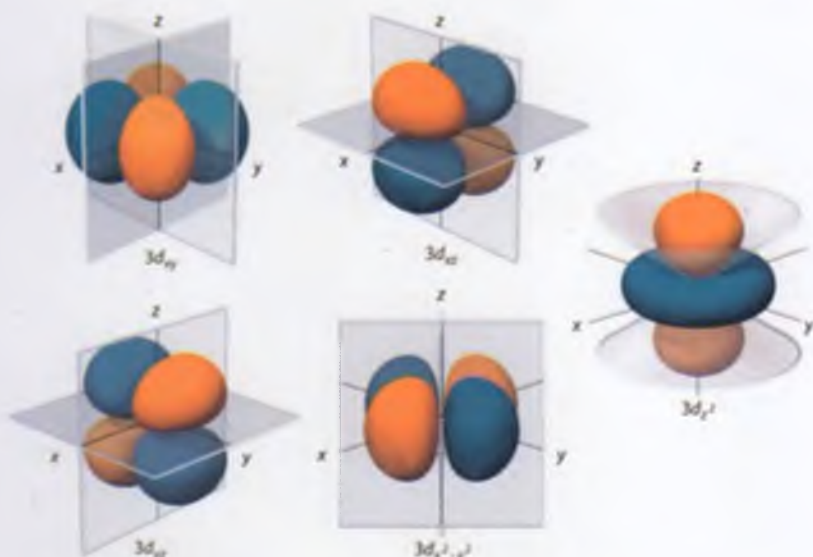


N. Parpiyev, Sh. Kadirova,
D. Raxmonova, Yu. Ibragimova,



NOORGANIK KIMYO – I, II, III BOSQICH

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

**MIRZO ULUG‘BEK NOMIDAGI
O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

NOORGANIK KIMYO – I, II, III BOSQICH

Oliy o‘quv yurtlari talabalari
uchun o‘quv qo‘llanma

**Toshkent
“Go To Print”
2020**

UO'K: 547(075)

KBK: 24.2

P 21

Parpiyev, N.A. va boshq.

Noorganik kimyo – I, II, III bosqich [Matn]: o'quv qo'llanma /
Parpiyev, N.A. [va boshq.]. – Toshkent: «Go To Print», 2020. – 168 b.

N.A.Parpiyev – O'zMU Kimyo fakulteti noorganik kimyo kafedrası professori, O'zR FA akademigi, k.f.d.

Sh.A.Kadirova – O'zMU Kimyo fakulteti dekani, k.f.d., professor

D.S. Raxmonova – O'zMU Kimyo fakulteti noorganik kimyo kafedrası mudiri, k.f.n., dotsent

Yu.E. Ibragimova – O'zMU Kimyo fakulteti noorganik kimyo kafedrası ilmiy xodimi

Mazkur o'quv qo'llanma “Noorganik kimyo-I, II, III bosqich” fanidan “5140500-Kimyo” ta'lim yo'nalishi uchun mo'ljallangan bo'lib, Kimyo fakultetining “Umumiy va noorganik kimyo” kafedrası professor-o'qituvchilari tomonidan ishlab chiqilgan. “Noorganik kimyo-I, II, III bosqich” fani o'quv qo'llanmasini yaratishda yetakchi xorijiy O'IMlari o'quv dasturlarida asosiy adabiyotlar ro'yxatiga kiritilgan D.Shriver, P.Atkins “Inorganic Chemistry” darsligidan foylalanildi.

Taqrizchilar:

Z.A.Smanova – O'zMU Kimyo fakulteti Analitik kimyo kafedrası mudiri, k.f.d., professor

Sh.Sh.Daminova – O'zbekiston-Yaponiya yoshlar innovatsiya markazi laboratoriya mudiri, k.f.d., dotsent

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va O'rta maxsus ta'lim vazirligining 2018-yil
27-martdagi 274-sonli buyrug'iga asosan nashr etishga ruxsat berilgan
(Ro'yxatga olish raqami 274–247).*

UO'K: 547(075)

KBK: 24.2

ISBN 978-9943-6882-6-1

© N.A.Parpiyev, Sh.A.Kadirova,
D.S.Raxmonova, Yu.E.Ibragimova,
© “Go To Print”, 2020

24256/4

SO‘ZBOSHI

Mazkur “Noorganik kimyo I, II, III – bosqich” o‘quv qo‘llanmasining yozilishi O‘zbekiston Respublikasining “Ta‘lim to‘g‘risida”gi qonuni va Kadrlar tayyorlash Milliy dasturi, Vazirlar Mahkamasining “Uzluksiz ta‘lim tizimini darsliklar va o‘quv adabiyotlari bilan ta‘minlashni takomillashtirish to‘g‘risida” gi 4-sonli (1998-yil 5-yanvar), “O‘quv dasturlari, darsliklar va o‘quv qo‘llanmalarni qayta ko‘rib chiqish va yangilarini yaratish bo‘yicha Respublika Muvofiqlashtiruvchi komissiyasini tuzish to‘qrisida” gi 208-sonli (2000-yil 29-may), O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligining “Oliy ta‘lim muassasalarini zamonaviy o‘quv adabiyotlari bilan ta‘minlashni takomillashtirish to‘g‘risida”gi 278-sonli (2013-yil 2 avgust) qarorlari va buyruqlarining bajarilishiga qaratilgan.

Ushbu “Noorganik kimyo I, II, III – bosqich” o‘quv qo‘llanmasi 5140500-Kimyo yo‘nalishidagi Oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligi tomonidan tasdiqlangan o‘quv dasturiga asosan yozilgan bo‘lib, unda o‘quv materialining ketma-ketligi, hajmi, bayon etilishi, nazariy jihatdan chuqurligi va amaliy tomondan talabalar tanlangan mutaxassisliklari doirasida egallashlari lozim bo‘lgan kimyoviy bilim va ko‘nikmalar hisobga olingan.

Qo‘llanmada xorijiy manbalarga asoslanib, kimyoning asosiy tushunchalari va qonunlari, atom tuzilishi, molekulalar tuzilishi, molekulalar simmetriyasi, kimyoviy bog‘lanish, qattiq jismlar strukturasi, kristall panjara turlari, kislota va asoslar haqidagi yangi ma‘lumotlar jamlangan.

Talabalarga tushunish oson bo‘lishi va qo‘llanmaning samaradorligi yuqori bo‘lishi uchun jadvallar, tasviriy materiallar, mustaqil tayyorlanish uchun masalalar va savollarga keng o‘rin ajratilgan. Bu esa, yoshlarimizning ilmiy jihatdan nazariy va amaliy bilimlarini boyishiga yordam berishiga ishonamiz.

Qo‘llanma kamchiliklardan xoli bo‘lmasligi mumkin. U haqida bildirilgan fikr va mulohazalaringizni mamnuniyat bilan qabul qilamiz.

Mualliflar

1-BOB. ATOM TUZILISHI

Bu bob noorganik birikmalarning fizik-kimyoviy xossalarini tushuntirish tendensiyalari uchun zamin hozirlaydi. Molekula va qattiq moddalar xossasini tushunish uchun atomni tushunib olish kerak. Shuning uchun noorganik kimyoni o'rganishni ularning tuzilishi va xossalarini o'rganishdan boshlash kerak.

Biz Quyosh sistemasida materiyaning paydo bo'lishini muhokama qilishdan boshlaymiz, keyin esa atom tuzilishi to'g'risidagi tushunchalarimizni va elektronning atomdagi holatini ko'rib chiqamiz.

Atomning turli kimyoviy xossalarini ionlanish energiyasi, elektronga moyilligini tushunish uchun kvant nazariyasi kiritiladi.

Bu xossalarni tushunish hozirda ma'lum bo'lgan 110 ta kimyoviy elementning kimyoviy xossalarini ratsionallashtirish uchun yordam beradi.

15 millyard yil oldin materiya juda kichik hajmda konsentrlangan bo'lib, keyin tez kengaya boshlagan. Katta portlash deb nomlangan Koinotning kengayishi to'g'risidagi fakt hozirgi zamon tushunchalarining asosini tashkil etadi.

Darhol katta portlashdan keyin 10^9 K da elementar zarrachalar hozirda ma'lum bo'lgan shaklda bir-biri bilan bog'lanishi uchun kerak bo'lgan juda katta kinetik energiyaga ega bo'lgan. Lekin Koinot kengaygan sari soviy boshlagan, zarrachalar harakati sekinlasha boshlagan va har xil kuchlar ta'sirida bir-biriga tortila boshladi. Xususan, atom yadrolarining paydo bo'lishi nuklonlar (protonlar va neytronlar) orasidagi (qisqa ta'sirli, lekin favqulodda kuchli tortilish) kuchli o'zaro ta'sir oqibatidir. Keyingi materiya haroratining pasayishi elektronlarning yadro bilan atom hosil qilib bog'lagan, elektr zaryadlari orasidagi nisbatan kuchsiz, lekin uzoq ta'sirlashuvchi-elektromagnit o'zaro ta'sirlashuv hisobiga rivojlana boshladi.

Kimyoda muhim bo'lgan elementar zarrachalar xossalari 1.1-jadvalda keltirilgan. Ularning har biri o'zining, yadrodagi protonlar soniga teng atom nomeriga Z ga ega. Ko'p elementlar bir xil atom nomerli, lekin turli atom massali bir necha izotoplarga

qpa. Bu izotoplar massa soni A yadrodagi protonlar va neytronlar soni bilan farq qiladi. Massa soni A baʼzida toʻgʻri holda nuklon soni deb ham ataladi. Masalan, vodorodning uchta izotopi bor. Har bir holda $Z=1$ ga teng, yaʼni yadro bitta protonga ega.

Eng koʻp tarqalgan vodorod izotopi $A=1$ va ${}^1\text{H}$ bilan belgilanadi. Nisbatan kam tarqalgan deyeriy (1 atomga 6000 ta) – $A=2$ izotop. Bu massa soni yadroda protondan tashqari bitta neytron borligini koʻrsatadi. Rasmiy ravishda deyeriy ${}^2\text{H}$ bilan belgilanadi, lekin odatda D simvoli ishlatiladi. Uchinchi – qisqa yashovchi vodorod izotopi tritiy ${}^3\text{H}$ yoki T. Uning yadrosi bitta proton va ikkita neytrondan iborat. Baʼzida simvoldan chap tomonda yoziladigan element atom nomerini koʻrsatish ham foydali, bunda vodorod uchta izotopini ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ va ${}^3_1\text{H}$ holda yozish mumkin.

1.1-jadval

Kimyodagi muhim elementar zarrachalar

Zarracha	Simvoli	Massa	Massa soni	Zaryadi / e^+
Elektron	e^-	$5,896 \cdot 10^{-4}$	0	-1
Proton	p	1,0073	1	+1
Neytron	n	1,0087	1	0
foton	γ	0	0	0
Neytrino	$\bar{\nu}$	0	0	0
pozitron	e^+	$5,896 \cdot 10^{-4}$	0	+1
α -zarracha	α	[${}^4_2\text{He}$ yadrosi]	4	+2
β -zarracha	β	[yadro e^- chiqaradi]	0	-1
γ -foton	γ	[yadro elektrmagnit radiatsiya chiqaradi]	0	0

Elementlarning kelib chiqishi

Hozirgi zamon tasavvurlariga ko'ra portlashdan 2 soat keyin temperatura shu darajada pasayganki, materiya asosan H (89%) atomlari va He (11%) atomlaridan hosil bo'lgan. Buning natijasi vodorod va geliyning eng ko'p tarqalgan element ekanligidir (1.1-rasm).



1.1-rasm. Elementlarning yer po'stlog'i va quyoshda tarqalganligi.

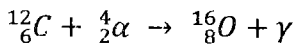
Ammo, yadro reaksiyalarining sodir bo'lishi natijasida keng spektrdagi boshqa elementlar hosil bo'lgan, bu esa Koinot elementlari xilma-xilligini boyitgan.

1.1. Yengil elementlar yadroviy sintezi

Dastlabki yulduzlarning paydo bo'lishi vodorod va geliy atomlaridan iborat bulutlarning gravitatsion kondensatsiyalanishi bilan tushuntiriladi. Bu bulutlarning gravitatsiya ta'sirida siqilishi temperatura va ularning ichki zichligini kuchli oshib ketishi yadrolarning qo'shilib ketishi jarayoniga olib kelgan. Eng dastlabki yadro reaksiyalari hozirgi vaqtda xalqaro miqyosdagi dastur asosida o'rganilayotgan boshqariladigan yadroviy sintezga o'xshashdir.

Yengil yadrolar qo'shilganda katta atom nomerli elementlar hosil bo'ladi va energiya ajralib chiqadi. Masalan, α -zarrachalar (^4He yadrosi ikki proton va ikki neytrondan tashkil topgan) va

uglerod-12 orasidagi yadro reaksiyasi natijasida kislorod 12 yadrosi va γ -kvantlar hosil bo'ladi:

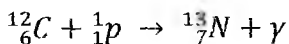


Bunda 7,2 MeV energiya ajralib chiqadi. Yadro reaksiyalarida oddiy kimyoviy reaksiyalariga nisbatan juda ko'p energiya ajralib chiqadi, chunki yadroviy o'zaro ta'sirlar elektronni atomda tutib turgan elektromagnit kuchlarga nisbatan kuchliroq bo'ladi. Oddiy kimyoviy reaksiyalar jarayonida 10^3 kDj/mol atrofida energiya ajralib chiqsa, yadro reaksiyalarida million marta ko'p energiya – 10^9 kDj/mol ajralib chiqadi.

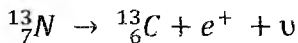
Yadro reaksiyalarida nuklid ya'ni atom nomeri Z, massa soni A bo'lgan yadro ${}^A_Z\text{E}$ bilan belgilanadi, bu yerda E – kimyoviy element simboli. Shuni aytish kerakki, yadro reaksiyalari tenglamalarida dastlabki mahsulotlar massa sonlari yig'indisi, mahsulotlar massa sonlari yig'indisiga ($12+4=16$) tengdir. O'xshash holda, reagentlar va mahsulotlar uchun atom nomerlari yig'indisi ($6+2=8$) ham tengdir (bunda e^- 0_1e holda, pozitron e^+ 0_1e holda belgilanadi). Pozitron bu nol massa sonli va birga teng musbat zaryadli zarracha. Yadro bunday zarrachalarni chiqarganda, nuklidning massa soni o'zgarmaydi, atom nomeri esa bir birlikka kamayadi, chunki yadro bitta musbat zaryad yo'qotadi, ya'ni bu yadrodagi protonning neytronga aylanishiga ekvivalent: ${}^1_1p \rightarrow {}^1_0n + e^+ + \nu$. Neytrino ν -juda kichik (balki nolga teng) massali elektroneytral zarracha.

Atom nomerlari 26 gacha bo'lgan elementlar yulduzlar ichida sintez qilingan. Bunday elementlar "yadroviy yonish" deb ataladi va yadrolar qo'shilishi mahsuloti hisoblanadi. Bunday reaksiyalarni, oddiy reaksiyalar bilan adashtirish kerak emas, N va Ne yadrolari ham ishtirok etgan; C yadrolari bilan katalizlanadigan murakkabroq sikl ham sodir bo'lgan. (Koinot evolyutsiyasining ilk bosqichlarida paydo bo'lgan yulduzlar C atomlaridagi nuqsonlarga duch kelgan, va bunda boshqa katalitik bo'lmagan reaksiya amalga oshgan). Bu sikldagi ba'zi muhim reaksiyalar quyidagilardir:

Uglerod – 12 ishtirokida proton yutilish:

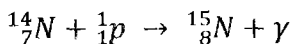


Neytrino chiqarilishi bilan sodir bo'ladigan pozitron ajralish:

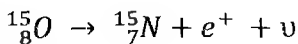


Uglerod – 13 yadrosi proton yutilishi: ${}^{13}_6C + {}^1_1p \rightarrow {}^{14}_7N + \gamma$

Azot – 14 yadrosi proton yutilishi:



Neytrino chiqarilishi bilan pozitron ajralish:



Azot – 15 yadrosi proton yutilishi:

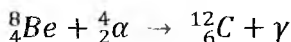


Bu ketma-ket reaksiyalar natijalarida to'rtta proton (to'rtta 1_1H yadrolari) bitta α -zarracha (4_2He yadrosi)ga aylanadi.

Bunday reaksiyalar 5 dan 10MK temperatura oralig'ida sezilarli tezlik bilan sodir bo'ladi (bu yerda 1MK= 10^6 K). Bu esa yadro reaksiyalari bilan oddiy kimyoviy reaksiyalar o'rtasidagi ikkinchi farqdir, chunki kimyoviy reaksiyalar yuz ming marta kichik temperaturalarda sodir bo'ladi. O'rtacha energiyaga ega bo'lgan zarrachalar to'qnashishi kimyoviy o'zgarishlarga, faqat juda katta energiyaga ega bo'lgan zarrachalar to'qnashishi, yadro reaksiyalar uchun xarakterli bo'lgan, aktivlanish bareridan o'tish imkonini beradi.

Ni faqat oz uzoq elementlar yetarli darajada vodород to'liq yong'ini beradigan yadro mimp siqilishi, moddaning zichligi 10^8 kg/m³ (bu o'zgaruvchilikdan 10 marta katta)ga va temperatura

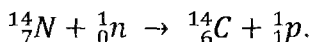
100MK bo'lganda hosil bo'ladi. Bunday ekstremal sharoitda geliyning "yonishi" deb nom olgan reaksiyaning sodir bo'lishiga imkon tug'iladi. Berilliyning Koinotda kam tarqalganligi α -zarrachalar to'qnashishidan hosil bo'lgan ${}^8_4\text{Be}$ yadrosi, yana α -zarrachalar bilan ta'sirlashib ${}^{12}_6\text{C}$ yadrosi hosil bo'lishi bilan bog'liq:



Shunday qilib, geliyning yonishi, Yulduzning evolyutsiya bosqichidagi, berilliyning barqaror oxirgi mahsulot sifatida hosil bo'lishiga olib kelmaydi. Shu sababli ham Li va B kam tarqalgan.

Bu uch elementning yadro reaksiyalari xaligacha aniq emas, lekin ular C, N va O yadrolarining yuqori energiyali zarrachalar to'qnashuvidan hosil bo'lishi mumkin.

Elementlar proton chiqarilishi bilan boradigan neytron (n) yutilishi yadro reaksiyalarida ham olinishi mumkin.



Bu reaksiya hozirgi vaqtgacha atmosferada kosmik nurlar ta'sirida davom etmoqda, shu holda uglerod-14 radioaktiv izotopining Yerdagi konsentratsiyasi ushlab turiladi.

Temir va nikelning keng tarqalganligi ular yadrolari barqarorligi bilan bog'liq. Yadrolar barqarorligi yadro bog'lanish energiyasi E_{bog} bilan, yadro energiyasi va uni tashkil qilgan proton va neytronlar umumiy energiyasi farqi bilan xarakterlanadi. Eynshteynning massa va energiya orasidagi $E_{bog} = (\Delta m)c^2$ munosabat bilan bog'langan, bu yerda c – yorug'lik tezligi.

Yadro reaksiyalarida umumiy massa soni va umumiy zaryad o'zgarmaydi; katta bog'lanish energiyasi nisbatan barqarorroq elementlarga to'g'ri keladi. Yengil elementlar vodorod va geliydan iborat yulduzlarda sodir bo'ladigan yadro reaksiyalari natijasida hosil bo'lgan.

Demak, agar yadro massasi uning komponentlari massasidan $\Delta m = m_{\text{nukl}} - m_{\text{yadro}}$ ga farq qilsa uning bog'lanish energiyasi

$E_{bog} = (\Delta m)c^2$ ga teng. Masalan, ^{56}Fe bog‘lanish energiyasi ^{56}Fe yadrosi va 26 proton va 30 neytronlar energiyasi farqidir.

1.2-rasmda yadroning solishtirma bog‘ energiyasining massa soni bilan bog‘liqligi ko‘rsatilgan (solishtirma bog‘ energiyasi - yadro bog‘lanish energiyasining uni tashkil etuvchi nuklonlar soniga nisbati, ya‘ni E_{Bog}/A , A -massa soni). Temir va nikel egrining maksimumida joylashgan, chunki ularning nuklonlari boshqa nuklidlarga qaraganda mustahkamroq bog‘langan.

Bu egridan yadro bog‘lanish energiyasining atom raqamiga bog‘liqligi, juft elementdan toq elementga o‘tgandagi qonuniyatlarini o‘rnatish qiyin. Bu maqsadda elementlarning Kosmosda tarqalganligidan foydalanish mumkin; juft atom nomerli nuklidlar toq atom nomerli nuklidlarga qaraganda ko‘proq tarqalgan hamda juft elementlar yadrolari toq elementlar yadrolariga nisbatan barqaror bo‘ladi.

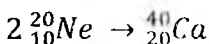
1.2. Og‘ir elementlar sintezi

Og‘ir nuklidlar neytronlar yutilishi va keyinchalik parchalanishi bilan boradigan jarayonlarida hosil bo‘ladi.

Temir va unga atom nomeri bilan yaqin bo‘lgan elementlar nisbatan barqaror ekan, og‘ir yadroli elementlar energiya yutilishi bilan boradigan jarayonlar natijasida hosil bo‘lishi kerak edi. Bu jarayonlar yulduzlar evolyutsiyasida hali mavjud bo‘lmagan erkin neytronlar yutishni o‘z ichiga oladi; neytronlar keyin paydo bo‘lgan bo‘lishi mumkin, quyidagi reaksiya natijasida:

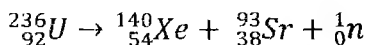


Keys 1.1. Agar 2 ta yadroning massa raqamlari 56 dan kichik bo‘lsa ular bir biriga yutilib yangi kuchroq yadroviy bog‘lanish energiyasiga ega bo‘lgan yadro hosil bo‘ladi va ortiqcha energiya ajralib chiqib ketadi. Bu jarayon **jipslashish** deb ataladi. Masalan: 2 Neon-20 yadrosi jipslashib Kalsiy-40 yadrosini beradi.

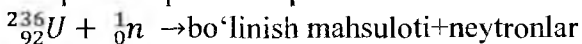


Ne uchun $\frac{E_{Bog'}}{A}$ miqdori deyarli 8.0 MeV. Shu sababli, umumiy bog'lanish energiyasi tenglamaning chap tarafida $2 \times 20 \times 8.0 \text{ MeV} = 320 \text{ MeV}$. Ca uchun $\frac{E_{Bog'}}{A}$ miqdori 8.6 MeV ga yaqin. Shunday qilib tenglamaning o'ng qismi uchun umumiy energiya $40 \times 8.6 = 344 \text{ MeV}$. Mahsulot va reaktivlar bog'lanish energiyalari orasidagi farq 24 MeV.

A> 56 bo'lgan yadro uchun bog'lanish energiyasi ajralishi mumkin, qachonki yengilroq hamda katta $\frac{E_{Bog'}}{A}$ miqdoriga ega bo'lgan mahsulotlarga parchalansa. Bu jarayon **bo'linish** deb ataladi. Masalan: Uran-236, Ksenon-140 va Stronsiy-93 yadrolariga bo'linadi.



${}^{236}\text{U}$, ${}^{140}\text{Xe}$ va ${}^{93}\text{Sr}$ yadrolari uchun $\frac{E_{Bog'}}{A}$ miqdori mos ravishda 7.6, 8.4 va 8.7 MeV dir. Shu sababli, bu reaksiyadan ajraladigan energiya miqdori $(140 \times 8.4) + (93 \times 8.7) - (236 \times 7.6) \text{ MeV} = 191.5 \text{ MeV}$ har bir ${}^{236}\text{U}$ yadrosining bo'linishi uchun kerak bo'lgan energiya. Bundan tashqari bo'linish og'ir elementlarni neytronlar bilan bombardimon qilish orqali hosil qilinishi mumkin.



Bo'linish mahsulotlarining kinetik energiyasi taxminan 165 MeV neytronlar uchun taxminan 5 MeV va γ -nurlar hosil bo'lishi taxminan 7 MeV ga teng. Bo'linish mahsulotlari radioaktivlar va β -, γ - va X-radiatsiyalardan kuchsizlanadi, taxminan 23 MeV ajratib chiqaradi. Yadroviy bo'linish reaktorida neytronlar taxminan 10 MeV energiya ajralishi bilan tutib olinadi.

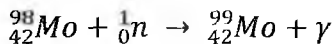
Hosil bo'lgan energiya 10 MeV ga pasayadi va reaktordan radiatsiya sifatida energiya chiqib ketadi va taxminan 1 MeV yemirilmagan bo'linish mahsulotlari sifatida qoladi. Shu sababli, bitta bo'linish hodisasi uchun hosil bo'lgan umumiy energiya miqdori taxminan 200 MeV yoki 32 pJ. Bundan 1 W reaktor issiqligi sekundiga taxminan 3.1×10^{10} bo'linishlarga to'g'ri kelishi kelib chiqadi. 3 GW ishlab chiqaruvchi yadroviy reaktor deyarli

IGW elektr energiya ishlab chiqaradi va bu kuniga 3 kg ^{236}U sarfiga to'g'ri keladi. Uzoq umrli radioaktiv yoqilg'i bilan bog'liq bo'lgan xavf-xatarlar yadroviy kuchning foydasi bilan munozaradadir. Tabiiy yoqilg'ilarning kamayib borishi yadroviy kuchni obro'sini ko'taradi va shu narsa aniqki uran zaxiralari 100 yillarga yetadi. Hozirgi vaqtda uranning narxi ancha past va uranning 1 kichik bo'lagi 3 barrel neft yoki 1 tonna ko'mirdek energiya bera oladi. Shuningdek, yadroviy kuchning ishlatilishi issiqxonalaridan chiqayotgan gazlar tezligini pasaytirib yuborishi mumkin.

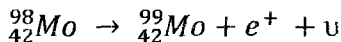
Yadroviy kuchning asosiy nuqsoni bu radioaktiv chiqindilarni yig'ish va ularning tarqalishidir. Omma yadro kuchuni noto'g'ri ishlatilishi va sodir bo'lishi mumkin bo'lgan yadroviy halokatlardan xavotirdadir.

Eng yangi (portlagan) yulduzdagi kabi, intensiv neytronlar oqimi sharoitida yadro ketma-ket neytronlar yutib, og'irroq izotoplarga aylanishi mumkin. Biroq bir onda shunday holat yaratiladiki, bunda hosil bo'lgan yadro β -parchalanishga uchraydi, ya'ni tez elektron e^- chiqaradi. β -parchalanishda nuklidning massa soni o'zgarmaydi, atom nomeri bittaga ortadi (elektron chiqarilganda yadro zaryadi bittaga ko'payadi). Masalan:

Neytron yutish:



Keyingi neytron chiqarish bilan sodir bo'ladigan β – parchalanish:



Yadro reaksiya mahsuloti bo'lgan nuklid (bu holda texnetsiy izotopi ${}_{43}^{99}\text{Te}$) boshqa neytronni yutishi mumkin; bu jarayon davom etadi va yanada og'irroq elementlar hosil bo'ladi.

Keys. 1.2. Texnetsiy birinchi sun'iy element (grekcha so'zdan olingan). Sun'iy element yerda hosil bo'lmaydi. Yadro reaksiyalari natijasida hosil bo'lishi mumkin. Uni Mendeleyev bashorat qilgan.

Texnetsiyning ochilishi ya'ni hosil qilinishi Mendeleyev aytib o'tgan xossalari bashoratiga to'g'ri kelgan. Eng barqaror izotopi ⁹⁸Tc 4,2 mln yarim yemirilish davriga ega. Texnetsiy qizil katta yulduzlarda ko'proq hosil bo'ladi.

Nisbatan ko'proq ishlatidigan texnetsiy izotopidir. m – izotopning metastabilligini ko'rsatadi. Texnetsiy 99 m yuqori energiyali nurlar chiqaradi, lekin nisbatan qisqa 6,01 ga teng yarim yemirilish davriga ega. Bu xossalari izotopni tabiiy sharoitda y nur-energiya sifatida tanadan 24 s ichida chiqib ketishi sababli ishlatilishiga qiziqish uyg'otadi. Shuning uchun ham yadro meditsinasida bosh miya, suyaklar, qon, o'pka, jigar, yurak, qalqonsimon bez va buyraklarni vizualizatsiya va funksional tahlil qilish uchun, radiofarmpreparatlar sifatida keng ishlatiladi.

Texnetsiy 99 m atom elektrstansiyalarida to'planadi, foydaliroq laboratoriyada ⁹⁹Mo izotopining yemirilishidan generatsiya qilinadi. ⁹⁹Mo ning yarim yemirilish davri 66 soat bu esa uni ga nisbatan transportirovkasini yaxshiligidan dalolat beradi. Ko'pchilik generatorlar Al₂O₃ga adsobsiyalangan molibdat ioni shaklidagi ⁹⁹Mo asosida bo'ladi.

⁹⁹MoO₄²⁻ qumtuproq bilan kamroq bog'langan ^{99m}TcO₄⁻ ga aylanadi. Steril ⁹⁹Mo ga immobillangan kolonkada fizrastvor bilan yuviladi, boshqa og'ir elementlar sintezi uchun yig'iladi.

Vodorodsimon atomlarning tuzilishi

Davriy jadvalda elementlarning joylashuvi atomlarning elektron tuzilishidagi davriy o'zgarishlarni namoyon qiladi. Dastlab, faqat bitta elektroni bor vodorod atomlarini yoki vodorodsimon atomlarni ko'rib chiqiladi, bunda murakkab effektlar elektron-elektron itarilishiv ta'sirlarni etiborga olinmaydi. Shuningdek, vodorodsimon atomlarga vodorod atomlarining o'zi, hamda He⁺ va C⁵⁺ (yulduzdan topilgan) ionlari ham kiradi.

Keyin bunday atomlar to'g'risidagi tamoyil bir necha elektronlari bo'lgan atomlarni ya'ni ko'p elektronli atomlarning tuzilishini bayon qilishda ishlatiladi.

1.3. Spektroskopik ma'lumot

Qachonki elektr zaryad vodorod gazi orqali o'tsa elektromagnit nurlanish tarqaladi. Ular prizma yoki difraksion panjara orqali o'tadi, bu radiatsiya komponentlarini bir qanchasi topilgan: elektromagnit spektrining bitta ultrabinafsha sohasi, bitta ko'zga ko'rinadigan sohasi va bir nechta infraqizil sohalari (1.3 shakl, 1.3 quti).

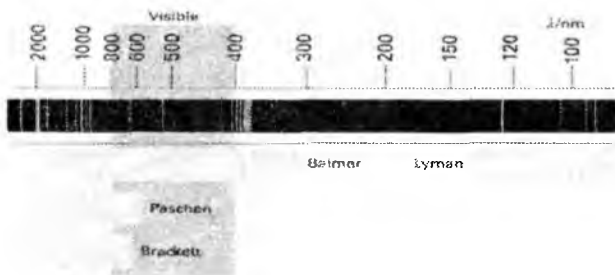
Keys 1.3 Natriyli yoritish lampalari.

Atomlarning yorug'lik tarqatishidan foydalanib dunyoning ko'p joylarida ko'chalarni yoritishda foydalaniladi.

Ko'cha sariq lampalariga natriy atomining to'liqlaridan keng foydalaniladi. Past bosimli natriy lampalari shisha naychasi indiy qalay oksidi bilan qoplangan, In_2O_3 ning mustahkamligi tarkibida 10% SnO_2 borligidir. Indiy qalay oksidi infraqizil nurlanish aks ettiradi va ko'rinadigan yoru'lik uzatadi. Ichki ikki shisha naychada qattiq natriy va biroz miqdorda neon va argon bor, neon nurini biroz o'tkazishi aniqlangan. Chiroq yoqilganda neon va argon qizil nurlar chiqaradi, natriy metali esa isitadi. 3p dan 3s ga o'tganda sariq nur energiya chiqaradi va elektr zaryadi qo'zg'algan holatga o'tganda natriy tez bug'lana boshlaydi. Natriy lampalarining boshqalaridan afzalliklari ular vaqt o'tgan sari o'z yoritish kuchini kamaytirmaydi. Shu bilan birga ular iqtisodiy va energetik afzalliklarga egadir.

Vodorod atomining spektri

Vodorod molekulasidan elektr uchqunlari o'tkazilganda, molekula atomlarga parchalanadi va o'zidan elektromagnit nurlarini ajratib chiqaradi. Bu hodisa prizma orqali kuzatilganda esa, tarqaliyotgan nurlar bir nechta seriyalardan tashkil topganini guvohi bo'lishimiz mumkin. Masalan, bir qismi Ultrabinafsha sohada ajralib chiqadigan bo'lsa, yana boshqa nurlarning ajralish ko'rish sohasiga to'g'ri keladi, qolgan qismi esa Infraqizil sohada spektr beradi.



