$$

umumy reaksiýa $H_2 + Zn^{2+} = 2H^+ + Zn$

Elementiň standart e.h.g.:

$$E^o = \varphi^o_{Zn^{2+}/Zn} - \varphi^o_{H^+/H}$$

Normal wodorod elektrodynyň potensialy nula deň ($\varphi^o_{H^+/H} = 0$) bolany üçin: $E^o = \varphi^o_{Zn^{2+}/Zn}$

Sinkiň stabdart potensilayny 11.1-nji tablisadan alarys, $\varphi^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763$ 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

$$\Delta G^o = -nFE^o = -2 \cdot 96500 \cdot (-0{,}763) = 147279 \text{ j.}$$

položitel bahasy reaksiýa gatnaşýan reagentleriň aktiwligi bire deň bolanda, onuň çepden saga öz-özünden geçip bilýändigini aňladýar. Hakykatdan hem, wodorod aktiwligi boýunça sink ionlaryny erginden gysyp çykaryp bilmeýär.

Elektrod potensialynyň ionlaryň aktiwligine baglylygyny Nernstiň deňlemesi bilen aňlatmak bolýar:

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln a^+ \qquad 11.11$$

a^+ - kationlaryň aktiwligi, φ^o - elektrodyň standart potensialy. Gowşak erginler üçin ionlaryň aktiwligini olaryň konsentrasiýasy bilen çalşyryp elektrod potensialyny hasaplap bolýar:

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln C^+$$

emma erginiň konsentrasiýasy ulaldygyça hasabyň takyklygy peselýär.

1.1-nji tablisa.

Metal we gaz elektrodlaryň standart potensiallary (*T=298° K*)

Elektrod reaksiýasy:	φ^o, W	Elektrod reaksiýasy:	φ^o, W
$Li^+ + \bar{e} = Li$	–3,04	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	0,00
$K^+ + \bar{e} = K$	–2,92	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	+0,34
$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	–2,87	$O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O = 4OH^-$	+0,40
$Na^+ + \bar{e} = Na$	–2,71	$Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg$	+0,79
$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	–2,36	$Ag^+ + \bar{e} = Ag$	+0,80
$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	–1,66	$Pd^{2+} + 2\bar{e} = Pd$	+0,99
$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	–0,74	$Pt^{2+} + 2\bar{e} = Pt$	+1,19
$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	–0,44	$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$	+1,96
$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	–0,40	$Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1,50
$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	–0,25	$2NO + 4H^+ + 4\bar{e} = N_2 + 2H_2O$	+1,68
$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	–0,14	$Au^+ + \bar{e} = Au$	+1,69
$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	–0,13	$F_2 + 2\bar{e} = 2F^-$	+2,84

11.1-nji tablisada metallaryň standart potensiallary (wodorod şkalasynda) görkezilendir. Şol bir wagtyň özünde bu tablisa metallaryň aktiwlik hatary bolup hem hyzmat edýär we metal atomlarynyň gaýtarmak hem-de metal ionlarynyň okislendirmek ukyplaryny görkezýär.

metalyň potensialynyň bahasy näçe otrisatel boldugyça, şonça hem ol güýçli gaýtaryjydyr. Mysal üçin, tablisanyň başynda ýerleşýän metallaryň (*Li, K, Na* we başg.) uly otrisatel bahaly potensiallary bolany üçin, olar güýçli gaýtaryjylara degişlidir.

Eger-de metalyň potensialynyň uly položitel bahasy bar bolsa, onda onuň ionlary örän güýçli okislendirijidir.

Tablisadan görnüşi ýaly altynyň, platinanyň, palladiniň ionlary güýçli okislendirijilere degişlidir.

Biz ýokarda metal elektrodlary bilen elektrolitleriň özara täsir edişmegindäki galwaniki elementlere seretdik. Bu hadysa okislenme-gaýtarylma reaksiýanyň netijesidir. Erginlerde okislenme-gaýtarylma

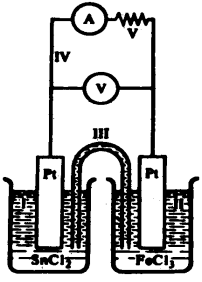
reaksiýasy erginleriň metal elektrodlary bilen özara täsir edişmeýän ýagdaýynda hem geçýär. Ýagny:

$$Sn^{2+}+6Cl^{-}+2Fe^{3+}=[SnCl_6]^{2-}+2Fe^{2+}$$

Bu reaksiýany şeýle görnüşde ýazmak bolar:

$$[SnCl_6]^{2-}+2\bar{e}= Sn^{2+}+6Cl^{-}$$

$$Fe^{3+}+2\bar{e}=2Fe^{2+}$$



11.5-nji surat. Okislenme-gaýtarylma reaksiýasyna metal elektrodlary gatnaşmaýan galwaniki elementiň shemasy.

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 elektrodyndan 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 elektrodlaryny 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 höküminde seretmek bolar. şol wagtda ikinji gapdan (II), elektrolitiki geçirijileriň üsti bilen birinji gaba (I) tarap hlor Cl^{-} ionlary kompleks anionlary $[SnCl_6]^{2-}$ emele getirmek üçin hereket edýärler.

Her gapdaky geçýän reaksiýanyň potensialy normal wodorod elektrodyna otnositellikde kesgitlenilýär (wodorod şkalasynda). Seredilýän galwaniki elementde her bir elektrodyň potensialyny konsentrasiýalar deň däl wagtynda Nernstiň deňlemesiniň kömegi bilen hasaplamak bolar.

Birinji gapdaky elektrod üçin:

$$\varphi_1 = -0{,}154 = \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{C_{Sn^{2+}}\cdot C_{Cl^{6-}}}{C_{SnCl_6^{2-}}} \qquad 11.12$$

Ikinji gapdaky elektrod üçin bolsa:

$$\varphi_2 = 0{,}771 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{C^2_{Fe^{3+}}}{C^2_{Fe^{2+}}} \qquad 11.13$$

Şeýle galwaniki elementiň işini aşakdaky ýaly görkezmek bolar.

$$A = nF\Delta\varphi = nF(\varphi_2-\varphi_1) \qquad 11.14$$

Konsentrasiýalar deňleşende:

$$A = nF\Delta\varphi^0 = RTlgK(\Delta\varphi^0=0{,}771-0{,}154=0{,}617)$$

Ýagny, standart şertlerde

$$\lg K = \frac{nF\cdot 0{,}617}{R\cdot 298} = \frac{2\cdot 96487\cdot 0{,}617}{8{,}31\cdot 298} = 21$$

Bu deňlemeden $K=10^{21}$ gelip çykýar. 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 hersi aýratynlykda reaksiýalary (okislenmek ýa-da gaýtarylmak) emele getirýär we standart şertlerde normal 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:

$$2MnO_4^- + 16H^+ 10Cl^- = 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

bu reaksiýada diňe güýçli konsentrirlenen turşy erginlerde geçýär, ýagny $pH<7$ bolanda:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \varphi_1^o = 1{,}51\,W$$

$$2{,}5(Cl_2) + 5\bar{e} = 5Cl^- \qquad \varphi_2^o = 1{,}36\,W$$

Bu reaksiýa üçin potensiallaryň tapawudy $\Delta\varphi^o = 0{,}15\,W$ deňdir.

Eger Ci we Pi deňleşse, onda:

$$K = \frac{P^5_{Cl_2} \cdot C^2_{Mn^{2+}}}{C^2_{MnO^{4-}} \cdot C^{16}_{H^+} \cdot C^{10}_{Cl^-}} = 10^{\frac{nF\Delta\varphi o}{RT}} = 10^{25}$$

$K = 10^{25}$ reaksiýanyň çepden saga doly geçýändigini görkezýär.

Wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyny 1-den 10^{-7} kmol/m^3-a çenli azaldalyň. Onda beýleki şertleriň üýtgemän galmagyna garamazdan $\Delta\varphi$ (potensiallaryň tapawudy) başgaça bolar. Bu ululygy tapmak üçin Nernstiň deňlemesinden peýdalanýarys (*Ci* we *Pi* deň bolmadyk ýagdaýynda).

$$\Delta\Phi = 0{,}15 + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{C_{MnO_4^-} C^8_{H^+} \cdot C^5_{Cl^-}}{P^{2.5}_{Cl_2} \cdot C_{Mn^{2+}}} = 0{,}15 + 0{,}0118 \cdot \lg C^8_{H^+}$$

11.15

Wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň bahasyny $C_{H^+} = 10^{-7}$ 11.15 deňlemede ýerine goýalyň:

$$\Delta\varphi = 0{,}15 - 0{,}0118 \cdot 56 = 0{,}15 - 0{,}66 = -0{,}51\,W$$

$\Delta\varphi$-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 bolsa, 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 elektrodlarda 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 natriniň gyzdyrylyp eredilen ergininiň elektrolizine seredeliň. 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 natriniň metal görnüşine çenli gaýtarylýarlar:

$$Na^+ + \bar{e} = Na$$

Şol bir wagtyň özünde anodda Cl^- ionlary atoma çenli okislenýärler (elektronlar tok çeşmesine geçýärler).

$$Cl^- + \bar{e} = Cl$$

Hlor atomlary öz gezeginde iki-ikiden birleşip:

$$Cl + Cl = Cl_2\uparrow$$

hloryň molekulasyny emele getirip gaz görnüşinde erginden çykýarlar.

Şeýlelikde, hlorly natriniň gyzdyrylyp eredilen ergininiň elektrolizini şeýle okislenme-gaýtarylma reaksiýasy bilen aňladyp bolýar:

$$NaCl = Na + \frac{1}{2}Cl_2 \uparrow$$

Nahar duzunyň gyzdyrylyp eredilen ergininde kationlaryň we anionlaryň hersiniň diňe bir görnüşi bolany üçin görşümiz ýaly, onuň elektroliz reaksiýasy ýönekeý ekeni.

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 giňişligine 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 tabl.) kesgitlemek mümkin. Belli bolşy ýaly, katodda ilki bilen has güýçli okislendiriji gaýtarylmaly. Başgaça aýdylanda, položitel potensialy has uly bolan reaksiýa geçmeli. Şu esasda 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 (alýuminiýa çenli) ionlary degişlidir. Suw ergininde bu ionlar zarýadsyzlanmaýarlar, sebäbi katodda wodorod bölünip çykýar:

$$2H^+ + 2\bar{e} = H_2 \uparrow$$

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 hataryň ahyrynda ýerleşen metallaryň (mis, kümüş, altyn, platina) ionlary degişlidir. Erginler elektrolizlenende

ilki bilen şol ionlar zarýadsyzlanýarlar, wodorod ionlary elektrod reaksiýasyna gatnaşýarlar;

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 potensiallary deňeşdirilende katodda ilki bilen metal ionlary gaýtarylýarlar diýip netije çykarmak bolar. Emma köplenç halatda elektroliz üçin ulanylýan erginlerde wodorod ionlarynyň aktiwligi bire deň bolmaýar. Erginiň *pH*-y ulaldygyça wodorod elektrodynyň potensialy has otrisatel bolýar.

$$\varphi=-\frac{RT}{F}pH \qquad 11.16$$

Mysal üçin, pH 5-e deň bolan erginde wodorod elektrodynyň potensialy, takmynan - 0,3 W çenli peselip, galaýynyň, gurşunyň, kobaltyň we nikeliň standart potensiallaryndan hem aşak düşýär. Ondan başga-da wodorodyň katodda gaýtarylmagy metal ionlarynyň zarýadsyzlanmagyna garanyňda uly, aşa naprýaženiýe bilen geçýär, (aşa naprýaženiýe barada indiki parag.ser.).

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 elektrohimiki öwrülişigine sarp edilýän elektrik mukdarynyň prosent hasabyndaky bölegine berlen maddanyň tok boýunça çykymy diýilýär.

$$Bm=\frac{Qm}{Q}=100 \qquad 11.17$$

bu ýerde *Bm* – maddanyň tok boýunça çykymy;

Qm – maddanyň elektrohimiki öwrülmegine sarp edilýän elektrik mukdary;

Q – erginden geçen elektrigiň umumy mukdary.

Toguň dykyzlygy 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 hadysalary. 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 metalynyň okislenmegi:

$$Me - n\bar{e} = Me^{n+}$$

b) gidroksid ionynyň okislenmegi:

$$2OH^- - 2\bar{e} = \frac{1}{2}O_2 + H_2O$$

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 ýagdýa geçýär. Şolar ýaly elektroda ereýän anod diýilýär.

Eger-de metalyň potensialy beýleki elektrod reaksiýalarynyň potensiallaryna deňräk bolsa, onda metalyň eremegi bilen bir wagtda baga anod prosesleri hem bolup geçýär. Mysal üçin, OH^- ionlarynyň zarýadsyzlanmagy şeýle prosese degişlidir. Şular ýaly ýagdaýda-da ereýän anod bilen iş salşylýar, ýöne bolup geçýän beýleki okislenme reasiýalary hem hasaba alynýar.

Anod hökmünde ulanylýan metalyň potensilay 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 ukyby örän gowşak bolany üçin, olar uly potensiallarda okislenip bilerler.

Kislorodsyz kislotalaryň we olaryň duzlarynyň suwly erginleriniň elektrolizinde anodda anionlar zarýadsyzlanýarlar. Mysal üçin, *HJ, HBr, HCl* we olaryň duzlarynyň ergini elektrolizlenilende kislorodyň bölünip çykmakreaksiýasynyň potensialy galoid ionlaryňkydan otrisatel bolmagyna garamazdan, onuň aşa napryýaženiýesiniň ululygy sebäpli, anodda degişli galogen bölünip çykýar. Emma ftoryň uly položitel potensialy bolandygy sebäpli, ol suwly erginden bölünip

çykmaýar. Ony arassa halynda almak üçin ftoridleriň gyzdyrylyp 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 tabl.) misiň wodoroddan soň ýerleşýändigi sebäpli, katodda Cu^{2+}ionlary gaýtarylyp, metal görnüşinde bölünip çyýkar. Anodda bolsa hlor ionlary zaryadsyzlanýarlar. Şeýlelikde,

katodda: $Cu^{2+}+2\bar{e}= Cu$

anodda: $2\ Cl^-+2\bar{e}= Cl_2\uparrow$

umumy reaksiýa: $CuCl_2= Cu+ Cl_2\uparrow$

b) $NaNO_3$ 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 köpelýär. Anod giňişliginde bolsa kislorod bölünip çykýar we H^+ionlary köpelýär. Şol bir wagtda katod giňişliginde Na^+ ionlary, anodyňkyda bolsa NO_3^- ionlary ýygnanýarlar. Şeýlelikde, ergininiň ähli ýerinde elektrobitaraplyk ýagdaýy saklanýar. Emma katod giňişligindäki erginde aşgar, anodyňkyda bolsa kislota häsiýeti ýüze çykýar. Elektroliziň shemasyny şeýle görkezmek bolar:

katodda: $2H^++2\bar{e}=H_2\uparrow$

anodda: $2OH^--2\bar{e}=\frac{1}{2}O_2\uparrow+H_2O$

umumy reaksiýa: $H_2O=H_2\uparrow+\frac{1}{2}O_2\uparrow$

Görnüşi ýaly, ergindäki elektrolitiň ionlary elektrohimiki reaksiýa gatnaşmaýarlar, diňe suwuň elektrolizi geçýär.