1.2-rasm. Vodород atomining spektri va seriyali analizlari

XIX asrda Jon Ridberg zarrachaning to'liq uzunligining matematik ifodasini quyidagicha taklif etdi.

$$1/\lambda = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad (1.1)$$

R – Ridberg doimiysi ($1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$).

n – bosh kvant soni

$n_1=1$ qiymatda *Layman seriyasi* deb ataladi va Ultrabinafsha sohada yotadi.

$n_1=2$ qiymatda *Balmer seriyasi* deb ataladi va ko'rish sohada yotadi.

$n_1=3$ qiymatda *Pashen seriyasi* deb ataladi va Infraqizil sohada yotadi.

Spektr chiziqlarining hosil bo'lishi elektronning $-hcR/n_2^2$ holatdan, $-hcR/n_1^2$ holatga o'tishi bilan tushuntiriladi. Bu holatlar o'rtasidagi farq ($hcR(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$) esa foton energiyasiga (hc/λ) teng bo'ladi. Yuqoridagi ikki ifodalarni tenglab 1.1 tenglikni hosil qilishimiz mumkin.

1.4. Kvant mexanikasining asoslari

1924-yilda Lyu de Broyl fikricha foton o'zida ham zarracha, ham to'liq xossasini namoyon qiladi, ya'ni **dualizm** xususiyatiga ega. Fotonning zarracha xususiyatiga ega ekanligini elektromagnetik nurlanish tushuntirib bersa, uning to'liq xossalarini o'zida mujassamlashtira olishini difraksiya va interferensiya hodisalari izohlab beradi. Elektronning **dualistik** xossasidan quyidagicha xulosa chiqarsak bo'ladi: bir vaqtning o'zida harakatlanayotgan zarrachaning ham aniq trayektoriyasini, ham

uning tezligini aniqlashning iloji yo‘q, ya‘ni uning koordinatalarini qanchalik aniqlikda hisoblanadigan bo‘lsa, uning tezligi shuncha noaniqlikda aniqlanadi va xuddi shu tarzda uning tezligi qanchalik aniqlikda aniqlansa, uning trayektoriyasida shuncha noaniqlik bo‘ladi. Ushbu nazariy cheklanishni anglatadigan prinsip, **Geyzenbergning noaniqlik prinsipi** deyiladi.

Keyinchalik Shredinger elektronning tabiatini izohlash maqsadida **to‘lqin funksiyasi** tushunchasini kvant mexanikasiga kiritdi va o‘zining tenglamasini taklif qildi.

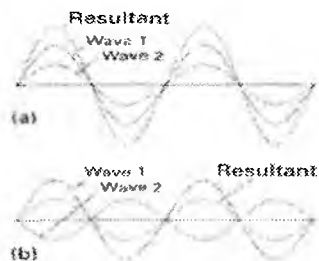
$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2}}_{\text{Kinetic energy contribution}} + \underbrace{V(x)\psi(x)}_{\text{Potential energy contribution}} = \underbrace{E\psi(x)}_{\text{Total energy contribution}}$$

m_e – elektronning massasi

V – elektronning potensial energiyasi

E – umumiy energiya

To‘lqin funksiyasi elektronning barcha dinamik ma‘lumotlarini, uning qayerda ekanligidan tortib, qanday holatda turganiga qadar ko‘rsatib beradi. Elektronning joylashgan koordinatalari to‘lqin funksiyasining kvadratlari bilan aniqlanadi, Ψ^2 . Tajribalarga ko‘ra, Ψ^2 qiymati yuqori bo‘lgan sohalarda elektronning bo‘lish ehtimolligi yuqori, biroq Ψ^2 qiymati nol bo‘lgan sohada elektron aniqlanmagan. Ψ^2 ning qiymati **elektronning nisbiy zichligi** deb ham ataladi. Ψ^2 ning qiymati birga, ya‘ni elektronni ma‘lum bir sohadan topish ehtimolligi yuz foizga teng bo‘lgan funksiyalar *normallashtirilgan to‘lqin funksiyalar* deb ataladi.



1.3-rasm. Fazoda to‘lqin funksiyalarining kesishishi

(a) Agar to‘lqinlar bir sohada tarqalsa, natijaviy to‘lqin amplitudasi oshadi.

(b) Agar to‘lqinlar bir sohada tarqalmasa, natijaviy to‘lqin amplitudasi kamayadi.

Boshqa to‘lqinlar kabi to‘lqin funksiyasi ham musbat va manfiy ishorali amplitudalarga ega bo‘lishi mumkin. To‘lqinning ishorasi kesishuvchi to‘lqinlarning amplitudasini belgilab beradi. Masalan, bir fazoda bir xil ishorali to‘lqinlar kesishganda ularning amplitudasi ortadi, ammo turli ishorali to‘lqinlarning kesishishi ularning amplitudasi kamayishiga olib keladi. Bir xil turdagi to‘lqinlarning uchrashishi **konstruktiv interferensiya** deb ataladi. Har xil ishorali to‘lqinlarning uchrashishi esa **destruktiv interferensiya** deb ataladi. Bu kabi hodisalar kimyoda juda katta ahamiyatga ega, chunki to‘lqin funksiyalarning interferensiya hodisasi, amplitudasi kimyoviy bog‘ni tafsiflashda juda muhim vositalar hisoblanadi.

1.5. Atom orbitallari

Atomdagi elektronning to‘lqin funksiyasi **atom orbitallari** deb ataladi.

a) Vodorodsimon atomning energetik pog‘onalari

Elektronning to‘lqin funksiya qiymatlari **kvant sonlaridan** foydalanib, Shredenger formulasi yordamida aniqlanadi. Ushbu kvant sonlari n , l , m_l bilan belgilanadi. Bu yerda **n – bosh kvant soni**, **l – orbital kvant soni** va **m_l – magnit kvant soni**. Har bir kvant soni elektronning fizik xususiyatlarini tafsiflab beradi, masalan: n – energiyani, l – orbitalning magnit burchak momentini, m_l – burchak momentining orientatsiyasini ko‘rsatib beradi.

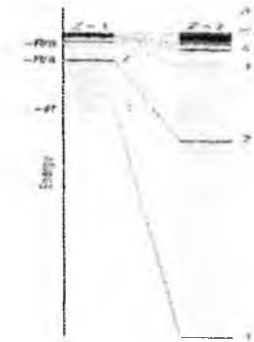
Zarrachani energiyasi bosh kvant soning qiymatiga qarab turlicha o‘zgarishi mumkin:

$$E_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2}$$

bu yerda $n = 1, 2, 3, \dots$ va

$$R = \frac{m_e e^4}{8\pi^2 c \epsilon_0^2}$$

24256/4



1.4-rasm. Vodorod atomining $H(Z=1)$ $He^+(Z=2)$ ioni kvantlangan energetik pog'onalari

R - Ridberg doimiysi bo'lib, o'zgarmas qiymatga ega ($1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$). n ning qiymati qanchalik katta bo'lsa, elektron va yadro o'rtasidagi bog'lanish energiyasi shunchalik kichik bo'ladi. n cheksizlikka intilganda esa energiya nolga intiladi. Buning asosiy sababi formuladan ko'rinib turganidek, zarrachaning energiyasi $1/n^2$ ga proporsionaldir.

l ning qiymati magnit momentining orbital burchagini anglatadi, va quyidagi formula orali aniqlanadi: $\{l(l+1)\}^{1/2} \hbar$, bu yerda $l = 0, 1, 2, 3 \dots$

m_l – magnit kvant soni, yuqorida aytib o'tganimizdek, momentning orientatsiyasini belgilab beradi.

b) Pog'onalar, pog'onachalar va orbitallar

Bosh kvant soni atomdagi qobiqlar sonini bildiradi, n qiymati teng, ya'ni bir qobiqda joylashgan orbitallar deyarli bir xil energiyaga ega bo'ladi. $n = 1, 2, 3, \dots$ yoki K, L, M ... kabi belgilanadi.

Elektron qobiqlar o'z navbatida orbitallardan tashkil topgan, orbitallar l bilan belgilanadi. l soni ($l = 0, 1, \dots, n-1$) bosh kvant sonidan bir birlikka kichik bo'ladi.

$n = 1$ bo'lganda $l = 0$

$n = 2$ bo'lganda $l = 0, 1$

$n = 3$ bo'lganda $l = 0, 1, 2$

l ning qiymati 0 1 2 3 4

Orbitallar s p d f g ...

Orbital tarkibidagi orbitalchalar sonini aniqlash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi: $2l+1$. Ushbu orbitallar **magnit kvant sonlari** bilan farqlanadi. Har bir orbitalcha $+l$ dan $-l$ gacha bo'lgan qiymatlarni qabul qiladi. Misol uchun d orbital uchun orbital kvant sonining qiymati $l=2$, demak magnit kvant sonining qiymatlari $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$.

c) Elektron spin

Yuqorida aytib o'tilgan uchta kvant sonlari doimo ham barcha elektronlarni tafsiflab berish uchun yetarli bo'lmaydi. Masalan, ikki elektronli atomlarda, ikki elektron bir orbitalchada joylashadi, lekin ular o'zlarining yo'nalishlari bilan farq qiladi. Shunday holda bu farqni tafsiflash uchun to'rtinchi kvant sonini – **spin kvant sonini** kiritamiz. Spin kvant soni s yoki m_s bilan belgilanadi va elektronning yo'nalishini belgilab beradi (misol uchun: soat strelkasi bilan yoki soat strelkasiga qarshi harakatlanishi). Spin kvant soni $\frac{1}{2}$ qiymatini qabul qiladi va $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$ orqali aniqlanadi. Spin kvant soni faqat ikki qiymatni qabul qilishi mumkin ya'ni $+1/2$ va $-1/2$. Ushbu qiymatlar odatda chiziqlar bilan ifodalanadi, masalan \uparrow holatda $m_s = +1/2$, \downarrow holatda esa $m_s = -1/2$ qiymatlarni qabul qilsin.

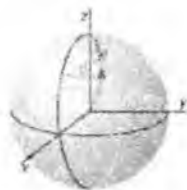
1.1 Misol. Kvant sonlarni aniqlash.

Qaysi orbital $n=4$ va $l=1$ bilan belgilanadi? Qaysi pog'onaga to'g'ri keladi?

Javob. Biz pog'onalarni n va pog'onachalarni l bilan belgilaymiz. $l=1$ bolganda p pog'onachaga to'g'ri keladi. Bu bizga $m_l = 1, 0, -1$ qiymatni orbital turiga qarab beradi. Yacheykalarga $m_l = +1, 0$ va -1 holda joylashadi. Bular $4p$ pog'onachaga to'g'ri keladi.

Topshiriq. Qaysi orbital $n=3$ va $l=2$ bilan belgilanadi? Qaysi pog'onaga to'g'ri keladi?

Spin ikki kvant son s va m_s bilan tasvirlanadi. Uning ishorasi l orbital kvant songa o'xshash lekin o'zgarmas $s = \frac{1}{2}$ ning ahamiyatlilikligi spin juda kichik qiymat $\{s(s+1)\}^{1/2}\hbar$ ni beradi.



1.5-rasm. Sferik qutbli koordinatalar

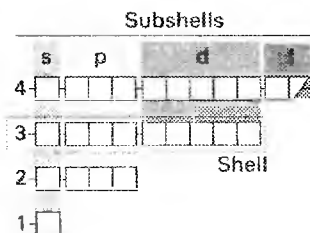
Ko'pincha $\frac{1}{2}\sqrt{3}\hbar$ dan foydalaniladi. Ikkinchi kvant son magnit kvant son m_s bo'lib, u faqat ikki qiymatga ega + (soat strelkasi bo'yicha) va $-1/2$ (soat strelkasiga teskari). Ko'pincha bu ikki qiymat \uparrow (yuqoriga spin $m_s = +$) va \downarrow (pastga spin $m_s = - 1/2$) yoki Grek yozuvida α va β ko'rinishida ko'rsatiladi.

Chunki elektron atom atrofida ikki yo'nalishda harakat qilishi mumkin. Vodorod atomida elektron kvant sonlari 4 ta, misol uchun n , l , m_l va m_s (beshinchi kvant son s doimiy $1/2$).

d)Vodorodsimon atom orbitallarining radial funksiyalari

Yadroning kulon potentsiali sferik simmetriyaga ega ekan (Z/r ga proporsional va yadroga nisbatan orientatsiyasiga bog'liq emas) orbitallarni 1.6-rasmda ko'rsatilgan sferik koordinatalarda ifodalash mumkin. Bu koordinatalarda barcha funksiyalar:

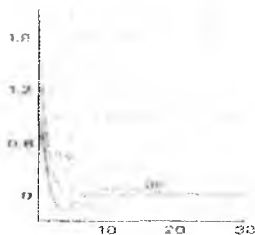
$\psi_{n,l,m_l} = R_{nl}(r)Y_{nl}(\theta,\phi)$ umumiy ko'rinishda bo'ladi.



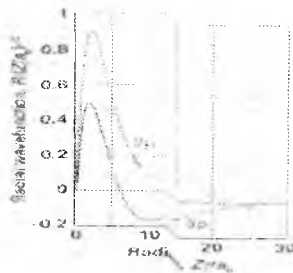
1.6-rasm. Elektron qobig'ining orbital va orbitalchalarga klassifikatsiyasi

Keltirilgan formulada vodorodsimon atomlar orbitallarini radial $R(r)$ va burchak $Y(\theta,\phi)$ funksiyalarining ko'paytmasidan iborat deb tasavvur qilish mumkin. Radial to'liqin funksiya yadrogacha masofaga bog'liq ravishda va burchak to'liqin

funksiyasi burchak koordinatalariga bog'liq ravishda orbitallarning o'zgarishini aniqlaydi. Kelgusida formulalar emas, to'liq funksiyalarining yaqqol namoyishidan foydalaniladi. Radial to'liq funksiyalar nol qiymatlarga ega bo'ladigan nuqtalar radial tugunlar deyiladi. To'liq funksiyalarning burchak qismi nol orqali o'tadigan tekisliklar tugun yuzalar deb ataladi. Bir necha misollarni ko'rib chiqamiz.



1.7-rasm. Vodorodsimon atomning 1s, 2s va 3s orbitallarining radial to'liq funksiyasi keltirilgan. Eslatib o'tamizki: radial tugunlar tegishli ravishda 0, 1 va 2 kabi belgilanadi. Har bir orbital yadroga ($r=0$) noldan farqli qiymatga ega.



1.8-rasm. Vodorodsimon atomning 2p va 3p orbitallarining radial taqsimlanish grafiqi

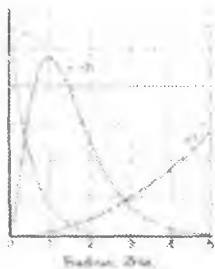
Masofaga bog'liq to'liq funksiyalar o'zgarishi 1.7 va 1.8-rasmlarda ko'rsatilgan.

1-s orbital yani $n=1, l=0, m_l=0$ to'liq funksiya yadroga nisbatan masofaga bog'liq ravishda eksponensial kamayaadi va hech qachon nolga yetmaydi.

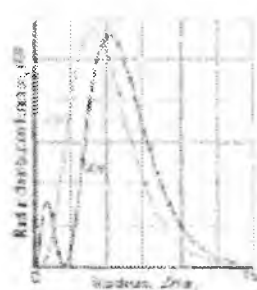
Barcha orbitallar yadrodan yetarli katta masofalarda eksponensial bog'liqlikka ega, lekin ba'zi orbitallar yadroga yaqin nol orqali o'tadi va demak, eksponensial bog'liqlikka o'tguncha bir va bir necha radial (nuqtaviy) tugunlarga ega.

n va l kvant sonlariga ega orbitallar umumiy holda $n - l - 1$ radial tugun yuzalarga ega, ular m_l ga bog'liq emas. Masalan, $2s$ orbital ya'ni, $n=2, l=0, m_l=0$ nol orqali bir marotaba o'tadi va demak, bitta radial (nuqtaviy) tugunga ega. $3s$ –Orbital nol orqali ikki marta o'tadi va ikkita radial (nuqtaviy) tugunga ega. $2p$ –Orbital ($n=2, l=1$ li uch orbitallardan biri) radial tugunga ega emas. Hech bir qiymatida nolga aylanmaydi. Lekin, r -orbital s-dan tashqari barcha orbitallar kabi, yadroga ya'ni $r=0$ da nolga teng. s -Orbital elektroni yadro yaqinida uchrasa ham, boshqa hech bir orbital elektroni u yerda mavjud bo'la olmaydi.

s -Orbital radial funksiyasi yadroga nuldin farqli qiymatga ega; boshqa barcha orbitallar ($l > 0$ bo'lganlari uchun) yadroga yaqinlashganda nolga intiladi.



1.9-rasm. $1s$ -orbitalining pog'onachlarga taqsimlanish funksiyasi. (r -oshgan sari-oshib boradi) va kamayuvchilarning samarasi o'laroq maximum o'tishlar kuzatiladi.

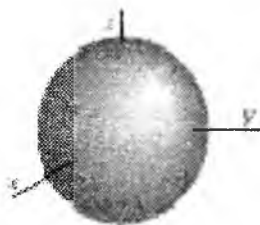


1.10-rasm. Vodorodsimon atomning radial taqsimlanish funksiyasi. $2p$ -orbital $2s$ -orbitalga nisbatan o'rtacha yadroga yaqin. $2s$ -orbital yadroga nisbatan yaqin bo'lgan masofada bo'lish ehtimolligi

e) Radial taqsimlanish funksiyasi

Atomda elektron va yadro elektrostatik kuchlar bilan bog'langan. Elektronning yadro yaqinida bo'lish ehtimolligini bilish qiziqish tug'diradi. Bu ma'lumot elektron bilan yadro

orasidagi bogʻlanish qanchalik mustahkamligini bilishga imkon beradi. r Radiusli dr qalinlikdagi sferik qavatda elektronning toʻliq boʻlish ehtimolligi ψ^2 dr barcha yoʻnalishlarda integraliga teng. Bu natija P dr va sferik (yaʼni burchakka bogʻlik boʻlmagan) toʻlqin funksiya uchun quyidagicha $P=4\pi r^2 \psi^2$ yoziladi. P - funksiya radial taqsimlanish funksiyasi deb ataladi. Agar biror r qiymatli radiusda P qiymati maʼlum (uni ψ funksiya maʼlum boʻlsa topish mumkin) boʻlsa, yadrodan r masofadagi dr qalinlikdagi sferaning istalgan joyida boʻlish ehtimolligini oddiy P ni dr ga koʻpaytirib topishimiz mumkin. n bosh kvant sonli qavatda orbital radial taqsimlanish funksiyasi n -l sonli piklarga ega, shuningdek, yadrodan eng uzoqdagisi maksimal intensivlikka ega.



1.11-rasm. s-orbital chegara sirti

1s-Orbital yadroga nisbatan uzoqlashganda eksponensial kamayar ekan, r^2 esa ortadi, radial taqsimlanish funksiyasi esa maksimum orqali oʻtadi (1.9-rasm). Demak, shunday masofa borki, unda elektronni boʻlish ehtimolligi maksimal boʻladi. Yadro zaryadi qancha katta boʻlsa u shuncha kichik boʻladi (elektron yadro bilan kuchliroq taʼsirlashadi. Elektronni boʻlish ehtimolligi masofasi n ortgan sari ortib boradi, chunki energiya qancha yuqori boʻlsa elektron yadrodan uzoqda boʻladi. Kichik energetik pogʻonada vodorodsimon atom uchun elektronning eng boʻlish ehtimolligi masofasi P maksimum boʻlgan nuqtaga toʻgʻri keladi.

1s-elektron uchun Z atom nomerli vodorodsimon atomda maksimum $r_{\max} = \frac{a_0}{Z}$ formula bilan aniqlanadi. Demak, 1s-

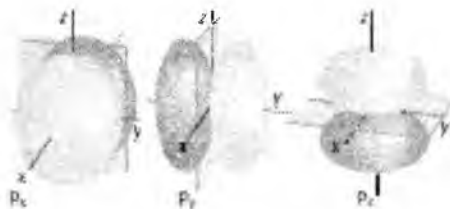
elektronning bo'lish ehtimolligi masofasi atom nomeri ortishi bilan kamayadi.

Radial taqsimlanish funksiyasi yo'nalishga bog'liq bo'lmagan holda elektronni bo'lish ehtimolligi masofasini aniqlaydi.

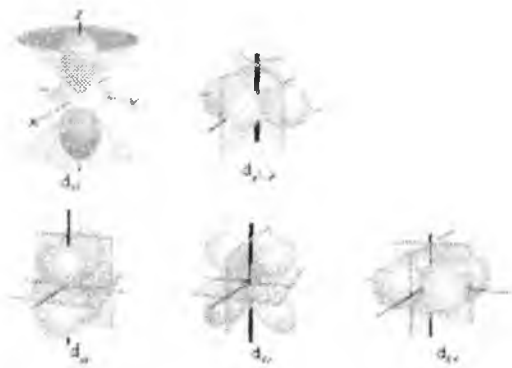
j) Atom orbitallarining burchak funksiyalari

s-Orbital burchak koordinatalariga bog'liq bo'lmagan holda berilgan masofada bir xil amplitudaga ega bo'ladi.

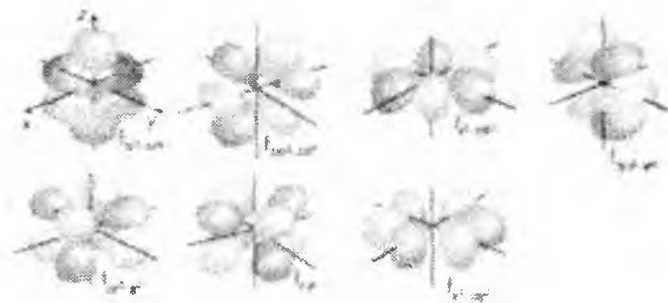
Bu s-orbital sferik simmetriyaga ega demakdir. Orbitalni markazda yadro bo'lgan sfera holida ko'rsatiladi. Orbital chegara sirti deb nomlanadigan tekislik, elektronning bo'lish ehtimolligi ko'p bo'lgan (odatda 75%) fazoni aniqlaydi. Har qanday s-orbital chegara sirti – sferadir (1.11-rasm). $l > 0$ bo'lgan orbitallar uchun amplituda yo'nalishga bog'liq bo'ladi. Uchta r-orbitallar uchun oddiy grafik interpretatsiyasida chegara sirtlari bir xil bo'lib, ularning o'qlari dekart koordinata uchta o'qlari bo'yicha yo'nalgan bo'lib, har biri yadro orqali o'tadigan nuqtaviy tekislikka ega (1.12-rasm). Bu esa turli qiymatli m_l orbitallar uchun p_x , p_y , p_z indekslarning paydo bo'lishini tushuntiradi. 1.12, 1.13, 1.14-rasmlarda p-, d-, f- orbitallarining chegara yuzalari keltirilgan. Eslatib o'tamiz, tipik d- orbitallar ikkita tugun yuzalar, f- orbitallar uchta tugun yuzalarga ega.



1.12-rasm. p-orbitallarining chegara yuzasi. Har bitta orbital yadrodan o'tadigan yuza tekisligi yuza qismi bo'ladi. Masalan p orbitalning tugun yuzasi bu x,y tekislik yuzasi hisoblanadi.



1.13-rasm. *d*-orbitallarning chegara tekisliklari ko‘rinishlaridan biri. To‘rtta orbitallar ikkita o‘zaro perpendikulyar yadro orqali o‘tuvchi tugun yuzalariga ega. $d_{x^2-y^2}$ – orbitali uchlari yadroda birlashadigan komussimon tugun yuzalariga ega.



1.14-rasm. *f*-orbitallarning chegara yuzalari ko‘rinishlaridan biri. Ba’zi xollarda boshqa grafik tasvirlar ham uchraydi.

Orbitalning grafik tekisligi elektronning eng katta bo‘lish ehtimolligi fazosini ko‘rsatadi; l kvant sonli orbital l ta tugun yuzalarga ega.

Ko‘p elektronli atomlar

Avval ta’kidlanganidek, ko‘p elektronli atomlarda asosan bittadan ko‘p elektronlar mavjud bo‘ladi, He atomida ham 2 ta elektron mavjud bo‘lgani uchun uni ham ko‘p elektronli atom deb ataymiz. N elektronli atomlar uchun Shredinger tenglamasi

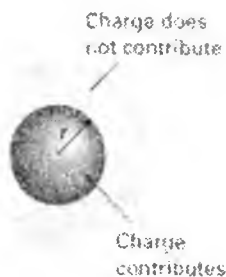
yechimlari barcha elektronlarning $3N$ koordinatalarining funksiyasi bo'ladi. Lekin murakkab funksiyalar uchun esa aniq formula chiqarishning iloji yo'q. Kompyuter texnologiyalarining rivojlanishi programmalarining raqamli hisoblashlari aniq energiyalarga va ehtimollik zichliklarini qiymatlarni aniqlashga erishishga olib keladi. Bu programma shuningdek hosil bo'lgan orbitallarning grafik tasvirini ham aks etadi, bu esa atomlarning xususiyatlarini aniqlashda yordam beradi. Noorganik kimyoda har bir elektron vodorodsimon atom orbitaliga o'xshash orbitalda joylashishidan iborat bo'lgan orbital yaqinlashuvdan foydalaniladi

1.6. Kirishish effekti va ekranlanish

Asosiy holatdagi geliy atomining, yani eng kam energiya holatidagi elektron tuzilishi osonlik bilan izohlanadi. Orbital yaqinlashuvga asosan faraz qilinganda, 2 elektron H atomining $1s$ orbitaliga o'xshash, lekin geliyning yadro zaryadi vodorodga nisbatan katta bo'lgani uchun kichikroq radial taqsimlanishga ega bo'lgan, sferik tuzilishidagi orbitalga joylashadi. Geliy atomi uchun $1s$ dagi 2 ta elektronlar holat konfiguratsiyasi $1s^2$ hisoblanadi.

Agar davriy jadvaldagi keyingi elementga o'tilsa, litiy ($Z=3$), bir necha muhim xususiyatlarga duch kelinadi. $1s^3$ konfiguratsiyasini Pauli prinsipining fundamental xususiyatiga ko'ra rad etiladi. Unga ko'ra 2tadan ortiq bo'lmagan elektronlar bo'sh orbitalda joylashishi mumkin va bu ikki elektronlar bo'sh orbitallarda ularning spinlar juftlari bo'yicha joylashadi. Asosan bir spinning yuqoriga qarab \uparrow , ikkinchisini esa \downarrow pastga qarab joylashishi, bu juft deyiladi $\uparrow\downarrow$. Ularni tasvirlashdagi boshqa yo'l esa atomdagi elektronlarni 4 xil kvant sonlari bilan tasvirlash hisoblanadi.

$1s^3$ konfiguratsiyasi Pauli prinsipi tomonidan rad etiladi, shunga ko'ra 3- elektron esa o'zidan yuqoridagi bosh katakchaka o'tadi. $N=2$, Shunga ko'ra 3-elektron $2s$ orbitalga yoki $2p$ orbitalga joylashadi.



1.15-rasm. R radiusli elektronni r radiusning sferasida joylashgan barcha zaryadlarning itarilishi, tashqi tomondagi zaryadlarning radiusiga ta'siri yo'qligi.



1.16-rasm. 2s-elektronining ichki pog'onacha orqali kirishi 2p elektronlarga qaraganda ko'proq, chunki 2p- elektronlarga qaraganda yadrodagi radial taqsimlanish nol qiymatga teng. Demak, 2s elektronlar 2p ga nisbatan kamroq ekranlangan.

Orbital yaqinlashuvda elektron yadro atrofida sferik taqsimlangan deb, elektron itarilish hisobga olinadi, ya'ni har bir elektron, elektronlar yadroga tortilish va o'rtacha potensial itarilish bilan aniqlanuvchi maydonda harakatlanadi. Klassik elektrostatikaga asosan, sferik zaryaddan hosil bo'luvchi maydon zaryadlangan sferik maydonda joylashgan nuqtaviy zaryad hosil qilgan maydonga ekvivalent.

Nuqtaviy zaryad kattaligi, radiusi markazdan, ya'ni bizni qiziqtirayotgan nuqtadan markazgacha bo'lgan masofadagi sfera ichidagi to'liq zaryadga teng. Bu yaqinlashuvga asosan, elektron yadroning effektiv zaryadi ta'siri ostida bo'ladi. Yadrodan elektrongacha bo'lgan masofadagi sfera ichi zaryadidan hisoblab topiladigan bizni qiziqtirgan bu effektiv zaryad n va l qiymatlariga bog'liq, chunki elektron har xil pog'ona va pog'onachalarda turli taqsimlanish funksiyalariga ega bo'ladi. Yadro chin zaryadining effektiv zaryad qiymatigacha kamayishi ekranlanish deyiladi.

Effektiv zaryad chin zaryad Z_e va ekranlanish doimiysi σ bilan ifodalanadi: $Z_{\text{eff}}=Z-\sigma$.

Elektron qanchalik yadroga kirib borsa Z_{eff} qiymati Z qiymatiga yaqin bo'ladi, chunki bu elektronga boshqa elektronlarning itarishishi kamroq bo'ladi. Shu nuqtai nazardan Li atomidagi 2s elektronlarni ko'rib chiqamiz. 2s elektronlarining yadroga yaqin kirishi (1s pog'ona ichiga) nol bo'lmagan ehtimolligi bor, demak, ularga to'liq zaryadi ta'sir etadi. Yadro orqali o'tuvchi tugun yuzaga ega bo'lmaganligi uchun 2p elektronlar 1s pog'onaga bunday effektiv kirib bormaydi va 1s pog'ona elektronlari bilan kuchli darajada ekranlangan bo'ladi. Xulosa qilish mumkinki, 2s elektroni past energiyaga ega bo'dadi (kuchli bog'langan) va demak, Li atomi asosiy holati $1s^2 2s^1$. Bu elektron konfiguratsiya [He] $2s^1$ ko'rinishda yoziladi, bu yerda, [He] $1s^2$ geliy atomi konfiguratsiyasini bildiradi.

Litiyning 2s orbitallari 2p orbitalariga nisbatan kam energiyaga ega. Bu 1.3-jadvalda keltirilgan ko'p elektronli atomlarining umumiy xususiyati hisoblanadi. 1.3-jadvalda bir qator atom orbitalarining asosiy holat elektron konfiguratsiyasiga to'g'ri keluvchi effektiv zaryadlari keltirilgan.

Ko'p hollarda gruppadan gruppaga o'tganda yadro zaryadining ortishi qo'shimcha elektronlar bilan kompensatsiyalanmasligi uchun davrda yadro effektiv zaryadining ortishi umumiy qonuniyat hisoblanadi.

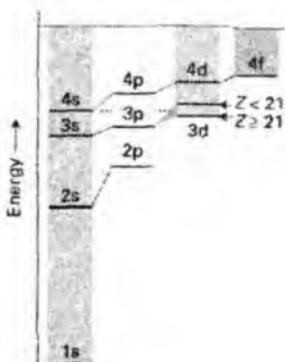
1.2-jadvalda keltirilgan kattaliklar tashqi qavat s elektronlari shu qavat r elektronlariga nisbatan kamroq darajada ekranlanganligini ko'rsatadi. Masalan, F atomi 2s elektronlari uchun $Z_{\text{eff}}=5,13$, 2p elektronlari uchun esa bu qiymat kichikdir ($Z_{\text{eff}}=5,10$). Analogik holda yadro effektiv zaryadi nd elektronlariga nisbatan np elektronlarida katta bo'ladi.

1.2-jadval

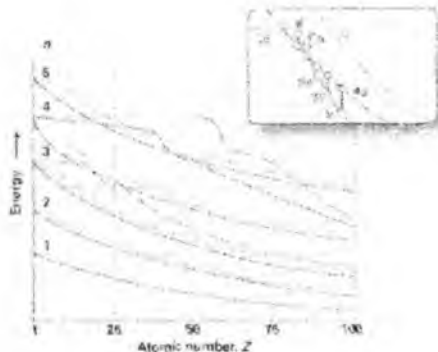
	H							He
1s	1							2
1s	1.00							1.63
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	3	4	5	6	7	8	9	10
1s	2.09	3.58	4.58	5.67	6.66	7.66	8.65	9.64
2s	1.76	1.91	2.58	3.22	3.85	4.49	5.13	5.76
2p			2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1s	11	12	13	14	15	16	17	18
1s	10.63	11.61	12.59	13.57	14.56	15.54	16.52	17.51
2s	6.57	7.39	8.21	9.02	9.82	10.63	11.43	12.23
2p	6.40	7.83	8.96	9.94	10.96	11.98	12.99	14.01
3s	2.51	3.31	4.12	4.90	5.64	6.37	7.07	7.76
3p			4.07	4.29	4.89	5.48	6.12	6.76

Kirish effekti va ekranlanish natijasida ko'p elektronli atomlarda quyidagi tartibda ketma-ket bo'ladi: $ns < np < nd < nf$.