ç) nikel anody bilen $NiSO_4$ suw ergininiň elektrolizi. Nikeliň standart potensialynyň bahasy (–0,25W) wodorodyň bitarap ergindäki potensialyndan (–0,41W) uly bolany üçin ergininiň elektrolizinde katodda esasan, Ni^{2+} ionlary zaryadsyzlanyp, metal bölünip çykýar. Nikeliň potensialynyň OH^- we SO_4^{2-} ionlaryň okislenme potensiallaryndan has pes bolany üçin anodda metalyň özi okislenip, ergine geçýär:

katodda: $Ni^{2+}+2\bar{e}=Ni$

anodda: $Ni–2\bar{e}= Ni^{2+}$

Şeýlelikde, $NiSO_4$ ergini̇ň elektrolizinde anodda metal ereýän bolsa, katodda ol bölünip çykýar. Bular ýaly prosesler metallary arassalamakda (rafinirlemekde) gi̇ňden ulanylýar.

Elektroliziň praktikada ulanylyşy. Elektroliz prosesi senagatda gi̇ňden 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 gi̇ňişleýin peýdalanylýar. Onuň üçin anod hökmünde arassalanylmagy 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 gi̇ňden ulanylýar (galwaniki örtmek). Katod hökmünde şol önümleriň özleri hyzmat edýärler.

Elektroliz arkaly metallary relýefli predmetleriň ýüzüne çökdürip, 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 köpelýär.

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 öwrülmelere sezewar bolýan maddanyň massasynyň arasynda belli bir gatnaşyklar berk saklanylýar. Bu gatnaşygy iňlis alymy Faradeý açypdyr. Onuň birinji kanuny boýunça elektrodlarda 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 beryän 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 elektrohimiki öwrülýän maddalaryň her biriniň mukdary olaryň himiki ekwiwalentlerine proporsionaldyr.

Islendik maddanyň bir gram-ekwiwalentini elektrodlarda çykarmak 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 aňlagyp bolýar:

$$m = \frac{Э \cdot Q}{F} = Э^{\frac{Jt}{96500}} \qquad 11.18$$

Bu ýerde: *m* – maddanyň elektrod reaksiýasyna gatnaşýan massasy (*g*). *J*–erginden geçýän elektrik toguň güýji (*A*), *t* – elektroliziň dowam edýän wagty (*C*), *Э* – maddanyň gram-ekwiwalenti.

Erginde 1kulon elektrik geçirilende bölünip çykýan maddanyň mukdaryna onuň elektrohimiki ekwiwalenti diýilýär. Maddalaryň elektrohimiki (ε) we himiki (*Э*) ekwiwalentleriniň baglanyşygy şeýle aňladylýar:

$$Э = F\varepsilon \qquad 11.19$$

Görnüşi ýaly, Faradeýiň hemişeligi himiki ekwiwalentliligiň elektrohimiki ekwiwalentlige gatnaşygydyr.

Belli bolşy ýaly, himiki birleşmelerde elementiň walentliligi (X) onuň atom massasy (A) bilen aşakdaky gatnaşykda baglydyr.

$$X = \frac{A}{Э} \qquad 11.20$$

Bu aňlatmada (11.20) Faradeýiň kanundan (11.18) ekwiwalentliligiň bahasyny ýerine goýup praktiki maksatlar üçin örän möhüm gatnaşygy alarys:

$$A = \frac{mFX}{Jt} \qquad 11.21$$

Elektrolitleriň erginleri bilen işlenende olaryň massasy däl-de, konsentrasiýasy bellidir. Mol-ekwiwalent konsentrasiýasyny (C) kesgitlemekde şeýle gatnaşykda aňladylýar:

$$C = \frac{m}{ЭV} \qquad 11.22$$

Bu ýerde: *V*-erginiň göwrümi, *m*-maddanyň massasy.

11.22 deňlemeden we Faradeýiň kanunyndan (11.18) elektrolizde maddalaryň doly dargaýan wagtyny ýa-da başgaça elektroliziň dowam edýän wagtyny taparys.

$$t = \frac{CVF}{J} \qquad 11.23$$

Faradeýiň kanunlary örän takyk ýerine ýetirilýän kanunlara degişlidirler. Şonuň üçin olar elektroliz prosesinde praktiki hasaplamalar geçirmekde giňden ulanylýar.

Erginleriň elektrolizinde praktikada her hili goşmaça proseslerin geçmegi netijesinde, hakyky sarp edilýän tok Faradeýiň kanuny boýunça hasaplanandan birneme köpräk bolýar. Maddanyň hakyky alnan mukdarynyň kanun boýunça alynmasynyň gatnaşygyna tok bilen çykmak diýilýär. Ol adatça prosent hasabynda aňladylýar.

11.6. ELEKTROHIMIKI POLÝARLAŞMA. DARGAMA WE AŞA NAPRÝAŽENIÝE

Elektrodlaryň deagramly potensiallaryny ölçemek üçin sistemadan elektrik togy geçmez ýaly şertler döretmeli bolýar. Elektrik toguň 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:

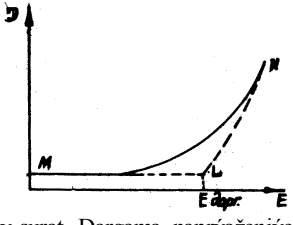
a) ergindäki reagentleriň elektroda ýakynlaşmagy;

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 prosesiň 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 konsentrasiýasynyň üýtgemeginiň hasabyna elektrod konsentrasion polýarlaşma sezewar bolýar. Elektrohimiki aktiw maddalaryň konsentrasiýasynyň üýtgemegi bolsa olaryň elektroda ýakynlaşmak ýa-da



11.6-njy surat. Dargama naprýaženiýesiniň tapylyşy

reaksiýa önümleriniň elektroddan daşlaşmak tizliginiň has pes bolmagy bilen şertlendirilýär.

Ergini intensiw garyşdyrmak bilen konsentasion polýarlaşmany peseldip, elektroliziň tizligini ulaldyp bolýar.

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.

Ergininiň elektrolizini berlen tizlikde geçirmek üçin elektrolizýoryň klemmalarynda belli bir naprýaženiýäni saklamaly bolýar. Sistemada elektrolizi amala aşyrmak üçin gerek bolýan iň kiçi naprýaženiýä *dargama naprýaženiýesi* (potensialy, Edar.) diýilýär. Bu potensialyň

$$Cu^{2+}+2\bar{e}= Cu$$

bahasyny tejribeler esasynda tapýarlar. Onuň üçin erginli elektrolizýoryň (elektroliz geçirilýän gap) klemmalaryna berilýän naprýajeniýäni 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 ($E_{dar.}$) 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	Edarg., W	Elektrolit	Edarg., W
HNO_3	1,69	KOH	1,67
H_2SO_4	1,67	$NaNO_3$	2,15
H_3PO_4	1,70	Na_2SO_4	2,21
$NaOH$	1,69	$ZnSO_4$	2,30

Birinji hatardaky sanlaryň ählisiniň birdeňräk 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 gelmelidir. Emma praktikada her hili goşmaça hadysalaryň ýüze çykmagy 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. Görşümiz 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 ($E_{darg.}$) bilen garşylyklaýyn galwaniki elementiň e.h.g.-iň tapawudyna deňdir.

$$\Delta E = E_{darg} - E \qquad 11.24$$

Aşa naprýaženiýe termini tutuş elektroliz prosesi bilen bir hatarda aýratyn elektrod reaksiýasy üçin hem ulanylýar. Elektrod aşa naprýaženiýesi (η^o) maddanyň bölünip çykmak (ýa-da eremek) potensialy bilen elektrodyň deňagramly potensialynyň tapawudyna deňdir:

$$\eta^o = \varphi_{çyk.} - \varphi \qquad 11.25$$

Metallaryň (*Ag, Cd, Zn* we başg.) katodda bölünip çykmak potensiallary köplenç halatda erginleriň berlen konsentrasiýasyna deňgişlilikde olaryň elektrod potensiallaryna deňräkdir, ýagny bu elektrodlaryň aşa naprýaženiýesi örän ujypsyzdyr. Meselem, $CdSO_4$ normal ergininden kadminiň çykmak potensialy 0,42*W* deň bolup, ol onuň şol ergindäki elektrod potensialyna doly gabat gelýär. Emma käbir metallaryň aşa naprýaženiýesiuly hem bolup bilýär: 1 normal

sulfat ergininden demir elektrolizlenende aşa napŕýaženiýe 0,24*W*, nikel çykanda 0,23*W*, kobalt çykanda 0,28W deňdir.

Gazlaryň bölünip çykamk potensiallary degişlilikdäki elektrod potensiallaryndan has uly bolup, aşa napŕýaženiýäniň ululygy elektrodyň materialyna güýçli baglydyr.

Aşa napŕýaženiýe hadysasy tebigaty boýunça çylşyrymlydyr hem-de köp faktorlara baglydyr. Elektrodyň materialy we onuň üstüniň häsiýeti, elektrodda bölünip çykýan maddalaryň agregat hal-ýagdaýy, toguň dykyzlygy 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 dartylma güýjüniň garşysyna belli bir işi 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 dartylma güýjüniň tapawudy soňkyda örän az bolany sebäpli onuň garşysyna edilýän iş hem kiçidir. Ýokarda belläp geçişimiz ýaly, elektroda gazlar bölünip çykanda aşa napŕýaženiýe 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 napŕýaženiýesiniň bahasy berlendir. Ýöne bu bahalar hemişelik bolup bilmez. Sebäbi, ol temperatura, garyşmagyň intensiwligine, toguň dykyzlygyna we başga-da elektroliziň beýleki şertlerine gönüden-göni baglydyr.

Aşa napŕýaženiýe hadysasy praktikada uly rol oýnaýar.wodorodyň aşa napŕýaženiýesi giňden öwrenilýän we ulanylýan hadysadyr. Mysal üçin, *Fe, Pb, Zn* ýaly wodoroddan aktiw metallary suw erginlerinden elektrolizläp çykarylmagy olaryň aşa napŕýaženiýesiniň wodorodyňkydan has pesligi bilen düşündirilýär.

11.3-nji tablisa

Wodorodyň we kislorodyň bölünip çykmagynyň aşa naprýaženiýesi

Elektro-dyň metaly	Wodoro-dyň aşa naprýa-ženiýesi, *W*	Kisloro-dyň aşa naprýa-ženiýesi, *W*	Elektro-dyň metaly	Wodoro-dyň aşa naprýa-ženiýesi, *W*	Kislorodyň aşa naprýa-ženiýesi, *W*
Pt	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	–

Wodorodyň aşa naprýaženiýesiniň uly bolmagynyň hasabyna, onuň çykmak 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, Pl* we beýleki aktiw däl metallar korroziýa zerarly bozulmaýarlar).

Şonuň üçin atmosfera şertlerinde metallaryň aglabasy öz-özi okislenip, zaýalanyp başlaýar. Emma bu proseslerin tizligi her hili faktorlaryň täsir etmegi netijesinde adatça, uly bolmaýar.

Korroziýa sezewar bolan metallar iň gowy häsiýetlerini ýitiryärler. Olaryň berkligi we maýyşgaklygy peselýär, ownuk detallaryň zaýalanmagy tutuş aregatlaryň 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 gelýär:

a) gaz korroziýasy-metallaryň gaz görnüşli okislendirijiler bilen okislenmegi (howa kislorody, daşkömrüň ýanmagynyň önümleri we baş.);

b) suwuklyk korroziýasy-metallaryň tok geçirmeýän sreda-da (nebit, benzin, kerosin we baş.) okislenmegi.

Metallar üçin gaz görnüşli okislendirijileriň howplysy kislorod O_2, suwuň bugy $H_2O_{(g)}$, 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:

$$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$$

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 tabl.ser.). Şonuň esasynda olar 4 topara bölünýärler.

1) Aktiwliligi ýokary bolan metallar. Bulara aşgar metallaryndan kadmiýä çenli metallar degişlidir ($\varphi^{\circ} \leq -0,4W$). Bu metallar suw sredasynyň bitarap ýagdaýynda kislorodyň ýa-da beýleki okislendirijileriň galtaşmaýan wagtynda hem korroziýa geçýärler.

2) Aktiwliligi aralyk bolan metallar. Bulara kadmiýden wodoroda çenli bolan metallar degişlidir($\varphi^{\circ} = -0,4 - 0,0W$). Bu topara degişli metallar bitarap erginlerde kislorodyň gatnaşmaýan wagtynda durnuklydyrlar, turşy sredada bolsa durnuksyzdyrlar.

3) Aktiwligi pes bolan metallara wismut, mis, surma, myşýak, 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.

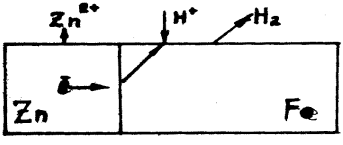
Iki metal galtaşdyrylan halatda geçýän korroziýa prosesine garap geçeliň. Tejribelerden görnüşi ýaly, korroziýa galwaniki elementiniň işinde ergine diňe has aktiw komponentiň ionlary geçýärler. Mysal üçin, sink demir bilen galtaşdyrylyp, çygly howada (ýa-da haýsy hem bolsa bir elektrolitiň ergininde) ýerleşdirilse (atmosfera korroziýasy) sink has aktiw metal (11.1-nji tabl.) bolany üçin okislenip, ergine geçip başlaýar (anod okislenmesi):

$$Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$$

Bu prosesiň, başgaça metalyň eremeginiň geçýän ýerine *anod uçastogy* diýilýär. Bu ýerde elektronlaryň artykmaçlyk etmeginiň hasabyna metalyň üsti otrisatel zaryadlanyp, onuň erememegine

päsgel beryär we elektronlar başga uçastoga hereket edenlerinde metalyň eremegi çaltlanýar.

Ýagny, korroziýada galwaniki elementi işlände ol elektronlar sistemanyň içinde başga uçastoklara geçip, haýsy usul bilen baolsa-da baglanyşýarlar. Elektronlaryň baglanyşyk geçýän ýerine *katod uçastogy* diýilýär. Biziň mysalymyzda demriň üsti katod uçastogy 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 biler. 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



11.7-nji surat. Sinkiň kislota ergindäki elektrohimiki korroziýasynyň shemasy.

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 yönekeý görnüşde şeýle görkezmek bolýar:

Anod prosesi: $Me - n\,\bar{e} = Me^{n+}$

Katod prosesi: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\,\bar{e} = 2OH^-$

Wodorod ionlaryň gatnaşmagy bilen geçýän korroziýa *wodorodly depolýarlaşma korroziýasy* diýilýär. Ony şeýle deňlemeler bilen aňladyp bolýar:

Anod prosesi: $Me - n\,\bar{e} = Me^{n+}$

Katod prosesi: $2H^{+}+2\,\bar{e}=H_2$

11.7-nji suratda sinkiň demir bilen galtaşmagyndaky elektrohimiki korroziýasynyň shemasy görkezilendir.

Anod uçastogynda sink okislenip ergine geçýär:

$$Zn - 2\,\bar{e}=Zn^{2+}$$

Katod uçastogynda (demiriň üsti) wodorod ionlary gaýtarylýar:

$$2H^{+}+2\,\bar{e}=H_2$$

Şeýlelikde, wodorodly depolýarlaşma bilen sink, korroziýa sezewar bolýar. Adaty galwaniki elementiň işleýşinden tapawutlylykda, korroziýa okislenme-gaýtarykma reaksiýasynyň energiýasy elektrik toguna öwrülmeýär, ol diňe ýylylyga geçip bilýär.

Metallaryň elektrohimiki 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.

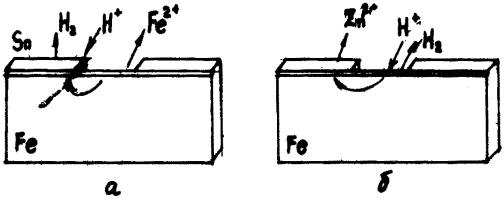
11.8. METALLARY KORROZIÝADAN GORAMAGYŇ USULLARY

Metallaryň korroziýasynyň halk hojalygyna ýetirýän zyýany örän uludyr. Bu zaýaçylygyň garşysyna göreşmek maksady bilen yzygiderli ylmy işler alnyp barylýar, ylmyň gazananlary praktikada ornaşdyrylýar.

Metallary korroziýadan goramagyň giňden ýaýaran usullarynyň biri hem olary agressiw sredadan izolirlemekdir. 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 bitewi wagtynda metallary korroziýadan goraýarlar. Bitewiligiň 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 örtülýän metalyň potensialy has otrisatel bolýar (mysal üçin, mis ýada galaýy bilen örtülen demir).

Örtülýän metalyň gorag gatlagy bitewi bolup, daşky sredadan doly izolirlenýän wagty, anod we katod örtükleriniň gorag häsiýetlerine prinsipial tapawut döremeýär. Emma örtügiň bitewiligi bozulanda düýbünden üýtgeşik ýagdaý ýüze çykýar. Şular ýaly ýagdaýda katod örtügi (mysal üçin, demriň



11.8-nji surat. Metal örtükleri bozulanda demriň korroziýasynyň shemasy:

a) galaýylanan demir (katod örtügi); b) sinklenen demir (anod örtügi).

üstündäki galaýy) öz goramak häsiýetini ýitirýär. Esasy metal bilen galwaniki element döredip, onuň korroziýasyny has hem güýçlendirýär. Anod örtügi (mysal üçin, demiriň üstündäki sink) bitewiligi bozulanda onuň diňe özi okislenip, esasy metaly korroziýadan goraýar. Belli bolşy ýaly, sink bilen örtülen demirden ýasalanbedre we beýleki abzallar üst örtüginiň zaýalanmagyna garamazdan, korroziýa sezewar bolmaýar. Şonuň üçin katod örtügine doly jebislik zerur bolýan bolsa anod örtügine ol jebislik zerur däldir.

11.8-nji suratda anod we katod örtükleriniň metallaryň korroziýasyna täsiri görkezilendir.

Birnäçe metallaryň daşky sreda 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. Alýuminiň oksidi korroziýa örän çydamly bolup, metalyň özüni zaýalanmakdan ähtibar goraýar.

Metallaryň üstünde emeli gorag örtügini döretmeklik hem giňden ulanylýar. Metal abzallaryň ýüzüne gorag oksid örtüklerini örtmeklige tehnikada *oksidirlemek* diýilýär. Demri himiki oksidirlemek üçin aşgaryň uly konsentrasiýaly okislendirijiler goşulan ergini ulanylýar ($NaNO_2$, MnO_2). Elektrohimiki usul bilen oksidirlemäge *anodirlemek* diýilýär. Bu usul bilen alýuminiň 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 elektrohimiki korroziýasyna garşy göreşmekde ýörite elektrohimiki 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 geçirilende anod okislenip, esasy metaly (katod) korroziýadan goraýar. Bu hili goraýyş usulyna *katod goraýşy* diýilýär.

Protektorlar usulynda goralýan konstruksiýany elektrod potensialy has otrisatel bolan uly metal listine brikdirýärler. Ol liste *protektor* diýilýär. Polat detallaryny goramakda protektor hökmünde sink ýa-da magniý esasly splawlar ulanylýar. Protektor anod hökmünde hyzmat edip, belli tizlik bilen ereýär. Netijede, goralýan detal katoda öwrülip, korroziýadan halas bolýar. Elektrohimiki goragy elektrik toguny oňat geçirýän sredalarda 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 turbolary we kabelleri goramakda hem şu usuldan peýdalanylýar.

Korroziýa prosesine metalyň himiki düzümi örän uly täsir edýär. Şonuň abzallar ýasalanda köplenç halatda arassa halynda 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 (ýygnanýar). 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):

$$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2\bar{e}$$

gurşun dioksidi bolsa gaýtarylýar (katod prosesi):

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = PbSO_4 + 2H_2O$$

Bu reaksiýalara gatnaşýan elektronlar daşky zynjyr boýunça hereket edip, bir elektrondan beýlekä geçýärler. Şeýlelikde, elektrik togy ýüze çykýar. Okislenme-gaýtarylma reaksiýany umumy görnüşde şeýle ýazyp bolýar:

$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO^{2-}{}_4 = 2\,PbSO_4 + 2H_2O$$

Akkumulýator işlän wagtynda elektrodlaryň 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 toguň ugry akkumulýator işleýän wagtyndaky toguň garşysyna gönükdirilendir, ýagny ters elektrohimiki proses geçýär. Gurşun elektrodynda indi gaýtarylma (katod) prosesi geçýär:

$$PbSO_4 + 2\bar{e} = Pb + SO_4^{2-}$$

PbO_2 elektrodynda bolsa okislenme (anod) prosesi geçýär:

$$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\bar{e}$$

Bu iki deňlemäni goşup, akkumulýator zarýadlanan wagtynda geçýän reaksiýanyň deňlemesini alarys:

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Görşümiz ýaly, bu proses akkumulýatoryň işleýän ýagdaýyndaky doly garşylyklaýyn prosesdir. Onda akkumulýatoryň iş we zarýadlanma proseslerini umumy görnüşde şeýle ýazyp bolar:

$$2PbSO_4+2H_2O \rightleftarrows Pb+PbO_2+2H_2SO_4$$

Bu reaksiýa degişli galwaniki zynjyryň

$$(-)Pb,\ PbSO_4(kp)\ H_2SO_4(30\text{-}35\%)\ /PbO_2,\ Pb\ (+)$$

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 iýiji kaliniň 20%-li erginine ýerleşdirilen nikeliň gidroksidi we demir metaly elektrodlar bolup hyzmat edýärler. Elektrodlarda degişli okislenme-gaýtarylma reaksiýalary geçýärler:

$$Fe+2OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2+2\bar{e}$$

$$2Ni(OH)_3+2\bar{e} \rightleftarrows 2Ni(OH)_2+2OH^-$$

Elektrohimiki elementde geçýän umumy reaksiýa:

$$Fe+2Ni(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_2+2Ni(OH)_2$$

Bu reaksiýa degişli galwaniki zynjyryň

$$(-)\ Fe/Fe(OH)_2,\ KOH(20\%)\|KOH(20\%)\ Ni(OH)_3,\ Ni(OH)_2,\ Ni\ (+)$$

e.h.g., takmynan 1,35*W* deň. Bu akkumulýator ýeňilligi, işleýiş möhletiniň uzaklygy we ýönekeýligi bilen gurşunly akkumulýatordan tapawutlanýar. Ýöne, işlän wagtynda naprýaženiýesiniň çalt peselmegi we tok bermek koeffisiýentiniň kiçi bolmagy onuň uly kemçilikli tarapydyr.

Galwaniki elementleriň ýene-de bir görnüşiniň biri ol 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 berlip durmaly. Olaryň giňden ýaýranlarynyň biri wodorod-kislorod ýangyç elementidir. Bu elementde gidroksid kaliniň erginine batyrylan nikel elektrody ulanylýar. Elektroda yzygiderli wodorod hem-de kislorod berilýär. Şeýle elementiň degişli galwaniki zynjyryny aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$Ni \mid H_2 \mid KOH \mid O_2 \mid Ni$$

Element işlän wagty wodorod okislenýär, kislorod bolsa suwuň molekulasynyň gatnaşmagynda gidroksid ionlaryny emele getirmek bilen gaýtarylýar.

$$H_2 - 2\bar{e} = 2H^+; \qquad O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$$

Ýangyç elementiň işlän wagtyndaky geçýän umumy prosesi şeýle ýazmak bolar: $H_2 + O_2 + 2H_2O = 2H^+ + 4OH^-$

ýa-da

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

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.

XII BAP
ORGANIKI BIRLEŞMELER

Uglerod dürlui birleşmelere örän baý bolup, olaryň sany häzirki wagtda bäş 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 zynjyrlaryny emele getirmäge bolan ukyplylygynyň esasy sebäpleriniň biridir. Meselem, aşakdaky hatardan görnüşi ýaly:

≡ C – C ≡	= N–N =	–O–O–	:F–F:
$H_3C – CH_3$	$H_2N–NH_2$	HO–OH	F–F
447	160	210	151E ee, kj/mol

.. ..

= *N-N* = baglanyşygyna garanyňda ≡ *C - C* ≡ birleşmesinde baglanyşyk energiýasy has uludyr. Munuň esasy sebäbi bolsa, azot 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.Butlerowyň organiki maddalaryň 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, molekulalarda atomlaryň baglanyş tertiplerine we olaryň bir-birlerine bolan täsirlerine baglydyr.

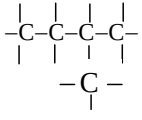
4) Çylşyrymly maddanyň gurluşyny onuň himiki öwrülişikleriniň üsti bilen kesgitlemek bolar we tersine, maddanyň gurluşynyň esasynda onuň häsiýetlerine baha bermek bolar.

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 bir meňzeşdir.

g) Uglerod atomlary özara birleşmäge ukyply bolup, "Uglerod skletli" molekulalary emele getirýärler.



Düzümleri we molekulýar massalary bir meňzeş, emma molekulalarynda atomlarynyň ýerleşiş tertipleri bilen tapawutlanýan organiki birleşmelere *izomerler* diýilýär. Meselem, C_5H_{12} üç sany uglerowodorod degişli bolup, olaryň himiki häsiýetleri bir meňzeş däldirler.

$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$ | CH_3

Normal pentan |

$CH_3–CH–CH_2–CH_3$ $CH_3–C–CH_3$

CH_3 CH_3

Izopentan izopentan (neopentan)

Izomer hadysasy organiki birleşmeleriň köp dürliliginiň esasy sebäpleriniň biridir. Molekulalarda glerod atomlarynyň sanlarynyň artmagy bilen izomerleriň sany has-da köpelýär. (12.1-nji tabl.)

12.1-nji tablissa

Alkanlar hatarynda izomerleriň sany

Formula	**atlar**	**Izomerleriň sany**	**Agregat ýagdaýy**	**formula**	**atlar**	**Izomerleriň sany**	**Agregat ýagdaýy**
CH_4	metan	1	gaz	C_8H_{18}	oktan	18	suwuklyk
C_2H_6	etan	1	gaz	C_9H_{20}	nonan	35	suwuklyk
C_3H_8	propan	1	gaz	$C_{11}H_{24}$	undekan	159	suwuklyk
C_4H_{10}	butan	2	gaz	$C_{25}H_{52}$	pentakozan	36797578	gaty
C_5H_{12}	pentan	3	suwuklyk	$C_{30}H_{62}$	triakontan	4111846763	gaty
C_6H_{14}	geksan	5	suwuklyk				
C_8H_{16}	geptan	9	suwuklyk				

Molekulalarda atomlaryň özara täsir edişmelerine kislorod *(-O-H)* hem-de uglerod *(-C-H)* atomlary bilen birleşen wodorodyň dürli reaksiýa ukyplylygy mysal bolup biler. Meselem, *-OH* baglanyşygyny saklaýan molekulalar bilen aktiw metallaryň täsir edişmegi wodorod atomynyň ornuny metal atomlarynyň ýeňillik bilen çalyşmagyna getirýär. Emma uglerod atomynda ýerleşen wodorodyň ornuny metal atomlarynyň çalyşmagy örän kynçylyk bilen geçip, köplenç halatlarda mümkin hem däldir. Wodorod atomynyň dürli reaksiýa ukyplylygy *O-H* we *C-H* baglanyşyklarynyň polýarlygyna hem baglydyr. *O-H* baglanyşygy *C-H* baglanyşygyna garanyňda has polýar bolup, elektron dykyzlygy elektrootrisatel atom bolan kisloroda tarap süýşendir.

$$-O \leftarrow H$$

Biri-birleri bilen gös-göni baglanyşmadyk atomlaryň özara täsirine düzüminde galogenleri saklaýan karbon kislotalarynyň dissosirlenmeginiň güýçlenmegini mysal getirmek bolar. Meselem, uksus kislotasy CH_3-*COOH* monoftoruksus kislotasyna CH_2F-*COOH* garanyňda has gowşak dissosirlenýär. Munuň sebäbi, ftor atomynyň täsiri bolup, ol karboksil gruppasyna näçe golaý ýerleşdigiçe onuň täsiri şonça hem güýçlidir. Uksus kislotasynyň düzümindäki ftor atomy onuň polýarlygyny güýçlendirýär. Elektrootrisatel ftor atomy karboksil gruppasynda ýerleşen uglerod atomynyň elektron dykyzlygyny özüne dartýar, bu bolsa molekulalardaky başga elektron dykyzlyklarynyň hem ftor atomyna tarap süýşmekligine getirýär. Netije-de elektron dykyzlygy wodoroddan kisloroda tarap süýşýär we molekulada:

$$H_3CF-COOH$$

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 düşünjäniň has-da ösmegine getirdi. A.M.Butlerow himiki baglanyşyga atomlaryň hereketiniň aýratyn görnüşi hökmünde garamak bilen, molekulalar hemişelik hereketde bolup, öwrülişmelere sezewar bolup duryandyrlar, şeýlelikde bolsa köp sanly içki gurluş üýtgeşmeleri bolup geçýändir diýip düşündirýär. Butlerowyň teoriýasy boýunça

molekulalaryň izomerleriniň durnukly we durnuksyz görnüşleri barasyndaky düşünje formaldyr. Sebäbi käbir halatlarda izomer molekulalar bir görnüşden başga görnüşe örän ýeňillik bilen geçýär netijede, izomerleriň arasynda hereketdäki deňagramlylyk ýagdaýy ýüze çykýar.

Assetilasseton

$$CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3$$

keton formasy fenol formasy

Käbir ýagdaýlarda bolsa izomerleriň arasyndaky deňagramlylyk olaryň haýsy hem bolsa birine tarap örän güýçli ýa-da doly gyşarýar.

$$CH_3-\underset{\underset{CH_2Br}{|}}{CH}-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CBr}-CH_3$$

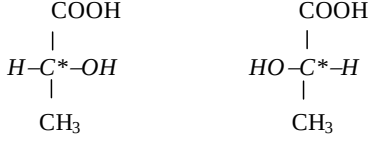
Izomerleriň özara öwrülmeleri daşky täsiriň ýok wagtynda, kähalatlarda bolsa daşky intensiw täsir etmäniň astynda geçýärler. Bu hadysa organiki himiýada giňden ýaýrandyr. Dinamiki deagramlylyk ýagdaýynda bolan iki ýa-da birnäçe izomer görnüşli molekulalara *tautomerler* diýilýär. Belli bir daşky şertlerde maddalar ýeterlik dereje-de 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 surat. Metanyň molekulasynyň gurluşy.

12.1-nji suratdan görnüşi ýaly, tetraedriň merkezinde ýatan uglerod atomy bilen baglanyşan wodorod atomlary bir tekizlikde ýatman, tetraedriň depesinde ýerleşendir. Şeýlelikde, giňişlikde atomlaryň otnositel 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 dürlüdir. Stereoizomerler tekizlik simmetriýasy bolmadyk görnüşde kristallaşýarlar. Şeýle izomerlere süýt kislotasyny mysal getirmek bolar (C*-assimetriki atom):



Assimetriki uglerod atomyny saklaýan organiki maddalar giňişlikde atomlarynyň ýerleşişi boýunça tapawutlanýan iki görnüşli izomer molekulalary emele getirýärler.