Shuning uchun, ayni qavat s orbitallari uchun eng chuqur kirishimli, f orbitalning bu xossasi eng kichik darajada bo'ladi. 1.17-rasmda neytral atom uchun energetik diagrammalarda umumiy kirish effekti va ekranlanish namoyon qilingan. 1.18-rasmda orbitallar energiyasining element atom nomeriga bog'liq ravishda o'zgarishi ko'rsatilgan. Orbitallar energiyasi farqi ko'pincha juda kichik, shuning uchun orbitallar tartibi atomdagi elektronlar miqdoriga bog'liq. Masalan, kirish effekti K va Ca misolida yaqqol namoyon bo'ladi: ular uchun 4s orbitallar 3d orbitallarga nisbatan quyida joylashgan. Element atomlarida Ga dan boshlab 3d orbitallar sezilarli darajada 4s orbitallardan quyida joylashgan, yadrodan eng uzoq 4s va 4p orbitallardir.



1.17-rasm. $Z < 21$ (kalsiygacha) bo'lgan ko'p elektronli atom energetik diagrammasi.



1.18-rasm. Ko'p elektronli atomlarda energetik pog'onalarining atom nomeriga bog'liq ravishda joylashishi. Ajrati ko'rsatilgan qism d-elektronlar paydo bo'ladigan $Z=20$ yaqinida

Skandiydan keyin joylashgan elementlarda pog'onalar joylashishida o'zgarishlar kuzatiladi. Bu diagramma elektron pog'onalar to'lishi asosiy prinsipini har bir orbitalga faqat ikkita elektron joylashishi inobatga olib, namoyon qiladi. Shunday qilib, agar yadro effektiv zaryadi ma'lum bo'lsa, atom orbitallari taxminiy shakli joylashgan fazoni baholash va boshqa xossalari aniqlash mumkin.

1.7. Elektronlarning to'lib borish tartibi

Ko'p elektronli atomlarning asosiy holati elektron konfiguratsiyalari spektroskopiya tomonidan eksperimental aniqlanadi. Ularni hisoblashda biz orbitallardagi kirish effekti, ekranlanish, hamda Paulining istisno tamoyilini ikkalasini ham hisobga olishimiz kerak. Bu asosiy holatga tog'ri keladigan qulay konfiguratsiyaga olib keladi va davriy jadvalni tuzulishini va ahamiyatini tushunish uchun nazariy asos bo'ladi.

Elektron asosiy holati konfiguratsiyasi

To'lib borish tartibiga ko'ra, neytral atomlar orbitallari to'lib borish tartibi kirish effekti va ekranlanish bilan aniqlanadi.

To'lib borish tartibi: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d.

Har bir orbitalda ikkita elektron joylasha oladi. Shunday qilib, uchta orbitalda ko'pi bilan oltita elektron va beshta orbitalda ko'pi bilan o'nta elektron joylasha oladi. asosiy holat konfiguratsiyasi birinchi beshta elementda quyidagicha bo'ladi:

H	He	Li	Be	B
1s ¹	1s ²	1s ² 2s ¹	1s ² 2s ²	1s ² 2s ² 2p ¹

Bu tartib tajriba bilan tog'ri keladi. C va B atomlarida 2p orbitallarning to'lishi boshlanadi va bittadan ko'p orbital to'lishi mumkin, bu holda Gund qoidasidan foydalaniladi. Agar bir necha orbital bir xil energiyaga ega bolsa, orbitallar har xil orbitallarga joylashadi. *Ayni pog'onachada turgan elektronlar mumkin qadar juftlashmaslikka yani spinlarning yig'indisini mumkin qadar kattalashirishga intiladi.*

Bir xil energiyali turli orbitallarining to'lishini (p_x va p_y kabi) har xil fazo bo'lagidagi elektronlar orasidagi (har xil orbitallardagi) itarilish, bir xil fazo bo'lagi (bir orbitaldagi elektronlar) itarilishidan zaifroq ekanligi bilan tushuntiriladi. Spinlarning parallel bo'lishi talab etilishi, parallel spinli elektronlarning bir-biridan qandaydir masofada joylashishi, demak, kamroq itarilishi kvant mexanik spin korrelyasiya effekti natijasidir.

To'lish tartibi asosiy prinsipiga asosan, uglerod atomining asosiy holati elektron konfiguratsiyasi $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ yoki qaysi p orbital birinchi navbatda to'lishi ahamiyatga emas, chunki ular ayniy orbitallardir. Odatda, alfavit tartibi $p_x p_y p_z$ qilingan. Agar geliysimon qavatni ajratilsa ($1s^2$) yozuv yanada qisqa bo'ladi [He] $2s^2 2p^2$ va atomning elektron tuzulishi yopiq elektron qavatini o'rab turgan 2 ta s va ikkita p elektronlardan iborat deb, hisoblash mumkin. Davrning boshqa elementlari uchun elektron konfiguratsiya:

C	N	O	F	Ne
[He]2s ² 2p ²	[He]2s ² 2p ³	[He]2s ² 2p ⁴	[He]2s ² 2p ⁵	[He]2s ² 2p ⁶

Neon atomi $2s^2 2p^6$ konfiguratsiyasi ya'ni elektron bilan to'liq bo'lgan qavat yana bir elektron qavati misolidir.

$1s^2 2s^2 2p^6$ konfiguratsiyasi ichki qavatni ifodalaganda [Ne] ko'rinishida yoziladi. Natriy atomi asosiy holati inert gaz qavatiga yana bir elektronni qo'shish bilan hosil qilinadi. Bu yozuvdan tashqi elektron qavatda bitta elektronni borligini ko'rish mumkin. Keyingilarida esa, elektron orbitallarini to'lib borishi analogik ketma-ketligini ko'rish mumkin. 3s va 3p to'liq bo'lganda inert gaz argon konfiguratsiyasi [Ar] bilan belgilanadigan hosil bo'ladi [Ne] $3s^2 3p^6$. 3d-orbitallar yuqori energiyaga ega bo'lishi uchun bu konfiguratsiya juda barqaror. Bundan tashqari, keyingi tartibda 4s orbitallar to'ladi, shuning uchun K atomi konfiguratsiyasi tashqi elektron pog'onada bitta elektronli Na atomi bilan analogikdir va [Ar] $4s^1$ holida yoziladi. Keyingi elektron esa Ca atomida 1s orbitalga [Ar] $4s^2$ Mg atomiga o'xshash konfiguratsiya hosil qilib joylashadi. Lekin, tajriba natijalariga ko'ra, keyingi element skandiyda 3d qavatcha to'ladi. Bu elementdan d-bloki elementlari boshlanadi.

Davriy sistema d-bloki elementlarida elektronlar to'lib borishi asosiy prinsipga asosan d-orbitallar to'la boshlaydi. 1.19- va 1.20-rasmlarda elektron itarilishsiz orbitallar energetik qavatlari keltirilgan. Ko'pincha d-elementlari uchun spektroskopiya ma'lumotlari va (detal hisoblashlar) energiyasi yuqoriroq 4s orbitallarning to'lishini ko'rsatadi. Bunday tartibdagi energiya bo'yicha yuqori orbitallarning to'lib borishi birinchi navbatda bu holda elektronlararo itarilishi energiyasi past 3d-orbitallar to'lganda kuchliroq bo'lgan elektronlaro itarilishning kamayishi bilan tushuntiriladi.

Elektron konfiguratsiyaga nafaqat bir elektronli orbitallar barcha energiyalarni hisobga olish kerak. Spektroskopik ma'lumotlar d-bloki asosiy holat konfiguratsiyalarini $3d^{10} 4s^2$ holatda, 3d- orbitallar kichikroq energiyaga ega bo'lsa ham, 4s-orbitallar to'lgan holda bo'lishini ko'rsatadi.

Ba'zi hollarda bir elektronning s qavatdan d-qavatga o'tishi bilan d-qavatning yarim to'lishi yoki to'liq to'lishi bilan to'liq energiyaning kichik bo'lishiga erishish ahamiyatga ega

hisoblanadi. Demak, d-blok o'rtasida asosiy holat $3d^4 4s^2$ (Cr uchun) emas, $3d^5 4s^1$ bo'ladi. d-bloki shuningdek, $3d^9 4s^2$ bilan emas, $3d^{10} 4s^1$ (Cu uchun) yakunlanadi. Analogik holat f-orbitallar to'lib boruvchi f bloki elementlari uchun ham kuzatiladi va d elektronlar f-orbitalga f^7 va f^{14} konfiguratsiyalar hosil qilib ko'chadi. Masalan, Cd uchun asosiy holat $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ emas $[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ dir.

1.8. Elementlar klassifikatsiyasi

Odatda bu bo'linish metall va metallmaslarni o'z ichiga oladi. Metall elementlar (shuningdek temir va mis) o'ziga xos valitiroqlik, bolg'alanuvchan, egiluvchan, yuqori temperaturada suyuqlanuvchan qattiq moddalarni o'z ichiga oladi. Metallmaslar odatda gaz (kislorod), suyuq (brom), va qattiq (oltingugurt) elektr tokini sezilarli darajada o'tkazmaydi. Bu klassifikasiya asosida elementlar kimyoviy xossalari yotadi.

1. Metallar metalmas bilan birikib, odatda uchmaydigan qattiq moddalarni hosil qiladi (masalan, natriy xlorid).

2. Qachonki, bir metalmas boshqasi bilan biriksa ko'pincha uchuvchan molekulyar birikmalar hosil qiladi (masalan, fosfor uch xlorid).

3. Qachonki, metallar bir biri bilan bog'lansa o'ziga xos fizik xossalarga ega bo'lgan qotishmalar hosil qiladi (masalan, mis va ruxdan iborat).

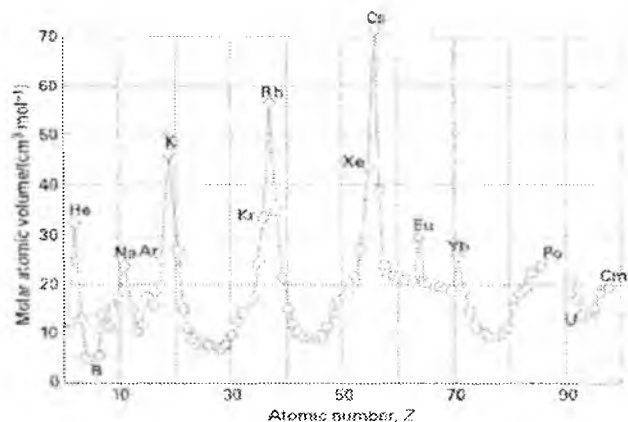
Ayrim elementlar ham metallik ham metalmaslik xossalarini namoyon qiladi. Bunday elementlar amfoterlar yoki metalloidlar deb ataladi. Amfoterlarga misol qilib germaniy, kremniy, mishyak va tellurlarni kiritish mumkin.

(a) Davriy sistema

Elementlarning klassifikatsiyasini mukammal o'rganib Dmitriy Mendeleev 1869-yilda davriy jadvalni ishlab chiqdi; bu jadval kimyoviy elementlar oilalarining davriy sistemasi edi. Mendeleev ma'lum elementlarning atom og'irliklariga (molyar massa) qarab joylashtirdi. Ushbu qonun natijasida kimyoviy

xossalari o'xshash bo'lgan elementlar bir oilaga ajratib jamlangan. har bir ajratilgan oilalar davriy sistemada guruhlariga ajratilgan. Misol uchun, C guruhchasi C, Si, Ge, va Sn larning H bilan hosil qilgan gidridlarining umumiy formulasi EH_4 bo'ladi, buni boshqa guruhlariga ham taklif qilsa bo'ladi. N guruhchasi N, P, As va Sb larning gidridlarining umumiy formulasi EH_3 bo'ladi. Boshqa elementlar bilan birikmalari oilalarda o'xshashligini ko'rsatadi. shuningdek CF_4 va SiF_4 bir guruhni formulasi, va NF_3 va PF_3 ikkinchi guruhga kiradi. 1.19-rasmda molyar hajmlarining (1 mol atom hajmi atom nomeriga bog'liq) o'zgarishining klassik misoli keltirilgan:

Mendeleyev davriy sistemasining o'sha vaqtda noma'lum bo'lgan elementlarga hali to'lmagan kataklarga to'g'ri kelishini oldindan aytib kimyoviy xossalari oldindan bashorat qildi. Masalan, jadvaldagi o'rniga qarab hosil qilishi mumkin bo'lgan bog'lar sonini bashorat qildi. Davriy sistemadan analogik xulosalar chiqarish noorganik kimyogarlar tomonidan birikmalarning fizik-kimyoviy xossalari o'zgarish qonuniyatlarini tushuntirishda, hamda noma'lum moddalar (birikmalar) sintezini ishlab chiqishda hozirgi kungacha ishlatiladi.



1.19-rasm. Molyar hajmlarining atom nomeriga bog'liq o'zgarishi

Misol uchun, uglerod va kremniy bir oilada joylashgan ularning alkenlari $R_2C=CR_2$ va $R_2Si=SiR_2$ bo'lishi kerak. Kremniy-kremniy orasida qo'sh bog' bo'lishi isbotlangan, lekin 1981-yillargacha kimyogarlar yakkabog' bor deb bilishgan.

(b) Davriy jadval shakli

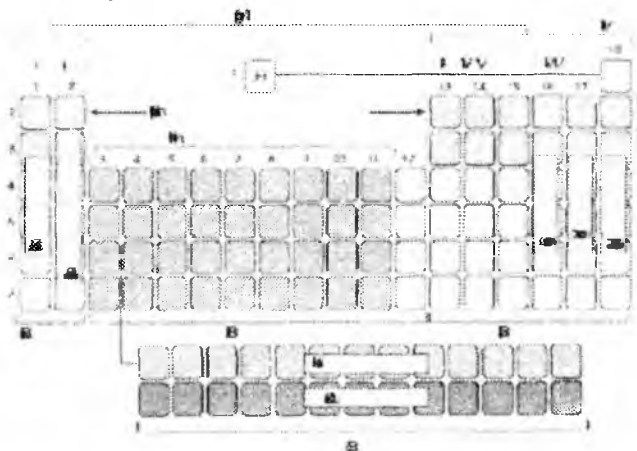
Bu joylashuv davriy sistemada elementlarning atomlarini elektron strukturasi aks ettiradi (1.20-rasm). Biz buni misolda ko'rishimiz mumkin, har bir qator yoki davrda s va d pog'onachalar mos ravishda to'lib doradi. Davriy sistemadagi bosh kvant son – n ma'lum tartibda joylashgan energetik pog'onalarining tartib raqamini ifodalovchi va uning qabul qilingan qiymatlari butun ratsional ketma-ketlikdan iborat. Misol uchun, 2 davrga $n=2$ mos keladi, va 2s va 2p pog'onachalardan iborat.

Guruh nomeri valent qobig'idagi eng tashqi elektronlar bilan bog'langan. Lekin aniq nisbat guruh nomeri G va qabul qilingan nomerasiya bilan bog'liq.

Guruh raqamlari, G, valent qobig'idagi tashqi elektronlar sonini bildiradi IUPAK bo'yicha bu son 1-18 gacha:

Blok: s p d

Valent qobig'idagi elektronlar soni: G G-10 G



1.20-rasm. Davriy sistemaning asosiy shakli

Bu ifodaga asosan, d-blokning elementlari “valent qobig‘i” (n-1) va ns d orbitaldan tashkil topganligi, shuning uchun Se atomida uchta valent elektronlar mavjud (2ta 4s va 1ta 3d elektron). p- blok Se elementi valent elektronlar soni (16 guruh) $16-10=6$ bo‘di, har birining konfiguratsiyasi s^2p^4 holatda bo‘ladi. Talliy uchinchi guruhda shuning uchun u 3 ta valent elektronlari bor.

Davriy sistema bloki bir turdagi orbitallar to‘lib boradigan elementlarni o‘z ichiga oladi. Davr nomeri valent qobig‘i bosh kvant soniga to‘g‘ri keladi, grappa raqami valent qobig‘idagi elektronlar sonini ko‘rsatadi.

1.9. Atomning asosiy xususiyatlari

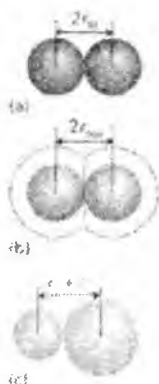
Atomning asosiy xarakteristikalarining o‘ziga xosligi atom nomerlari o‘zgarishi bilan ularning davriy o‘zgaruvchi radiusi va elektronlarni biriktirib olishi va berishi jarayonlari bilan bog‘liq bo‘lgan energiyalari bilan ko‘rsatiladi. Atomlarning xususiyatlari o‘rganish elementlarning kimyoviy xususiyatlarini tushunishimizda katta ahamiyatga ega. Bu o‘zgarishlarni bilish kimyogarlar uchun har bir elementning kimyoviy va strukturaviy xususiyatlarini jadval ma’lumotlarisiz oldindan aytish imkoniyatini beradi.

a) Atom va ion radiuslar

Elementlarning atom xarakterlaridan eng muhimlaridan biri bu atomlarining va shuningdek ionlarining o‘lchamidir. Buni esa keyingi boblarda to‘liqligicha ko‘rib chiqamiz.

Atom tuzilishi kvant nazariyasi atom va ionlar radiuslarining aniq qiymatlarini bera olmaydi, chunki katta masofalarda elektron to‘lqin funksiyasi yadroga nisbatan masofa ortgani sari eksponensiyal kamayadi. Lekin radiusning aniq qiymatini olish imkoni bo‘lmasa ham, ko‘p elektronli atomlar bir necha elektronli atomlarga nisbatan bir qancha kattaroq ekanligini kutish mumkin. Bunday yondashuv ximiklar tomonidan empirik qiymatlar asosida atom radiuslarini aniqlashning bir necha usullarini taklif etish imkonini beradi.

Metall radiusi qattiq metallning tajribada aniqlangan eng yaqin qo'shni atomlarning yadrolari markazlari orasidagi masofaning yarmi bilan belgilanadi. Buning uchun 1.21-rasmga etiborimizni qaratamiz.



1.21-rasm. Metallik radiusi (a), kovalent radiusi (b) va ion radiusi (c) ning o'chamlari

Metallmas elementlarning kovalent radiuslari molekulalardagi bitta elementning qo'shni atomlari yadrolari orasidagi masofaning yarmi bilan tushuntiriladi (1.21-rasm). Shuningdek, biz metallik radiusi va kovalent radiuslaridan atom radiusi haqida ma'lumot olishimiz mumkin (1.3-jadval).

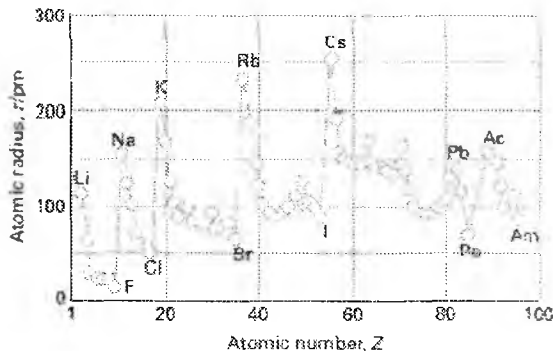
Metall va kovalent radiuslarni keyinchalik oddiy atom radiuslari deb ataymiz. Element ion radiusi esa qo'shni kation va anion yadrolari orasidagi masofa bilan aniqlanadi.

Atom radiuslari, r/nm

Li	Be												B	C	N	O	F
157	112												88	77	74	73	71
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl
191	160												143	118	110	104	99
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	140	122	122	117	114	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	150	140	141	135	133	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
272	224	188	156	147	141	137	135	136	139	144	155	155	154	152			

* The values refer to coordination number 12 for metallic radii (see Section 3.2)

Metallik va kovalent radiuslardagi davriy o'zgarishni jadvaldagi ma'lumotlardan va shuningdek 1.22-rasmdan ham yaqqol ko'rishimiz mumkin.



1.22-rasm. Davriy jadvaldagi atom radiuslarining xilma xilligi. Elslatib o'tamizki raidularning qisqarishi 6- davrdagi lantanoidlar da kuzatiladi. Metallik radiuslarini metall elementlari uchun, kovalent radiuslarni esa metallmas elementlari uchun qo'llasak bo'ladi.

1.3-jadvaldagi ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki, atom radiuslari guruhda yuqoridan pastga ortib boradi va shuningdek davrlarda esa chapdan o'nga kamayib boradi. Bunday yo'nalishlar esa

atomning elektron tuzulishi bilan tushuntiriladi. Guruhdagi atomlarda elektronlar bilan to'lgan qavatlarining nomerlari mavjud, ularning radiuslari guruhlarda pastga o'tgan sari ortib boradi.

VI davr elementlar bu umumiy qonuniyatlar qiziq va muhim chetlanishlarni namoyon qiladi. 1.19-rasmdan ko'rinadiki, d blok uchinchi qator elementlari ikkinchi qator elementlaridan, bunday elementlarning ko'p bo'lishiga qaramay metallik radiuslari juda kichik kattalikka farq qiladi.

Masalan: Mo va W larning atom radiuslari Mo ($Z=42$) va W ($Z=72$) mos ravishda 140 va 141 nm ga teng, vaholangki oxirgisida 32 elektronga ko'p elektronlari bor.

Guruh bo'yicha oddiy ekstropolyasiya asosida kutilgan qiymatdan kam miqdorda radius kamayishi lantanoid siqilish deb ataladi. Nomlanishi bu effekt sababini tushuntiradi.

d-blok uchinchi qator elementlari birinchi qator 4f-orbitallari to'lib boruvchi f-elementlaridan keyin kelad. Bu orbitallar kuchsiz ekranlanish qobiliyatiga ega.

f-orbitaliga qo'shilayotgan elektronlar itarilishi, kattalashayotgan yadro zaryadini kompensatsiyalanishiga yo'l qo'ymaydi. Shuning uchun Z_{eff} davrda chapdan o'ngga ortadi. Kattalashayotgan yadro effektiv zaryadi barcha elektronlarga ta'sir etadi va atomning kompakt holiga olib keladi.

Analogik siqilish d-blokdan keyingi elementlar uchun ham kuzatiladi. Masalan, bordan alyuminiygacha o'tganda radius sezilarli oshsa ham ($0,88 \text{ \AA}$ bor uchun, $1,43 \text{ \AA}$ alyuminiy uchun), galliy radiusi alyuminiy radiusidan biroz katta. Bu effekt lantanoid siqilishga o'xshab, davr boshida joylashgan elementlar d-ektronlari kuchsiz ekranlanish xossasi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.

Atom radiuslari ozgina qiymatga o'zgarishi ahamiyatga ega emasdek ko'rinsada, atom radiusi elementlar xossasini aniqlashda asosiy rol o'ynaydi va kichik o'zgarishlar chuqur oqibatlariga olib kelishi mumkin.

1.4-jadvaldan ko'rinadigan umumiy qonunlar barcha anionlar dastlabki atomlardan katta, barcha kationlar esa kichik (ba'zi xollarda ular yaqqol namoyon bo'ladi) bo'lishidir. Anion hosil

bo'lishida atom radiusining kattalashishi - neytral atomga nisbatan anionlarda elektronlarning kuchliroq itarilishidir. Dastlabki atomga nisbatan kation radiusining kattalashishi faqatgina elektron yo'qotish bilan elektronlar itarilishi kamayishi bilan emas, valent elektronlarni yo'qotganligi sababli ham sodir bo'ladi. Bunda nisbatan kompakt elektron qobig'i qoladi. Bu farqlarni hisobga olganda davriy sistema ion radiuslarini o'zgarishi elementlar atom radiuslarining o'zgarishini ko'rsatadi.

Atom radiusilari gruppada tepadan pastga ortadi va s va p bloklar orasida davrda chapdan o'ngga kamayadi. f-blok elektronlaridan keyin keluvchi elementlarda atom radiusi lantanoid siqilish natijasida kamayadi. Barcha anionlar dastlabki atomlarga nisbatan katta, kationlar esa kichik.

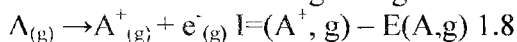
1.4 -Jadval

Ion radiusi, r/pm

Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺		N ³⁻	O ²⁻	F ⁻
59(4)	27(4)	11(4)		146	135(2)	128(2)
76(6)					138(4)	131(4)
					140(6)	133(6)
					142(8)	
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺		P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻
99(4)	49(4)	39(4)		212	184(6)	181(6)
102(6)	72(6)	53(6)				
132(8)	103(8)					
K ⁺	Ca ²⁺	Ga ³⁺		As ³⁻	Se ²⁻	Br ⁻
138(6)	100(6)	62(6)		222	198(6)	196(6)
151(8)	112(8)					
159(10)	123(10)					
160(12)	134(12)					
Rb ⁺	Sr ²⁺	In ³⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Te ²⁻	I ⁻
148(6)	118(6)	80(6)	83(6)	69(6)	221(6)	220(6)
160(8)	125(8)	92(8)	93(8)			
173(12)	144(12)					
Cs ⁺	Ba ²⁺	Tl ³⁺				
167(6)	135(6)	89(6)				
174(8)	142(8)	Tl ⁺				
188(12)	175(12)	150(6)				

b) Ionlanish energiyasi

Atomdagi elektronni tortib olish uchun zarur bo'lgan energiya **ionlanish energiya** - I bo'lib, gaz fazali atomning elektronini tortib olish uchun zarur bo'lgan eng kam energiyaga teng:



Birinchi **ionlanish energiyasi** I_1 neytral atomdan kuchsiz bog'langan elektronni tortib olish uchun zarur bo'lgan energiya, **ikkinchi ionlanish energiya** I_2 hosil bo'lgan kationdan elektronini tortib olish uchun talab qilinadigan energiya hisoblanadi. Ionlanish energiyasi elektron-voltlarda (eV) o'lchanadi, ammo kilojoul-mollarda ham osonlik bilan hisoblanadi ($1\text{eV} = 96.485\text{ kJ mol}^{-1}$). H atomining ionlanish energiyasi 13.6 eV, shuning uchun bitta H atomidan bir elektroni tortib olish ekvivalenti mos ravishda 13.6 V ga (energiya bo'yicha) teng.

Termodinamik hisoblashlarda ko'pincha **ionlanish entalpiyasini jarayon standart entalpiyasi 298K dagi qiymatini** ishlatish qulay. Molyar ionizatsion entalpiya ionlanish energiyasidan $5/2RT$ ga kattaroq. Xona temperaturasida RT 2.5 kJ molga teng (0.026 eV ga to'g'ri keluvchi) va ionizatsion energiya tartibi 10^2 - $10^3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1-10 eV) atrofida bo'lib, ionizatsion energiya va entalpiya o'rtasidagi farqni ko'pincha etiborga olmasa ham bo'ladi.

Elementning birinchi ionlanish energiyasi qiymati asosiy holatda eng yuqori ishg'ol qilingan orbital energiyasi bilan belgilanadi. Birinchi ionizatsion energiya davriy ravishda o'zgaradi (1.5-jadval), davriy sistemaning chap quyida (Cs ga yaqin) past ionlanish energiyali va eng yuqori bo'lgan ionlanish energiyasi qiymatlari o'ng yuqori tomondagi (He ga yaqin) elementlar.

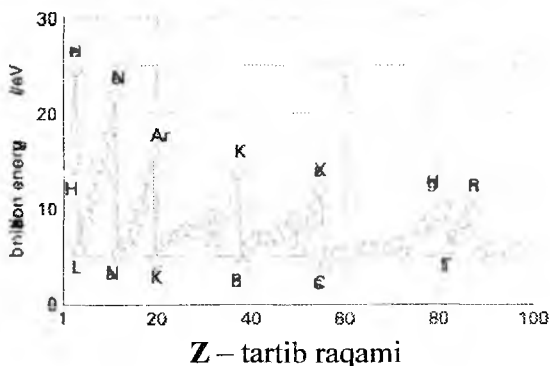
Ionlanish energiya atom radiusiga bog'liq bo'lib, atom radiusi kichik elementlarning ionlanish energiyasi katta hioblanadi. Buni elektron yadroga qanchalik yaqin joylashgan bo'lsa shunchalik mustahkam bog'langanligi uchun elektronni olib tashlash uchun ko'p energiya sarflanishi bilan tushuntirish mumkin. Shu sababdan atom radiusi guruhlarda pastga qarab ortishi ionlanish energiyasi

kamayib boradi, davrlarda esa chapdan o'nga o'tgan sari atom radiusi kichrayadi shu sababli ionlanish energiyasi ortadi.

1.5 -jadval

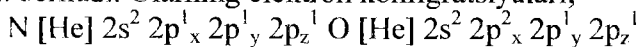
Birinchi ikkinchi uchunchi ionlanish energiyasi

H							He
1312							2373
							5259
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
513	899	801	1086	1402	1314	1681	2080
7297	1257	2426	2952	2855	3386	3375	3962
11809	14844	3560	4519	4577	5300	6050	6122
		25018					
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
495	737	577	786	1011	1000	1251	1520
4562	1426	1816	1577	1903	2251	2796	2661
6911	7732	2744	3231	2911	3361	3826	3928
		11574					
K	Ca	Ga	Ce	As	Se	Br	Kr
419	589	579	762	947	941	1139	1351
3051	1145	1929	1537	1798	2044	2103	3314
4410	4910	2963	3302	2734	2874	3500	3565
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
403	549	558	708	834	869	1008	1170
2632	1064	1821	1412	1794	1795	1846	2045
3900	4210	2704	2943	2443	2698	3197	3097
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
375	502	590	716	704	812	926	1035
2420	965	1971	1450	1670	1800	1600	
3400	3619	2878	3080	2466	2700	2900	



1.23-rasm. Birinchi ionlanish energiyasining kamayishi

Ionlanish energiyasi baʼzi farqlar oddiy tushuntirilishi mumkin. Misol uchun, bor elementini dissotsilanish energiyasi yadrosining tuzilishiga qaramay berilliynikidan kichikroq. Bu chetlanishni, borgan oʻtganda elektron 2p-orbitalga joylashadi, yadro nisbatan 2s-orbitalni kuchliroq tortishi bilan tushuntiriladi. Uning natijasida I_1 qiymati Be dan B ga tomon kamayadi. Ionlashish energiyasini N va O orasida kamayishga esa boshqacha izoh beriladi. Ularning elektron konfiguratsiyalari;



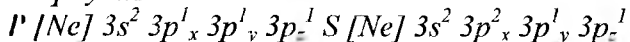
O atomida ikkita elektron 2p orbitaliga toq holda joylashganini koʻrishimiz mumkin. Ular bir biriga nisbatan kuch bilan itarilib turadi va bu itarilish natijasida yadro effektiv zaryadi kichiklashadi. Yana bir hissani O^+ ioni holatida kichik energiyasi $2s^2 2p^3$ holatida beradi: tashqi pogʻona yarim toʻlgan holatda kichik energiyaga ega (1.23-rasm).

Bundan tashqari N atomida p orbital yarim toʻlgan holda uning tashqi qobigʻi barqoqorligi yuqori. 2-davrda F va Ne da oxirgi elektron allaqachon yarim toʻlgan orbitallarni egallaydi bunda ionlanish energiyasi oʻzgarishidagi umumiy qonuniyatlar O dan keyin saqlanib qoladi. Bu ikki elementda ionlanish energiyasining ortishi, Z_{eff} qiymati ortishi natijasidir. Ne dan Na ga oʻtganganda I_1 qiymati keskin tushib ketadi chunki elektron kattaroq bosh kvant sonli tashqi qobiqni egallaydi va yadrodan uzoqda joylashadi.

1.8-misol. Ionlanish energiyasining oʻzgarishini hisoblash

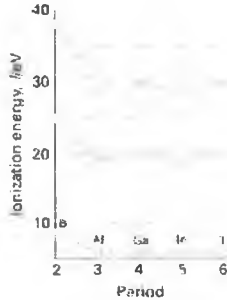
P va S da birinchi ionlanish energiyasini hisoblang.

Javob biz bu ikki atom elektron konfiguratsiyasi orqali javobni aniqlaymiz



N va O oʻxshash boʻlgani kabi S da ham 3p orbitalida ikki toq elektron mavjud. Shuning uchun ularda ham bir biridan itarilish tufayli yadro zaryadini siljitish P ga qaraganda S da yuqori. N va O orasidagi farq kabi S dagi yarim toʻlgan tashqi qavat uning ionlanish energiyasini pasayishiga olib keladi.

Topshiriq 1.8 fluor va xlorda birinchi ionlanish energiyasini hisoblang.



1.24-rasm. Guruh elementlarida birinchi, ikkinchi va uchunchi ionlanish energiyalari

Atom ionlanish energiyasining kimyo uchun ahamiyatli yana boshqa bir xususiyati keyingi ionlanish uchun katta energiya sarfini talab etishidan. Shunday qilib, ikkinchi ionlanish energiyasi (ya'ni E^+ kationdan elektronni tortib olish uchun) birinchiga nisbatan katta bo'ladi, uchinchisi esa yanada katta bo'ladi. Qanchalik ion zaryadi katta bo'lsa undan elektronni tortib olish uchun shunchalik katta energiya talab qilinadi. Elektron ichki qavatdan chiqib ketadigan ionlanish energiyasi farqi (litiyning ikkinchi ionlanish energiyasi va shu guruh biror bir elementi misolida) sezilarli darajada bo'ladi, chunki elektron yopiq fazoda yadro bilan kuchli ta'sirda turgan bo'ladi. Masalan, litiy birinchi ionlanish energiyasi 5,3 eV, ikkinchisi o'n barobar katta 75,6 eV.

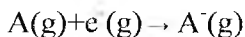
Guruh bo'ylab ionlanish energiyasi bunchalik oddiy emas. 1.24-rasmda bor gruppachasi elementlari birinchi, ikkinchi va uchunchi ionlanish energiyalari ko'rsatilgan. Ionlanish energiyasi kutilgan holda $I_1 < I_2 < I_3$ bo'lsa ham guruh bo'yicha nomonoton o'zgaradi.

Chap pastki burchakdagi kichik qiymatlar (seziiy ioni) va o'ng yuqorida katta (geliy iyonida) qiymatlarni hisobga olib, davriy sistemada birinchi ionlanish energiyasi davriy o'zgaradi. Keyingi ionlanish katta energiya sarfini talab etadi.

c) Elektronga moyillik.

Element atomi bir elektron biriktirib olganda ajralib chiqadigan energiya miqdori ayni elementning elektronga moyilligi deb ataladi, E harfi bilan belgilanadi.

Elektron biriktirib olish entalpiyasi, $\Delta_{eg}H^\circ$, gaz fazadagi atomning elektronni biriktirib olish standart molyar entalpiyasi o'zgarishidir:



Bu jarayon entalpiyasi termodinamik jihatdan aniq bir qiymat bo'lsada noorganik kimyoda ma'nosi yaqin bo'lgan neytral atom energiyasi va gaz fazadagi manfiy zaryadlangan ion energiyalari orasidagi farq bilan aniqlanadigan elektronga moyillik bilan ulashtiriladi.

$$E_a = E(A, g) - E(A^-, g)$$

$I=0$ bo'lganda elektronga moyillik elektronning birikish jarayoni entalpiyasining teskari ishora bilan olingan qiymatiga teng. Elektronga moyillikning musbat qiymatga ega ekanligi A^- ion energiyasi kichik ya'ni manfiyroq va demak, ionning energiya boyicha xolati maqbuldir. Ionlanish energiyasi, ionlanish entalpiyasi kabi elektronga moyillik va biriktirish entalpiyasi tegishli eV va kJ/mollarda o'lchanadi.

Elektronga moyillik asosan atom orbitalining to'lmagan eng kichik pog'ona energiyasi bilan aniqlanadi. Bog'lar hosil bo'lishida chegaraviy orbitalar elektron taqsimlanishida eng ko'p o'zgarishlarga uchraydi.

1.6-jadval

Asosiy guruh elementlarining birinchi elektron yaqinlashuvi

H							He
11							-48
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
10	50	27	122	-8	141	328	-119
					780		
Ne	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	50	43	134	72	200	349	-95
					492		
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2	29	116	78	195	325	-96
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	5	29	116	103	190	295	-77

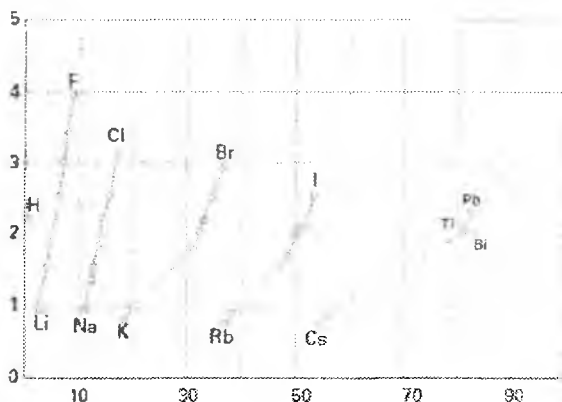
* The first values refer to the formation of the ion X^- from the neutral atom; the second value to the formation of X^{2-} from X^- .

Agar qo‘shimcha elektron yadro effektiv zaryadi yuqori ta‘sir ostida bo‘lgan qobiqchada joylashgan bo‘lsa atom eng yuqori elektronga moyillikka ega bo‘ladi. Bu holat davriy sistemaning o‘ng yuqori tomonda joylashgan elementlar uchun amalga oshadi. Demak, fluor bilan yonma-yon joylashgan (asosan kislorod, azot va xlor lekin nodir gazlar emas) elementlar eng yuqori elektronga moyillikka ega. Ikkinchi elektron biriktirib olish entalpiyasi har doim musbat, chunki elektron itarilish yadroni elektronni tortishini kompensatsiyalaydi.

Davriy sistemada fluor bilan yonma-yon joylashgan elementlar uchun elektronga moyillik eng yuqori qiymatlarga ega bo‘ladi.

d) Elektrmanfiylik

Element atomining kimyoviy birikma tarkibida elektronlarni o‘ziga tortish xususiyati. Agar element atomi elektron biriktirib olishga intilsa, uni (masalan, fluor atomi) elektrmanfiy deyiladi.



1.25-rasm. Pauli elektromanfiyligining davriy varianti

Agar atom elektron berishga intilsa, (masalan, ishqoriy metallar), u elektrmusbat. Elektrmanfiylik son qiymatga ega va uni bog‘ energiyasi bog‘larning va molekullarning qutblanishi va birikmalar kirishayotgan reaksiyalar yo‘nalishlarini tahlil qilishda ishlatiladi. Element elektrmanfiyligi o‘lchamining turli usullari bor va uning topilishiga hali ham munozaraga sabab bo‘lmoqda.

Tejishlixa elektrmanfiylikni aniqlashning bir necha usullari bor. Iaynus Poling bo'yicha elektrmanfiylikni aniqlash bog'lar hosil bo'lishi energiyasiga tayanadi. Robert Malliken tomonidan atomlarning xossalriga asoslangan formulirovkasi ko'rib chiqiladi. Uning taxminicha, agar atom ionlanish energiyasi va yuqori elektronga moyillikka E_a ega bo'lsa, qo'shimcha elektronlar berishdan ko'ra olishga moyil bo'ladi, demak, yuqori elektrmanfiylikka ega bo'ladi. Va aksincha, ionlanish potentsiali va elektronga moyillik kichik qiymatlarga ega bo'lsa, atom elektronlar berishga moyil va elektrmusbat bo'ladi. Bu kuzatishlar Mallikenga elektrmanfiylikni element ionlanish energiyasi va elektronga moyilligi o'rtacha arifmetigi sifatida ta'riflashga imkon berdi.

$$\chi_M = \frac{1}{2} (I + E_a)$$

Agar I va E_a qiymatlari katta bo'lsa elektrmanfiylik katta va qiymatlari kichik bo'lsa elektrmanfiylik kichik. Malliken bo'yicha elektrmanfiylik aniqlashning murakkabligi ionlanish energiyasi va elektronga moyillik valent holatiga atomning molekuladagi ega bo'lgan elektron konfiguratsiyasiga bog'liqligidir.

Demak, elektrmanfiylik qiymatlarini aniqlash uchun, atomning turli xarakterli valent holatlari uchun ionlanish energiyasi va elektrmanfiylikning o'rtacha qiymatlarini hisoblash kerak bo'ladi. 1.7-jadvalda Poling bo'yicha elektrmanfiylik bilan solishtirish mumkin. Ikkala shkala ham bir-biriga to'g'ri keladi va quyidagi nisbat bilan bog'langan:

$$\chi_P = 1.35 \chi_M^{1/2} - 1.37$$

Pauli χ_D Mallikeni χ_m va Allred-Rochovlar elektromanfiyliklari

H							He
2.20							5.5
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
1.24	1.69	1.85	1.87	1.98	1.72	1.83	4.90
0.97	1.67	2.01	2.50	3.07	3.50	4.30	5.15
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
1.21	1.63	1.92	1.97	2.19	2.43	3.14	4.16
1.01	1.23	1.47	1.74	2.04	2.44	2.83	3.30
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.0
1.03	1.30	1.34	1.95	2.25	2.51	2.74	2.98
0.91	1.04	1.82	2.07	2.20	2.46	2.74	3.10
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.76	1.96	2.05	2.30	2.66	2.6
0.93	1.21	1.80	1.93	2.06	2.34	2.68	2.89
0.89	0.99	1.49	1.72	1.82	2.03	2.11	2.46
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0.79	0.89	2.04	2.33	2.02			
0.79	0.90	1.80	1.90	1.90			
0.86	0.97	1.41	1.55	1.67			

Davriy sistemada fluor yonida joylashgan elementlar yuqori ionlanish energiyasi va tegishli qiymatdagi elektromanfiylikka ega, demak, bu elementlar Malliken bo'yicha yuqori elektromanfiylikka ega. χ_M atomning energetik pog'onalariga, ayniqsa, chegaraviy tashqi orbitallar joylashuviga bog'liq ekan, elektromanfiylik yuqori bo'ladi agar, atom orbitallar past energiyaga ega bo'lsa. Elektromanfiylikni aniqlashning boshqa usullari ham mavjud. A.Ollred va Roxov tomonlaridan taklif etilgan shkala keng ishlatiladi. Elektronlar atomda yadro Z_{eff} zaryadi ta'siri ostida bo'ladi. Atom sirtidagi kulon potentsiali Z_{eff}/r ga proporsional, elektr maydon kuchlanganligi $esq Z_{\text{eff}}/r^2$ ga proporsional bo'ladi.

Elektrmanfiylik bu maydonga propotsional, r bo'lsa, A dagi atom kovalent radiusiga to'g'ri keladi.

$$\chi_{\text{or}} = 0,744 + \frac{0,3590Z_{\text{eff}}}{r^2}$$

Bu usulda topilgan son qiymatlar Poling bo'yicha elektrmanfiylik qiymatlari bilan solishtirishga mos holda hosil bo'ladi.

Ollred Roxov ta'rifi bo'yicha yuqori effektiv yadro zaryadi va kichik kovalent radiusiga ega elementlar yuqori elektrmanfiylikka ega bo'ladi. Bunday elementlar davriy sistemada fluor yonida joylashgan. Ollred Roxov bo'yicha elektrmanfiylik qiymatlari Poling bo'yicha elektrmanfiylik qiymatlariga yaqin va atomdagi elektronning taqsimlanishini muhokama qilishda ishlatiladi.

Element elektrmanfiyligi bu kimyoviy birikmalardagi element atomining elektronlarni tortish qobiliyatidir. Malliken ta'rificha elektrmanfiylik ionlanish energiyasi va elektronga moyillikning o'rtacha arifmetigi, demak, atomning chegaraviy orbitallari bilan bog'liq.

c) Qutblarga ajralish

Qutblanish α - bu atomning elektr maydon ta'sirida (siqilishi) deformatsiyalanishi (masalan, qo'shni ionlar hosil qilgan). Agar atom yoki ionning (odatda anion) elektron buluti oson deformatsiyalansa yuqori qutblanuvchanlikka ega bo'ladi. Erkin orbitallar energiya bo'yicha yuqori, to'lgan orbitallarga yaqin joylashgan bo'lsa bunday holat yuz beradi. Qutblanuvchanlik chegara orbitallari energiya orbitallar energiyalari farqi kam bo'lsa, qutblanuvchanlik yuqori, bu farq yuqori bo'lsa qutblanuvchanlik kichik (1.26-rasmga qarang). Yaqin joylashgan chegara orbitallar odatda katta og'ir atom yoki ionlarga xos, masalan, og'ir ishqoriy metallar yoki galogenlar atomlari va ionlariga xos. Shuning uchun bu atom va ionlar kattaroq qutblanuvchanlikka ega.

Kichik va yengil atomlar fluor yaqinida joylashgan elementlar atom va ionlari odatda katta farq qiluvchi chegaraviy orbitallarga va kichik qutblanuvchanlikka ega. Energetik pog'onalari yaqin

joylashgan atom va ionlar oson qutblanadi. Katta atom va ionlar yuqori qutblanuvchanlikka ega.



1.26-rasm. Energiya chegaraviy orbitallari boyicha elektrmanfiylik va qutblanish tahlili

Nazorat savollari:

1. Atomning murakkab zarracha ekanligini ko'rsatuvchi hodisalar tavsifi.
2. Nima sababdan Borning atom modeli vodorod uchungina tatbiq qilinadi?
3. De-Broyl postulati va formulasi.
4. Kvant mexanika Nyuton mexanikasidan qanday farq qiladi?
5. Ayni energetik pog'ona uchun pog'onachalar soni nimaga teng?
6. Berilgan elementning atomida 5 ta elektron qavatlar va 7 ta tashqi elektronlar bor. Ular qanday kvant sonlari bilan tavsiflanadi. Ular uchun $(n+1)$ yig'indisi nechaga teng?
7. Quyidagi elektron konfiguratsiyalaridan bo'la olmaydiganlarni ko'rsating va bo'la olmaslik sababini tushuntiring: $1p^6$, $2s^2$, $3f^{12}$, $4g^{18}$, $3d^6$, $4d^{10}$, $3p^7$, $3s^2$.
8. Nima uchun xrom va selen guruhchalari elementlari bir guruhda lekin har xil guruhchalarda joylanadi? Qanday xossalalar asosida elementlar bir guruhchani tashkil qiladi? Qanday elementlar to'la elektron analoglari bo'la oladi?
9. 112, 114 va 118 chi elementlarning elektron konfiguratsiyasini yozing, ular o'zlarining xossalari jihatidan qaysi ma'lum elementlarga yaqin bo'la oladi?
10. "Orbital" tushunchasining ta'rifini keltiring.
11. Qanday kvant sonlari bilan orbital va undagi elektronlar to'liq aniqlanadi?

2-BOB. MOLEKULAR TUZILISH VA KIMYOVIY BOG'LANISH

Noorganik kimyoda tuzilish reaksiyalarni interpretatsiya qilish yarim miqdor modellarga asoslangan. Bu bobda biz molekulyar tuzilish modellari rivojlanishining molekulyar orbitallar nazariyasi nuqtai nazaridan ko'rib chiqamiz. Bundan tashqari molekular formalarini oldindan bayon qilish metodlarini ko'rib chiqamiz. Bobda matn bo'yicha keng spektrdagi tuzilishlarni tushuntirishda ishlatiladigan tushunchalar ko'rib chiqiladi. Sifat modellari hamda eksperiment va hisoblashlar orasidagi o'zaro bog'liqlikning muhimligi illyustratsiya qilingan.

Lyuys strukturalari. Lyuys kovalent bog'i ikkita qo'shni atom umumlashgan elektron jufti hosil qilib birikkanda hosil bo'ladi deb taklif etdi. Bitta umumlashgan elektron jufti hosil bo'lsa AB bilan ikki va uch elektron juftlaridan tashkil topgan, qo'shbog' $A=B$, uchbog' $A=B$ tegishlicha bilan belgilanadi. Bog' hosil qilishida qatnashmagan elektron juftlari taqsimlanmagan (yoki erkin) elektron juftlari deb ataladi. Taqsimlanmagan elektron juftlari atomlar bog'lanishiga hech qanday hissa qo'shmasa ham, ular molekula shakli va kimyoviy xossalari ta'sir etadi.

2.1. Oktet qoidasi

Lyuys har xil turdagi molekularlarning mavjudligini oktet qoidasi bilan tushuntirish mumkinligini aniqladi: har bir atom to'liq sakkiz elektronli valent qavatga yetqizish uchun elektronlarni qo'shni atom bilan bo'lishadi. Inert gaz konfiguratsiyali yopiq elektron qavati, s va p pog'onachalari sakkiz elektron bilan to'lsa hosil bo'ladi. Birgina istisno vodorod atomida hisoblanadi, chunki uning s-qavatini to'lishi uchun ikkita elektron kerak. Oktet qoidasi Lyuys strukturalarini yozishning oddiy usulini beradi. Ko'p hollarda Lyuys strukturalarini tuzish uchun bosqichdan iborat.

1. Strukturaga qo'shilishi kerak bo'lgan elektronlar soni atomlar tomonidan beriladigan barcha elektronlar yig'indisi bilan hisoblanadi (H atomi bitta elektron, O $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ –oltita). Iondagi

har bir manfiy zaryad qo'shimcha elektronga, musbat zaryad – elektronlar sonini bittaga kamayishiga teng.

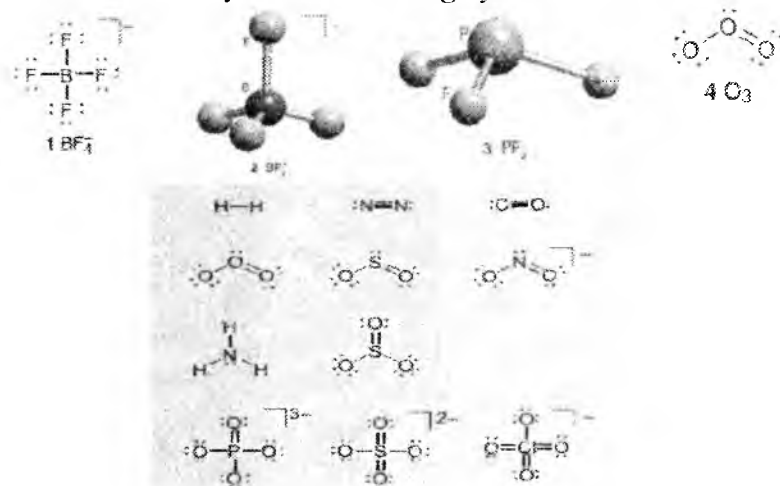
2. Elementlar simvolini shunday yozish kerakki, ularning joylashishi qanday bog'langanligini ko'rsatsin. Bu joylashish ko'pincha ma'lum yoki taxmin qilishimiz mumkin. Elektrmanfiyligi kam bo'lgan element odatda molekulada markaziy atom hisoblanadi (SO_2 yoki SO_4^{2-} kabi). lekin ko'pgina ma'lum bo'lgan istisnolar ham mavjud (ulardan H_2O va NH_3).

3. Elektronlarni juftlar orasida shunday taqsimlanadiki, bog'langan bir juft elektronlar atomlar orasida joylashsin, keyin esa elektron juftlari (taqsimlanmagan elektron juftlari yoki qo'sh bog'lar hosil qilib) har bir atomda valent elektronlar okteti bo'lguncha qo'shiladi

Bog'da qatnashuvchi har bir elektron jufti chiziqcha bilan belgilanadi. 2.1-jadvalda ba'zi oddiy molekullarning va ionlarning Lyuis strukturalari keltirilgan. Lyuis strukturalari oddiy holatlarda molekula shaklini emas, bog'lar va taqimlanmagan juftlar sxemasini, ya'ni molekula geometrik shaklini emas, bog'lar topologiyasini ko'rsatadi.

2.1-jadval

Ba'zi oddiy molekullarning Lyuis strukturalari

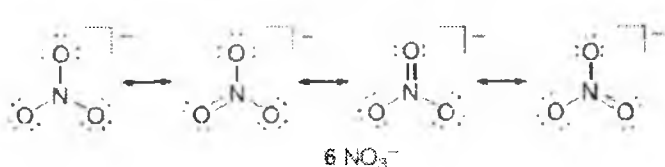
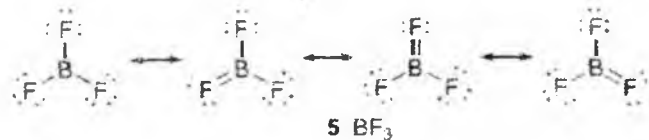


Kovalent bogʻi valent qobiqchasini oʻktetgacha toʻldirish uchun kerak boʻladigan boʻlingan (umumlashgan) elektronlar juftlaridan hosil boʻladi, Birgina Lyuis strukturasi koʻpincha molekulani toʻliq tavsiflay olmaydi. Masalan, O_3 ning Lyuis strukturasi ikkita O-O bogʻi turlicha deb taxmin qiladi, vaholanki ular bir bogʻ va qoʻshbogʻ bogʻ uzunliklari (tegishlicha $1,48\text{Å}$ va $1,21\text{Å}$) orasida joylashgan bir xil uzunlikka ($1,28\text{Å}$) ega. Lyuis nazariyasidagi bu kamchilik molekulaning real strukturasi atomlar joylashishi mavjud boʻlishi mumkin boʻlgan barcha Lyuis strukturalari superpozitsiyasi deb qaraladigan *rezonans* konsepsiyasini kiritilishi bilan tuzatiladi. Rezonans ikki yoʻqlama strelka bilan belgilanadi:



Masalan, BF_3 molekulasini (5) sxemada koʻrsatilgan superpozitsiyalar sifatida koʻrsatish mumkin. BF_3 da toʻliq oʻktet yoʻq, demak, BF_3 molekulasini nisbatan qoʻshbogʻlar aralashmasi sifatida koʻrsatilishi mumkin. Undan farqli ravishda NO_3^- (6) ionida uchta keyingi strukturalar dominant boʻladi va qisman qoʻshbogʻlarga ega:

Lyuis strukturalari orasidagi rezonans hisoblangan energiyani kamaytiradi, bogʻning xarakteri va molekula ichidagi taqsimlanishini modellashtiradi. Bir xil energiyali rezonans strukturalar eng katta rezonans stabilizatsiyasiga ega.



a) **Formal zaryad.** Rezonansga hissa qoʻshadigan qaysi Lyuis strukturasi, minimal energiyaga ega ekanligi masalasini har

bir atom formal zaryadining miqdoriy baholash asosida hal qilish mumkin. Lyuis strukturasidagi formal zaryad-bu umumlashgan elektronlar atomlar orasida teng taqsimlanganligi sharti bilan faqat kovalent bog‘ hosil qilinishi faraz qilinganda, atom hosil qilishi mumkin bo‘lgan zaryaddir.

Atomning formal zaryadi faqat kovalent bog‘i va taqsimlangan elektronlar juftlar deb taxmin etilganda, Lyuis strukturalarida atom qay darajada elektronlar olishi yo‘qotilishi tushuniladi. Demak,

$$f = V - L - \frac{1}{2}P$$

bu yerda V dastlabki valent elektronlari soni, L molekuladagi taqsimlanmagan elektron juftlari sonlari, P-umumlashgan elektronlar soni. SHunday qilib, formal zaryad bu –erkin atomdagi valent elektronlar soni va atom molekulada ega bo‘ladigan taqsimlangan elektron juft bitta elektroni va taqsimlanmagan elektron juft ikkala elektronga ega bo‘lgan holatdagi farqdir.

Odatda, quyidagi shartlar bajarilganda, strukturalardan biri eng kichik energiyaga ega bo‘ladi: 1) atomlarning formal zaryadi minimal bo‘lganda; 2) eng elektrmanfiy atom manfiy zaryadga. kichikroq elektrmanfiy atom musbat zaryadga ega.

b) Oksidlanish darajasi. Formal zaryad – bog‘ kovalent xarakterga ega deb shartli kiritilgan holdagi kattalik. Oksidlanish darajasi-bog‘ning xarakteri ion bo‘lgan holdagi shartli olinadigan parametrdir. Bo‘lingan juft ikkala elektroni butunligicha elektmanfiy elementga tegishli deb qaralgandagi atom zaryadi deb aytish mumkin. Har bir kislorod atomi (agar F atomi bo‘lmasa) kislorod ioniga aylanadi, demak, oksidlanish darajasi -2. Yuqoridagilarga asosan NO_3^- N^{5+} (O^{2-})₃ deb qarash mumkin, shuning uchun azotning bu birikmalardagi oksidlanish darajasi +5. Agar elementga aniq zaryad yozilsa, u aniq bir oksidlanish darajasida deb aytiladi. Demak, azot oksidlanish darajasi +5, u +5 oksidlanish holatida; N(V) yoki N(+5) deb yoziladi. Bunday shakidagi yozuvlar manfiy oksidlanish darajalarida ham ishlatiladi.

c) Gipervalentlik. Ikkinchi davr elementlari Li dan Ne gacha oktet qoidasiga yaxshi bo‘ysunadi, boshqa elementlarda baʼzi chetlanishlar kuzatiladi. Masalan, PCl_5 molekulasidagi

bog'lar P atomi atrofida o'nta valent elektronlar, ya'ni bitta bog'ga bir juft bo'lishini, talab etadi. Bunday turdagi, ya'ni birgina atom atrofida bo'lsa ham, sakkiztadan ko'p elektron bo'lishini talab etadigan zarrachalar gipervalent zarrachalar deb ataladi. Rezonans strukturalari kengaytirilgan oktetni o'z ichiga oladigan, lekin sakkiztadan ko'p elektronlarning bor bo'lishi zarur bo'lmagan zarrachalar gipervalent deb qaralmaydi: masalan, Lyuis strukturasi rezonansga hissa qo'shuvchi S atomi atrofida 12 ta elektronga ega bo'lsa ham, SO_4^{2-} gipervalent zarracha hisoblanmaydi. Ba'zi birikmalarda atom uning koordinatsion sonidan oshiq bo'lgan sondagi atomlar bilan qurshalgan bo'ladi. Bunda bog'lanish taqsimlangan elektron bo'lishini talab etmaydi. Misol, tariqasida Be_2C dagi sakkiz koordinatsion sonli va $[\text{Co}_6\text{C}(\text{C}\{\text{O}\})_{18}]^{2-}$ dagi olti koordinatsion C ni keltirish mumkin. Bunday zarrachalar gipervalent emas, giperkoordinatsion zarrachalar deyiladi. Besh va olti koordinatsion sonli B va C karkas tipdagi kovalent birikmalar va klasterlarda, metallik borid va karbidlarda mavjud. Gipervalentlikni SF_6 va kengaytirilgan oktetni (M-n, SO_4^{2-} Lyuis strukturasi uchun) an'anaviy tushuntirish uchun qo'shimcha elektronlar joylasha olishi mumkin bo'lgan pastda joylashgan d-orbitallarni hisobga olishga taqaladi. Bunga asosan, agar vakant 3d-orbitallar foydalaniladigan bo'lsa, P atomi sakkizdan ortiq elektronlarni qabul qilishi mumkin. PCl_5 molekulasida bitta bo'lsa ham 3d-orbitali ishlatilishi kerak. Shunda ikkinchi davr elementlari uchun kamroq gipervalent birikmalar paydo bo'lishini 2d-orbitallarining mavjud emasligi bilan tushuntiriladi, lekin yanada uniqroq sabab, kichik markaziy atom atrofida to'rtadan ko'p atomning joylashishidir.

Gipervalentlik, ya'ni ikkinchi davr elementlaridan keyingi elementlar uchun xos bo'lgan, valent elektronlar oktetini hosil qilish uchun ko'p sondagi atomlarni biriktirib olish va rezonans strukturalardagi kengaytirilgan oktetni hodisalaridir.

2.2. Bog'larning xossalari va tuzilish

Bog'larning ba'zi xossalari turli xil birikmalarda taxminan bir xildir. Masalan, H_2O molekulasiidagi O-H bog'ining mustahkamligi ma'lum, bu qiymatlarni bizni qiziqtirgan CH_3OH molekulasiidagi O-H bog'i uchun ishlatishimiz mumkin.

Kimyoviy bog'ning energiyasi deb, mazkur zarracha (oddiy yoki murakkab moddaning molekulasi) hosil bo'layotgan vaqtda har bir bog' tomonidan ajratib chiqarilgan energiya yoki mavjud 2 ta atom o'rtasidagi bog'ni uzib yuborish uchun sarf qilish lozim bo'lgan energiyaning miqdoriga aytiladi. Bog'ning energiyasi spektroskopik yoki kalorimetrik usullar bilan, turli termodinamik sikllarni tadbiq qilish yo'li bilan topiladi.

Shunday qilib, bog'ning energiyasi uning muhim energetik xarakteristikasidir. Bog'ning uzilishi gomolitik (radikal mexanizmlil jarayon) yoki geterolitik (ion mexanizmlil jarayon) yo'l bilan ro'y berishi mumkin.

Bog'lar energiyasiga quyidagi qoidalar xos:

1. Bog'larning o'rtacha energiyasi bilan har bir bog' uchun alohida topilgan energiya anchagina farq qilishi mumkin.
2. Atomlarning radiusi ortib borishi bilan bog'ning mustahkamligi kamayadi.
3. Kristall moddadagi bog'ning energiyasi uning molekuladagi bog' energiyasidan katta bo'ladi.
4. Bog'ning gomolitik uzilish energiyasi geterolitik uzilish energiyasidan kichikroq bo'ladi.

Shuning uchun, aksariyat kristallokimyoviy tuzilishga ega bo'lgan moddalar yuqori temperaturada suyuqlanadilar.

2.3. Valent qobig'i elektron juftining itarilish modeli (VEJD)

Molekula geometriyasiga atomlarni bog'lovchi elektron juft va markaziy atomning valent qobig'idagi taqsimlanmagan elektron jufti hamda ular orasidagi itarilish kuchi ta'sir ko'rsatadi.

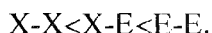
Valent qobig'i elektron jufti itarilish modeli-bu Lyuis nazariyasining oddiy kengaytirilishidir, lekin ko'p atomli

molekulalarni shakllarini oldindan aytib berishda qo‘l keladi. Nazariya 1940-yilda N.Sijvik va G.Pauellar tomonidan berilgan taxminlarga asoslangan, keyinchalik R.Gillepsi va R. Nayxolmlar tomonidan zamonaviy shaklda taʼriflangan.

Bog‘lovchi elektron juft ikki yadro oralig‘ida bo‘lgani uchun ularning fazoda egallangan ko‘lami taqsimlanmagan elektron juftnikidan ancha kichik bo‘ladi. Shu sababli, taqsimlangan (u markaziy atom A bilan bog‘langan X orasida joylashgan) elektron juft orasidagi itarilish kuchi taqsimlanmagan (uni A ning elektron jufti E deb belgilaylik) ikki juft orasidagi itarilish zaifroq bo‘ladi. Shunday elektron juftlar orasidagi itarilish molekulaning geometriyasini belgilovchi asosiy omil hisoblanadi.

R.Gillepsi va R.Nayxolm tomonidan ishlab chiqilgan stereokimyoviy qoidalar quyidagicha taʼriflanadi.

1. Elektron juftlar orasidagi itarilish kuchi quyidagi qator bo‘yicha ortib boradi:



2. Markaziy atom bilan bog‘langan atomning elektrmanfiyligi ortishi bilan elektron jufti A atomidan X atom tomon siljiydi va elektronlarning itarilishi kamayadi, valent burchaklar kichiklashadi.

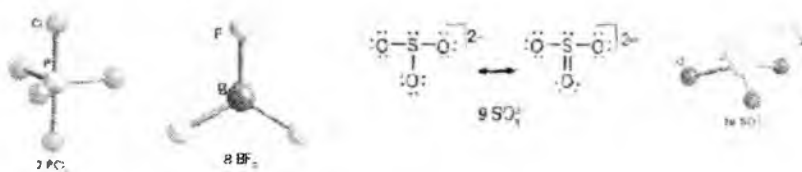
3. Molekula geometriyasi markaziy atomning qo‘shni atomlar bilan hosil qilgan σ -bog‘lari soniga bog‘liq, lekin π -bog‘larning taʼsiri unchalik katta bo‘lmaydi.

4. Tugallanmagan valent qobig‘ida elektronlar jufti valent qobig‘i to‘lgan elementlarnikiga qaraganda kattaroq hajmni egallashga intiladi va shu sababli ular orasidagi itarilish kuchi zaiflashadi.