12.1. SADA WE KÖP BAGLANYŞYKLY BIRLEŞMELER. ORGANIKI MADDALARYŇ REAKSIÝALARYNYŇ MEHANIZMLERI WE OLARYŇ KLASSIFIKASIÝASY

Uglerod atomlarynyň özara baglanyşygy diňe ýeke-täk jübüt elektronyň hasabyna emele gelýän bolsa, onda bular ýaly baglanyşyga *sada* baglanyşyk diýilýär, baglanyşyga gatnaşýan elektron jübütini kese çyzyjak arkaly belgilenýär. Uglerod atomlary biri-birleri bilen elektron jübütleriniň ikisi we üçüsi arkaly hem baglanyşyp bilerler. Netije-de, birden köp bolan uglerod-uglerod baglanyşygy emele geler:

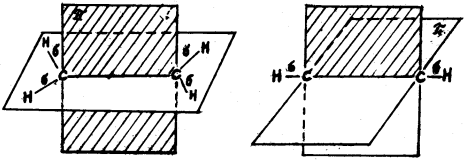
–C:C–	–C–C–	sada baglanyşyk
>C::C<	>C=C<	ikili baglanyşyk
–C⋮⋮C–	–C≡C–	üçli baglanyşyk

Mundan başga-da uglerod atomlary dürli gurluşdaky ýapyk

zynjyrlary (siklleri) 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 δ-baglanyşygy emele gelýär. Eger-de elektron bulutjagazy 12.2-nji suratda görkezilişi ýaly, δ-baglanyşyga perpendikulýar bolan tekizliklerde garyşýan bolsa, onda olar π-baglanyşyklardyr. π-baglanyşyklarda elektron bulutjagazynyň garyşmak derejesi δ-baglanyşygyňka garanda pesdir, bu bolsa δ-baglanyşygyň π-baglanyşykdan berkligi boýunça tapawutlanýandygynyň esasy sebäbidir. π-baglanyşyklary birleşme reaksiýalarynda örän ýeňillik bilen üzülýär.

$>\overset{\curvearrowright}{C=O}$



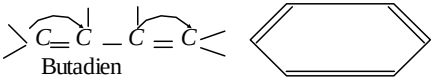
a) b)

12.2-nji surat.Etileniň (a) we asetileniň molekulalarynda σ- we π-baglanyň shemasy.

Ikili baglanyşykly molekulalarda π-baglanyşygy emele getirýän elektron bulutjagazlary elmydama elektrootrisatel atomlara tarap süýşendir.

Polýarlaşmagyň netijesinde, uglerod atomy kem-käsleýin polojitel zarýadlanyp, kislorod atomy bolsa otrisatel zarýadlanýar $>C^{\delta+}=O^{\delta-}$. Bu bolsa dürli reaksiýalaryň geçýän ýagdaýylaryny kesgitlemäge mümkinçilik berýär.

Molekulalarda sada baglanyşyk bilen gezekleşip gelýän iki ýa-da birnäçe lokal däl[1] ikili baglanyşyklaryň bolmagy hem mümkindir.



Butadien benzol

Muňa mysal edip, butadieniň, benzolyň we ş.m. molekulalaryny görkezmek bolar. Meselem, butadieniň molekulasynda bar bolan δ-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 gibridleşen we walent burçlary 120^0C-deň bolan üç sany δ-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 sur. ser.). Biri-birine parallel we baglanyşyk tekizligine perpendikulýar ýerleşen alty sany π-elektronlar bolsa, molekulanyň tekizliginiň ýokarsynda we aşagynda maksimal dykyzlygy bolan bütewi molekulýar bulutjagazlary emele getirýärler (5.11-nji sur.ser.).

Netije-de, 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).

$$A|:B \rightarrow A^{+} + :B^{-}$$

[1] *Lokal däl ikili baglanyşyk, munuň özi ikili baglanyşygyň kem-käsleýin sada baglanyşyga tarap ýaýramagydyr. Ýagny:

>C–C–C–C<

Geterolitiki reaksiýalaryň netijesinde emele gelýän kowalent baglanyşyklary, erkin organiki anionlaryň bölünmedik elektron jübütlerini bermekleri arkaly geçýändir.

$$A|:B \rightarrow A^{+} + :B^{-}$$

$$A|:B + C|:D \rightarrow A:D + C:B$$

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:

$$A|:B \rightarrow A^{+} + :B^{-} \quad (1)$$

$$D–C: + A^{+} \rightarrow A–D \quad (2)$$

$$C^{+} + B^{-} \rightarrow C–B \quad (3)$$

Polýar reagentler nukleofillere 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:

$$A \div B \rightarrow A^{\bullet} + B^{\bullet}$$

Gomolitiki reaksiýalaryň netijesinde erkin radikallar emele gelip, häzirki wagtda organiki reaksiýalaryň köpüsiniň (okislenme, galogenleşdirme we ş.m.) erkin radikallary emele getirmek arkaly geçýändigi 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.

$$Cl{:}Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$

$$CH_4 + Cl^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CH_3 + HCl$$

$${}^{\bullet}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$$

$$CH_3Cl + {}^{\bullet}Cl \rightarrow {}^{\bullet}CH_2\ Cl + HCl$$

$${}^{\bullet}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + Cl^{\bullet}$$ -zynjyryň ösmegi.

Erkin radikallaryň özara täsir edişip, molekulalary emele getirmegi bolsa zynjyryň üzülmegine getirýär.

$$Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow Cl_2$$

$$CH_3{}^{\bullet} \rightarrow H_3C + CH_3$$ zynjyryň üzülmegi

$${}^{\bullet}Cl\text{-}CH_3 \rightarrow CH_3Cl$$

Mundan başga-da zynjyryň üzülmegine radikallaryň reaksiýa gaplaryň diwarlary bilen çaknyşmagy we garyndylaryň molekulalary bilen täsir edişmegi hem sebäp bolup biler. Erkin radikallar ýa-da atomlar ikili baglanyşygy bolan molekulalar bilen täsir edişenlerinde π-baglanyşygy gomolitiki üzülişe sezewar bolup, täze radikallar emele gelýär:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$

$$>C^{\bullet} + >C{=}C< \rightarrow >C{-}\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}{-}C^{\bullet}<$$

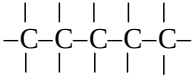
$$>C^{\bullet}{-}C^{\bullet}< + Cl^{\bullet} \rightarrow >\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}{-}\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}<$$

π-baglanyşygy üzmek üçin sarp edilýän energiýanyň mukdary emele gelýän radikal näçe durnukly boldugyça şonça hem azdyr. Radikally

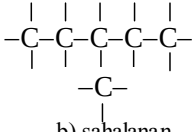
reaksiýalar polimerleşme proseslerinde uly rol oýnap, täze gymmat bahaly polimer materiallaryň alynmagyna ýardam edýär.

Ýokarda görşümiz ýaly, ýagny organiki birleşmelerde “uglerod skletleriniň” görnüşi köp dürli we çylşyrymly bolup, belli bir sistema boýunça klassifikasiýalaşdyrmazdan organiki maddalary öwrenmeklik asla mümkin däldir. Struktura teoriýasynyň esasynda hemme organiki maddalar – *asikliki* we *sikliki* birleşmeler diýlip atlandyrylýan iki sany uly topary emele getiryýärler.

Asikliki (ýa-da alifatiki) birleşmeler açyk zynjyrly bolup, öz gezeginde şahalanan we şahalanmadyk zynjyrly uglewodorodlara bölünendir:



a)şahalanmadyk



b) şahalanan

Mundan başga asikliki birleşmeler, uglerod atomlarynyň arasyndaky baglanyşygyň häsiýetine we tebigatyna bagly bolan doýgun we doýgun däl uglewodorodlary ýüze çykaryýarlar. 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.

$H_3C–CH_2–CH_3$	-doýgun uglewodorod (alkan)
$H_2C = CH_2$	-doýgun däl uglewodorod (alken)
$H–C \equiv C–H$	-doýgun däl uglewodorod (alkin)

Asikliki organiki birleşmeleriň köpüsi düzüminde uglerod we wodorod atomlaryndan başga-da beýleki, elementleriň atomlaryny saklaýarlar we olary esasan aşakdaky toparlara bölmek bolar.

1) Kislorodly asikliki 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

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H\,,\quad R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R.$$

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 .

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH \qquad R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR \qquad R-CO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R$$

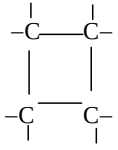
Ýagny, organiki kislotalar olaryň çylşyrymly efirleri we angidridleri.

Düzüminde 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.

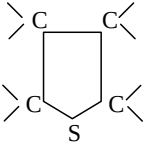
2. Galogenli organiki birleşmeler (predel we predel däl uglewodorodlaryň aromatiki birleşmeleriň galogenli önümleri we ş.m.).

3. Azotly organiki birleşmeler (nitrobirleşmeler, aminler, diaminler, kislotalaryň amidleri, nitril birleşmeler, aminokislotalar we beloklar). Şeýle hem beýleki elementleri saklaýan organiki maddalaryň dürli görnüşleri.

Sikliki birleşmelere düzüminde ýapyk zynjyrlary saklaýan molekulalar degişlidir. Halkalar diňe uglerod atomlaryndan ybarat bolsalar, olara ***karbosikliki birleşmeler***, uglerod atomlaryndan we beýleki elementlerden (O, S, N we ş.m.) durýan bolsalar hem ***geterosikliki birleşmeler*** diýlip at berilýär.

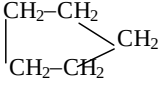


karbosikliki birleşme

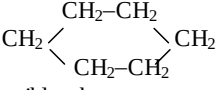


geterosikliki birleşme

Karbosikliki birleşmeler asikliki we aromatiki birleşmelere bölünýärler. Alisikliki birleşmelere düzüminde ýapyk zynjyry saklaýan, alifatiki birleşmeleriň häsiýetini ýüze çykarýan molekulalar degişlidir.

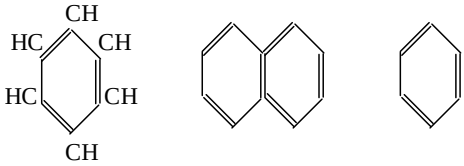


siklopentan



siklogeksan

Aromatiki birleşmeler, düzüminde benzol halkasyny saklaýan karbosiklli molekulalardyr.



12.2. ORGANIKI BIRLEŞMELERIŇ HALKARA SISTEMALY NOMENKLATURASY BARASYNDA UMUMY DÜŞÜNJE

Halkara sistemaly nimenklatura uglewodorod skletiniň gurluşyna esaslanandyr. Bu nomenklatura esasynda şahalanmadyk zynjyrly doýgun uglewodorodlary, sanlaryň grekçe atlarynyň soňuna "an" goşulmasyny goşup atlandyrýarlar (***metan*** CH_4, ***etan*** C_2H , ***propan*** C_3H_8, ***butandan*** C_4H_{10} başgasy).

Meselem, C_6H_{14}–geksan, $C_{16}H_{34}$-geksadekan, $C_{20}H_{42}$ –eýkozan.

Şahalanan zynjyrly uglewodorodlary iň uzyn şahalanmadyk uglerod zynjyry (esasy zynjyr) boýunça atlandyryp, şahalaryň ugry boýynça ýerleşen uglewodorodlary bolsa goşmaça atlandyrýarlar. Goşmaça atlandyrylýan uglewodorodlaryň öňünden, esasy uglewodorod skletiniň gapdal zynjyryny saklaýan uglerod atomlarynyň tertip nomeri goýulýar. Munuň üçin, esasy zynjyry şahalanmanyň golaý ýerleşen tarapyndan başlap nomerlemeli. Meselem:

$$\overset{1}{CH_3}–\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{2}{C}H}–\overset{3}{CH_2}–\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{4}{C}H}–\overset{5}{CH_2}–\overset{6}{CH_3}$$

2,4-dimetilgeksan

Gapdal zynjyrlarynda ýerleşen uglewodorodlar çylşyrymlaşmagyň artmak tertibi boýunça atlandyrylýar.

$$\overset{1}{CH_3}–\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{\overset{2}{C}H}–\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{3}{C}H}–\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{4}{C}H}–\underset{\underset{C_3H_7}{|}}{\overset{5}{C}H}–\underset{\underset{C_4H_7}{|}}{\overset{6}{C}H}–\overset{7}{CH_2}–\overset{8}{CH_3}$$

3,4-dimetil, 2-etil, 5-propil, 6-butil 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.

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_3} \qquad\qquad \overset{1}{CH_3}-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{CH_3}$$

buten-1 butin-2

Esasy uglewodorod zynjyryny köp baglanyşygyň golaý ýerleşen tarapyndan nomerläp 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.

$$CH_3-CH_2-OH \qquad CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad CH_3-C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

etanol propanon etanal

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 atlandyrýarlar. Meselem:

$CH_2=CH_2$ $CH_2=CH-$ $CH_3-C\equiv CH$ $CH_3-C\equiv C-$

eten winil propin propinil

12.3. UGLEWODORODLAR

Uglewodorodlar organiki birleşmeleriň iň ýönekeýi bolup, düzümi boýunça diňe wodoroddan we ugleroddan ybaratdyr. Her bir

organiki birleşmelere mahsus bolşy ýaly, olar gomologiki hatary emele getirýärler. Gomologiki hataryň her bir täze agzasy öňündäki uglewodoroddan CH_2 –gruppa bilen tapawutlanýar. Gomologiki hatarlar himiki häsiýeti umumy wegurluşy boýunça bir meňzeş bolan diňe CH_2 –gruppanyňsany bilen tapawutlanýan organiki maddalary birleşdirýär. Doýgun (predel) uglewodorodlaryň umumy formulasy C_nH_{2n+2} görnüşinde bolup, olar gomologiki hatary düzýärler(12.1-nji tabl. ser.). Bu uglewodorodlaryň molekulalarynda uglerod atomlary biri-biri bilen berk δ-baglanyşyk arkaly birleşýär. δ-baglanyşygyň ýeterlik derejede berk bolmagy, doýgun uglewodorodlaryň himiki aktiwliginiň pesliginiň esasy sebäbiniň biridir. Doýgun uglewodorodlaryň himiki reaksiýalary *C-H* baglanyşygyň δ-baglanyşygyň üzülmegi netijesinde geçýär. Şeýlelikde wodorodyň ýerini başga atomlar ýa-da atomlar topary eýeleýär. Olaryň okislenmegi diňe bir *C-H* baglanyşygyň däl, eýsem *C- 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 giryär. 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, C_nH_{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 polimerizasiýa reaksiýalary mahsusdyr. Birleşme reaksiýalaryna etileniň bromy birleşdirmegini mysal getirmek bolar:

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br$$

Alkenler suwuň molekulasyny birleşdirip, spirtlere öwrülýärler.

$$H_2C{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} H_3C\text{-}CH_2\text{-}OH$$

Mundan başga-da alkenler dürli molekulalary birleşdirmäge ukyplydyr. Meselem:

$$H_3C{-}HC{=}CH_2 + HCl \rightarrow H_3C{-}CHCl{-}CH_3$$
$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C{-}CH_3$$

Olefinlere polimerleşme reaksiýalary örän mahsusdyr. Birnäçe olefin uglewodorodlaryň biri-biri bilen birleşmek prosesine *polimerleşme* diýilýär.