5. Valent qobig‘i to‘lgan markaziy atomda bir yoki bir necha erkin elektron juftlari bo‘lgani holda u valent qobig‘i to‘lmagan ikkinchi element bilan bog‘langan bo‘lsa, markaziy atomning erkin elektron juftlari ikkinchi atomning bo‘sh elektron orbitallariga ko‘chadi. Bunda birinchi atomdagi juftning stereokimyoviy aktivligi yo‘qolishi mumkin.

VEJI modeli bo'yicha elektron juftlarining joylashish shakli

Elektron juftlar soni:	Geometrik formasi	
2	Chiziqli	HCN, CO ₂
3	Tekis uchburchakli	BF ₃ , SO ₃ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
4	Tetraedr	CH ₄ , SO ₄ ²⁻
5	Trigonal bipiramida	PCl _{5(g)} , SOF ₄ [*]
6	Oktaedr	SF ₆ , IO(OH) ₅ [*]



2.1-rasm. Ba'zi molekularning fazoviy tuzilishi

Valent bog'lanishlar usuli (VBU)

Valent bog'lanishlar usulini Lyuisning empirik usulining kvant-mexanika yordamida rivojlantirilishi deb qarash mumkin. VBU ga binoan har bir kimyoviy bog'ga bir juft elektron to'g'ri keladi. Shu sababdan, bu usulni ba'zan lokallashgan juftlar usuli deb ham yuritiladi.

Vodorod molekulasini hosil bo'lishini kvant mexanika asosida tushuntirish uchun V.Gaytler va F.London 1927-yilda taklif qilgan va L.Poling rivojlantirgan valent bog'lanishlar nazariyasidan foydalanildi. Bu nazariyaga muvofiq kimyoviy bog' hosil bo'lishi uchun quyidagi shartlar bajarilishi kerak.

1. O'zaro birikuvchi atomlarda elektronlarning spinlari qarama-qarshi yo'nalishga ega bo'lishi kerak, chunki antiparalel spinli ikki elektron bir-biriga yaqinlashganda, ularning elektron buluti bir-birini qoplaydi, natijada shu ikki elektron bir-biri bilan juftlashadi.

2. Hosil bo'lgan yangi elektron juft umumiy bo'ladi. Bog' hosil qilishda qatnashgan atomlarning qolgan elektronlari bilan

birgalikda elektronlar bilan to'lgan qobiq hosil qilinganda barqaror elektron konfiguratsiya hosil bo'ladi.

3. Valent qobig'ida toq elektronlar soni bittadan ortiq bo'lsa, bu atomning hosil qiladigan bog'lar soni ham ko'p bo'ladi. Ikki atom orasida bitta sigma simmetriyali bog' hosil bo'ladi, atomning qolgan elektronlari ayni atomlar orasida π -bog' hosil qiladi yoki boshqa atomlar bilan σ -bog' hosil qilishi mumkin. Ba'zan juftlashmagan (toq) elektronlar hammasi ham bog'lovchi juft holatga o'tmay qolishi mumkin.

2.4. Vodorod molekulasi

Ikkita izolyasiyalangan ikki elektronli vodorod atomlari uchun to'liq funksiyasi quyidagicha yoziladi $\psi = \phi_A(1) \phi_B(2)$, bu yerda ϕ_A A indeksli vodorod 1-s orbitali. Atomlar yaqinlashganda qaysi elektron birinchi yoki ikkinchi A atomda joylashganligini bilib bo'lmaydi. $\psi = \phi_A(2) \phi_B(1)$, deb yozish ham to'g'ri bo'ladi, bunda ikkinchi elektron A atomda, birinchi elektron B atomda joylashgan bo'ladi. Kvant mexanikasiga asosan, ikki holat teng ehtimollikka ega bo'lsa, holat funksiyasi har bir konfiguratsiya superpozitsiyasi bilan bayon qilinishi mumkin, shuning uchun molekula holati chiziqli kombinatsiya bilan tavsiflanadi. $\Psi = \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1)$. Bu funksiya VB usuli bo'yicha H-H bog'i uchun normirlanmagan to'liq funksiyasi deyiladi. Bog' hosil bo'lishini ikki elektron ikki yadro orasida bo'lishi yuqori ehtimollikka ega deb tasavvur qilib, ularni bog'lab turibdi deyish mumkin. Normal holda $\psi = \phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_A(2) \phi_B(1)$ to'liq holati interferensiyasi sodir bo'ladi va yadroorasi fazosida natijaviy to'liq funksiyasining qiymati kattalashadi.

Pauli prinsipiga asosan (3) tenglama faqat juftlashgan spinli elektronlarga qo'llash mumkin, shuning uchun Valent bog'lanish usuli bo'yicha bog'lanishda faqat juftlashgan elektronlar qatnashadi. (3) tenglama bo'yicha bayon qilinadigan elektron taqsimlanish σ -bog'lanish deyiladi. σ -bog' yadrolar orqali o'tuvchi o'qqa nisbatan silindrik simmetriyaga ega bo'ladi va unda ishtirok etuvchi elektronlar bu o'qqa nisbatan nol bo'lgan orbital

burchak momentiga ega. H_2 molekulasining potensial energiya egrisi – energiyaning yadrolar orasidagi masofaga bog‘liqligini ko‘rsatuvchi energiyadir; uni yadrolar orasidagi masofa R ni o‘zgartirish va masofa qiymatlariga to‘g‘ri keluvchi har bir energiya uchun hisoblab topiladi. Ikkita izolyasiyalangan H atomlari orasidagi masofa bog‘ uzunligiga yaqinlashgan sari sistema energiyasi pasayadi va har bir elektron boshqa atomga migratsiya qilishi mumkin. Lekin keyingi energiya kamayishiga ikkita musbat zaryadlangan zarrachalarning itarilishi to‘sqinlik qiladi. Energiyaga bu musbat qo‘shilish R kamayishi bilan ortadi. Demak, potensial energiya egrisi minimum orqali o‘tadi va kichik yadrolararo masofada katta musbat qiymatlarga intiladi. Minimumga to‘g‘ri kelaqigan energiya qiymati D_e bilan belgilanadi. Minimum qanchalik chuqur bo‘lsa, atomlar bir-biri bilan kuchli bog‘langan bo‘ladi. Potensial egrisi qiyaligi molekula energiyasi bog‘ uzunligi ortishi va kamayishi bilan haqiqiy molekula energiyasi qanchalik tez o‘zgarishini ko‘rsatadi. Shunday qilib, egri qiyaligi molekula tebranma harakati chastotasini aniqlaydi. Molekula, potensial energiyasi egrisi molekula energiyasini yadrolararo masofaga bog‘liq o‘zgarishini ko‘rsatadi.

2.5. Bir xil yadroli ikki atomli molekulalar

Shunga o‘xshash tavsifi yanada murakkab molekulalar uchun qo‘llanilishi mumkin, ikki atomli molekulalar ikkala atomni o‘z ichiga olgan bir xil elementlardan iborat bo‘ladi. (masalan, azot molekulasini N_2). Azot molekulasini hosil bo‘lishini bayon qilish uchun, har bir atomning valent elektron konfiguratsiyasi ko‘rib chiqiladi. Azotning valent qobig‘i $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ekanligi ma’lum. Agar atom yadrolari o‘tadigan o‘q sifatida z o‘qi tanlansa, 2.2-rasmda ko‘rsatilgandek, bir atom p_z orbital bilan ikkinchi atom p_z orbitallari qoplashishi bilan tasvirlash mumkin.

Ikki qarama qarshi yo‘nalgan p -orbitallardan σ bog‘ hosil bo‘ladi. Bu (3) fazoviy to‘lqin funksiya bilan ifodalaniladi. Lekin bu yerda χ_A va χ_B sifatida $2p_z$ orbitallar bo‘ladi. Qolgan $2p$ orbital σ

bog' hosil qilishga qatnashmaydi (o'qqa nisbatan silindrik simmetriyaga ega emas), qolgani ikkita π bog'ni hosil qilishda qatnashadi. π bo'ni hosil qiladigan spin juftlari ikki p orbital fazoda o'zaro yonma yon joylashadi.

N_2 molekulasida ikkita π bog' bor: ulardan biri ikki qo'shni $2p_x$ orbitallarning, boshqasi esa boshqa ikki $2p_y$ orbitallardan qo'shilishidan hosil bo'ladi. Azot molekulasida to'liq bog'lar to'plami ikkita π va bitta σ ni hosil qiladi, bu esa azot (3.3-rasm) fazoviy strukturasi mos keladi.



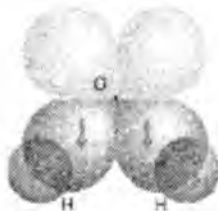
2.2-rasm. π bog'ining hosil bo'lishi



2.3-rasm. N_2 molekulasini fazoviy tuzilishi. Bitta σ va ikkita π bog'

2.6. Ko'p atomli molekulalar

Ko'p atomli molekulaga biz H_2O molekulasini misol qilib keltirishimiz mumkin. Vodorod atomining valent elektron konfiguratsiyasi $1s^1$ va O atominiki esa $2s^2 2p_z^2 2p_y^1 2p_x^1$ holatda bo'ladi. Bu ikki elektron juftlarida O 2p orbitalning elektronlarini har biri bilan H ning 1s elektronlarini biriktiradi va natijasida har bir birikish σ bog' hosil qiladi. Chunki har bir $2p_y$ va $2p_z$ orbitallar 90° gradus ostida yotadi. Bu ikki σ bog' ham boshqalari kabi 90° ostida yotadi. (2.4-rasm). Shuningdek H_2O molekulasidagi bog' orasidagi burchak ulardan farq qilib 104.5° da bo'lishi aniqlangan. Shunga o'xshash struktura, ammiak molekulasidagi N atomi uchta H atomini elektronini biriktirib olishda uchta yarim to'lgan elektron pog'onasi ishtirok etadi. Ammiak molekulasining fazoviy strukturasi trigonal piramida shaklida bo'lib, undagi bog'lar orasidagi burchak 90° bo'lmay, balki 107° ekanligi ma'lum.



2.4-rasm. VBU bo'yicha H_2O molekulasining hosil bo'lishi. Bu molekulada ikkita σ -bog'i O 2p va 1s orbitallarning qo'shilishidan hosil bo'ladi.

Boshqa bir ko'p atomli molekula hosil qiladigan birikmalarga to'rt valentli C atomi to'rtta bog' orqali birikma hosil qiladi. C atomining tashqi electron qobig'idagi bog' hosil qilishda qo'zg'almagan holatda $2s^2 2p^1_z 2p^1_y$, to'rt emas ikkita bog' hosil qiladi.

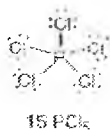
a) G'alayonlanish

Valent bog'lanish usulining yaqqol kamchiligi uglerodning odatdagi to'rt valentligi, ya'ni to'rtta bog'lanish hosil qilishini tushuntira olmasligidadir. S ning asosiy holat konfiguratsiyasi $2s^1 2p^1_z 2p^1_y 2p^1_x$ qaysiki, uglerod atomi faqat ikkita to'rtta emas, bog' hosil qilishini ko'rsatadi. Bu kamchilik g'alayonlanish sodir bo'lishi, ya'ni elektronning yuqoriroq energiyali orbitalga sakrab o'tishi tahmin qilinishi bilan tushuntiriladi. Bunday elektron o'tishi energiya sarfi talab etsa ham, mustahkam bog'lar hosil bo'lishi bilan va ko'p sonli natijasi energiya yutug'ini beradi. Bunday jarayon real emas, atom qandaydir bir holda g'alayonlangan holga o'tishi va keyin bog' hosil qilishi; bu faqat umumiy energiya o'zgarishiga bog' hosil qilinishi bilan hissa qo'shilishidir.

(b) Gipervalentlik

2-davr elementlari Li dan Ne gacha, shuningdek oktet qoidasi ustuvor bo'ladi, lekin elementlarning keying davrlarda uni og'ishini ko'rsatadi. Misol uchun, PCl_5 bog'ida valent qobig'ida P da 10 ta elektron bilan bog'lanadi, har bir P—Cl da bir juft(15). Xuddi shunday SF_6 molekulasida ham S atomida 12 ta elektron

bo'lishi kerak chunki F atomi markaziy S bilan elektron juftlar orqali bog'langan (16). Bog'lanishning bu turida bir atom yani markaziy atom boshqalari bilan 2 dan ziyod bog' orqali bog'lanadi. Gepervalentlikni an'anaviy tushuntirish to'lmagan d orbitallarda mavjudligini tushuntiradi, P atomi 8 dan ortiq elektronni sig'dira oladi agarda 3d vakant orbital ham qatnashsa. PCl_5 da 5 juft elektronlar bor, bu bog'lanishda 3d ni ishlatishimiz zarur orbitalning valent qobig'ida to'rtta 3s va 3d mavjud. 2 davrda 2d orbitalning yo'qligi uchun unday xususiyatga ega emas.



(c) Gibridlanish

Atom orbitallar bir xil atom bilan qo'shilsa gibrid orbital hosil bo'ladi: har bir maxsus molekulyar geometriyaga muayyan gibridlanish sxemasi mos tushadi.

14 guruh AB_4 molekulasini bog'ini tasvirlaydi, chunki uning hosil bo'lishida bir turida 3ta σ (ϕ_B va ϕ_{A2p} shakli uchun), va turli xarakterni aniqlashda to'rtta σ qoshiladi (ϕ_B va ϕ_{A2s} xolat uchun), quyerdagi bog' tabiati bir xil yani har bir A—B bog' ekvivalent bo'ladi, misol uchun CH_4 da.

Gibridlanish natijasida elektron bulut simmetrik shaklga ega bo'ladi. Erkin holatdagi atomlarning orbitallari gibridlangan holatda bo'lmaydi, gibridlanish atomlardan molekular hosil bo'lishida yuzaga chiqadi. Gibrid orbitallar o'zining kattaroq qismi bilan boshqa atomlarning elektron bulutini ko'proq qoplaydi. Shu sababli gibridlangan orbitallar ishtirokida hosil bo'lgan bog'lanish burqaror bo'ladi.

Gibrid orbitallarning bu shakllari maxsus tizimda kombinatlashadi.

$$\begin{aligned}
 h_1 &= s + p_1 + p_2 - p_3 & h_2 &= s - p_1 - p_2 + p_3 \\
 h_3 &= s - p_1 + p_2 - p_3 & h_4 &= s - p_1 - p_2 - p_3
 \end{aligned}
 \quad (2.3)$$

Shuningdek, orbitallar komponentlari o'rtasidagi to'siq bo'ladi, har bir gibril orbital kattaroq belgilarida qarama-qarshi yo'nalish kichikroq nuqtalar bo'ladi. Gibril orbitallar orasidagi burchak 109.47 bo'lganida tetragonal shaklni beradi.

Biz buni hozirda oson aniqlash uchun CH₄ ni ko'ramiz, bunda molekula bir xil qiymatli to'rtta C-H dan iboratligi uchun tetragonal shaklga ega. Uglerod atomi 4 ta σ bog' orqali H bilan bog'langan.

Gibril orbitallar turli kombinatsiyalarda turli xil fazoviy shakllar hosil qiladi. Qo'shbog'lar sp^2 gibril langan holatda bo'ladi. 2.3-jadvalda ko'p uchraydigan ayrim gibril lanish turlari keltirilgan. Har bir gibril bitta s va uchta p orbitaldan tuzilgan, bu sp^3 gibril lanish deyiladi.

2.3 – jadval

Ko'p uchraydigan ayrim gibril lanish turlari

Koordinatsion soni	Fazoviy tuzilishi	Gibril lanishi
2	Chiziqli	sp, pd, sd
	burchakli	sd
3	Trigonal tekislikli	sp^2, p^2d
	Assimmetrik tekislikli	spd
	Trigonal piramida	pd^2
4	Tetraedr	sp^3, sd^3
	Qiyshiq tetraedr	sp^2d^2, p^3d, pd^3
	kvadrat	p^2d^2, sp^2d
5	Trigonal bipiramida	sp^3d, spd^3
	Tetragonal piramida	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
	Pentagonal tekislikli	p^2d^3
6	Oktaedr	sp^3d^2
	Trigonal prizma	spd^4, pd^5
	Trigonal antiprizma	p^3d^3

Molekulyar orbitallar usuli

2.7. Nazariyaga kirish

Hozirgi kunda noorganik molekulalarning deyarli barcha hisoblashlari molekulyar orbitallar usuli yordamida amalga oshiriladi. Biroq ayrim hollarda sifat tahlili uchun Valent bog'lanishlar usuli ahamiyatlidir.

Gomoyadroli ikki atomli molekulalar va ikki atomli ionlarni ko'rib chiqishdan boshlaymiz. Bu zarrachalarning tuzilishi to'g'risidagi tasavvurlar ikki atomli geteroyadroli, ya'ni ikki xil elementlardan tuzilgan molekulalarga osonlik bilan o'tish imkonini beradi.

Nazariya asoslangan yaqinlashuv. Atomlarning elektron tuzilishini bayonidagi kabi orbital yaqinlashuv tamoyilidan foydalaniladi, ya'ni N elektronlar uchun ψ to'lqin funksiyasi bir elektronli to'lqin funksiyalari ψ ko'paytmasi kabi yozilishi taxmin qilinadi: $\psi = \psi(1) \psi(2) \dots \psi(N)$. Bu ifodaning ma'nosi birinchi elektron $\psi(1)$, -ikkinchisi $\psi(2)$ bilan ifodalanadi va h. Bu bir elektronli funksiyalar molekulyar orbitallardir. Atomlarda bo'lgani kabi bir elektronli to'lqin funksiyasi kvadrati molekuladagi elektronning taqsimlanish ehtimolligini aniqlaydi.

Elektron orbital katta amplitudaga ega molekulyar orbitalda bo'lish ehtimolligi ko'p bo'ladi, tugunlardan o'tuvchi orbitalda esa mavjud bo'la olmaydi.

Keyingi yaqinlashuv yadro yaqinidagi elektronning to'lqin funksiyasi shu atomning atom orbitalidan amalda farq qilmasligiga asoslanadi. Masalan, molekulada elektron H atomi yadrosiga yaqin joylashgan bo'lsa, uning to'lqin funksiyasi shu atomning $1-s$ orbitalidir. Demak, har bir atomdan berilgan atom orbitallari superpozitsiyasi sifatida birinchi yaqinlashuvni tuzish mumkin. Molekulyar orbitallarni bunday modellash atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi deb ataladi.

MO larni AOCHK sifatida tuzilayotgan paytda quyidagi shartlarga rioya qilish zarur.

1. Kombinatsiyalanayotgan AO larning energiyasi bir-biriga yaqin bo'lishi kerak.

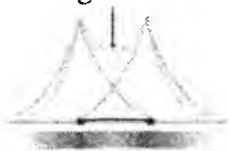
2. MO ni hosil qiluvchi AO lar bir-birini qoplay olishi kerak.

3. MO larni hosil qiluvchi AO lar molekulani hosil qilgan yadrolarni birlashtirib turuvchi o'qqa nisbatan bir xil simmetriya xossalriga ega bo'lishi kerak.

a) Bog'lovchi va bo'shashtiruvchi orbitallar. ψ -bog'lovchi orbitalga misol bo'ladi. Bu orbital elektronlar bilan band bo'lsa, izolyasiyalangan atomlarga nisbatan molekulaning energiyasi past bo'ladi. Birinchi yaqinlashuv bo'yicha kimyoviy bog'lanishni muhokama qilinganda, ψ_+ ning bog'lovchilik xarakteri, yadrolar orasidagi to'lqin funksiyasi amplitudasining oshishiga sabab bo'luvchi, ishorasi bo'yicha bir xil ikki atom orbitalning interferensiyasi bilan tushuntiriladi (2.5-rasm).

ψ_+ orbitalda joylashgan elektron yadrolar orasidagi fazoda yuqori ehtimollik bilan mavjud bo'ladi va ikkala yadro bilan kuchli o'zaro ta'sirlashuvda bo'ladi. Demak, orbitallarning qoplanishini, ya'ni yadrolar oralig'ida elektronning bo'lish ehtimolligini ortishiga olib keluvchi, bir orbitalning boshqa orbital joylashgan sohada tarqalishiga bog' mustahkamligi o'lchovi deb hisoblash mumkin.

ψ_- -bo'shashtiruvchi orbitalga misol bo'ladi. Bu orbital elektronlar bilan band bo'lganda molekula energiyasi alohida atomlar energiyasidan yuqori bo'ladi. Bu orbitaldagi elektronning, yuqori energiyasi turli amplituda qiymatli ikki orbitalning interferensiyasidan vujudga keladi, bunda to'lqin funksiyasi amplitudalari ayriladi va ikki yadro orasida tugun yuzasi hosil bo'ladi (2.6-rasm). ψ_- orbitalni egallovchi orbital yadrolar oralig'idagi fazodan cheklangan bo'ladi va energetik jihatdan qulay bo'lmagan holatni egallaydi.



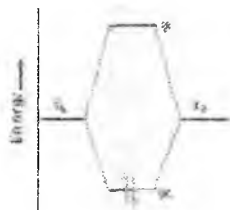
2.5-rasm. Elektron zichligining yadrolar orasida ortishi bir xil amplitudali qo'shni orbitalar interferensiyasi natijasida yuzaga keladi



2.6-rasm. Bo'shashtiruvchi molekulyar orbitallarda tugun yuzasiga olib keluvchi turli qiymatli amplitudalarga ega bo'lgan atom orbitalar interferensiyasi

Odatda, ko'p atomli molekulaning molekulyar orbital energiyasi molekullararo tugunlar qancha ko'p bo'lsa shuncha yuqori bo'ladi. Energiyaning ko'tarilishi elektronlarni yadrolaro fazodan yanada ko'proq siqib chiqarilishini ko'rsatadi.

H₂ molekulasini ikki molekulyar orbitali energetik pog'onalari o'zaro joylashuvi 2.7-rasmda ko'rsatilgan.



2.7-rasm. Bu molekulyar orbitallar energetik diagrammasining yaqqol misolidir

Ikki molekulyar orbitallari energetik farqi absorpsion spektroskopiya natijalari asosida aniqlanishi mumkin, H₂ molekulasini uchun 11,4eV sohada yutilish kuzatiladi (ultrabinafsha sohada, 109 nm to'lqin uzunligiga to'g'ri keladigan) bu elektronni bog'lovchi orbitaldan bo'shashtiruvchi orbitalga o'tishiga to'g'ri keladi. H₂ molekulasi 4,5 eV ga teng dissotsilanish energiyasi bog'lovchi orbital va izolyatsiyalangan atomlar energiyasi orasidagi farqni bildiradi.

Pauli prinsipiga asosan, molekulyar orbitallardagi elektronlar soni ikkita bilan chegaralangan, shuningdek, bu elektronlar spinlari juftlashishi shart. Pauli prinsipiga asosan, Valent bog'lanish usuli kabi MO usulida ham elektronlar jufti hosil bo'lishi bir xil muhimdir, MO usuli bo'yicha ham, mustahkamligiga hissa qo'shuvchi orbitalda maksimal ikki elektron joylashishi mumkin. Masalan, N₂ molekulasini izolyatsiyalangan atomlarga nisbatan kichikroq energiyaga ega bo'ladi, chunki, ψ_+ orbitalda joylashadi va ikkalasi ham minimal energiyaga to'g'ri keladi. Agar bitta elektroni bog'lovchi orbitalda joylashgan bo'lsa kuchsizroq bog'lanishga ega bo'lishi mumkin, masalan H₂⁺ zarracha qisqa yashovchi faqat gaz fazada mavjud

bo'luvchi zarracha sifatida mavjuddir. Uning dissotsilanish energiyasi 2,6eV. Ikki elektronga nisbatan uch elektron bo'lishi avzallikka ega emas, chunki uchinchi elektron bo'shashtiruvchi ψ_- orbitalda joylashadi, demak, molekula mustahkamligi kamayadi. To'rtta elektron mavjud bo'lganda ψ_- -bo'shashtiruvchi orbital bo'shashtiruvchi effekti ψ_+ -orbital bohlovchi effektini kompensatsiyalaydi. Bog' hosil bo'lmaydi. Bundan kelib chiqadiki, faqatgina 1s-orbitallardan iborat bog' hosil qilishga xos to'rt elektronli molekullar, masalan, He₂ dissotsiatsiyaga nisbatan beqaror bo'ladi.

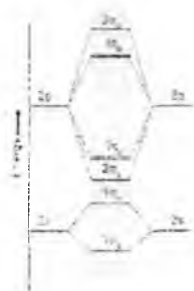
Bog'lovchi orbitallar bir xil amplitudali qo'shni orbitallar interferensiyasi natijasida yuzaga keladi. Bo'shashtiruvchi orbitallar tugun yuzasi hosil bo'lishiga olib keluvchi turli qiymatli amplitudalarga ega bo'lgan atom orbitallar interferensiyasi natijasidan hosil bo'ladi.

2.8. Gomoyadroli ikki atomli molekullar

Ikki atomli molekullar tuzilishi standart programma asosida hisoblansa ham hisoblashlar qiymatlarini tajribaviy usulda tasdiqlanishi shart. Elektron tuzilish to'g'risidagi aniq bayonlar fotoelektron spektroskopiya usulida olinishi mumkin.

Quyida MO usuli ikki atomli molekullarni o'rganish uchun fotoelektron spektroskopiya va boshqa usullardan olingan natijalarni tushuntirish masalasi ko'rib chiqiladi. H₂ molekulasi kabi birinchi navbatda molekulyar orbitallarni tuzish uchun foydalaniladigan minimal bazislar to'plami, ya'ni atom orbitallarining kichik to'plamini aniqlab olish kerak. Ikkinchi davr elementlari uchun minimal to'plam har bir atom bitta valent s-orbitallari va uchta p-orbitallari, ya'ni sakkizta orbitaldan iborat. Yuqorida aytilgandek, N ta atom orbitaldan N ta molekulyar orbital hosil qilinishi mumkin. Sakkizta molekulyar orbitalni hosil qilish uchun atomlar valent qobig'i sakkizta (to'rttadan har bir atom uchun) minimal to'plami qanday tuzilishi ko'rsatilgan. Keyin Pauli prinsipi asosida molekula asosiy holati elektron konfiguratsiyasi oldindan aytib beriladi.

Bazis to'plamni hosil qiluvchi atom orbitallar energetik pog'onalari molekulyar orbitallar diagrammasi ikki tomonida ko'rsatiladi (2.8-rasm). σ -orbitallar yadrolarni tutashtiruvchi o'qqa nisbatan silindrik simmetriyaga ega bo'lgan atom orbitallar qoplanganda (uni ko'pincha z o'qi sifatida qabul qilinadi) hosil bo'ladi. σ -belgisi, orbital silindrik simmetriyaga ega ekanligini bildiradi. SHunday qilib, molekulyar σ -orbitallar ikki atomning 2s 2p_z orbitallaridan 5-rasmda ko'rsatilgandek hosil bo'ladi.

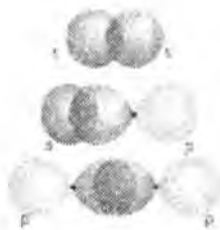


2.8-rasm.

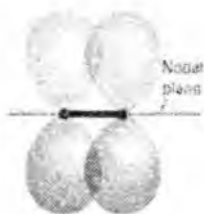
2-davr elementlari

F_2 va N_2 MO

diagrammalari



2.9-rasm. σ va π bog'larning hosil bo'lishi



Silindrik simmetriyali to'rta (A atom 2s va 2p_z orbitallari va B atomning tegishli orbitallari) orbitaldan to'rta molekulyar σ -orbitallarni hosil qilish mumkin. Ulardan ikkitasi bog'lovchi va ikkitasi bo'shashtiruvchi. Energetik diagramma to'laligicha 2.7-rasmda keltirilgandek tuziladi (orbitallar 1 σ , 2 σ deb) kichik energiyali orbitaldan boshlab belgilanadi.

Qolgan z o'qi orqali o'tgan tugun yuzaga ega bo'lgan, har bir atom ikkita 2p –orbitali π -orbital hosil qilib qoplashishadi. Bog'lovchi va bo'shashtiruvchi π -orbitallar ikkita 2p_x va ikkita 2p_y orbitallarning o'zaro qoplashishi natijasida hosil bo'ladi. Bunday qoplashish ikki juft ikki marta ayniy orbitallarni hosil qiladi.

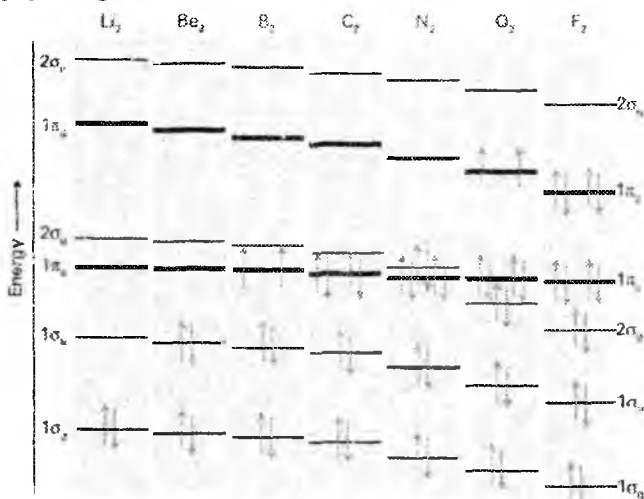
MO usuli bo'yicha ikki atomli molekullarni bayon qilish quyidagicha amalga oshiriladi.

1. N ta atom orbitallar bazis to'plamidan molekulyar orbitallar tuziladi. Ikkinchi davr uchun $N=8$.

2. Simmetriyasi bo'yicha sakkizta orbital ikki tip to'rtta σ va to'rtta π -orbitallarga ajratiladi.

3. To'rtta π -orbitallar bitta ikki marta ayniy bog'lovchi orbitallar juftini va bitta ikki marta ayniy bog'lamovchi orbitallar juftini hosil qiladi.

4. To'rtta σ -orbital energiya barcha sohasini qoplaydi: ulardan biri bog'lovchi, boshqasi bog'lamovchi, qolgan ikki σ -orbital ular orasida joylashgan.



2.10-rasm. 2-davr elementlari MO xususiyatlari

Fotoelektron spektroskopiya va kompyuter hisoblashlar (molekulalar uchun Shredinger tenglamasi natijalari) 2.10-rasmda ko'rsatilgan energetik diagrammani tuzish mumkin. Bundan ko'rinadiki, Li_2 dan N_2 gacha orbitallarning joylashishi rasmda ko'rsatilgandek bo'ladi, O_2 va F_2 lar uchun 2σ va 1π -orbitallar tartibi o'zgaradi va 4-rasmdagidek sxema hosil bo'ladi. Teskari tartib ikkinchi davr bo'yicha o'ngdan chapga o'tganda $2s$ va $2p$ orbitallari energetik farqlari oshishi sababli yuzaga keladi.

Molekulalar uchun elektron konfiguratsiyani tuzish prinsipi.

Atomlar kabi molekularlar uchun elektron konfiguratsiya energetik pog'onalar diagrammasi jamlangan holda ishlatiladi. Orbitalar energiyaning ortib borishi tartibida to'lib boradi. Har bir orbitalda ikkitadan ko'p bo'lmagan juftlashgan elektron joylashgan bo'ladi. Agar elektron joylashishi uchun bittadan ko'p orbital mavjud bo'lsa, (chunki ular ayniy π -orbitallar kabi energiyasi bir xil) orbitalar alohida to'ladi. Bu holatda yarmigacha to'lgan orbitaldagi elektronlar parallel spinga ega bo'ladi, bu qoida atomlar uchun Gund qoidasiga to'g'ri keladi.

Kichik o'zgarishlar bilan bu qoidalar ikkinchi davr elementlari uchun asosiy holatda qo'llanilishi mumkin. Masalan, o'nta elektronga ega bo'lgan N_2 molekulasining elektron konfiguratsiyasi: $N_2: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$

Molekulyar orbitalar atom orbitalar kabi yoziladi: orbitalar energiyalarni ortib borishi tartibida sanab o'tiladi, elektronlar soni esa yuqoridagi indeksida ko'rsatiladi.

2.9. Geteroyadroli ikki atomli molekularlar

Geteroyadroli ikki atomli molekularlarning molekulyar orbitalari gomoyadroli molekulyar orbitalardan farq qilib, har bir atom orbitaldan teng bo'lmagan hissalarga ega bo'lgan ikki atomli molekularlar hosil bo'ladi. Har bir molekulyar orbitalning o'ziga xos shakli bor.

$$\psi = C_A\chi_A + C_B\chi_B + \dots \quad (2.6)$$



2.11-rasm. Turli xil energiyali ikki atom orbitaldan hosil bo'ladigan molekulyar orbital energetik holat diagrammasi. Kam energiyali atom orbitalari birinchi navbatda quyiroqda joylashadi va aksincha. Yuqori energiyali atom orbitalari iloji boricha kamroq energiyali holatda mavjud bo'ladi.

Biz ko‘rib chiqayotgan yozilmagan orbitallarni shakllantirish uchun to‘g‘ri simmetriya orqali σ -yoki π -bog‘lar bilan bog‘langan boshqa barcha orbitallarni o‘zichiga oladi. Gomoyadroli orbitallardan farqli o‘laroq C_A va C_B ning koeffitsientlari teng emas. Yoki $C_A^2 > C_B^2$, χ_A asosiy molekulyar orbital hisoblanib B atomning elektronlari A atomning orbitaliga yaqinlashish ehtimoli hisoblanadi. Qarama-qarshi ravishda ikki atomli geteroyadroli molekulyar orbitallarning hosil bo‘lishida elektromanfiyligi katta atom ko‘proq va elektromanfiyligi kichik atom esa bog‘lanish uchun o‘zining kamroq hissasini qo‘shadi.

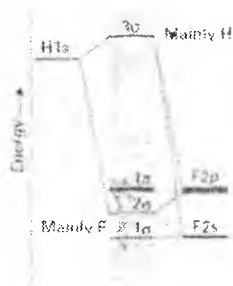
(a) Geteroyadroli molekulyar orbitallar

Asosiy tushunchalar: geteroyadroli ikki atomli molekular qutbli bo‘ladi; bog‘lovchi elektronlarni elektromanfiyroq atom atrofida, bo‘shashtiruvchi elektronlarni esa, kam elektromanfiy atom atrofida toppish ehtimolligi yuqori bo‘ladi.

Molekulyar orbitallar hosil bo‘lishida elektromanfiyligi katta atomga odatda ko‘proq ulush to‘g‘ri keladi, chunki kuchliroq tortilishi ularning bog‘langan holatda turishi uchun qulay holat hisoblanadi. Teng bo‘lmagan ikki atomning elektronlarining juftlashishidan qutbli kovalent bog‘ yoki ion bog‘lar hosil bo‘ladi. Ion bog‘lanishda bir atom hosil bo‘lgan elektronlarni to‘liq o‘ziga tortadi. Kam elektromanfiy atomda esa bo‘shashtiruvchi elektronlar yig‘iladi (2.11-rasm), bo‘shashtiruvchi elektronlar uchun bu joy energetik jihatdan noqulay bo‘lib ularning bo‘lish ehtimoli kamayadi.

Geteroyadroli va gomoyadoli atomli ikki atomli molekular uchun yana bir farq turli atom orbitallarining umumiy energiyalari o‘rtasidagi tafovutga borib taqaladi. Kam energiyali ikki to‘lqin funksiyalarning ajralishini biz oldin ham qarab chiqqanmiz. Bu energiyalar ajralishiga bog‘liq bo‘lib, kam energiyali holatlarda gomoyadroli molekularga nisbatan geteroyadoli ikki atomli molekularlarda kamroq kuzatiladi, bu holat turli molekularlarda energiyaning kompensatsiyalanishini nazarda tutadi. Shu bilan birga, biz albatta, boshqa faktorlarni hisobga olmasdan (orbitallar hajmi va qoplanish yo‘llari) A-B bog‘lanishlar A-A

bogʻlanishlardan kuchsiz boʻladi deya olmaymiz. Masalan, geteroyadroli CO molekulasida umumiyl bogʻlanish energiyalari tegishli 1070 kJ/mol va 946 kJ/mol ga teng.



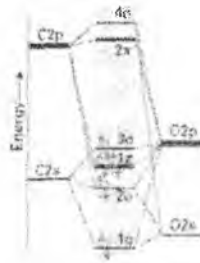
2.12-rasm. HF uchun molekulyar orbitallarning energetik holatlar diagrammasi. Unda atomlarning ionlanish energiyalari ham tasvirlangan.

(b) Vodorod ftorid

Asosiy tushunchalar: Vodorod ftoridida bogʻlovchi orbitallar asosan F atomi atrofida jamlanadi va boʻshashtiruvchi orbitallar H atomi atrofida jamlangan boʻladi.

Umumiy oddiy misol sifatida, geteroyadroli ikki atomli molekula HF ni qarab chiqamiz. Molekulyar orbitalning shakllanishida 5 ta valent orbitallar: H atomidan 1s va F atomidan 2s va 2p qatnashadi; beshta atom orbital asosiga qurilgan molekulyar orbitalda jami $1+7 = 8$ ta valent elektron bor.

HF ning σ orbital H 1s, F2s va F2p_z orbitallari (z oʻqi boʻylab) asosida hosil boʻladi. Bu uch atom orbitalning kombinatsiyasidan uchta σ molekulyar orbital uchun $\psi = C_1\chi_{H1s} + C_2\chi_{F2s} + C_3\chi_{F2p}$. Bu holatda F2p_x va F2p_y orbitallar oʻzgarish qoladi, ular π simmetriyaga ega va bu simmetriyaga H valent orbitali simmetrik emas.

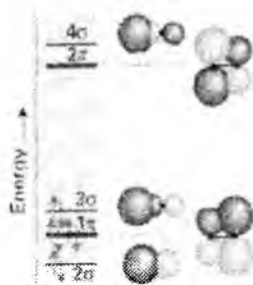


2.13-rasm. CO uchun molekulyar orbitallarning energetik holat diagrammasi.

Bu π orbitallar yuqorida aytib o'tilgan bog'lanmaydigan orbitallarga to'g'ri keladi va bitta atom bilan chegaralangan molekulyar orbitallar hosil bo'ladi. E'tibor qiling, geteroyadoli ikki atomli molekulalarda inversion markaz bo'lmaydi, biz shuning uchun molekulyar orbitallarning g, u klassifikatsiyasidan foydalana olmaymiz.

2.12-rasmda HF uchun molekulyar orbitallarning energiya darajalari diagrammasi keltirilgan. 1π bog'lovchi orbitalning H 1s orbitaldan energiya farqi juda ham katta bo'lgani uchun asosan F 2s ga xarakterli hisoblanadi. Shunga ko'ra, bu orbital asosan F atomining bog'lamaydigan orbitali hisoblanadi. 2π orbital 1π orbitalga nisbatan H 1s va F 2p orasidagi bog'lanishni ko'proq ifodalaydi. 3π orbital bo'shashtirovchi orbital hisoblanib H 1s orbitalining o'zining hususiy 1s orbitalini ifodalaydi va katta energiyaga ega (F orbitallari bilan solishtirganda) shu sababli bo'shashtiruvchi orbitallarga o'z hissasini ko'proq qo'shadi.

Sakkizta valent elektronlaridan ikkitasi atomlar orasida bitta bog'ni hosil qilib, 2π orbital hisoblanadi. Oltitasi 1π va 1σ orbitallarda joylashgan; bu orbitallar bog'lamaydigan orbitallar va F atomida cheklangan bo'ladi. Bu F atomi uchta taqsimlanmagan juftga ega an'anaviy modelga mos keladi. Barcha elektronlarni tasvirlangan molekula konfiguratsiyasi. Bir muhim xususiyatni ta'kidlash lozimki, barcha orbitallar F atomi ustiga to'planishga moyil bo'ladi. Biz fluor atomi qisman manfiy zaryadlanganligi va HF qutbli molekula bo'lishini tajribada aniqlashimiz mumkin.

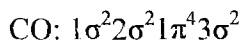


2.14-rasm. CO ning molekulyar orbitalarning sxematik tasviri, atom o'chamlari bilan magnit hossalarini tasviri bilan bog'liqligi.

(c) Uglrod (II) oksidi

Asosiy tushunchalar: Uglrod (II) oksid molekulasida asosan HOMO deyarli bog'lanmaydigan lokallashtirilgan σ orbital hisoblanadi. LUMO esa bo'shashtiruvchi π orbital hisoblanadi.

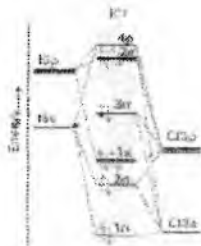
Uglrod (II) oksidning molekulyar orbitallari energetik holat diagrammasini tuzish HF ga nisbatan murakkabroq bo'lib, undagi har ikki atomdagi 2s va 2p orbitallar σ va π molekulyar orbitallar hosil bo'lishida ishtirok etadi. Uning energetik holatlar diagrammasi 2.14-rasmda keltirilgan. Uning asosiy holat konfiguratsiyasi



Bu yerda O atomining 1σ orbitali bog'lamaydigan orbital hisoblanadi. 2σ orbital bog'lovchi. Asosan C 2p orbitallar 1π qo'sh bog'lanish orbitali hosil qiladi. COda HOMO 3σ hisoblanadi, asosan bog'lamovchi xarakterga ega C atomining C $2p_z$ orbitallaridan tashkil topgan. LUMO uchun C 2p orbital xarakterli bo'lib, bo'shashtiruvchi qo'sh bog'lanish mavjud (2.14. rasm). C atomidagi chegara π juft orbitallar lokallashtirilgan bo'lib, bunday kombinatsiya metall karbonillari hosil bo'lishini to'g'ri xarakterlaydi; metall karbonillarida HOMO dagi taqsimlanmagan π orbital metallning LUMO bo'sh orbitali bilan bog'lanishda ishtirok etadi.

C va O o'rtasidagi elektrmanfiylik farq katta bo'lsa-da, CO molekulasida elektr dipol moment (0,1 D) qiymati kichik. Bundan tashqari, manfiy dipol qiymati kamroq elektromanfiylikka ega

bo'lishiga qaramay C atomi ustida bo'ladi. Bu vaziyat taqsimlanmagan juft va bog'lovchi juftlarning o'zaro murakkab ta'siridan kelib chiqadi. O atomining manfiy dipol ta'siri va O atomining taqsimlanmagan juftlari o'zaro va C ning bog'lovchi orbitallari bilan ta'sirlashmaydi deb qarash noto'g'ri. Mantiqiy jihatdan qutbliligi elektromanfiylikdan yumshatuvchi orbitalarga siljishi noto'g'ri.



2.15-rasm. ICl molekulyar orbitallar diagrammasining sxematik ko'rinishi

2.5. Misol. Geteroyadroli ikki atomli molekulasini tarkibini hisoblash.

Galogenlar o'zaro birikmalar hosil qiladi. Buning natijasida intergalogenleri birikmalaridan biri yod monoklorid bo'lib, asosiy orbitallarni 1σ , 2σ , 3σ , 1π , 2π hisoblang. ICl uchun asosiy elektron konfiguratsiyani keltiring.

Javob. Birinchidan, biz molekulyar orbitalni shakllantirish uchun foydalanilgan atom orbitallarni aniqlanadi: bular Cl ning Cl 3s va Cl 3p valent orbitallari va I ning I 5s va I 5p valent orbitallaridir. 2 davr elementlari uchun molekulyar orbitallarni keltirish shakli σ va π orbitallar 2.15-rasmda ko'rsatilgan. Bog'lovchi orbitallar asosan Cl uchun xarakterli bo'lib (chunki u elektromanfiyligi yuqori atom hisoblanadi) bo'shashtiruvchi orbitallar asosan I uchun xosdir. Ularning $7+7=14$ ta valent elektronlari uchun, umumiy konfiguratsiyasi: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 4\pi^2$

Mustaqil topshiriq. Gipoklorit ion uchun umumiy elektron konfiguratsiyani tuzing.

2.10. Bog' xususiyatlari

Biz juft elektronlar hosil bo'lishining ahamiyati ma'lum: ikki elektronlar bitta bog'lovchi orbitalni egallaydi va shu sababli maksimal bitta kimyoviy bog'lanish hosil qilishi mumkin. Biz bog'lanish tartibi tushunchasini kiritish orqali bu fikrni kengaytiramiz.

(a) Bog' tartibi

Asosiy tusunchalar: bog' tartibi molekulyar orbitaldagi ikki atomlar orasidagi barcha bog'lanishlar sonini ko'rsatadi; bog'lanish kuchi qanchalik katta bo'lsa, berilgan atomlar jufti o'rtasidagi bog' tartibi katta bo'ladi.

Bog' tartibi – b , ikki atom orasidagi bog'lovchi va bo'shashtiruvchi elektronlar juftlarining soniga bog'liq. Aniqrog'i bog' tartibi quyidagicha ifodalanadi:

$$b = \frac{1}{2} (n - n^*) \quad (2.7)$$

bu yerda n – bog'lovchi va n^* - bo'shashtiruvchi orbitallardagi jami elektronlar sonini bildiradi. Bog' tartibini aniqlashda bog'lamaydigan elektronlar hisobga olinmaydi.

A Qisqa masala. Ftor molekulasida F_2 quyidagi konfiguratsiyaga ega $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_g^4 1\pi_u^4$ va chunki $1\sigma_g^2, 1\pi_u$ va $2\sigma_g^2$ orbitallar bog'lovchi, lekin, $1\sigma_u^2$ va $1\pi_g^4$ orbitallar bo'shashtiruvchi bo'lib, $b = \frac{1}{2} (2 + 2 + 4 - 2 - 4) = 1$. Demak, F_2 uchun bog' tartibi 1. Unga ko'ra an'anviy bir bog'liq F – F struktura mos keladi. Azot N_2 molekulasida uchun konfiguratsiya $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_g^4$ va $b = \frac{1}{2} (2 + 2 + 4 - 2) = 3$. Bog' tartibi uch bo'lgan holat uchun atomlar orasida uchlamchi bog'lanish bo'lgan $N \equiv N$ struktura mos keladi. Bunday yuqori bog' tartibini molekulaning yuqori entalpiyasi (946 kJ mol^{-1}) tasdiqlaydi, yana bir yuqori bog' tartibli molekula keltiring.

Izoelektronli molekula va ionlar uchun bog' tartibi bir xil bo'ladi, masalan F_2 va O_2^{2-} uchun bog' tartibi 1. CO ning bog' tartibi unga izoelektronli N_2 kabi 3 bo'lib, $C=O$ strukturasi mos.

Biroq bog' tartibini bunday aniqlash geteroyadroli molekular uchun juda oddiy hisoblanadi.

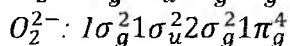
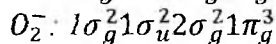
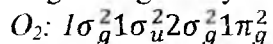
Misol uchun, molekulyar orbitallar qayta hisoblashda va dagi katta bog'lamaydigan orbitallarni b hisoblashda O va C orasida lokallashgan deb qarab hisobga olmaslik kerak. Bunda olingan bog' tartibi o'zgarmaydi. Darsda bog' tartibini hisoblashda karrali bog'lanishlarni hisobga olish, lekin b ning natijasini hisoblash faqat kerakli orbitallarni hisobga olish kerak.

Bog' tartibini aniqlash faqat bitta orbital band qilish imkoniyatini bildiradi. Masalan: O_2^- uchun bog' tartibi 1,5 ga teng. Chunki $1\pi_g^3$ bo'shashtiruvchi orbitalda 3 ta elektron mavjud. N_2 dan bitta elektron chiqib ketishi bog' tartibini 3 dan 2,5 ga o'zgartiradi, chunki N_2^+ hosil bo'ladi. Bu bog' tartibining kamayishi bog' energiyasini (946 dan 855 kJ/mol gacha) va bog' uzunligini N_2 da 109pm dan N_2^+ da 112pm gacha o'zgartiradi.

2.1. Misol. Bog' tartibini belgilash

Kislorod molekulasida O_2 , superoksid O_2^- va peroksid ionlari O_2^{2-} uchun bog' tartibini aniqlang.

Javob. Biz valent elektronlar sonini va ularning molekulyar orbitallarni qanday to'ldirganligini aniqlash va 2.7. bandga ko'ra b ni hisoblang. O_2 , O_2^- va O_2^{2-} uchun 12, 13 va 14 ta valent elektronlarga ega. Ularning konfiguratsiyasi:



Bu yerda, va orbitallar bog'lovchi, lekin va orbitallar bo'shashtiruvchi bo'lib, ularning bog' tartibi

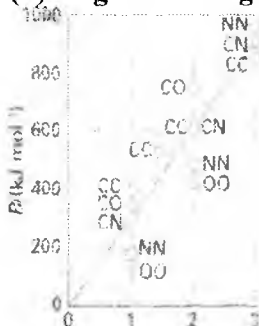
$$O_2: b = \frac{1}{2}(2 + 2 - 2 + 4 - 2) = 2.$$

$$O_2^-: b = \frac{1}{2}(2 + 2 - 2 + 4 - 3) = 1,5.$$

$$O_2^{2-}: b = \frac{1}{2}(2 + 2 - 2 + 4 - 4) = 1.$$

Mustaqil topshiriq. Karbid ioni C_2^{2-} uchun bog' tartibini hisoblang.

(b) Bog' karraliligi



2.16-rasm. Bog' tartibi va bog' mustahkamligi orasidagi bog'liqlik

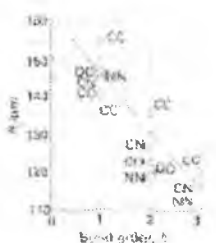
Asosiy tushunchalar: bog' tartibi ortishi bilan atomlar jufti orasidagi bog' mustahkamligi ortib, bog' uzunligi qisqaradi.

Bog' uzunligi va mustahkamligi bog' tartibi o'zaro kuchli bog'liqlik bor. Berilgan atomlar jufti uchun:

Bog' tartibi ortsa, bog' hosil bo'lish entalpiyasi ham ortadi.

Bog' tartibi ortsa, bog' uzunligi kamayadi.

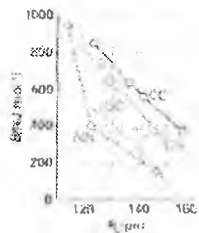
Bu tendensiyalar 2.16 va 2.17-rasmlarda ko'rsatilgan. Bog'liqlik turli elementlarda farq qiladi. 2 davrdagi bog'liqlik C – C bog'lanishlarda zaif, qo'sh bog'lanishning mustahkamligi C = C yakka C – C bog'lanishning mustahkamligidan ikki barobar kamroq.



2.17-rasm. Bog' tartibi va bog' uzunligi orasidagi bog'liqlik

Bu ayniqsa organik kimyoda to'yinmagan birikmalarning reaksiyaga kirishishida yaqqol ko'rinadi. Masalan, yakka bog'lanishli birikmalarga nisbatan eten ka etinning polimerlanish reaksiyalarining energetik jihatdan afzalligi (katalizator

ishlatilmasa) da ko‘rinadi. Bu bog‘liqlikni uglerodning boshqa elementlar bilan hosil qilgan birikmalarida ham hisobga olish kerak. $N=N$ qo‘sh bog‘lanishi mustahkamligi (409 kJ/mol) $N-N$ yakka bog‘lanishnikidan (163 kJ/mol) ikki barobar ko‘proq. uchlamchi bog‘lanishniki $N \equiv N$ esa (946 kJ/mol) besh barobar ko‘proq.



2.18-rasm. Bog‘ uzunligi va mustahkamligi orasidagi bog‘liqlik

Bu karrali $N=N$ bog‘lari polimerlar va uch o‘lchamli birikmalardagi oddiy bog‘lanishlarga nisbatan barqarordir. Mos ravishda fosforning $P-P$, $P=P$ va $P=P$ birikmalari uchun bog‘ entalpiyalari 200, 310 va 490 kJ/molni tashkil etadi.

Fosfor uchun yakka bog‘lanishli birikmalar karrali bog‘laga nisbatan barqaror bo‘ladi. Shunday qilib, fosforning qattiq birikmalarida ham yakka bog‘lanishlar mavjud: oq fosforda tetragonal P_4 molekullari shu jumladan. P_2 fosfor molekullari yuqori bosim va yuqori haroratda oraliq holatlardagina mavjud.

Bog‘ tartibining yuqoridagi berilgan ikki kattaliklarning elementlar juftlari uchun bog‘liqligi quyidagicha:

Bog‘ entalpiyasi orisa, bog‘ uzunligi kamayadi.

2.2. Misol. Bog‘ tartibi, bog‘ uzunligi va bog‘ mustahkamligi orasidagi bog‘liqlikni aytib berish.

2.2-misolda hisoblangan kislorod molekulasi O_2 , superoksid O_2^- va peroksid ionlari O_2^{2-} uchun bog‘ tartibidan foydalanib, bog‘ uzunligi va mustahkamligi orasidagi bog‘likni ko‘rsating.

Javob. Biz bog‘ tartibi ortganda bog‘ entalpiyasi ortishini eslashimiz kerak. Bog‘ tartibi O_2 , O_2^- va O_2^{2-} uchun 2, 1.5 va 1 ga teng. Shuning uchun, bog‘ entalpiyalari, va $O_2^{2-} < O_2^- < O_2$ tartibda ortishi kutiladi. Bog‘ uzunli bog‘ entalpiyasi ortgani sayin

kamayadi, demak bog' uzunligi qarama-qarshi o'zgarishi kerak $O_2^{2-} > O_2^- > O_2$. Bu bashoratlarni gaz holatdagi O-O (146 kJ/mol) va O O (496 kJ/mol) bog'lanishlar entalpiyalari shuningdek mos ravishda 132pm va 121pm bog' uzunliklari isbotlaydi.

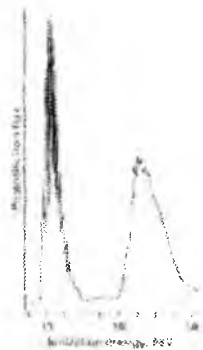
Mustaqil topshiriq. C-N, C=N va C≡N bog'lari uchun bog' tartibi, bog' uzunligi va bog' mustahkamligi orasidagi bog'liqlikni aytib bering.

Bu bog'lanish 2.18-rasmda keltirilgan. Bu bogliqlikdan molekula barqarorligini qarash mumkin, zero bog' uzunliklarini oddiy birikmalarda aniqlash mumkin.

KO'P ATOMLI MOLEKULALAR

Molekulyar orbitallar nazariyasidan shuningdek, uch atomli molekulalar, atomlar guruhlarini va deyarli cheksiz sondagi elektronlarga ega tuzilmalarni ham o'rganish mumkin. Bunday hollarda ham molekulyar orbitallar ikki atomli orbitallarga o'xshaydi, faqat muhim farqi ularni hosil qilishda juda ko'p sondagi atom orbitallar ishtirok etishi mumkin. Avval qayd etilganidek N ta atom orbitallardan N ta molekulyar orbitallar hosil bo'lishi mumkin.

Biz ularni shakliga ko'ra σ va π , molekulyar orbitallardagi energetik holatlariga ko'ra turli energiyali bo'lishini 2.8. bo'limda ko'rib chiqqanmiz. Shu tartib ko'p atomli molekulalarning molekulyar orbitallarini muhokama qilishda ham ishlatiladi. Biz ularni o'rganishda kuchli yondoshishimiz kerak chunki, ikki atomli molekulalarning molekulyar orbitallaridan ancha murakkabdir. Shu sababli ko'p atomli molekulalarning muhokamasi ikki bosqichda amalga oshiriladi. Bu bobda biz molekulyar orbitallar shaklini hosil qilish uchun yangi fikrlardan foydalanamiz. 6-bobda ham biz molekulalarning shakllari va boshqa xususiyatlaridan molekulyar orbitallarni hisoblash uchun o'zaro simmetriya xususiyatlaridan foydalanishni muhokama qilganmiz. Bu bobda ham ular qisqacha tarzda tushuntiriladi.



2.19-rasm. NH_3 ning UB sohadagi He 21eV nurlanishi yordamida olingan fotoelektron spektri

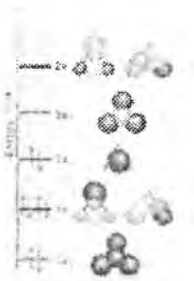
NH_3 fotoelektron spektri (2.19-rasm) ko'p atomli molekullarning tuzilishi nazariyasi ayrim xususiyatlarni tushuntirishi ko'rsatadi. Spekrda ikkita chiziq ko'rinadi. Kuchsiz energiyali sohada (11 eV) o'zgaruvchan strukturani hosil qiladi. Bu esa molekula orbitalida takrorlanishlar borligini ko'rsatadi. Yuqori 16eV dagi keng soha esa molekulada elektronlar mustahkam bog'langanligini ko'rsatadi.

(a) Ko'p atomli molekulyar orbitallar

Asosiy tushunchalar: Molekulyar orbitallar shu orbitallarni hosil qiluvchi atom orbitallarning chiziqli kombinatsiyalaridan iborat; ularning energiyalari gaz fazali fotoelektron spektrlariga ko'ra belgilanadi va orbitallarning o'zaro ta'siri ularning spektrini tahlil etish orqali aniqlanishi mumkin.

Ikki atomli molekullar uchun joriy etilgan barcha xususiyatlar ko'p atomli molekullar uchun ham mavjud. Har holda, biz molekulyar orbitallarning simmetriyasini uni hosil qilayotga atom orbitallarining simmetriyalari yig'indisi (chiziqli molekullardagi σ orbitallar kabi) sifatida quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i \quad (2.8)$$



2.20-rasm. NH_3 molekulyar orbitallari hosil bo'lishida atom orbitallari o'lchamlari o'zgarishi. z – o'qi bo'yicha

Bu chiziqli kombinatsiyada, χ_i tegishli atom orbitallari (odatda har bir atomning valent orbitallari) va indeksdagi esa barcha atomlar uchun simmetriklik sharti sifatida hisoblanadi.

N ta atom orbitallardan N ta molekulyar orbitallar hosil bo'lishi mumkin. Shunga ko'ra:

1. Molekulyar orbitaldagi ko'p sonli bog' orbitallari katta energiyali orbitallarda bo'shashtiruvchi xarakterga ega.

2. Kam energiyali atom orbitallardan past energiyali molekulyar orbitallar hosil bo'ladi (shunga ko'ra s atom orbitallaridan p atom orbitallarga nisbatan kam energiyali molekulyar orbitallar hosil bo'ladi).

3. Yaqin bo'lmagan qo'shni atomlar shu alomatlar bo'lganida bir-biri bilan kuchsiz bog'lanadi (energiyaning kam o'zgarishi tufayli). Bu alomatlar qarama-qarshi bo'lganda kuchsiz bo'shashtiruvchi ta'sir bo'ladi.

A Qisqa masala. NH_3 ning fotoelektron spektriga ko'ra, uning sakkizta valent elektronli molekulyar orbitalini tuzish lozim. Bu molekulyar orbital 3 ta H 1s, N 2s va 3ta N 2p orbitallarning kombinatsiyasidan iborat. Bunda yettita atom orbitallardan yettita molekulyar orbitallar hosil bo'ladi (2.20-rasm).

Bu qoidalardan faqat chiziqli tuzilishga ega molekulalarda foydalaniladi, chunki barcha ko'p atomli molekulalarda ham qat'iy σ va π holatlar kuzatilmaydi. Shu bilan birga, bu usuldan ikki qo'shni atomning yadrolari orasidagi o'qda joylashgan orbitallarni ifodalash uchun foyqalanish mumkin (Masalan, MO nazariyasini ifodalashda valent bog'lanishlar saqlanib qolishi kerak). Ko'p

atomli molekullarning simmetriyalarini ham 6 bobda tasvirlangan. Hozirda esa biz keying ma'lumotlarni o'zlashtirishimiz uchun quyidagilarni bilishimiz kerak:

a, b hosil bo'lgan orbitallarni bildiradi.

e ikkita hosil bo'lgan orbitallarni (ikkita bir xil energiyali) bildiradi.

t uchta hosil bo'lgan orbitallarni (uchta bir xil energiyali) bildiradi

Bu ko'rsatkichlar ba'zan yuqori va pastki indekslar bilan tasvirlanadi, masalan, a_1 , b_1 , e_g va t_2 chunki, ularni a, b, e va t shaklida ajratish ba'zan ularning simmetriyasi tahlili uchun mos kelmaydi.

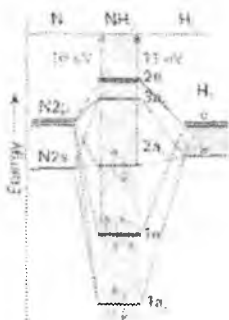
Orbitallarning yasalishi 6 bobda tasvirlangan, lekin ularning uch o'q bo'lab o'zgarishini (z bo'ylab) NH_3 molekulasi uchun ko'rib chiqib tasavvur qilish mumkin. Ikkala N $2p_z$ va N $2s$ orbitallar bu o'q atrofida silindrsimon simmetriyaga ega. Uchta H $1s$ orbitallar bir-biriga nisbatan bir xil (2.20-rasmda bir xil rang va hajmda tasvirlangan) holatda tursa silindrsimon simmetriyaga ega bo'ladi. Biz quyidagicha molekulyar orbital tashkil qilishimiz mumkin:

$$\psi = c_1 \chi_{N2s} + c_2 \chi_{N2p_z} + c_3 (\chi_{H1sA} + \chi_{H1sB} + \chi_{H1sC}) \quad (2.9)$$

Bu yerdagi uchta bazis (H1s orbitallar o'ziga xos bitta simmetriyali asos bo'lib hisoblanadi) orbitallardan uchta molekulyar orbital hosil bo'ladi (c ning turli koeffitsientlarining xususiyatlari). N va H atomlari orasidagi barcha bog'lanishlar quyi energetik holatda bo'lib, NH larning bir-biri esa yuqori energetik holatda joylashadi, bu uchinchi bog'lanish bo'lishini inkor etadi. Bu uchta orbital energiyasining ortishi bo'yicha $1a_1$, $2a_1$ va $3a_1$ tartibida joylashadi.

N $2p_x$ va N $2p_y$ orbitallar z - o'qiga nisbatan simmetrik bo'ladi, H $1s$ orbitallar bilan tegishli simmetriyalarni tashkil etish ucun foydalaniladi. Masalan, bunday superpozitsiyalardan biri:

$$\psi = c_1 \chi_{N2s} + c_2 (\chi_{H1sA} + \chi_{H1sB}) \quad (2.10)$$



2.21-rasm. NH_3 ning molekulyar orbitallarning elektron holatlar diagrammasi

His orbitallar kombinatsiyasi N $2p_z$ orbital bilan to'g'ri kelishini 2.20-rasmda ko'rish mumkin. N 2s orbitallarni bu superpozitsiyga asosan boshqa N-H bog'lanishlari bilan kombinatsiyasini ko'rib bo'lmaydi. Hosil bo'lgan ikki energiyalari kam farq qiladi. Shunga o'xshash N $2p_y$ ayniy orbitalini ham hosil qilish (6 bobdagi simmetriya ta'riflari orqali) mumkin. Bu misoldagi orbitallar kombinatsiyalarni birlashtirishda 1e va 2e energiyalarining ortishi kuzatiladi.

Molekulyar orbitallarning umumiy energetik holatlar diagrammasi 2.21 rasmda ko'rsatilgan. Asosiy orbitallarning joyini hisoblash va fotoelektron spektrlarning ko'rinishini hisoblab topish mumkin bo'ladi. Bizga ko'rinishicha uning fotoelektron spektrida ikkita pik 11eV va 16eV bor, demak ikkita to'lgan orbitallar mavjud. Uchinchi to'lgan orbital nurlanishning 21eV intervalidan tashqarida bo'ladi.

Bu fotoelektron spektr sakkiz elektronli to'lgan orbitallarni tasvirlaydi. Bu elektronlarning energetik jihatdan eng past energetik holatda to'g'ri kelishi molekulyar orbitallarni tuzishda esda saqlash lozim. Birinchi ikkita elektronni ga kiritib uni to'ldiring. Keying to'rttasini juft holatda 1e orbitalga kiritib uni to'ldiring. So'nggi ikkitasini bog'lamaydigan orbitaligini hisoblab faqat N atomi uchun $2a_1$ orbitalga kiriting. Olingan umumiy konfiguratsiya $1a_1^2 1e^2 2a_1^2$ bo'ladi. Bo'shashtiruvchi orbitallar yo'qligi tufayli molekuladagi barcha atomlar past energetik holatda bo'ladi. Bunda NH_3 molekulasidagi ana'anviy qarashlarda mavjud bo'lan taqsimlanmagan juft ham HOMO $2a_1$ da saqlanib,

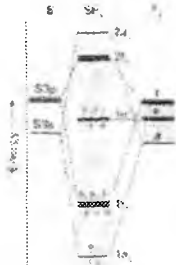
faqat N atomiga tegishli holatda konfiguratsiyada ishtirok etadi. Biz taqsimlanmagan juftlarning molekula shaklini ifodalashda muhim ekanligini 2.3 qismda ko'rib o'tganmiz. Fotelektron spektrning 11eV dagi keng to'liqsimon tuzilishi $2a_1$ dagi taqsimlanmagan elektron juftlarning ionlashgan NH_3 molekulasidan ajralishi natijasidir. Fotoionlanish spektrlarda keng chiziqli to'liqlarni hosil qiladi.