Meselem:

$$\underset{\text{Etilen}}{H_2C{=}CH_2} + \underset{\text{(monomer)}}{n(H_2C{=}CH_2)} + H_2C{=}CH_2 \rightarrow$$
$$\underset{\text{etileniň polimeri}}{H_2C{-}CH_2(H_2C{-}CH_2)_nCH_2{-}CH_2{-}}$$

Izobutileniň polimerleşmegi bolsa kauçuk görnüşli materiallaryň emele gelmegine getirýär.

$$CH_2 = C(CH_3)_2 + n[CH_2 = C(CH_3)_2] + CH_2 = C(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$CH_2 - C(CH_3)_2 - [CH_2 - C(CH_3)_2 -]_n - CH_2 - C(CH_3)_2 -$$

Alkinleriň (asetilen uglewodorodlarynyň) gomologiki hatarynyň ilkinji agzasy asetilendir.

$$H{-}C \equiv C{-}H$$

Asetileniň molekulasynda wodorod atomymy uglewodorod radikallary bilen çalyşmak arkaly gomologiki hataryň islendigini almak bolar:

$$\underset{\textit{asetilen}}{H-C \equiv C-H} \qquad \underset{\textit{asetileniň gomology}}{R-C \equiv C-H}$$

Alkinleriň doýgunlyk derejesi olefin uglewodorodlarynyňka garanyňda örän

pesdir, şonuň üçin hem olara birleşme reaksiýalary has-da mahsusdyr. Meselem,

a) wodorodyň birleşdirilmegi

$$HC \equiv CH + H_2 \rightarrow CH_2{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_3$$

c) galogenleriň birleşdirilmegi

$$HC \equiv CH + Br_2 \rightarrow \underset{\text{sim.dibrometilen}}{CHBr{=}CHBr}$$

$$CHBr{=}CHBr + H_2 \rightarrow \underset{\text{sim.tetrabrometan}}{CHBr_2{=}CHBr_2}$$

g) hlorly wodorodyň birleşdirilmegi

$$HC \equiv CH + HCl \rightarrow \underset{\text{hlorly winil}}{CH_2{=}CH{-}Cl}$$

→Asetilen uglewodorodlaryna gidratasiýa reaksiýalary hem häsiýetlidir (reaksiýa katalizatorly geçýär).

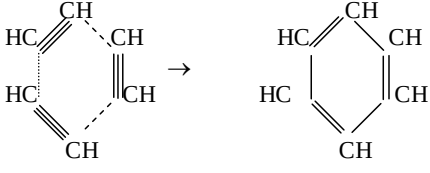
$$CH{\equiv}CH + HOH \rightarrow CH_2{=}\underset{\underset{HO}{|}}{C}{-}H \rightarrow CH_3{-}C{<}^{O}_{H}$$

(Kuçerowyň reaksiýasy)

Alkinler polimerleşme reaksiýalaryna hem giryär.

$$HC \equiv CH + HC \equiv CH \rightarrow \underset{\text{winilasetilen}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH}$$

Ýokary temperaturada bolsa asetileniň molekulalarynyň polimerleşmegi netijesinde benzol emele gelýär.



Düzüminde iki sany ikili baglanyşygy saklaýan predel däl uglewodorodlara **diýen** uglewodorodlary diýilýär.

Meselem, **diwinil** ýa-da **butadiýen**

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$$

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).

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2} + Br_2 \rightarrow \overset{1}{CH_2Br}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CHBr}$$

Beýleki predel däl uglewodorodlaynda (alkenler, alkinler) bolşy ýaly polimerleşme reaksiýasy diýen uglewodorodlaryna hem mahsusdyr.

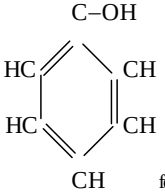
12.4. DÜZÜMINDE KISLOROD SAKLAÝAN ORGANIKI BIRLEŞMELER

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 gidrooksid gruppalary bilen çalşan asikliki uglewodorodlara spirtler, benzol ýadrosyna bolsa fenollar diýilýär.

$CH_3–CH_2–CH_2OH$
spirt



fenol

Molekulalarynda gidroksid gruppalaryň sanyna görä, olar bir, iki, üç we köp atomly spirtlere bölünýärler. Sada (bir atomly) spirtlere metanol CH_3OH, iki atomly spirtlere 1,2-etandiol CH_2OH-CH_2OH, üç atomly spirtlere bolsa 1,2,3-propantriol (gliserin) CH_2OH-$CHOH$- CH_2OH degişlidir. Ýönekeý fenola, C_6H_5OH degişli bolup, iki we köp atomly fenollarda gidrooksid (-OH) gruppasyny "**oksi**" goşulmasy bilen atlandyrylýar. Meselem, dioksibenzol, $C_6H_3(OH)_3$. Doýgun uglewodorodlar ýaly bir atomly spirtler umumy formulaly $C_nH_{2n+1}OH$ gomologiki hatary emele getirýärler.

Bir atomly doýgun spirtler aşgarly suwly erginlerinde galogen saklaýan uglewodorodlaryň (galogenalkanlaryň) gidrolizlenmegi netijesinde emele gelýärler.

$$CH_3-CH_2-CH_2-Br+HOH \xleftrightarrow[-HBr]{} CH_3-CH_2-CH_2-OH$$

Aşgarlar reaksiýany çaltlaşdyrmak bilen sistemany birtaraplaýyn prosese öwürýär. Spirt almak üçin katalizatorlaryň (H_2SO_4, $ZnCl_2$ we ş.m.) gatnaşmagynda bolup geçýän olefinleriň suwuň molekulasyny birleşdirmek reaksiýasy giňden ulanylýar.

$$CH_3-CH=CH_2+HOH \xrightarrow{H+} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}H-CH_3$$

Senagatda bolsa spirtler köp mukdarda agaç gyryndysyny gaýtadan işlemek arkaly alynýar. Meselem, sellýulozany gidrolizlemek ýoly bilen etil spirti öndürilýär.

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{gidtoliz} nC_6H_{12}O_6 \xrightarrow{spirttuňamasy} 2nC_2H_5OH + 2nCO_2$$

sellýuloza etanol

Metanoly H_2 we CO garyndysyny ýokary temperaturada we basyşda katalizatorlaryň üstünden geçirmek arkaly sintetiki usul bilen alynýar.

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{t,p,ZnO} CH_3OH$$

Fenol hem-de onuň gomologlaryny daşkömürden we sintetiki usullary ulanmak arkaly öndürýärler.

Spirtleriň himiki häsiýetleri. Spirtler gidrooksid gruppasynda 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) Gidrooksid toparyndaky wodorod metallaryň çalyşmagy bilen alkogolýatlaryň emele gelmegi.

$$3CH_3–CH_2–OH \xrightarrow{Al} (CH_3–CH_2–O)_3Al + \frac{3}{2}H_2$$

etanol alýuminiý etilaty

Bu görnüşli reaksiýalarda spirtler kislotalaryň häsiýetlerini ýüze çykarýarlar.

b) Spirtlerde gidroksid gruppasynyňgalogenler bilen doly çalyşmagy

$$CH_3OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O$$

metanol hlormetan

ç) Spirtleriň degidratasiýasy (suw aýyrýan maddalaryň gatnaşmagynda spirtleriň molekulasyndan suwuň molekulasynyň bölünip çykmagy).

$$CH_3–CH_2–OH \xrightarrow{H_2SO_4,P_2O_5} CH_2–CH_2 + H_2O$$

etanol etilen

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.

$$CH_2CH_2OH + HOCH_2CH_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH_2$$

etanol dietilen efiri

Kislotalar bilen spirtler çylşyrymly efirleri emele getirýärler.

$$CH_2CH_2OH + HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \rightleftharpoons CH_3{-}C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown O{-}C_2H_5 \end{matrix}$$

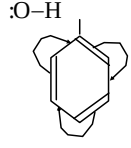
spirt kislota çylşyrymly efir

Fenollar himiki häsiýetleri boýunça spirtlerden ep-esli derejede tapawutlanýar. Munuň sebäbini, kislorod atomyndaky bölünmedik elekron jübütleriniň benzol halkasynyň π-elektronlaryna tarap süýşmegi bilen düşündirmek bolar. Öz gezeginde kislorod atomynda elektron dykyzlygynyň 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 duzlary – fenolýatlary emele getirýär.

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

fenol natriý fenolýaty

Fenol molekulasynyň shematiki gurluşy aşakdaky ýalydyr:

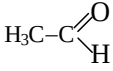


Kislorod atomynyň bölünmedik elektron jübütleriniň, benzol halkasynyň π-elektronlaryna tarap süýşmegi netijesinde, uglerod atomlary otrisatel zarýadlanýar. Şeýlelikde, benzol halkasynyň *C-H*

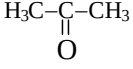
baglanyşygyna gatnaşýan elektron bulutjagazlary, wodorod atomyna tarap süýşýärler we polýarlaşmagyň netijesinde *C-H* baglanyşygy gowşaýar. Şonuň üçin hem fenolyň benzol halkasyndaky wodorodlar öz ornuny başga atomlar ýa-da atomlar topary bilen örän ýeňillik bilen çalyşýarlar. (NO_2; CH_3, galogenler we ş.m.) Fenollar sada we çylşyrymly efirleri emele getirýän reaksiýalara gatnaşmaýarlar.

12.4.2. ALDEGIDLER WE KETONLAR

Aldegidlere we ketonlara düzüminde karbonil gruppasyny $C^{\sigma+}=O^{\sigma-}$ saklaýan organiki birleşmeler degişlidir. Karbonil grupasyndaky uglerodyň hem kislorodyň arasyndaky ikili baglanyşyk (σ, π) elektron dykyzlygynyň has elektrootrisatel kisloroda ($O^{\sigma-}$) tarap süýşmegi netijesinde güýçli polýarlaşandyr. Aldegidler karbonil gruppa bir uglewodorod radikaly hem-de bir wodorod atomy bilen, ketonlarda bolsa iki sany uglewodorod radikaly bilen baglanyşandyr.



aldegid



keton

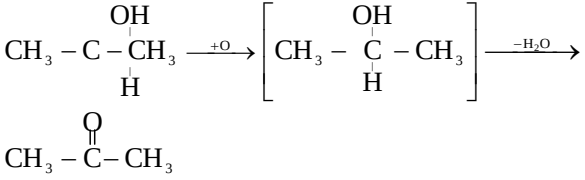
Aldegidler diňe bir uglewodorod radikalyny saklaýan spirtlere okislendirmek ýa-da olaryň düzüminden wodorody gysyp çykarmak arkaly alynýar.

$$H_3C-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{O} H_3C-CH_2-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

$$H_3C-CH_2-OH \xrightarrow{Cu} H_3C-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2$$

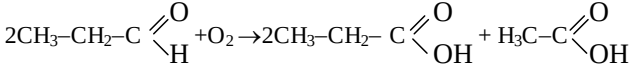
Düzüminde iki sany uglewodorod radikalyny saklaýan spirtler okislendirilende ýa-da olaryň düzüminden katalizatoryň kömegi

bilen wodorod gysylyp çykarylanda bolsa ketonlar emele gelýärler:



$$H_3C{-}CH(OH){-}CH_3 \xrightarrow{Ag} H_3C{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + H_2$$

Himiki häsiýetleri. Karbonil gruppa aldegidleriň we ketonlaryň molekulalarynda ýokarlandyrylan reaksiýa ukyplylygy döredýär. Aldegidler we ketonlar okislenme, birleşme, çalyşma we kondensasiýa reaksiýalaryna gatnaşýarlar. Aldegidleriň karbonil gruppasyndaky baglanyşygyň gowşak bolanlygy sebäpli, olar ketonlara garanyňda reaksiýa has ukyplydyrlar. Bu tapawut okislenme reaksiýalarynda has-da güýçli duýulýar. Aldegidleri hatda gowşak okislendirijiler hem aňsatlyk bilen okislendirýärler. Netije-de bolsa karbonil gruppasyndaky wodorodyň ornuny gidrooksid gruppasy eýelemek bilen, aldegidler degişli kislotalara öwrülýärler:



propion aldegidi propion kislotasy

Ketonlar ýokary temperaturada, katalizatorlaryň gatnaşmagynda diňe örän güýçli okislendirijiler (hrom garyndysy we ş.m.) okislendirýärler. Netije-de uglewodorod radikalyny karbonil topara

bilen baglanyşdyrýan uglerod-uglerod baglanyşygy üzülip, iki sany kislota emele gelýär.

$$H_3C{-}CH_2{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3 + 3O \rightarrow H_3C{-}CH_2{-}C\begin{cases}\overset{\displaystyle O}{\|}\\ OH\end{cases} +$$

$$+\ H_3C{-}C\begin{cases}\overset{\displaystyle O}{\|}\\ OH\end{cases}$$

Ketonlardan tapawutlylykda aldegidler polimerleşme reaksiýasyna hem gatnaşýarlar. Hatda, garynja aldegidi (formaldegid) katalizatorlaryň gatnaşmagynda (*HCl, H_2SO_4*) otag temperaturasynda hem polimerleşýär.

$$nH{-}C\begin{cases}\overset{\displaystyle O}{\|}\\ H\end{cases} \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ -C- \\ | \\ H \end{array} O - \right]_n$$

formaldegid polioksimetilen

Reaksiýa örän ukyplydyklary sebäpli, ketonlar we aldegidler organiki sintezde giňden ulanylýarlar.

12.4.3. KARBON KISLOTALARY

Düzüminde karboksil *–COOH* gruppalaryny saklaýan, organiki birleşmelere karbon kislotalary diýilýär. Molekulalarynda karboksil gruppalaryň sanyna görä, karbonkislotalary bir, iki, üç we köp esasly bolup bilerler. Karboksil gruppasy bilen baglanyşan radikalyň häsiýetine görä bolsa, kislotalar doýgun we doýgun dällere bölünýär.

Bir esasly doýgun karbon kislotalarynyň umumy formulasy $C_nH_{2n+1}COOH$ bilen aňladylýar. Bäşe çenli uglerod atomlaryny saklaýan kislotalar suwuk, bäşden ýokary uglerod atomlaryny saklaýanlary bolsa suwda eremeýän gaty maddalardyr.

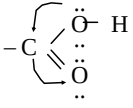
Karbon kislotalaryny umumy görnüşde almak üçin yzygiderlilikde, spirtleri aldegidlere çenli, aldegidleri bolsa

kislotalara çenli okislendiryärler. Senagatda uksus (etan) kislotasyny Kuçerowyň reaksiýasy arkaly assetilenden alýarlar.

$$CH{\equiv}CH + HOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[CH_2 = C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown H \end{matrix} \right] \rightarrow CH_3 - C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + O_2 \rightarrow 2CH_3 - C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$$

Karbon kislotalarynyň himiki häsiýetleri, olaryň molekulalaryndaky karboksil toparyň häsiýetine baglydyr. Karboksilde elektron dykyzlygynyň 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.

$$R{-}C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} \rightleftarrows R{-}COO^- + H^+$$

Organiki kislotalar – gowşak elektrolitlerdir. Düzüminde uglerod atomynyň sanynyň artmagy bilen kislotalaryň dissosirlenme derejesi peselýär. Mundan başga-da kislotalaryň häsiýetleri alkil radikalyna we onuň karboksil gruppasy bilen özara täsirine baglydyr.

Mineral kislotalar ýaly organiki kislotalar hem metallar we olaryň oksidleri, gidrooksidleri bilen täsir edişip, karbon kislotalarynyň duzlaryny emele getirýärler.

$$\underset{\text{uksus kislotasy}}{C_{15}H_{31}COOH} + NaOH \rightarrow \underset{\text{natriý assetaty}}{C_{15}H_{31}COONa} + H_2O$$

Karbon kislotalary galogenler bilen hem reaksiýa giryärler.

$$CH_3–CH_2–COOH + Br_2 \rightarrow CH_3–CHBr–COOH + HBr$$

Kislotalar spirtler bilen edişip, çylşyrymly efirleri emele getirýärler.

12.5. KÜKÜRT SAKLAÝAN ORGANIKI BIRLEŞMELER

kükürt elementleriň periodik sistemasynyň üçünji periodynyň altynjy gruppasynda ýerleşendir. Oňa kislorodyň analogy hökmünde garamak mümkin. Şonuň üçin hem kükürtli organiki birleşmeleriň köpüsi kislorodly birleşmelere ýakyndyr. Ýagny:

CH_3CH_2OH	CH_3CH_2SH
etanol (spirt)	etantiol (tiospirt)
$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$	$CH_3CH_2-S-CH_2CH_3$
dietil efiri (efir)	dietilsulfid (tioefir)

Tiospirtler tioefirler galogenalkanlaryň hem-de gidrosulfid we sulfid kaliniň täsir edişmegi netijesinde alynýar.

$$CH_3CH_2J + KSH = CH_3CH_2SH + KJ$$
$$2CH_3CH_2J + K_2S = CH_3CH_2–S–CH_2CH_3+2KJ$$

Tiospirtlerde kislota häsiýeti spirtlere seredeniňde uludyr. Şonuň üçin hem olar diňe bir metallar bilen däl, eýsem aşgarlar bilen hem ýeňil reaksiýa girip bilýärler.

$$CH_3CH_2SH + KOH \rightleftarrows CH_3CH_4^{-}SK^{+} + H_2O$$

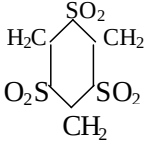
Tioefirler, kükürtdiň atomyndaky bölünmedik elektron jübüdiniň hasabyna aproton kislotalar bilen reagirleşýär.

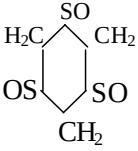
$$(CH_3CH_2)_2S + B:F_3 \rightarrow (CH_3CH_2)\overset{\oplus}{S}\overset{-}{B}F_3$$

Iki walentli kükürdiň organiki birleşmeleri kisloroddan tapawutlylykda aňsatlyk bilen okislenýärler. Şeýlelik-de kükürt ýokary walentliligi ýüze çykarýan birleşmeleri emele getirýär.

$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–SO_2OH$

$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2SO_2Cl$





Kükürdiň şeýle organiki birleşmeleri emele getirmegi onuň atom radiusynyň ululy we elektrootrisatelliliginiň 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 täsir edişýärler. 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, tetraftoretileniň ($FC_2=CF_2$) polimerleşmeginden emele gelýän, politetraftoretileni almak bolar.

Praktiki taýdan hlor saklaýan uglewodorodlaryň hem köpüsi 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 $CH_2=CH\text{-}Cl$, hloretilen ýa-da hlorly winil we $CH_2=CCl_2$ 1,1-dihloretilen, galogensaklaýan **diýen** uglewodorodlaryndan bolsa hlorpren ýa-da 2-hlor-1,3butadiýen $CH_2=CH\text{-}CCl=CH_2$ we ş.m. praktiki 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)

$$\underset{\text{hlorly etil}}{C_2H_5{-}Cl} + H_2 \rightarrow \underset{\text{etan}}{C_2H_6} + HCl$$

b) Suw bilen reaksiýasy (gidroliz)

$$\underset{\text{hlorly butil}}{C_4H_9Cl} + H_2O \rightarrow \underset{\text{butanol}}{C_4H_9OH} + HCl$$

ç) Aşgar metallary bilen reaksiýasy

$$\underset{\text{bromly etil}}{2CH_3{-}CH_2Br} + 2Na \rightarrow \underset{\text{butan}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} + 2NaBr$$

c) Metal organiki birleşmeleri emele getirme reaksiýalary

$$\underset{\text{bromly benzol}}{C_6H_5{-}Br} + 2Li \rightarrow \underset{\text{litiýbenzol}}{C_6H_5Li} + LiBr$$

12.6.2. AZOT SAKLAÝAN ORGANIKI BIRLEŞMELER

Azot saklaýan organiki birleşmeleriň 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 *birlenji amin*, iki wodorod atomy çalşylýan bolsa, *ikilenji amin*, hemme üç wodorod atomy çaşylýan bolsa, *üçülenji amin diýilýär*.

$R-NH_2$ birilenji amin

$R-\overset{H}{\overset{|}{N}}-R'$ ikinji amin

$R-\overset{R''}{\overset{|}{N}}-R'$ üçünji amin

Aminler himiki nukdaý nazardan örän aktiwdirler. Olar suw bilen ýeňil reagirleşip, esas (esas görnüşli dissosirlenýän madda) emele getirýärler

$$\underset{\text{metilamin}}{CH_3NH_2} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{metilammoniý gidroksidi}}{[CH_3NH_3]OH} \rightleftarrows \underset{\text{metilammoniý ion}}{[CH_3NH_3]^+} + OH^-$$

Kislotalar bilen täsir edişenlerinde aminler, duz emele getirmek bilen, özlerini esaslar ýaly alyp barýarlar.

$$\underset{\text{metilamin}}{CH_3NH_2} + HCl \rightarrow \underset{\text{metilammoniý hloridi}}{[CH_3NH_3]Cl}$$

Aromatiki aminlerden anilin ýa-da fenolamin praktiki taýdan örän ähmiýetlidir. Anilin N.N.Zinin tarapyndan açylan reaksiýa boýunça alynýar.

$$\underset{\text{nitrobenzol}}{C_6H_5-NO_2} + H_2 \rightarrow \underset{\text{anilin}}{C_6H_5NH_2} + 2H_2O$$

Anilin reňkleýji maddalary, polimerleri we birnäçe beýleki organiki birleşmeleri almak üçin çig mal bolup hyzmat edýär. Düzüminde $-NO_2$ gruppa saklaýan benzol we fenol nitrobirleşmeleriň

içinde uly ähmiýete eýedir. Meselem, trinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_3$ – partlaýjy maddadyr.

Azot saklaýan organiki birleşmeleriň giňden ýaýran toparlarynyň biri hem aminokislotalardyr. Düzüminde uglewodorod radikaly bilen baglanyşan amin NO_2 we karboksil ($COOH$) gruppalaryny saklaýan birleşmelere *aminokislotalar diýilýär*.

$$H_2N-R-C\begin{matrix}//O\\ \backslash OH\end{matrix}$$

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 *elemtorganiki birleşmeler* diýilýär. Elemtorganiki birleşmeler tebigatda duş gelmän, olar sintetiki ýol bilen alynýar. Praktiki taýdan aşakdaky birleşmeler uly ähmiýete eýedir.

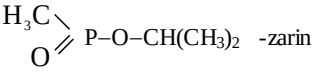
a) metalloorganiki birleşmeler:

$$Al\begin{matrix}/CH_2-CH_3\\ -CH_2-CH_3\\ \backslash CH_2-CH_3\end{matrix}$$ -trietilalýuminiý

b) kremniýorganiki birleşmeler $(-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl)$, meselem

$$CH_3-CH_2-\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}-CH_2-CH_3$$ –dietildihlorsilan

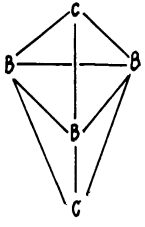
ç) fosfororganiki birleşmeler, $(-\overset{|}{\underset{\|}{P}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ ýa-da $-\overset{|}{\underset{|}{P}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-)$, meselem



d) bororganiki birleşmeler (–B–C–), meselem

$CH_2{=}CH{-}B(OR)_2$ –winilbor kislotasynyň efiri

Elektronika, awiasiýa, raketa gurluşygy we häzirki zaman tehnikasynyň 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 klasa degişli elementorganiki birleşmeleriň häsiýetleri hem örän dürlüdir. 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 maddalary sintezlemäge giňden mümkinçilik beryär. Şeýle maddalara



12.3-nji surat. 1,5- $B_3H_3C_2H_5$ gurluşy (B we C-bilen baglanyşan wodorod atomlary suratda görkezilen däldir).

karboranlar degişlidir. Olar düzüminde bor we uglerod ýadrolaryny saklap, B_nCH_{2n+2} formula bilen aňladylýan maddalardyr. 12.3-nji suratda $n=3$ 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 200^0C 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 –*Si*– durnuklylygyna baglydyr (baglanyşma energiýasy 445 kj/mol).

$$-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-$$

Siloksan baglanyşygy birleşmelere dielektrik häsiýetini beryär. Kremniý galan walentliklerini uglewodorod radikallary bilen baglanyşyga sarp edýär.

Kremniý-kremniý baglanyşygy siloksan baglanyşygyna görä $-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-$ gowşakdyr (baglanyşma energiýasy 212 kj/mol). Şonuň üçin-de kremniý uglerod ýaly; diňe kremniý atomlaryndan durýan uzyn zynjyrlary emele getirmeýär. Kremniý-kremniý –*Si-Si-*

baglanyşykly birleşmelere *silanlar diýilýär*. Silanlaryň gomoligiki hatarynyň iň ulysy geksasilandyr.

$$SiH_3–SiH_2–SiH_2–SiH_2–SiH_2–SiH_3$$

Kremniý-uglerod $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ we uglerod-uglerod $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ baglanyşyklary berklikleri boýunça, takmynan, birmeňzeşdirler (degişlilikde 311 we 332 kj/mol). Şonuň üçin hem uglewodorod radikallary kremniýorganiki birleşmeleriň molekulalary bilen ýeterlik derejede berk baglanyşandyr. Pes molekulýar kremniýorganiki birleşmeler organsiloksanlar, ýokary molekulýar birleşmeler bolsa-poliorgansiloksanlar diýip atlandyrylýar. Organsiloksanlar ilkinji gezek, kremniý hloridiniň etil spirti bilen täsir edişmegi netijesinde alyndy.

$$SiCl_4+4C_2H_5OH \rightarrow Si(OC_2H_5)_4 +4HCl$$

Poliorgansiloksanlar, hlorsilanlary (*$RSiCl_3$; R_2SiCl_2 ;R_3SiCl*) ýa-da ortokremniý kislotasynyň efirlerini (*$R-Si(OR)_3$; $R_2Si(OR)_2$; R_3SiOR*) gidrolizlemek arkaly alynýar.

$$(CH_3)_2SiCl_2 + H_2O \rightarrow (CH_3)_2Si(OH)Cl + HCl$$

Emele gelen gidroksid saklaýan organsiloksanlar katalizatorlaryň gatnaşmagynda gyzdyrylanda suwuň molekulasyny bölüp çykarmak bilen özara täsir edişip poliorgansiloksanlary emele getirýärler.

$$(CH_3)_2SiClOH + HOClSi(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2\overset{Cl}{\overset{|}{Si}}-O-\overset{Cl}{\overset{|}{Si}}(CH_3)_2 + H_2O$$

Diňe bir gidrooksid gruppasyny saklaýan organsiloksanlar dimerleri suwuk maddalardyr. Gidrooksid gruppasynyň ikisini saklaýanlara bolsa, 4-7 çenli atomlaryny saklaýan suwuk we 7-den köp bolan kremniý atomlaryny saklaýan gaty görnüşli polimer siloksan zynjyrlaryny ýüze çykarýarlar. Häzirki wagta çenli elemtorganiki

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:

$R–NH_2$	$R–PH_2$
birilenji amin	birilenji fosfin

Aminler we ammoniý birleşmelerine meňzeşlikde ikilenji we üçülenji fosfinler hem-de fosfonlar mälimdir.

$$CH_3–PH_2 + HCl \rightarrow [CH_3–PH_3]^+Cl^-$$

Emma fosfinleriň esas häsiýetleri aminlere garanyňda has gowşakdyr. Fosfor birleşmeleriniň azot birleşmelerinden aýratynlygynyň biri hem, olaryň elektrootrisatel 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. Birlenji we ikilenji fosfinler okislenende degişlilikde alkilfosfan we dialkilfosfan kislotalary, üçülenji fosfinleriň okislenmeklerinde bolsa oksidler emele gelýärler.

$$RPH_2 \xrightarrow{(O)} R–\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OH)_2, \qquad R_2PH \xrightarrow{(O)} R_2–\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OH)$$

alkilfosfon kislotasy — dialkilfosfin kislotasy

$$R_3P \xrightarrow{(O)} R_3–P=O$$

Bu birleşmeleri hlorfosfinlerden hem almak bolar. Hlory birleşdirmek bilen hlorfosfinler hlorfosforanlara öwrülýärler. Hlorfosforanlar bolsa öz gezeginde gidrolizlenmek bilen, alkilfosfan we dialkilfosfon kislotalaryny emele getirýärler.

$$RPCl_2 \xrightarrow{Cl_2} RPCl_3 \xrightarrow{H_2O} R-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OH)_2$$

$$R_2PCl \xrightarrow{Cl_2} R_2PCl_3 \xrightarrow{H_2O} R_2-\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OH)$$

Fosfor uglerod bilen örän köp dürli birleşmeleri emele getirýärler. Fosfororganiki birleşmeleriň ilkinji toparyny fosfinler düzýär.

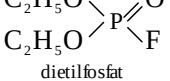
PH_3	PH_2R	R_2PH	R_3P
fosfin	birlenji fosfin	ikilenji fosfin	üçülenji fosfin

Alifatiki fosfinler örän zäherli bolup, howada öz-özünde okislenmek bilen ýanýar. Fosfororganiki birleşmeleriň ikinji toparyna fosfor kislotasynyň organiki birleşmeleri degişlidir.

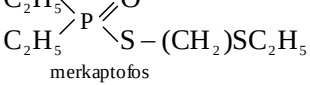
$\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OH)_3$	$R-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OH)_2$	$R_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}-OH$
ortofosfor kislotasy	alkilfosfin kislotasy	dialkilfosfin kislotasy

R-uglewodorod radikallary

Bäş walentli fosforyň alkil alkilfosfon görnüşli birleşmeleri fosforyň *d*-orbitallarynyň gatnaşmagynda emele gelýär. Fosfororganiki birleşmeleriň käbirleri gök ekinlere düşýän kesellere garşy ulanylýar. Meselem:

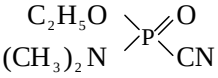


dietilfosfat

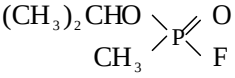


merkaptofos

Fosfororganiki birleşmeleriň içinde örän güýçli zäherlerlileri hem bardyr, meselem:



tabun



zarin

Fosfororganiki birleşmeler derman serişdeleri görnüşinde giňden ýaýrandyrlar. Alkil we akrilfosfon kislotalarynyň efirlerinden ýangyna garşy çydamly polimerler hem öndürilýär.

XIII BAP

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 sferasynyň we başga-da halk hojalygynyň dürli pudaklarynyň ösüşini himiýasyz göz öňüne getirmek asla mümkin däl.

Ylmyň we tehnikanyň häzirki wagtdaky ýaly ösen döwründe, polimerleri ulanmazdan hiç hili öňe gidişligiň bolmagy mümkin däldir. 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 gidýändigi, täzeden işlemegiň ýeňilligi, himiki we termiki durnuklylygynyň ýokarlygy üçin plýonkalary, turbalary, elekrtik simlerini izolirleýji materiallary hem-de her dürli gaplary öndürmekde ulanylýar.