(b) Molekulyar orbitallarda gipervalentlikning taqsimlanishi

Asosiy tushunchalar: molekulyar orbitallarda juftlarning dekolashishi natijasida ular ikkitadan ko'proq atomlarni bog'lashqa qatnashishi mumkin.

2.3-bobda biz valent bog'lanishlar nazariyasi orqali atom orbitallarida sakkiztadan ortiq elektronlarni joylashtirish uchun d-orbitallarga taqsimlanish mumkinligini ko'rganmiz. Molekulyar orbitallar nazariyasi buni yanada yaxshiroq tushuntira oladi.

Biz SF_6 ni qarasaq, oltita S-F bog'lanishlarni hosil qilish uchun 12 ta valent elektronlar qatnashgani uchun gipervalentlik mavjud. Oddiy bazis atom orbitallari bo'yicha S atomining valent orbitalidagi s va p orbitallari va oltita fluor atomining p-orbitallari S atomiga yo'nalgan bo'ladi. Ularning energiyasi ko'proq S atomiga yaqin bo'ladi, chunki biz F 2s orbitallar o'rniga F2p orbitallardan foydalanamiz. Bunda molekulyar orbital hosil bo'lishida o'nta atom orbitallari ishtirok etadi. Hisoblashlar to'rtta bog'lovchi va to'rtta bo'shashtiruvchi orbitallar borligini, qolgan ikki orbital esa bog'lamaydigan orbital ekanligini ko'rsatadi (2.22-rasm).



2.22-rasm. SF_6 uchun molekulyar orbitallarning energetik diagrammasining A sxemasi

Joylashtirish uchun 12 ta elektron bor. Dastlabki ikkitasini $1a_1$ ga va oltitasini $1t_1$ ga joylashtiring. Qolgan to'rtta orbital bog'lamaydigan ekanligini hisobga olsak, umumiy konfiguratsiya $1a_1^2 1t_1^6 1e^4$ bo'ladi. Ko'rib turganimizdek, bo'shashtiruvchi orbitallar ($2a_1$ va $2t_1$) umuman band etilmagan. Shuning uchun molekulyar orbitallar nazariyasiga ko'ra, SF_6 ning molekulyar orbitallari shakllantirilganda, to'rtta bog'lovchi va ikkita bog'lamaydigan orbitallarni hisobga olish va S 3d orbitallari va oktet qonuniyatini hisobga olmasa ham bo'ladi. Bu 3d orbitallar bog'lanishda ishtirok etmaydi degani emas, balki ular S va oltita F atomlari bog'lanishini tushuntirishda zarur emas deb tushuniladi. Valent bog'lanishlar nazariyasiga ko'ra esa, markaziy atom va boshqa atomlar faqat bitta bog'lanishlar bilan bog'lanadi deb qaraladi. Molekulyar orbitallar nazariyasi esa, gipervalentlikni kiritish orqali ko'p sondagi bog'lanishlar va bo'shashtiruvchi orbitallar hosil bo'lishini tushuntiradi. Shuningdek gipervalentlik boshqa savollarga: masalan, d-orbitallarning mavjudligi va katta atomlar atrofida kichik atomlarning to'planishidagi bog'liqliklarni ham tushuntiradi.

(c) Lokallanish

Asosiy tushunchalar: Lokallanish va delokallanishni matematik ekvivalenti mavjud, lekin ular aniq qanday xususiyatlarni tavsiflashi 2.5-jadvalda berilgan.

"A – B bog'" deb atalgan narsa, kimyoviy bog'lanish deb ataladi va uning kimyoviy xossalarini ifodalashda ishtirok etadi. Masalan, H_2O dagi O-H bog'lar va H va O orasida elektron juftlarning lokallashishi bilan ekvivalent tuzilish deb qaraladi. Bu holat, elektronlarning shunchaki ikki atom orasidagi juftlashishlar emas barcha atomlarga dekollashishini molekulyar orbitallar metodi tushuntira olmaydi. "A – B bog'" tushunchasini molekuladagi boshqa bog'lanishlardan mustaqil ravishda qarash ham noto'g'ridir. Shunga ko'ra, biz molekulyar orbitallar tushunchasini matematik jihatdan elektronlarning umumiy lokallashgan ekanligini ko'rsatishimiz kerak.

*Lokallashish va delokallashish tushunchalarining xususiyatlari
haqida umumiy ma'lumotlar*

Lokallashishga mos	Delokallashishga mos
Bog' mustahkamligi	Elektron spektrlar
Kuch konstantalari	Fotoionlanish
Bog' uzunligi	Elektronga moyillik
Bryonsted bo'yicha kislotalilik	Magnetizm
Molekulalar geometriyasini	Walsh molekulyar
valent orbitaldagi elektron	geometriyasi tavsiflari
juftlarning itarilish nazariyasi	Standart potentsiallar†
tavsiflari	
*4 – bobda	
†5 – bobda	

Molekulyar orbitallarni elektronlar umumiy lokallashishining chiziqli kombinatsiyasi sifatida qarash mumkin, lekin alohida orbitallarda holatida bundan farq qiladi.

H₂O molekulasini ko'rib chiqaylik. Delokallashish ta'rifiga ko'ra, ikkita egallangan bog'lovchi orbitallar $1a_1$ va $1b_2$ 2.23-rasmda berilgan. Ammo, biz $1a_1 + 1b_2$ yig'indida $1b_2$ ning manfiy yarmi $1a_1$ orbitalning yarmini bekor qilishidan O va boshqa H atomi oralig'ida lokallashadi. Bundan $1a_1 - 1b_2$ ayirmada ham $1a_1$ ning yarmi ikkinchisining yarmini deyarli bekor qilishidan orbitallar boshqa juft atomlar oralig'ida lokallanadi. Shuning uchun delokallashgan orbitallarning yig'indisi va ayirmasidan lokallangan orbitallar hosil bo'ladi (va aksincha). Bu bir xil elektronlarni tavsiflovchi ikkita kattalik bo'lib, bulardan birini boshqasidan yaxshiroq deb bo'lmaydi.



2.23-rasm. H_2O molekulasida ikkita band $1a_1$ va $1b_2$ orbitallarning yig'indisi va ayirmasi. Har bir holatda atomlar jufti o'rtasida deyarli to'liq delokallashgan orbitallar hosil bo'ladi

2.4-jadvalda turli kattaliklar uchun lokallashish yoki delokallashish tavsiflarini ishlatish takliflari berilgan. Umuman olganda delokallashish tavsiflari butun molekulaning xususiyatlariga bog'liq kattaliklarda zarurdir. Bunday xususiyatlarga elektron spektrlar (UB va ko'rinadigan soha), fotoionlanish spektrlari, ionlanish va elektronga moyillik va qaytarilish potentsiallari kiritiladi. Aksincha, lokallashish xususiyatlari molekulaning biror qismi uchun xos bo'lgan kattaliklarda zarur. Bunday xususiyatlarga bog' mustahkamligi, bog' uzunligi, bog' konstantalari va reaksiyalarning ba'zi jihatlari (kislota – asoslilikni belgilaydi) to'g'ri kelib, ko'proq ma'lum fazoda elektronlarning joylashishiga qaratilishidan lokallashishga to'g'ri keladi.

(d) Lokallashgan bog'lar va gibridlanish

Asosiy tushunchalar: Gibridlangan atom orbitallari ko'pincha lokallashgan molekulyar orbitallar hosil bo'lishida ishtirok etadi.

Lokallashgan molekulyar orbitallar tushunchasiga gibridlanish konsepsiyasini kiritib uni rivojlantirish mumkin. Aslini olganda, gibridlanish tushunchasi VB nazariyasiga tegishli, lekin molekulyar orbitallarda ham ba'zan oddiy sifat o'zgarishlarini tushuntirishda ishlatiladi.

Biz molekulyar orbitallarni barcha atom orbitallarining simmetriyalari uchun tegishli deb qaraymiz. Shu bilan birga, aralash orbitallarni shakllantirishda gibrid orbitalardan (misol uchun, H_2O dagi O atomi) ham lokallashgan molekulyar orbitallarni hosil qilish uchun foydalaniladi. Masalan, suvdagi OH

bog'larning hosil bo'lishida $H1s$ orbitallar va $O2s$ va $O2p$ orbitallardan iborat gibril orbital qo'llanilishi mumkin (2.24-rasm).



2.24-rasm. H_2O dagi OH lokallashgan orbitallari hosil bo'lishida O atomining gibril orbitallari va $H1s$ qatnashadi. Bu gibril orbitallar sp^3 shaklda bo'lishi 2.6- rasmda ko'rsatilgan

Biz ko'rib chiqdikki, fazoda s va p orbitallarning aralashishidan hosil bo'lgan gibril orbitallar fazoda aniq yo'nalgan tetragonal shaklga ega bo'ladi. Gibril orbitallardan lokallashgan molekulyar orbitallarni tuzishda ham qo'llash mumkin. Masalan, to'rt bog'lanishli CF_4 da gibril orbitallar va $F 2p$ bog'lovchi va bo'shashtiruvchi lokallangan orbitallar hosil bo'lishi mumkin. Xuddi shunday, BF_3 ning elektronning taqsimlanishi $B-F$ σ orbitallarni tasvirlashda biz $F2p$ orbital bilan gibril sp^2 orbitallarning lokallanishidan foydalanishimiz mumkin. PCl_5 molekulasidagi lokallangan orbitallarni beshta $P-Cl$ σ bog'larining beshta trigonal bipiramida shaklidagi sp^3d gibril orbital bilan Cl atomining $2p$ orbitallaridan tashkil etiladi. Xuddi shunday biz oltita lokallashgan orbitallarni shakllantirishda (masalan SF_6) esa bizga ikkita d orbital kerak: oltita oktaedrik sp^3d^2 gibril orbitallar qatnashadi.

(e) Elektron tanqisligi

Asosiy tushunchalar: elektron taqchilligining mavjudlini elektronlarning bir nechta atomlarda delokallanishi bilan tushuntiriladi.

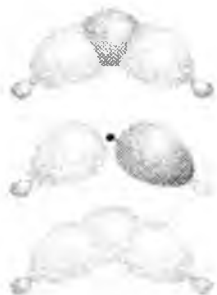
Elektron taqchil birikmalar borligi VB nazariyasi tushuntira olmadi, Luis ning fikriga ko'ra elektronlar soniga teng bog'lanishlar hosil bo'lishi yetarli emas. Bu holatni diboran B_2H_6 (17) da eng oson ko'rsatish mumkin. Bu yerda 12 ta valent elctron

bo'lsada, Luisning yondashuviga ko'ra esa sakkiz juft elektron sakkizta orbital hosil qiladi.



diboran B_2H_6 (17)

Bir necha atom orbitallarini birlashtirib molekulyar orbitallar hosil qilishda bunday moddalar mavjudligi yordam beradi. Bu molekulada sakkizta atomda jami 14 valent (ikkita B ning har birida uchta p va bitta s orbital va oltita H atomining har birida bittadan s orbital) orbital bor. Bu 14 ta valent orbitallardan 14 ta molekulyar orbitallar hosil qilish mumkin. Taxmin yettita molekulyar orbital bog'lovhi yoki bog'lamaydigan bo'lishiga 12 ta valent elektronlarning qanday joylashishiga bog'liq.



2.25-rasm. B_2H_6 dagi ikkita B atomi va bitta H atomi orasida vujudga kelgan molekulyar orbitallar.

Biz ishlab chiqqan MOs ga ko'ra bu bo'lanishni tushuntirish uchun terminal BH fragmentlar yoki BHB ko'priklari bor deyish kerak. Lokallashgan MOs da terminal BH bog'larni ikki atomning orbitallaridan ($H1s$ va $B2s2p$ gibril) dan hosil bo'ladi. Molekulyar orbitallarda BHB ko'priksimon fragmentlarni B atomining ikkita $B2s2p$ gibril orbitallari va H atomining $H1s$ orbitallarining ular o'rtasidagi cho'zilgan chiziqli kombinatsiyasi hosil qiladi (2.25-rasm). Uchta atom orbitallardan uchta molekulyar orbital hosil

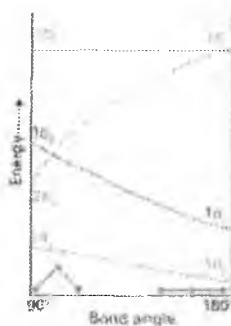
bo'ladi: biri bog'lovchi, biri bog'lamaydiga va uchinchi esa bo'shashtiruvchi. Bog'lovchi orbitalning ikkita elektroni BHB fragmentni ushlab tura oladi. Bu fikrga ko'ra ikkinchi BHB ko'priq hosil bo'lishidan molekulyar orbitallar molekularni o'zaro bog'laydi. Shunday qilib, umumiy 12 ta elektronlar molekula barqarorligini ta'minlaydi, chunki olti juft molekulararo yoyiladi.

Elektronlar tanqisli faqat borda emas (birinchi tushuntirilgan) balki, karbokationlarda va bizda keyin uchraydigan boshqa birikmalarda ham mavjud.

2.11. Molekulyar orbitallarga ko'ra molekulaning shakli

Asosiy tushunchalar: Uolsh modelida molekularning shakli, to'lgan molekulyar orbitallarga bog'liq bo'lib, diagrammada bog' burchaklariga kuchli bog'liqlik ko'rinadi.

MO nazariyasida bog'lovchi elektronlar butun molekula bo'ylab delokallashgan bo'ladi. Hozirda molekulyar orbitallarni maxsus dasturlar yordamida ab initio va yarim empirik uslublar orqali oson hisoblash, ancha murakkab molekular uchun ham katta ishonch bilan ularning tuzilishini aytish mumkin. Shunday bo'lsada, MO nazariyasi yordamida molekular tuzilishini tushuntirishga hali ham ehtiyoj bor.



2.26-rasm. XH_2 molekulasida uchun Uolsh diagrammasi. Faqat bog'lovchi va bog'lamaydigan orbitallar ko'rsatilgan.

2.26-rasmda XH_2 molekulasini uchun Uolsh diagrammasi keltirilgan. Uolsh diagrammasi maxsus bog'liqlik diagrammasi bo'lib, u bir parametrdagi (masalan, bog' burchagi) boshqasiga uylanishini ko'rsatadigan diagrammadir; biz keyinchalik boshqa misollarni ham ko'rib chiqamiz. Uolsh diagrammasi delokallashtirilgan molekulyar orbitalning tuzilishini tahlil qilib unga oddiy tasvirlash yondoshuvini qabul qilgan va 1953-yilda ketma-ket bir nechta klassik maqolalar chop etgan A.D.Uolsh tomonidan ishlab chiqilgan edi. Bunday diagrammalar ko'p atomli molekullarning shakli, spektrlari va reaksiyalarini tushuntirishda muhim rol o'ynaydi. XH_2 diagrammasi qanday tarkibga egaligi va har bir molekulyar orbitalning energiyasini hisobga olgan holda bog' burchaklari 90° dan 180° gacha qilib quriladi.

Molekulyar orbital X ning $2s$, $2p_x$, $2p_y$ va $2p_z$ atom orbitallari va ikkita H atomining $1s$ orbitallaridan hosil qilingan. X ning molekulyar orbitallarini hosil qilishdan oldin, H1s orbitallarining mumkin bo'lgan kombinatsiyalarini qarab chiqaylik. H $1s$ orbitallarining ϕ_+ va ϕ_- chiziqli kombinatsiyalarining shakli 2.27-rasmda ko'rsatilgan. Bu kabi "moslashgan simmetriya" tushunchasi keyinchalik ko'pchilik tushunmovchiliklarni tushuntirdi. Molekulyar orbitallarda molekullar burchaklarini ko'rish mumkin:

$$\psi_{a_1} = c_1 \chi_{2s} + c_2 \chi_{2p_z} + c_3 \phi_+$$

$$\psi_{b_1} = \chi_{2p_x} \quad (2.11)$$

$$\psi_{b_2} = c_4 \chi_{2p_y} + c_5 \phi_-$$

Bu yerda uchta a_1 va ikkita b_2 orbitallar bor; boshqa turdagi past energiyali orbitallarni 2.2-rasmning chap tomonida ko'rish mumkin. Chiziqli molekullarda esa quyidagi molekulyar orbitallar bor:

$$\psi_{\sigma_g} = c_1 \chi_{1s} + c_2 \phi_+$$

$$\psi_{\pi_u} = \chi_{2p_y} \text{ va } \chi_{2p_z} \quad (2.12)$$

$$\psi_{\sigma_u} = c_3 \chi_{1s} + c_4 \phi_-$$



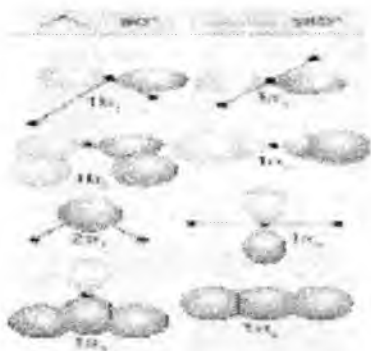
2.27-rasm. XH_2 ning chiziqli (a) va burchakli (b) molekularida H1s orbitallarining molekulyar orbitallar hosil bo'lishidagi ishtiroki

Bu orbitallarni 2.28-rasmning o'ng tomonida ko'rish mumkin. 90° da XH_2 dagi bitta $1a_1$ juda kam energiyali molekulyar orbitalda qurilgan. Orbital energiyasi kamayganda H-H bog' burchagi 180° gacha o'zgaradi, chunki $2p_z$ orbitalning ϕ_+ bilan ta'siri kamayadi. Bir nechta H 1s orbitallarining energetik qulay $1b_2$ holatiga o'tishiga $2p_y$ orbitallari halaqit beradi. Kuchsiz bo'shashtiruvchi H-H ta'sir ham kamayadi. Eng katta o'zgarishlar $2a_1$ orbitalda uchraydi. Bu 90° li molekula uchun $X2s$ xarakterli bo'lsada, lekin molekulyar orbitallarda 180° li sof $2p_z$ orbitallar bor. Shu tariqa bog' energiyasining ortishi unibg burchagini ham oshiradi. Bu $1b_2$ da bog'lanmaydigan $X2p$ orbital bo'lib, chiziqli molekulaga perpendikulyar holatda joylashadi. Shu sababli, uning burchagi energiyasi bilan birga o'zgaradi.

2.26-rasmdagi har bir egrilik 180° li o'qda maksimum va minimumda bo'ladi. Ikkita eng kam energiyali egriliklar 180° li o'qning minimumlarida bo'ladi.

Shuning uchun, XH_2 molekulasida to'rt valentlik elektronlari chiziqli bo'ladi deb hisoblanadi. XH_2 molekulasidadagi to'rtta valent elektronlardan kamida bittasi bog'lanmaydigan $2a_1$ orbitalda bo'ladi, chunki molekulada burchak hosil bo'lishi kerak. Agar molekula chiziqli bo'lsa, molekulyar orbitallarning to'lish tartibi energiyaning ortish bo'yicha $1a_1 < 2a_1 < 1b_2 < 1b_1$. XH_2 2 davrdagi oddiy molekularlarga gaz fazadagi BeH_2 kiradi (BeH_2 qattiq holatda polimer to'rtta birikkan kompleks holatida bo'ladi). BeH_2 ning bitta molekulasida eng kam energiyali molekulyar orbitallarda joylashgan to'rtta valent elektronlar bor. Agar, molekulaning eng kam energiyali holatiga burchak hosil bo'lishi bilan erishiladi. Biz molekulaning eng energiyali holatlarining

stabilashuvdan bog' burchagi hosil bo'ladi deb hisoblaymiz. Biz keyinchalik HOMO ning (bog' burchagi ortishida) diagrammada o'ngga siljishini, molekula chiziqli bo'lsa umumiy energiya o'zgarmaydi deb qayd etiladi. Shu tariqa, BeH_2 chiziqli bo'lsa, uning konfiguratsiyasini $1\sigma^2 2\sigma^2$ bo'ladi. CH_2 da, BeH_2 ga nisbatan yana ikki elektron bo'lgani uchun uchta orbital to'lgan bo'lishi kerak. Bu holda, eng kam energiyali holatda molekula burchakli bo'ladi va uning konfiguratsiyasi $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2$.



2.28-rasm. XH_2 ning 2.35-rasmda ko'rsatilgan ikki holati molekulyar orbitallari diagrammalari nisbati

Umuman olganda, besh va sakkizta valent elektroni bo'lgan XH_2 molekulari burchakli bo'lishi mumkin. Aniqlangan bog' burchaklari esa quyidagicha

BeH_2	BH_2	CH_2	NH_2	OH_2
180°	131	136°	103	105

Tajribaviy kuzatishlar sifat jihatdan Uolshning yondoshuvi to'g'riligini ko'rsatsada lekin molekulaning xususiyatlarini batafsil o'rganish uchun molekulyar orbitallar hisoblanishi lozim.

2.8. Misol. Uolsh diagrammasi yordamida taxminiy shaklni aniqlash

XH_2 molekulari uchun Uolsh diagrammasi asosida H_2O molekulari shaklini taxminiy ayting.

Javob. Biz 90° va 180° lar oralig'idagi tegishli holatni aniqlashda Uolsh diagrammasini valent elektronlar yoki

molekulyar orbitallar bilan to'ldiriladi. Natijada molekulaning burchakli yoki chiziqli holati baholanadi. Bu holda biz XH_2 molekula uchun 2.37-rasmda ko'rsatilgan gorizontol o'qning kerakli sakkizta elektron sig'ira oladigan diagrammasi tanlanadi. Natija konfiguratsiyasi: $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$. $2a_1$ band bo'lganligi uchun nochiziqli molekulaning energetik holati chiziqli molekulanikidan kamroq bo'ladi.

Mustaqil topshiriq. 3 davr elementlaridan qaysi birining XH_2 molekulari chiziqli bo'lishi kutiladi. Agar shunday bo'lsa.

Uolsh yondashivini boshqa vodorodli birikmalar uchun ham qo'llash mumkin, lekin ular juda murakkab diagrammalarga olib keladi. Uning yondashuvining ustunligi shundaki, molekulaning barcha orbitallari uchun qo'llash mumkinlidir. Uolshning molekulyar diagrammalari zamonaviy birikmalarda ko'p qo'llaniladi va biz keyingi boblarda biz ham ishlatamiz.

Struktura va bog' xususiyatlari

Kimyoviy bog'lanishlarning ayrim xususiyatlari elementlarning turli birikmalari uchun bir xil bo'ladi. Agar shunday bo'lganida, biz bilamizki H_2O dagi O-H bog'ining mustahkamligi bilan CH_3OH dagi O-H bog'larining mustahkamligini bir xil deb qarashimiz mumkin. Shuning uchun, biz ushbu bo'limda bog'lanishning asosiy ikki xususiyati: bog' mustahkamligi va bog' uzunligi tushunchalarini ko'rib chiqamiz. Shunigdek, biz oddiy noorganik birikmalarning shakllarini tushuntirishni kengroq ko'rib chiqamiz.

2.12. Bog' uzunligi

Asosiy tushunchalar: bog' uzunligi ikki bog'langan atomlar yadrolari orasidagi muvozanat masofa hisoblanadi; kovalent radiuslar, metall va ion radiuslaridan davriy jadvaldagi o'rni bo'yicha farq qiladi.

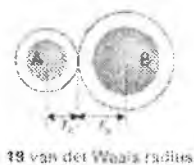
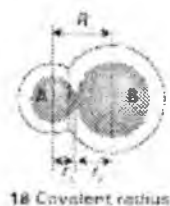
<i>2.5-jadval. Muvozanat bog' uzunliklari $\frac{R_e}{\text{pm}}$</i>	
H_2^+	106
H_2	74
HF	92
HCl	127
HBr	141
HI	160
N_2	109
O_2	121
F_2	144
Cl_2	199
I_2	267

Bog' uzunligi ikki bog'langan atomlar yadrolari orasidagi muvozanat masofa hisoblanadi. Bog' uzunligi haqidagi adabiyotlarda keltirilgan aniq ma'lumotlar asosan difraksion rentgenografiya usulida olingan (8.1-bo'lim). Gaz fazadagi moddalarning bog' uzunliklari esa asosan IQ-spektroskopiya yoki elektron difraktometriya orqali aniqlanadi.

2.5-jadvalda ba'zi xususiyatlarning qiymatlari keltrilgan.

Birinchi yaqinlashish uchun, bog' uzunligining muvozanat holatini qarashda bog'lanishda ishtirok etadigan juftliklar atomdan chiqib ketadi deb hisoblanadi. Kovalent bog'larda har bir atomning qo'shgan hissasi uning kovalent radiusi deyiladi (18). 2.6-jadvaldagi ma'lumotlardan foydalanib biz P-N bog'i uzunligini $110\text{pm} + 74\text{pm} = 184\text{pm}$ deb hisoblashimiz mumkin, lekin tajribada ko'pchilik moddalarda bu bog'lanish uzunligi 180pm ekanligi aniqlangan. Iloji boricha eksperimental bog' uzunliklaridan foydalanish kerak, lekin ma'lumotlar bo'lmagan holatlar uchun ehtiyot shart kovalent radiuslarni ham bilib qo'yish kerak. Kovalent radiuslar, metall va ion radiuslaridan (1.9a-bo'lim) davriy jadvaldagi o'rni bo'yicha farq qiladi. Ikki ta'sirlashayotgan atomlar orasida kovalent radiuslargacha bo'lgan masofada bog'lanishlar hosil bo'lsa, undan yaqinda ularning valent

elektronlari o'zaro itarisha boshlaydi. Kovalent radiuslar ikki bog'langan atomlar orasidagi masofa hisoblanadi. Bog'langan atomlarning qo'shni bog'lanmagan atomlarning bog'lanmagan elektronlari va yardolari orasida itarilish vujudga keladi, bu holat Vander-Vaals radiuslar deyiladi (19).



Vander-Vaals radiuslari kristallardagi atomlarning joylashishini, o'zgaruvchan shakli va biologik makro molekularlar strukturasi o'rganishda muhim ahamiyatga ega (27-bob).

2.13. Bog' mustahkamligi

Asosiy tushunchalar: Bog' uzunligi alohida olingan bog' entalpiyalari bilan o'lchanadi; bog' entalpiyalari reaksiyaning umumiy entalpiyasini hisoblash uchun qo'llaniladi.

AB bog'ning mustahkamligi termodinamik jihatdan



standart reaksiya jarayonidagi bog'ning dissotsilanish entalpiyasiga $\Delta H^0(A - B)$ ga teng.

O'rtacha bog' entalpiyasi deb B atomning turli molekullardagi A-B tipidagi boglanishlarning o'rtacha entalpiyasi hisoblanadi.

O'rtacha bog' entalpiyalarini reaksiyalarning entalpiyalarini qarash uchun foydalanish mumkin. Ammo haqiqiy termodinamik natijalardan farq qilishi mumkinligi uchun ulardan foydalanish cheklangan. Masalan, Si-Si boglanish entalpiyasi $Si_2(CH_3)_6$ da 322 kJ/mol dan Si_2H_6 da 226 kJ/mol gacha o'zgaradi. 2.7-jadvalda bu sohadagi oxirgi ma'lumotlar bo'lib, ulardan reaksiya entalpiyalarini taxminiy hisoblashda foydalanish mumkin.

<i>Kovalent radiuslar, ^r_{ko}, pm</i>			
H			
37			
C	N	O	F
77 (1)	74 (1)	66 (1)	64
67 (2)	65 (2)	57 (2)	
60 (3)	54 (3)		
70 (a)			
Si	P	S	Cl
118	110	104 (1)	99
		95 (2)	
Ge	As	Se	Br
122	121	117	114
	Sb	Te	J
	141	137	133

2.9 Misol. O'rtacha bog' entalpiyalari yordamida hisoblashlar

25⁰C da SF₄ dan SF₆ olish reaksiyasining entalpiyasini o'rtacha bog'lanish entalpiyalari F₂, SF₄, va SF₆ uchun 158, 343 va 327 kJ/mol ekanligini nazarda tutib hisoblang.

Javob. Biz reaksiyaning umumiy entalpiyasi parchalangan bog'larning umumiy entalpiyalari va hosil bo'lgan bog'larning umumiy entalpiyalari orasidagi farqqa tengligidan foydalanamiz. Jarayon tenglamasi:



Bu reaksiyada bir mol F-F va to'rt mol S-F bog'larini parchalanishidan chiqqan energiya 158+(4·343) = +1530kJ. Bu energiya musbat bo'ladi, chunki bog'lar uzilmoqda. 6 mol S-F (SF₆) bog'larning hosil bo'lishida esa 6·(-327) = -1962kJ. Bu energiya manfiy bo'ladi, chunki bog' hosil bo'lganda energiya yutiladi. Umumiy holat entalpiyasi esa:

$$\Delta H^0 = +1530 - 1962 = -432 \text{ kJ}$$

Demak, reaksiya ekzotermik. Reaksiyaning eksperimental qiymati 434 kJ ga juda yaqin.

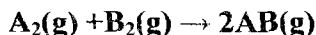
2.9 mustaqil topshiriq. Reaksiyaning S_8 (siklik) va H_2 dan H_2S hosil bo'lish entalpiyasini hisoblang.

2.14. Elektromanfiylik va bog' entalpiyalari

Asosiy tushunchalar: Elektromanfiylikning Pauli shkalasi bog' entalpiyalari va bog'lar qutbliligini aniqlash uchun foydalidir.

1.9 b-bo'limda elektromanfiylik har bir atom uchun elektronni birlashtirib olish uchun sarflanadigan kuch sifatida qaralgan edi. Ikkita A va B elementlarning elektromanfiyliklari farqi qancha katta bo'lsa, A – B bog'ning ion darajasi shuncha katta bo'ladi.

Linus Paulining elektromanfiylikning asli formulasi bog'ning hosil bo'lish energiyasiga borib taqaladi. Masalan, A_2 va B_2 molekullardan AB hosil bo'lishi



U A-A va B-B bog'larning uzilishidan A-B bog'lar hosil bo'lishidan ortib qolgan energiya ΔE kovalent bog'ni ionlashtirish uchun sarflanishi mumkin deb ta'kidlaydi. U elektromanfiylik farqi sifatida

$$|\chi_P(A) - \chi_P(B)| = 0.102 \left(\Delta E, \frac{kJ}{mol} \right)^{1/2} \quad (2.13a)$$

Bundan

$$\Delta E = B(A - B) - \frac{1}{2} \{B(A - A) + B(B - B)\} \quad (2.13b)$$

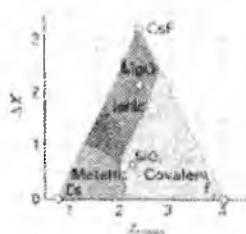
B (A-B) ni A-B bog'ning o'rtacha entalpiyasidir. Shunday qilib, ion bog'ning to'liq funksiyasiga ko'ra, A-A va B-B bog'larning o'rtacha entalpiyalari qancha katta bo'lsa A-B qutblanishi shuncha katta bo'ladi. Pauli elektromanfiyligi elementning oksidlanish darajasi ortishi bilan ortadi, 2.7- jadvalda elementlarning eng ko'p uchraydigan oksidlanish darajalari uchun keltirilgan.

Bog'larning o'rtacha entalpiyalari. $B/kJ \cdot mol^{-1}$

	H	C	N	O	F	Cl	Br	J	S	P	Si
H	436										
C	412	348 (1)									
		612 (2)									
		837 (3)									
		518 (a)									
N	388	305 (1)	163 (1)								
		613 (2)	409 (2)								
		890 (3)	946 (30)								
O	463	360 (1)	157	146 (1)							
		743 (2)		497 (2)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
J	299	238				210	178	151			
S	338	259	464	523	343	250	212		264		
P	322 (1)									201	
										480(3)	
Si	318			466							226

Pauli elektromanfiyligi, turli elementlar o'rtasidagi bog'larning entalpiyalarini va bog'larning qutblanganlik darajasini taxmin qilish uchun foydalaniladi. Binar birikmalarda ikki element elektromanfiyligi orasidagi farqni ionlaganlik sifatida qarash mumkin. Biroq, 1940-yillarda Anton van Arkel va Jan Ketelaar ion, kovalent va ion bog'larni chizmada uchburchakning uchlariga joylashtirish orqali yaxshiroq tushuntirdilar. Gordon Sproul tomonidan yaratilgan Katelaar uchburchagida asos sifatida binar birikmalardagi elementlar elektromanfiyliklarining farqi va o'rtacha elektromanfiylik ishlatiladi (2.29-rasm). Katelaar uchburchagidan 3-bobda turli birikmalarning xossalari tushuntirish uchun keng foydalaniladi.