Polistirol örän oňat dielektriki häsiýetini ýüze çykaryanlygy üçin radiotehnikada uly orna eýe boldy. Şeýle hem gyzdyrylyp eredilen ergininiň oňat akyjylygynynyň bolmagy polistirol, guýmak usuly bilen işlemek üçin aýratyn materiallaryň biri bolup durýar. Şol usul bilen köp sanly giň sarp edilýän radiotehnikanyň, optikanyň önümleri hem-de rakowina we wanna önümleri alynýar. Polistirolyň 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 tipli ýagny, gaty, ýumşak plastifisirlenen we plastizol diýlip atlandyrylýan görnüşlerinde ulanylýarlar. Poliwinilhloridden plýonkalar, aýnalar, winiplast listleri, elektrik toguny izolirleýji materiallar, emeli deri we penoplastlar taýarlanylýar. Plastizollar bolsa örtüş işlerinde, esasan hem awtomobilleriň aşagyny örtmekde, çagalar oýunjaklaryny, plýonka, ellik, galoş ýaly zatlary taýarlamakda peýdalanylýar. Poliwinilhloridiň ýetmezçiligi gyzgyna durnuksyzlygydyr. Şonuň üçin hem bu polimeri diňe stabilizatoryň goşulmagynda ulanmak mümkindir.

Politetraftoretilen (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 ^{o}S – 400 ^{o}S –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 konstruksion hem-de ýokary ýygylykly tehnikada 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 yşyklandyryjy 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 adatça, lateksler görnüşinde 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 geçirmeýän materiallar taýýarlanylýar.

Fenoplastlar fenolyň we formaldegidiň kondensasiýa önümi bolup, ilkinji sintetiki polimerlerdendir. Fenoplastlar priborlaryň, 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 bolen 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 ^{o}S – a çenli) durnukly kauçuklardyr. Ýöne, olaryň gowşak tarapy beýlekilere otnositellikde durnuksyzlygydyr. Şeýle hem polisiloksanlardan ýokary temperaturada işledilýän elektrik dwigatellerinde we priborlarynda gyzgynz durnukly izolýasiýa hökmünde ulanylýan termoreaktiw 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 önüdürilýär. Poliuretanlaryň esasynda, häsiýeti boýunça natural derä ýakyn bolan emeli deriler taýýarlanylýar. Mundan başga-da olaryň esasynda aýakgap senagatynda 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 esasly kislotalaryň ýa-da angidridleriň köp atomly spirtler bilen kondensasiýasy esasynda alynýarlar. Süýüm emele getiriji polimerleriň bellilerinden polietilen tetreftalat ýa-da lawsandyr. Ol etilenglikol bilen tetreftal kislotasynyň önümidir. Lawsan süýümli dokma senagatynda giňden ýaýrandyr we ulanylýandyr. Ol ýokary

berkligi we könelmäge durnuklylygy bilen tapawutlanýar we ýüňden bolan süýümler bilen oňat utgaşýar.

Neýlon, enant ýaly polimerlere degişlidir we olar adipin kislotasy bilen geksametilen diaminiň (neýlon) we ω- aminoenant kislotanyň (enant) önümleridir. Poliamidler – eredijilerde kyn ereýän, gyzdyrylanda ýokary temperaturalarda ereýän ($T=200–250\ ^oS$) 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, turbolary, dürli gaplary we köp isleg bildirilýän önümleri önüdürmek üçin ulanylýar.

Poliakrilonitrilden alnan süýüm daşky görnüşi we özüniň käbir häsiýeti boýunça ýüňden edilen süýümlere ýakyndyr. Şonuň üçin hem poliakrilonitril süýümi emeli ýüň almakda giňden ulanylýar.

Köp ulanylýan önümleriň biri lak we reňk materiallarydyr. Olar ilki başda *olif* diýlip atlandyrylýän 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 kislotasynyň efirleriniň käbir polimerleriniň esasynda emulsiýaly reňkler giň ýaýrady. Poliwinilasetat lateksleriň we erginleriň (ýelim, reňk we lak) görnüşinde ulanylýar. Poliwinilasetatyň köp mukdary poliwinil spirtinde täzeden işlenilýär we öz gezeginde köp gymmat polimer materiallary alynýar.

Himiýanyň roly aýratyn hem himiki reaksiýalaryň energiýasyny ulanylýan energetikada örän uludyr. Nebitiň tebigy zapaslarynyň azalmagy bilen, himiki industriýanyň 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 kommunal-durmuş hyzmatlary üçin goýberilýär.

Nebit ýaglary dürli maşynlarda we mehanizmlerde suwuk ýaglaýyş 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 önüdürmekde ulanylýar.

Aromatiki uglewodorodlar eredijiler hökmünde giňden ulanylýar hem-de gymmatly himiki çig mal bolup hyzmat edýär.

Bitumlar dürli senagat desgalarynyň hem-de ýol gurluşyklarynda basyrgylyk materiallaryny, asfalt laklaryny, poligrafiki reňkleri önüdürmekde 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 bejermekde 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, medisinada örän giňden ulanylýär. 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, gurşun radioaktiw we rentgen şöhlelerinden goranmakda ähmiýeti örän uly bolan maddalardyr.

Ýod, kaliý permanganaty, kislorod we şunuň ýaly örän köp dürli beýleki birleşmeler medisinada giňden bellidir. Organiki däl birleşmeler köp dürli bolup, olaryň 50 prosentden gowragy kompleks birleşmelerdir. Ylmyň we tehnikanyň dürli pudaklarynda, kompleks birleşmeleriň ähmiýetiniň artmagy köpdentantly birleşmeleriň himiýasynyň çalt ösmegine getirdi. Meselem, soňky döwürde köp dentantly organiki maddalaryň metallar bilen durnukly, ýokarlandyrylan ereýjiligi bolan kompleks birleşmeleri emele getirip bilijilik ukyplary, olaryň oba hojalygynda esasanda onuň önümçilik pudagynda ulanylyp başlanmagyna getirdi.

Şu babatda köp ýyllaryň dowamynda alymlaryň we praktikleriň ünsi ösümliklerde giňden ýaýran keselleriň biri bolan hloraza garşy göreş problemasyna gönükdirilendir.

Ösümlikler üçin bu bejermesi örän kyn bolan funksional kesellemeleriň bir görnüşidir. Hloraz köp dürli bolup toprakda hekiň agdyklyk etmegine bagly, demiriň ýetmezçiliginden emele gelýän görnüşi, 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 $Me(OH)_x^{n-x}$, gidratlaşan $Me(H_2O)_x^{n+}$ ýa-da kompleks ionlar görnüşinde duş gelýärler.

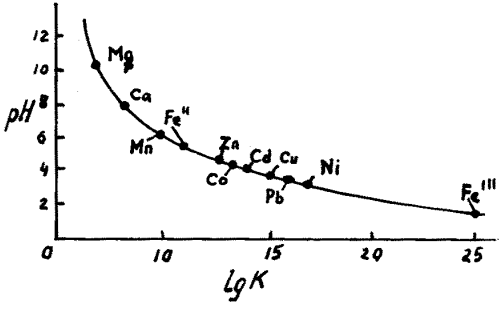
Suwly erginde kompleks birleşmeleriň emele gelşini ýönekeýleşdirilen görnüşde aşakdaky ýaly göz öňüne getirmek bolar.

Meselem metal kationyny saklaýan ergine komplekson ýa-da beýleki köpdentantly organiki birleşmeler goşulanda kompleks emele getiriji ion bilen koordinirlemek üçin gidrat gatlagyndaky suwuň molekulalarynyň we helatlaryň arasynda bäsdeşlik şerti döreýär.

Akwokompleksden suwuň molekulasyny gysyp çykarmagyň esasy şertleri şu aşakdakylardan ybarart bolmalydyr.

Ligand toparlarynyň donorlygy suwuň molekulasynyň donorlygyndan ýokary, kationlar bilen birleşmäge amatly geometriki gurluşy şeýle hem erginiň belli bir *pH* derejesi bolmalydyr.

Bu düzgünleri kanagatlandyrýan kompleks emele getiriji agent suw bilen bäsdeşleşmesiniň netijesinde belli bir şerlerde akwokompleksiň koordinasion sferasyndan suwuň molekulasyny gysyp çykarmak bilen täze kompleks birleşmäni (*MeL*) emele getirmäge ukyplydyr.



13.1-nji surat. Emele gelýän kompleksleriň durnuklylygynyň (*lgK*) erginiň *pH* baglylygy.

Muňa EDTA (*H4L*) kompleks emele getirme prosesini mysal getirip ony aşakdaky shema arkaly aňlatmak bolar:

$$Me(H_2O)_x^{n+} + L^{4-} \rightleftarrows MeL^{(n-4)+} + xH_2O$$

Bu deňleme kompleksiň emele gelmek prosesiniň, esasy parametri 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 ergininiň *pH* –a bagly, kompleks emele getirip bilijilik mümkinçiligini her bir kompleks emele getiriji kation üçin aýratynlykda kesgitleýärler.

Kompleks emele gelme prosesiniň ergininiň *pH* –a baglydygyny hil taýdan aşakdaky ýaly häsiýetlendirmek bolýar. Meselem, köp walentli kationlar (titan, sirkoniý, molibden) kompleks birleşmäni ergininiň $pH<1$, kiçi üç walentli kationlar $pH=2\text{-}3$, deň iki walentli metallar $pH>3\text{-}4$, uly aşgar-ýer metallary bolsa $pH>7$ bolanda emele getirmäge ukyplydyr (13.1-nji sur.).

Şu nukdaý nazardan kompleksonlaryň we köp dentantly organiki birleşmeleriň *pH* we beýleki faktorlara baglylykda fosfor dökünleriniň ýymitlendirijilik ukyplaryna bolan täsirlerine seredeliň. Fosfor dökünleri esasan fosfor kislotasynyň kalsiý ($Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2, \ldots$) duzlary bolup esas häsiýetli maddalara degişlidir. Fosfatlaryň ýymitlendirijilik 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 ýymitlenmegi üçin $H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}$ ionlary has amatly bolup, olar diňe $pH=3\text{-}5$ bolanda ýeterlik derejede aşakdaky deňleme boýunça emele gelip biler.

$$Ca_3(PO_4)_2+3H_2SO_4 \rightleftarrows 3CaSO_4+2H_3PO_4$$

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$

Köplenç halatlarda ýymitlendiriji maddalar hökmünde fosfatlary aşgar sredaly sistemalarda giňden ulanmaly bolýar.

Emme bu görnüşli sistemalarda fosfor duzlarynyň gidrolizlenme ýagdaýy kynlaşýar we olaryň ýymitlendirijilik ukyplary örän pese düşýär. Meselem, $pH=8\text{-}9$ deň bolan toprakda $Ca_3(PO_4)_2$ ýymitlendirijilik ukyby praktiki taýdan nola deň bolup, ikili ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$) we ýönekeý $Ca(HSO_4)_2 \cdot CaSO_4$ superfosfatyňky bolsa bary-ýogy 10-20 % aralygyndadyr.

Fosfor dökünleriniň ýymitlendirijilik ukyplaryny ýokarlandyrmak maksady bilen ulanylýan esasy usullaryň biri topragy gipislemekdir.

Topragy gipisleme usuly toprak-ýuwudýan kompleksden gipisiň düzümindäki kalsiniň kömegi bilen natrini gysyp çykarmaga esaslanandyr. Gipislemäniň netijesinde topragyň düzümindäki natriý karbonaty kalsiý karbonatyna geçýär we natriý sulfaty emele gelýär. Kükürtturşy natriý suwuň kömegi bilen toprakdan gysyp çykarylýar we netijede topragyň aşgarlygypeselýär. Emma gipislenmäniň täsiri örän pes bolup, munuň esasy sebäpleriniň biri gipisiň ereýjiligini ýitirýänligidir diýip çak edilýär. Häzirki wagtda gipisleme prosesi ulanylmaýar diýen ýalydyr.

Alymlar aşgar sredaly toprakda fosfatlaryň iýmitlendirijilik ukyplaryny artdyrmaga mümkinçilik beryän tehnologiki nukdaý nazardan amatly kompleksonlary 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 duz görnüşli ýa-da kompleks birleşmeleri emele getirmeklige esaslanandyr.

Organiki birleşmeleriň duzlar bilen täsir edişme häsiýetleri esasan olaryň gurluşyna, kationyň tebigatyna we sredanyň *pH* baglydyr.

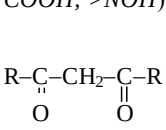
Metallaryň kationlary kompleks emele getirip bilijilik ukyplaryna baglylykda birnäçe toparlara bölünýärler:

Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} *1a;* Fe^{3+} *2b* toparyna we ş.m.

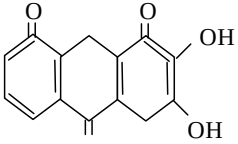
Egerde metallaryň kationlaryna Lýuisiň esasy hökmünde seredilýän helatlar bilen täsir edişýän Lýuisiň kislotasy görnüşinde seredilse, onda 1 toparyň (*A* kationlar) kationlary Pirson boýunça "gaty kislotalara" gabat gelýär, 2 toparyň (*B* kationlar) kationlary bolsa "ýumşak kislotalara" gabat gelýär.

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 öňüne 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.

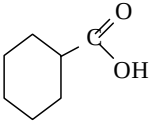
Diýmek, *A* –kationlar bilen kompleks emele getirip biljek maddalary diňe düzüminde kislorod saklaýan (*>CO; >COH; -COOH; >NOH*) birleşmelerden gözlemek gerek. Meselem:



β-diketon



alizarin.



siklogeksan kislotasy

B –kationlar *A* –kationlardan tapawutlylykda kislorod saklaýan birleşmeler bilen bir hatarda düzüminde donor atomlary görnüşinde kükürt, azot saklaýan maddalar bilen hem täsir edişmäge ukyplydyrlar.

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 molekulalar durnukly birleşmeleri diňe "ýumşak kislotalar" (*B* - kationlar) bilen ýüze çykarýarlar.

Donor atomlary "gaty esas" bolan helatlar deňlikde "gaty" we "ýumşak" (*A* we *B* kationlar) kislotalar bilen täsir edişmäge ukyplydyrlar.

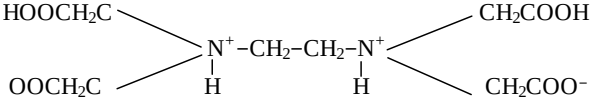
"Gaty esasyň" we "gaty kislotanyň" gatnaşmagyndan emele gelen kompleksleriň "ýumşak esaslaryň" we "gaty kislotalaryň" emele getiren kompleksleriden has durnuklydyr. Häzirki wagtda helat emele getiriji hökmünde ulanylýan organiki birleşmeleriň içinde donor atomy diňe kislorod, azot, kükürt bolan maddalar duş 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:

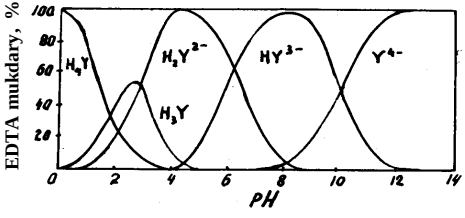
a) funksional gruppanyň giňişlikdäki gurluşy;

b) donor atomlaryň tebigaty we olaryň ion hem-de atom radiuslary;

ç) helat emele getiriji reagentleriň esas-kislota häsiýetleri.

Her bir merkezi kation ergininň belli bir *pH* –da kompleks emele getirmäge ukyply bolup (13.1-nji sur.), helatlaryň kompleks emele getirip bilijilik ukyby bolsa şol bir *pH* –da olaryň anionlarynyň mukdaryna we görnüşine baglydyr. betain strukturaly EDTA üçin:





13.2-nji surat. Etilen diamintetrauksus kislotasynyň anionlarynyň mukdarynyň we görnüşiniň *pH* –a bagly üýtgeýşi.

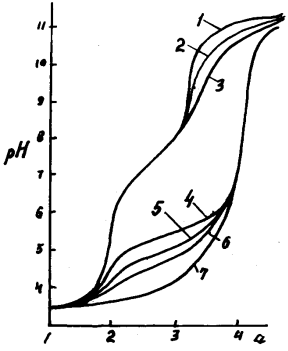
Onuň anionlarynyň mukdarynyň we görnüşiniň *pH* –a bagly üýtgeýşi 13.2-nji suratda görkezilendir.

Ergininň *pH=2-3* oblastynda ýeňillik bilen hereket edýän wodorod atomy karboksil gruppalary dissosirlenýärler. Sistemanyň *pH>5* bolanda bolsa betain azotyndaky wodorod atomlary ergine geçýärler (13.3-nji sur. 1 egri çyzyk).

Şeýlelikde biz organiki birleşmeleriň gurluşynyň kompleks emele getiriji kationlaryň tebigatyna we sistemanyň *pH* kompleks emele

gelme prosesine belli bir derejede täsirleriniň bardygyny gördük. Diýmek fosfor duzlarynyň düzümine giriýän kalsiý ionynyň "gaty" kislotalara degişlidigini we onuň ýokary *pH* kompleks emele getirýändigini göz öňünde tutmak bilen helat emele getiriji molekulalary, donor atomy görnüşinde kislorod saklaýan organiki birleşmelerden, ýagny "gaty esaslaryň" içinden gözlemek gerek.

Bu ýagaý aşgar sistemada kalsiý fosfatlaryny "emeli ýol bilen" dissosirlemäge we olaryň iýmitlendirijilik ukybyny ýokarlandyrmaga mümkinçilik berer diýip çak edilýär. Organiki birleşmeleriň gatnaşmagynda geçýän "emeli" dissosirlenme prosesini aşakdaky shema boýunça aňlatmak bolar:



13.3-nji surat. EDTA-nyň $(CH_3)_4NOH$ bilen titrlenmeginiň egri çyzygy: 1- metalyň iony ýok halatynda; 2- 7 metal ionlarynyň gatnaşmagy bilen titrlenende $(Na^+, Li^+, B^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+})$ a – 1 mol EDTA paýyna düşýän esasyň ekwiwalent sany.

$$CaHPO_4+HL \rightleftarrows CaL+H_3PO_4$$

HL 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. Funksional gruppasyndaky wodorodyň metal ionyna çalşylmagy *pH* funksiýasyna baglybolan, dürli gumin we fulwa kislotalaryndaky ionogen gruppalaryň wodorod ionlary şol bir *pH* –da aktiwlikleri boýunça dürli-dürlidirler.

Meselem uksusturşy kalsiniň gumin kislotasy bilen täsir edişmesi *pH 7-8* 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 komples emele getirijilik ukyplaryna *pH* funksiýasynyň täsirini göz öňüne tutmak hökmanydyr.

Gumin (fulwa) kislotalarynyň kompleks emele getirijilik ukyplaryny, arassa gumin kislotalarynyň we "metal-gumin kislota" sistemasynyň 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.

Alýumininiň we demriň duzlary bolsa *pH* –yň ilki başdaky bahasyny 0,2:0,7 çenli kemeldýär, bu bolsa *Al* we *Fe* ionlarynyň kompleks emele getirme prosesine gatnaşýandyklaryna şaýatlyk edýär.

"*pH* effektiň" aşgaryň konsentrasiýasyna baglylygynyň öwrenilmegi titrlemäniň başky stadiýasynda "*pH* effektiň" örän pesdigini we onuň maksimal derejä, (ΔpH 1,3:1,6) hemme *COOH* we fenol gruppalarynyň 50% gowragynyň reaksiýa gatnaşmagyndan soňra ýetýändigini görkezdi. "Metal-gumin kislota" sistemasynyň titrlenmeginiň egri çyzygynyň öwrenilmegi ionogen gruppalaryň kompleks emele geliş proseslerine gatnaşyşlaryna gözegçilik etmäge mümkinçilik berýär. Titrlenme egri çyzygyň "*S*" görnüşi bolup, kompleksiň emele gelmeginde diňe bir – *COOH* däl, eýsem – *OH* gruppalaryň hem gatnaşýandygyny subut edýär. Hakykatdan-da eger-de reaksiýa diňe – *COOH* gruppalary gatnaşýan bolsa onda

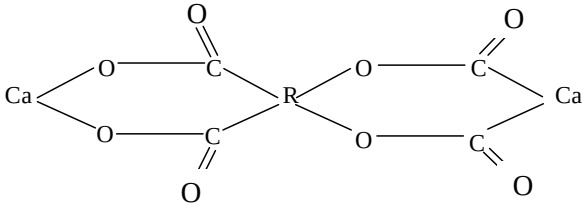
titrlemäniň grafigi göni çyzykly görnüşde bolardy. Diýmek titrlenme prosesinde egri "∫" görnüşli çyzygyň emele gelmegini fenol grupplarynyň reaksiýa gatnaşmaklarynyň netijesidir diýip çaklamak bolar.

Gumin kislotalary titirlenende oňa metal ionlarynyň goşulmagy, titirlenme egri çyzygyny diňe bir *pH* –yň pes bahaly ýerine süýşürmän, eýsem ony has hem egreldýär. Bu bolsa reaksiýa dürli görnüşdäki turşy ionogen gruppalarynyň gatnaşýandygyna goşmaça şaýatlyk edýär. Gumin kislotalarynyň kompleks emele getirijilik ukyplary diňe bir – *COOH* we fenol gruppalaryna bagly däldir. Egerde kompleks emele gelme diňe bir şu gruppalarabagly 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.

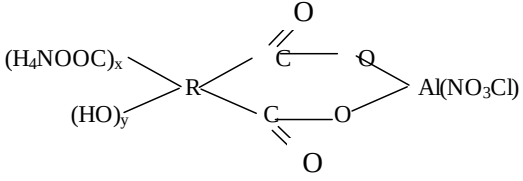
Emma hakykatda ters ýagdaý ýüze çykýar. Edil şunuň ýaly ýagdaý –COOH gruppalaryna hem degişlidir. Gidrolizlenen we gidrolizlenmedik gumin kislotalary deň mukdarda –COOH gruppalaryny saklaýandyklaryna garamazdan kompleks emele getirijilik ukyplary boýunça tapawulydyrlar. Gidrolizlenen gumin kislotalarynyň 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* effekt" örän pes bolup, aşgar fraksiýasynyň kompleks emele getirijilik ukyby gumin kislotalarynyňka golaýdyr.

Gumin kislotalary üçin *Ca* we *Al* kristal görnüli birleşmeleriniň alynmagy ýene-de bir gezek reaksiýanyň geçmegi üçin esasy faktoryň sredanyň *pH* dygyny subut edýär. Hakykatdan-da



pH 8-9 aralygynda, alýumininiň düzümi 1:1.



Kalsiý bolsa gumin kislotasy bilen düzümi 2:1 bolan birleşmäni *pH* 6 deň 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 gerekdigi aýdyň görünýär.

MAZMUNY

Sözbaşy ……..……....7
Giriş ……...9
I BAP ……...13
1.1 Atom-molekulýar taglymaty……...13
1.2 Himiýanyň esasy kanunlary ……...…18
II BAP ……...…31
2.1 Atomyň gurluşy ……31
2.2 Boruň atom gurluş teoriýasy ……..33
2.3 Atom gurluş teoriýasynyň ösdürilmegi ……..38
2.4 Material bölejikleriň tolkun häsiýeti ……..40
2.5 Atom gurluşynyň kwant mehanikasy boýunça düşündirilişi ….45
2.5.1. Wodorod atomynyň gurluşy ……..45
2.5.2. Kwant sanlar. Pauliniň prinsipi ……..50
2.6 Köp elektronly atomlar. Hunduň düzgüni ……53
2.7 Atomlaryň ionlaşma energiýasy we olaryň
elektrony birleşdirip bilijilik ukyby ……55
III BAP PERIODIK KANUN WE PERIODIK SISTEMA……..59
3.1. Atomlaryň elektron gurluşy ……..59
3.2. Elementleriň periodik sistemasynyň strukturasy ……..64
3.3. Elementleriň perodik sistemasy. Atomlaryň gurluşy we
häsiýeti..... ..66
3.3.1. Kiçi periodlaryň elementleri ……..66
3.3.2. Uly periodlaryň elementleri ……...75
3.4. Ionlaşma energiýasynyň üýtgemegindäki kanunylyk ……...82
3.5. Ikilenji we içki periodiklik ……....85
IV BAP ATOM ÝADROSY ……...89
4.1. Atom ýadrosynyň gurluşy ……89
4.2. Radioaktiwlik hadysasy ……91
4.3. Radioaktiw dargamanyň tizligi ……93
4.4. Ýadro reaksiýalary ……....97
4.5. Ýadro bölejikleri tebigatda ……103
V BAP HIMIKI BAGLANYŞYK ……108
5.1. Esasy düşünjeler ……..111
5.2. Walent baglanyşygy usuly (WBU) ……113

5.2.1. Baglanyşygyň doýgunlylygy ……...114
5.2.2. Elementleriň walentlilik mümkinçilikleri ……116
5.2.3. Baglanyşygyň giňişlikde ugrukdyrylyşy ……..119
5.2.4. Gibrid orbitallaryň ýerleşişleri. Molekulalaryň strukturasy..124
5.2.5. Birli, ikili we üçli baglanyşyklar ……..129
5.3. Kowalent molekulalaryň görnüşleri ……134
5.4. Molekulýar orbitallar usuly (MOU) ……137
5.4.1. Baglandyryjy we dargadyjy molekulýar orbitallary ……139
5.4.2. Birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalar ……..142
5.4.2.1. Birinji periodyň elementleriniň birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalary …….....142
5.4.2.2. Ikinji periodyň elementleriniň birmeňzeş ýadroly iki atomly molekulalary ……..……....145
5.4.3. Iki atomly dürli ýadroly molekulalar ……...151
5.4.4. Köp ýadroly molekulalar ……....153
5.4.4.1. π – baglanyşyksyz molekulalar ……154
5.4.4.2. π – baglanyşykly molekulalar ……...164
5.5. Dürli gurluşly molekulalaryň orbitallarynyň energetiki diagrammalarynyň deňeşdirilmegi ……....169
5.6. Molekulýar orbitallar usulyny molekulalaryň käbiriniň fiziki-himiki häsiýetlerini düşündirişi ……170
5.7.Molekulýar orbitallar we walent baglanyşygy usullaryň deňeşdirilişi ….....172
5.8. Ion baglanyşygy ……..175
5.9. Metal baglanyşygy ……..178
5.10 Wodorod baglanyşygy ……...179
VI BAP KOMPLEKS BIRLEŞMELER ……....183
6.1. Esasy düşünjeler ……..183
6.2. Kompleks birleşmeleriň klassifikasiýasy ……189
6.2.1. Ligandlaryň klassifikasiýasy ……....191
6.2.2. Kompleks birleşmeleriň izomeriýasy ……..192
6.3. Kompleks birleşmeleriň walent baglanyşygy usuly boýunça düşündirilişi ……...193
6.4. Kompleks birleşmeleriň kristal meýdanynyň teoriýasy we molekulýar orbitallar usuly tarapyndan düşündirilişi……..197
6.5.Jübüt (pes) we täk (ýokary) spinli kompleksler ……...201

6.6. Kompleks birleşmeleriň izomeriýasy barada düşünje ……....218
VII BAP MADDALARYŇ GURLUŞYNY
ÖWRENMEGIŇ USULLARY …….....222
7.1. Difraksion usullar ……...…222
7.1.1. Rentgengurluş analizi ……...222
7.1.2. Elektronografiýa we neýtronografiýa usullary ……224
7.2. Magnit we elektrik meýdanlarynda maddalaryň özlerini
alyp baryşlary …….....227
7.2.1. Magnit ölçemeleri ……227
7.2.2. Molekulalaryň dipol momentleri ……229
7.3. Spektroskopiýa usullary ……..231
7.3.1. Rentgenspektroskopiýa ……231
7.3.2. Optiki spektroskopiýa ……..235
7.3.3. Ultramelewşe we görünýän şöhläniň spektroskopiýasy …..238
7.3.4. Infragyzyl spektroskopiýa (IGS) ……..239
7.4. Radiospektroskopiýa ……...241
7.4.1. Magnit radiospektroskopiýa metodlary ……...241
7.5. Fiziko-himiki analiz ……....243
7.5.1. Ewtektiki garyndy emele getirýän maddalaryň
ereýjilik diagrammasy ……244
7.5.2. Himiki birleşmeleri emele getirýän sistemalaryň ereýjilik
diagrammasy ……....246
7.5.3. Gaty erginleri emele getirýän maddalaryň ereýjilik
diagrammasy ……....247
VIII BAP HIMIKI TERMODINAMIKANYŇ WE
KINETIKANYŇ ESASLARY ……..249
8.1. Termohimiýa ……...249
8.1.1. Reaksiýanyň ýylylyk effekti, içki energiýa we entalpiýa …250
8.2. Entropiýa ……263
8.3. Izobar-izotermiki potensial ……264
8.4. Himiki reaksiýalaryň kinetikasy ……266
8.4.1. Reaksiýanyň tizligi ……...266
8.4.2. Reaksiýalaryň tertibi we mehanizmi ……270
8.4.3. Reaksiýanyň tizligie täsir edýän faktorlar ……....284
8.4.3.1. Maddalaryň konsentrassýalarynyň täsiri ……...284
8.4.3.2. Temperaturanyň täsiri …….....286

8.4.3.3. Katalizatoryň täsiri ……....290
8.5. Himiki deňagramlylyk ……297
8.5.1. Himiki deňagramlylygyň konstantasy ……297
8.5.2. Le Şataleniň prinsipi ……300
IX BAP ERGINLER ……..307
9.1. Erginleriň emele gelmegi ……313
9.2. Erginiň düzümi we maddalaryň ereýjiligi ……...315
9.3. Osmos. Osmos basyşy ……....324
9.4. Erginleriň doňmaklyk we gaýnamaklyk temperaturalary…....328
9.5. Elektrolitiki dissosiýasiýa……330
9.5.1. Dissosiýasiýa derejesi we hemişeligi…….....333
9.5.2. Ereýjiligiň köpeltmek hasyly ……...341
9.5.3. Esas we kislota görnüşli ionlaşma ……...345
9.5.4. Elektrolitleriň wodorod görkezijisi. Indikator ……....353
9.5.5. Elektrolitlerdäki ion-çalyşma reaksiýalary ……..361
9.5.6. Duzlaryň gidrolizi ……....361
X BAP ……....369
10.1. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalary ……....369
10.2. Okislenme-gaýtarylma potensiallary ……377
10.3. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň ugry ……...381
XI BAP ELEKTROHIMIKI HADYSALAR ……388
11.1. Ýakobi-Danieliň galwaniki elementi ……390
11.2. Galwaniki elementiň elektrik hereketlendiriji güýji ……392
11.3. Normal wodorod elektrody ……...394
11.4. Elektroliz ……...402
11.5. Elektroliziň kanunlary ……...408
11.6. Elektrohimiki polýarlaşma. Dargama we aşa naprýaženiýe..410
11.7. Metallaryň korroziýasy ……....414
11.8. Metallary korroziýadan goramagyň usullary ……418
11.9. Akumulýatorlar ……421
XII BAP ORGANIKI BIRLEŞMELER ……425
12.1. Ýönekeý we köp baglanyşykly birleşmeler.
Organiki maddalaryň reaksiýalarynyň mehanizmleri
we olaryň klassifikasiýasy 430
12.2. Organiki birleşmeleriň halkara sistemaly
nomenklaturasy barasynda umumy düşünje.....438