Ion bog'lanish elektromanfiyliklar farqining kattaligi bilan xarakterlanadi. Bir elementning elektromanfiyligi juda katta, ikkinchisini juda kam bo'ladi yoki o'rtacha elektromanfiylik qiymati olinadi. Masalan, CsF uchun $\Delta\chi = 3.19$ va $\chi_0^r = 2.38$ bo'lganligi uchun uchburchakning "ion" tepaligida yotadi. Kovalent bog'lanish elektromanfiyliklar farqining kichikligi bilan xarakterlanadi. Bunday moddalar uchburchakda yo'q. Kovalent bo'lanishli binar birikmalar metallmaslardan tarkib topgani uchun ular katta elektromanfiylikka ega. Bu uchburchakda kovalent hudud yo'q. Uchburchakning bu burchagida F_2 joylashgan, unda



2.29-rasm. Katelaar uchburchagi

$\Delta\chi = 0$ va $\chi_0^r = 3.98$ bo'ladi (Pauli elektromanfiyligining eng katta qiymati). Metall bog'lanish kichik elektromanfiylik farqi bilan xarakterlanadi va shuning uchun uchburchak asosi tomonda yotadi. Metall bog'lanishda metallarning elektromanfiyligi past va farqlar ham past shuning uchun uchburchakning quyi pastki tomonida joylashadi. Bu burchakni Cs egallagan chunki, $\Delta\chi = 0$

va $\chi_0' r = 0.79$ (Pauli elektromanfiyligining eng kichik qiymati). Ketelaar uchburchagining afzalligi oddiygina elektromanfiylikni bilish orqali birikmalardagi bog'lanishlarning ion, kovalent yoki metall tabiatini farqlash imkonini beradi.

Qisqa masala. MgO uchun $\Delta\chi = 3.44 - 1.34 = 2.13$ va $\chi_0' r = 2.38$. Bu ko'rsatkichlarga ko'ra u uchburchakning ion hududida joylashadi. Aksincha, SiO₂ uchun $\Delta\chi = 2.58 - 1.90 = 0.68$ va $\chi_0' r = 2.24$. Bu ko'rsatkichlarga ko'ra MgO va SiO₂ ni past kovalent bog'lanish hududida joylashadi.

2.15. Oksidlanish darajalari

Asosiy tushunchalar: oksidlanish darajasi 2.9 jadvaldagi qoidalarga ko'ra aniqlanadi.

Oksidlanish darajasi N_{ox} ion xususiyatlarining orttirib ko'rsatilishidir. Bu holatni ko'proq elektromanfiyligi katta atom ikkita elektronni butunlay olib qo'ygan holat deb qarash mumkin. Oksidlanish darajasi, o'zining zaryadi bilan birga alohida bir zarracha sifatida qaraladi. Shunga ko'ra, atomning bir oksidlanish darajasi va shu oksidlanish darajasiga muvofiq holatlari ham bo'lishi mumkin. Ishqoriy metallar eng past elektromanfiy elementlar bo'lib, ularni har doim M^+ sifatida qarash mumkin va +1 oksidlanish darajali bo'ladi. Kisloroddan faqat F elektromanfiyroq, shuning uchun biz F dan boshqa brikmalarida kislorodni O^{2-} holatida deb qarashimiz mumkin va uning oksidlanish darajasi -2 bo'ladi. Xuddi shunday, NO₃⁻ ioni tarkibi $N^{+5}(O^{2-})_3$ bo'ladi va azot atomining bu birikmadagi holati +5 bo'lib, N (V) yoki N(+5) yoziladi. Bu natijalardan manfiy holatlar uchun ham qo'llash mumkin, shuning uchun kislorodning oksidlanish darajasi -2 bo'ladi, uning bunday birikmalari juda ko'p.

Amalda oksidlanish darajasi oddiy hisoblarni (2.8-jadval) bajarish orqali aniqlanadi. Ushbu qoidalar birikmalarni "mutloq ion" ko'rinishida tushuntiradi, shuning uchun amalda bo'lmasada, kislorodning manfiy zaryadlarni soniga ko'paytirish orqali ham boshqalarining oksidlanish darajalarini aniqlash mumkin.

Oksidlanish darajasiuning bu xususiyatlariga 5-bobda yana qaytamiz. Ko'pchilik elementlar, jumladan, d-elementlar, galogenlar, azot va b. uchun asosiy oksidlanish darajalari 2.8-jadvalda keltirilgan.

2.8- jadval

Oksidlanish darajalarini aniqlash

1.	Barcha atomlarning oksidlanish darajalari yig'indisi umumiy zaryadga teng.	
2.	Elementlarning oddiy birikmalari uchun	0
3.	1 guruh atomlari uchun	+1
	2. guruh atomlari uchun	+2
	13 guruh atomlari uchun (B mustasno)	+3 (EX ₃), +1 (EX)
	14 guruh atomlari uchun (C, Si mustasno)	+3 (EX ₄), +2 (EX ₂)
4.	Vodorod uchun	+1 metallmaslar bilan birikmalarida
		-1 metallar bilan birikmalarida
5.	Ftor uchun	-1 barcha birikmalari uchun
		-2 ftorli birikmalaridan boshqa
		-1 peroksidlar uchun (O ₂)
6.	Kislorod uchun	$-\frac{1}{2}$ - superoksidlarda
		$-\frac{1}{1}$
		$-\frac{1}{3}$ ozonidlarda
7.	Galogenlar uchun	-1 ko'pchilik birikmalarida, kislorodli birikmalar va elektromanfiyroq galogenli birikmalaridan tashqari

2.10 Masala. Elementning oksidlanish darajasini aniqlash

Vodorod sulfid H₂S dagi H ning, permanganat ionidagi MnO₄⁻ dagi Mn ning oksidlanish darajasi qanday?

Javob. Biz 2.9-jadvalda berilgan qoidalar asosida ishlashimiz kerak. (a) umumiy zaryad 0 ga teng bo'ladi; demak, $2N_{ox}(H) + N_{ox}(S) = 0$. Metallmaslar bilan birikmalarda $N_{ox}(H) = +1$ ekanligidan $N_{ox}(S) = -2$ bo'ladi. (b) barcha atomlarning oksidlanish darajalari yig'indisi -1 bo'lishi kerak. $4N_{ox}(O) + N_{ox}(Mn) = -1$ va

$N_{ox}(O) = -2$ ekanligidan $N_{ox}(Mn) = -1-4(-2) = +7$. Bu birikmada Mn (VII) bo'ladi. Uning rasmiy nomi ham tetraoksimarganets (VII) ioni.

Mustaqil topshiriq 2.10. O_2^+ dagi O ning PO_4^{3-} dagi P ning oksidlanish darajasini hisoblang.

NAZORAT SAVOLLARI VA MASALALAR:

1. Kimyoviy bog' hosil bo'lish sabablari nimada?
2. Kimyoviy bog'ning geometrik va energetik ko'rsatkichlari.
3. Kimyoviy bog'larning turli xilda bo'lishiga sabab nimada?
4. Kimyoviy bog' xilining modda xossasiga ta'siri.
5. Quyidagi moddalarda kovalent bog'lanishni hosil bo'lish mexanizmi qanday? NH_4^+ , H_3O^+ , BF_4^- .
6. Qanday bog'lanishlar σ - bog'lanish, π -bog'lanish deyiladi?
7. Ion bog'lanishning to'yinuvchanligi va yo'naluvchanlikka ega emasligining asosida qanday sabab yotadi?
8. Bog'ning elektrmanfiyligi va entalpiyasi.
9. Molekulyar orbitallar atom orbitallarning chiziqli kombinatsiyasi sifatida.
10. Molekulyar orbitallarni ifodalash.
11. VBU va MOU ni o'zaro taqqoslash.
12. N_2^+ , Ne_2^+ , N_2 , O_2 , F_2 zarracha va molekularining tuzilishini MOU vositasida tushuntiring.
13. MO usuli molekular orbitallari konfiguratsiyasi asosida
 - a) S_2 .
 - b) Cl_2 molekularining bog' tartibini aniqlang.
14. Quyidagi ionlanish jarayonlari bog' uzunligi va tartibining qanday o'zgarishlari bilan yuz beradi:
 - a) $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$
 - b) $N_2 + e^- \rightarrow N_2^-$
15. Quyidagi ikki atomli molekula va ionlarning energetik diagrammasini tuzing: H_2^- , Be_2 , O_2 ulardagi bog' tartibini aniqlang. Ko'rsatilgan ion yoki molekulalardan qaysilari paramagnit ekanligini ko'rsating.
16. Kislorod energetik bog'onalari diagrammasidan foydalanib, O_2 ning mavjud bo'lishini tushuntiring.

MASHQLAR

1. Quyidagi birikmalar qanday shaklda bo'lishi mumkin: (a) H_2S , (b) NH_4^+ .

2. Quyidagi birikmalar qanday shaklda bo'lishi mumkin: (a) SO_2 , (b) SO_3^{-2} , (c) IF_5

3. Quyidagi birikmalar qanday shaklda bo'lishi mumkin: (a) ClF_3 , (b) ICl_4^- , (c) I_3^- .

4. VBN taxminlariga ko'ra: ICl_6^- va CF_4 bog' burchaklari qanday bo'ladi?

Qattiq holatdagi birikmalarda fosfor pentaxlorid moddasi kationi PCl_4^+ va PCl_6^- anionlari mavjud. Bu ionlarning tuzilishi qanday?

5. $B(Si = O) = 640 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dan foydalanib, kislorod - kremniy bog'larining qo'sh bog' emas, tetraedr holatidagi yakka bog'li birikmasi uchun entalpiyani hisoblang.

6. Azot va fosforning asosiy holati N_2 va P_4 . Yakka va ko'p bog'lanishli holatlar uchun entalpiyalarni solishtiring. Bog' entalpiyalaridan foydalanib reaksiya entalpiyalarini hisoblang.

3-BOB. ODDIY QATTIQ JISMLAR STRUKTURASI

Ko'pchilik noorganik birikmalar qattiq holda bo'lib, atom, ion, molekulalarning tartibli strukturasidan iborat bo'ladi. Eng sodda qattiq birikma bu metallar bo'lib, bunda metall atomlari strukturada tartib bilan bo'shliqlarda joylashgan bo'ladi. Metall markazlari bir-biri bilan metall bog' hosil qilib bog'lanadi. Metall bog'lanish quyidagicha ta'riflash mumkin: bunda biror elementning atomlari bitta yoki bir necha elektronlarini berib, metall bog'lanish hosil qiladi va bu elektron barcha metall atomlari uchun umumiy bo'ladi. Bog'ning kuchi erkin harakatlanuvchi elektronlar bilan qolgan kation orasidagi o'zaro ta'sirlashuvga bog'liq. Yana bir ta'rifga ko'ra metallar ko'plab sondagi atom orbitallaridan iborat bo'lgan katta molekulalar bo'lib, orbitallarning bir-biriga ustma-ust tushishi natijasida molekulyar orbital hosil qiladi.

Metall bog'li elementlarning ionlanish energiyalari kichkina bo'lib, ular davriy jadvalning chap tarafida, d ustundagi elementlar va shu ustunga yaqinidagi p ustunidagi elementlarni o'z ichiga oladi. Ko'pchilik elementlar metallar, lekin metall bog'lanish shuningdek ko'plab qattiq birikmalarda ham uchraydi, ayniqsa, d metallarning oksidlari va sulfidlarida. Masalan ReO_3 va FeS_2 birikmalarida metall bog'lanish kuzatiladi.

Metallarga xos bo'lgan xossalari metall bog'lanish natijasidir: metallar bog'lanuvchan (bosim bilan ishlov berilganda oson deformatsiyaga uchraydi) hamda elastik bo'ladi chunki elektronlar atom yadrolari o'rtasida qayta taqsimlanish xossasiga ega hamda bog'da yo'naluvchanlik yo'q. Bundan tashqari, metallar metall yaltiroqliligiga ega bunga sabab esa erkin elektronlar elektromagnit nurlarni qaytaradi.

Ion bog'lanishda har xil elementlarning ionlari birgalikda karkasda ushlanib turiladi, bunda qarama-qarshi zaryadlarning bir-biriga tortilishi natijasida simmetriya paydo bo'ladi. Ion bog'lanish shuningdek elektron berish va elektron olishga ham bog'liq bo'lgani uchun bu bog' metallarning elektromanfiy elementlari bilan hosil qilgan birikmalarida ham uchraydi. Lekin bu yerda

ko‘plab istisnolar uchraydi: hamma birikmalar ham ionli emas va ba‘zi birikmalar (masalan ammoniy nitrat) ham ionli bog‘ni ham kovalent bog‘ning xossalarini namoyon qiladi.

Ion va metall bog‘lanish yo‘nalishga ega emas, shuning uchun bunday bog‘li strukturaga bo‘shliq to‘ldiruvchi model ya‘ni sharsimon model qo‘llaniladi, bu esa ionlar o‘rtasidagi elektrostatik ta‘sirlashuvlarning kuchini va sonini maksimalashtiradi. Metall strukturaning ifodalovchi shar modellar neytral atom sifatida taqdim etiladi, chunki har bir kation teng miqdorda elektronlar bilan qurshab olingan bo‘ladi. Ionli bog‘larni tasvirlovchi modellar anion va kationli bo‘ladi, sababi bunda bitta atom tipidan boshqa atom tipiga elektronlar o‘tishi kuzatiladi.

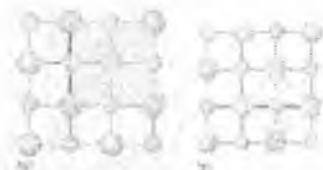
3.1. Elementar yacheykalar va kristall strukturalar

Element yoki birikmalarning kristallarini doimiy takrorlanuvchi strukturaviy elementlar ya‘ni atom, molekula, ionlardan tuzilgan deb qarash mumkin.

Metallar va ion birikmalarning ahamiyatli xususiyatlaridan biri kristall hosil qilib joylashishidir.

Kimyoviy element (oddiy modda) yoki birikma kristali atom, ion yoki molekulaning asimmetrik birliklarini tartibli (davriy) ravishda qaytarilishi deb qaralishi mumkin. Fazoviy panjara-bu struktur elementlarni o‘rnini aniqlovchi nuqtalardan hosil bo‘lgan obyektidir. Aniqroq qilib aytganda, fazoviy panjara- bu kristallning asosiy tuzilishini aniqlovchi, bir xil qurshovga (o‘ramga) ega bo‘lgan, uch o‘lchovli cheksiz nuqtalar yig‘indisidan iborat. Ba‘zi bir xollarda asimmetrik fragmentlar panjara tugunlarida joylashgan bo‘ladi, bu esa asosiy shart emas. Panjaraga bir xil struktur birliklar, har bir panjara tuguniga asimmetrik fragment to‘g‘ri kelgan holda joylashsa, kristallik struktura hosil bo‘ladi. Uchlarida joylashgan fazoviy panjara tugunlari bilan tashkil etilgan parallelepiped fazoviy panjaraning kichik bo‘lagiga fazoviy panjaraning elementar yacheykasi deb ataladi. Elementar yacheyka tanlashning bir necha usullari bor (1-rasm). lekin katta simmetriyaga ega bo‘lgan kichkina yacheykalarni tanlash

maqsadga muvofiq. 1- rasmdagi ikki o'lchamli obektda har xil elementar yacheykalar tanlanadi, ularning har biri parallel ko'chirilishi natijasida boshlang'ich tarkibni takrorlashadi. Shunday qilib, 1-rasmda berilgan a va b elementar yacheykalardan b yacheyka afzalroq, chunki u kichkinaroq a yacheykaga qaraganda.



3.1-rasm. Ikki o'lchamli struktura va elementar yacheyka tanlashning ikki usuli

Oddiy elementar yacheykalarda panjara tugunlari faqat yuqori qismida uchraydi va boshqa yerda uchramaydi va parallel simmetriya faqat takrorlanuvchi yacheykada joylashgan.

Elementar katakcha-bu kristall fragmenti bo'lib burish va akslantirish operatsiyalaridan foydalanilmagan holda, boshqa shunday fragmentlar bilan butun kristallni hosil qiladi.

Qattiq jismlar strukturasi atom va ionlar modellari bo'lgan qattiq sharlar joylashishi terminlari bilan bayon qilinishi mumkin. Zich joylashishlarda to'lmagan hajm minimal bo'ladi. Eng murakkab panjara turi bu hajmiy-markazlashgan elementar yacheykalarda 2 ta panjara tugunlari bilan va yuza- markazli 4 ta panjara tugunlari bilan.



3.2-rasm.

oddiy elementar yacheyka hajmiy – markazlashgan asoslari- markazlashgan

Uchta o'lcamlarda panjara parametrlari orasidagi munosabat strukturaning simmetriyasi natijasida dastlabki yettita kristal tizimlarni hosil qiladi (3.1-jadval va 3.2-rasm). Barcha tasvirlangan strukturalar tarkibiga muvofiq kristal tizimlardan biriga tegishlidir: bu bo'limda keltirilgan ko'pgina tasavvurlar oddiy tarkiblar va munosabatlar bilan bog'liq bo'lib, ular yuqori simmetriyali kubsimon va geksagonal tizimlarga ega.

Burchaklar (α, β, γ) va uzunliklar (a, b, c) odatda o'lcamlarni ifodalashda foydalalaniladi va yacheyka birligi shaklini ifodalovchi yacheyka birlik parametrlaridir (yacheyka parametrlari); 3.2-rasmda ularning triklin qismida ko'rish mumkin.

3.1-jadval

Yetti xil kristal sistemalar

Sistem a	Yacheyka parametrlari orasida munosabatlar	Yacheyka birligini ifodalovch ilar	Mavjud simmetriyalar
triklin	$a \neq v \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	a b c $\alpha\beta\gamma$	Yuk
Monok lin	$a \neq v \neq c, \alpha \neq \gamma \neq 90^0, \beta=90^0$	a b c $\alpha\gamma$	Birta ikkilamchi o'q aylanishi yoki ko'zgudagi tekislik
Ortoro mbik	$a \neq v \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^0$	a b c	Uchta qo'sh perpendikulyarlar yoki ko'zgudagi tekislik
Rombo gedral	$a = v = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	α	Birta uchlamchi o'q aylanishi
Tetrag onal	$a = v \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^0$	a c	Birta to'rtlamchi o'q aylanishi
Geksag onal	$a = v \neq c, \alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$	a c	Birtaolti karrali o'q aylanishi
Kubik	$a = v = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^0$	a	To'rtta o'chlamchi o'q aylanishidan tetragedralga intiladi



*Kubik tetragonal ortorombik monoklin triklinik rombogedral
geksagonal*

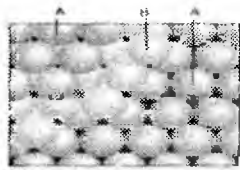
3.3- rasm. Yetti xil kristal sistemalar

3.2. Zich sharsimon joylashishlar

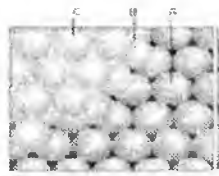
Ko'pchilik metall va ionli birikmalarni qattiq sferada xuddi qismlardan (atom yoki ionlar) tuzilgan deb tassavvur qilish mumkin. Agar bu yerda kovalent bog' yo'nalmagan bo'lsa, bu sferalar birgalikda geometriyaga mos ravishda zich bo'lib, fazoda erkin joylashadi hamda zich upakovkali strukturani hosil qiladi. Bunday strukturada band qilinmagan bo'shliq hajm minimal darajada bo'ladi. Zich upakovkali sferaning koordinatsion soni (eng yaqinida joylashgan qo'shnilar) 12 ga teng bo'lib, geometrik jihatdan ehtimolligi yuqori bo'lgan son. Agar bog' yo'nalgan bo'lsa, hosil bo'lgan struktura zich upakovkali bo'lmaydi va koordinatsion son 12 dan kichik bo'ladi. 3.2-rasmda bir qavatli bir-biriga o'xshash sharlar keltirilgan bo'lib, yonidagi qo'shnisining eng katta soni 6 ga teng. Ushbu qavatdagi sharlar orasidagi chuqurlariga sharlarni joylashtirib zich upakovkali sharlarning ikkinchi qavatini hosil qilinadi. Uchinchi zich upakovkali qavat esa ikki xil yo'l bilan joylashtiriladi va natijada 2 ta politipni hosil qiladi.

Birinchi politipda uchinchi qavatdagi sharlar bevosita birinchi qavatning to'g'risida joylashadi. Bu ABAB... ketma-ketligiga to'g'ri keladi, bu yerda A oldingi A qavatdagi sharlar ketma-ketligini takrorlaydi, xuddi shunga o'xshab B qavat ham. Natijada geksagonal zich upakovka hosil bo'ladi. Ikkinchi politipda uchinchi qavatdagi sharlar birinchi qavatdagi chuqurlarining ustiga o'rinishadi, ikkinchi qavat birinchi qavatdagi chuqurlarning yarmisini qoplaydi, uchinchi qavat esa qolganlarini qoplaydi va

ABCABC... strukturasi hosil bo'lad, bu yerda C boshqa qavatdagi C qatorini takrorlaydi, lekin A va B qatoriga mos kelmaydi. Bundan kubiksimon zich joylashishlar hosil bo'lad. Quyida geksagonal GZU(a) va kubiksimon KZU (b) zich upakovkali strukturalar keltirilgan.



3.4-rasm a)



b)

Metallar va qotishmalarning tuzilishi

Metallarni rentgenografik usulda o'rganilishi shuni ko'rsatadiki, ko'pchilik metallar strukturasi zich upakovkali bo'lib, atomlar orsidagi kuchsiz yo'nalgan kovalent bog' mavjud. Zich upakovkali metallarning zichligi yuqori bo'ladi, chunki eng ko'p massa kichkina hajmga yig'ilgan bo'ladi. Aslida, d-blek o'rtasidagi elementlar (iridiy va osmiy yonidagi) normal sharoitda eng zich qattiq moddalar hisoblanadi.

3.3. Politiplar

Metallarning strukturasi GZU yoki KZU turida bo'lishi ularning atomlarini elektron strukturasi, qo'shni atomlar bilan o'zaro ta'sirlashish darajasiga hamda bog'larnig yo'nalganligiga bog'liq bo'ladi. Aslida, zich upakovkali strukturalar ABAB yoki ABCABC tartibida bo'lishi shart emas. Bundan ham murakkabroq zich upakovkali politiplar uchrashi mumkin, ular A,B va C qatorlarining murakkabroq takrorlanishi natijasida yoki taxlanish ketma-ketligi tasodifiy bo'lishi natijasida hosil bo'ladi. Masalan, kobalt metalli murakkab politipga misol bo'ladi. 500⁰ dan yuqori haroratda, kobalt KZU strukturaga ega, lekin sovitilganda fazoviy o'tishlar sodir bo'ladi, ya'ni uning strukturasi tasodifiy atomlarning bog'lanishlaridan iborat bo'lib qoladi, masalan ABACBABABC... Ba'zi na'munalarda kobalt politipi tasodifiy

bo'lmaydi, undagi ketma-ket bir necha yuzta qavatdan keyin takrorlanadi.

3.4. Polimorfizm

Metall bog'larining kuchsiz yo'nalganligi polimorfizm - turli temperatura va bosimda har xil kristall shakllarini hosil qilish hodisasi orqali tushuntiriladi. Ma'lum bo'lishicha, zichroq upakovkalanagan fazalar past temperaturada termodinamik jihatdan barqaror bo'ladi va kam zich upakovkali strukturalar yuqori temperaturada barqaror bo'ladi. Xuddi shunga o'xshab, yuqori bosimda metallar zich upakovkali bo'ladi, masalan GZU va KZU. Polimorf metallar temperatura oshishiga qarab α , β , γ harflari bilan belgilanadi. Ba'zi metallar yuqori temperaturda o'zlarining quyi temperaturadagi formasiga o'tadi. Masalan, Fe 906°C da α -holatda bo'ladi, 1401°C da Fe γ -holatda bo'lib, KZU strukturada bo'ladi va yana suyuqlanish haroratiga etganda 1530°C ga Fe yana α -holatga qaytadi. Temirning GZU kristallini hosil qiluvchi β -polimorfi yuqori bosimda sodir bo'ladi.

3.5. Metallarning atom radiusi

Metallarning atom radiusi – qattiq birikmadagi atom markazlari orasidagi masofaning yarmiga teng. Lekin panjaraning koordinatsion soni ortishi bilan bu masofa ham ortib boradi. Shuning uchun koordinatsion soni har xil bo'lgan bitta atom strukturaning atom radiusi ham har xil bo'ladi hamda koordinatsion soni 12 ga teng bo'lgan elementning atomi koordinatsion soni 8 bo'lgan atomga qaraganda kattaroq. Bir qancha element va qotishmalarning har xil polimorf formalarining atomlari orasidagi masofani o'rganish asosida Goldshmit koordinatsion songa bog'liq holda o'rtacha nisbiy atom radiusni keltirib chiqardi.

Nisbiy atom radiusning koordinatsion songa bog'liq holda o'zgarishi

Koordinatsion son	Nisbiy radius
12	1
8	0,97
6	0,96
4	0,88

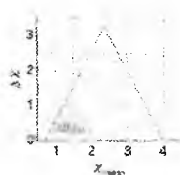
Goldshmitning bu qoidasidan keyin quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

- atom radiuslar guruhlarda yuqoridan pastga qarab ortib boradi;
- atom radiuslar davrlarda chapdan o'ngga qarab kamayib boradi.

3.6. Qotishmalar

Qotishmalar metallarning aralashmasi bo'lib, suyuq komponentlar o'zaro aralashib sovutilgandan keyin qotishmaga aylanadi. Qotishmalar gomogen qattiq eritma bo'lishi mumkin, bunda bitta metall atomi boshqa metall atomi orasida tarqaladi yoki aniq tuzilishga va ichki strukturaga ega bo'lgan birikma holida bo'lishi mumkin.

Qotishmalar odatda, ikkita elektromusbat metallardan shakllanadi, shuning uchun ular Ketelaar uchburchakining chap tarafining pastki qismida joylashadi (3.5-rasm).



3.5-rasm.

Qotishmalar Ketelaar uchburchakda joylashishi.



3.6-rasm. Almashinish (a) va singdirilish (b) qotishmalari.

Qattiq eritmalar ikkiga bo'linadi: singdirilgan qattiq eritmalar va almashilgan qattiq eritmalar. Singdirilgan qattiq eritmalarda erigan metallarning atomlari erituvchi metallning bo'shliqlari orasiga joylashadi. Lekin bu ajratish universal hisoblanmaydi, chunki tugunlararo singdirilgan atomlar tartibli joylashgan bo'lishi mumkin va hosil bo'lgan qattiq eritma atom bir qismining boshqa strukturada almashinishi deb qaralishi mumkin. Qattiq eritmani yangi birikma deb hisoblash mumkin va uning strukturasi dastlabki metall bilan bog'ni tasodifiy xarakterga ega deb hisoblash mumkin.

Qotishmalarning tipik misoli latundir (40% ruxning misdagi), bronza (boshqa metallning (ruxning yoki nikelning emas) misdagi eritmasi; quyma bronza, masalan, 10% qalay va 5% qo'rg'oshin) va zanglamaydigan po'lat (xromning 12% temirdagi eritmasi)

a) Almashinish qattiq eritmaları.

Almashinish qattiq eritmaları odatda uchta shart bajarilganda hosil bo'ladi.

1. Elementlar atom radiuslari bir-biridan 15% dan ko'p farq qilmaydi.

2. Toza metallarning kristallik strukturalari bir xil; atomlar orasidagi yo'naltirilgan o'zaro ta'sir mos tushadi.

3. Ikkala komponent elektrmusbat xarakteri bir-biriga yaqin, aks holda birikma hosil bo'lishi ehtimolligi yuqori.

Natriy va kaliy kimyoviy o'xshash bo'lsada va hajmiy markazlashgan tuzilishga ega, natriy atom radiusi ($1,91\text{\AA}$) kaliy atom ($2,35\text{\AA}$) radiusiga nisbatan 19% kam va ikki metall qattiq eritma hosil qilmaydi. Boshqa tomondan elektrmusbat xarakteri yaqin, d-blok ikki qo'shni elementlari mis va nikel, o'xshash kristall tuzilishga (TMK) va atom radiuslari qiymatlari yaqin qiymatlarga (Ni $1,25\text{\AA}$, Cu $1,28\text{\AA}$, bor yo'g'i 2,3%) ega va nikeldan toza misgacha bo'lgan qattiq eritmalar uzluksiz qatorini hosil qiladi. Misning to'rtinchi davr boshqa qo'shnisi rux ham atom radiusi yaqin qiymatlariga ega ($1,37\text{\AA}$, ya'ni 7% ga ko'p), lekin tuzilishi GZU. Bu holatda metallar qisman aralashadi va cheklangan konsentratsiya intervalida qattiq eritma hosil qiladi.

Almashinish qattiq eritmaları yuqoridagi shartlar bajarilganda hosil bo'ladi.

b) Singdirilgan qattiq eritmaları

Erituvchi tuzilishidagi tugunlar orasida joylashish uchun atomlari yetarlicha kichik bo'lgan metallmaslar (masalan, bor va uglerod) orasida singdirilgan qattiq eritmaları hosil bo'ladi. Kichik atomlar mezbon dastlabki strukturasi saqlagan holda metall panjarasiga joylashadi. Bunda metall atomlari va singdirilgan atom o'rtasida oddiy nisbat bajariladi (Fe_3C), yoki kichik atomlar metall tuzilishining mavjud bo'lgan bo'shliqlariga joylashadi. Birinchi holatda chin kimyoviy birikma, ikkinchi holatda – qattiq eritma hosil bo'ladi (3.6-rasm).

c) Intermetallidlar.

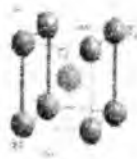
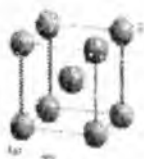
Metallarning suyuq eritmaları sovitilganda dastlabki metallardan farqli aniq tuzilishli fazalar hosil bo'ladi. Bu fazalar intermetallidlar deyiladi. Ularga β -latun ($CuZn$) va $MgZn_2, Cu_3Au$ va Na_5Zn_{21} tarkibli birikmalar kiradi.

Intermetallidlar ikki metallardan hosil bo'lgan birikmalar.

ION BIRIKMALAR

Ion bog'lanishli birikmalar modeliga ko'ra qattiq moddalar qarama-qarshi zaryadlangan sharlarning elektrostatik tortishuvi kuchlari (Kulon kuchlari) hisobiga hosil bo'ladi; agar qattiq moddaning termodinamik hisob-kitobga asoslangan hossalari, tajriba yo'li bilan aniqlangan qiymatlarga mos tushadigan bo'lsa, u holda shu modda ion bog'lanishli deb yuritiladi.

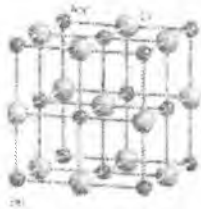
Ko'pgina ion bog'lanishli birikmalar, masalan $NaCl$ va KNO_3 , kation tarkibidan ajralib chiqqan elektronlar anion atrofida stabillashganligi sababli o'zlarining mo'rtligi bilan ajralib turadi. Bundan tashqari, ion bog'lanishli birikmalar odatda yuqori suyuqlanish temperaturaga va qutbli erituvchilarda erish xususiyatiga ega, ayniqsa suvda. Biroq, CaF_2 bundan mustasnodir, chunki kalsiy florid yuqori suyuqlanish temperaturasiga ega bo'lishiga qaramay, suvda yaxshi erimaydi.



3.7- rasm. Temirning (a), FeCr(b). Fe va Cr metallarining qotishmalari

3.7. Ion birikmalarning asosiy struktur turlari

Quyidagi bo‘limda keng ko‘lamda ion birikmalar strukturalari va ularning prototiplarini ko‘rib chiqamiz. Masalan, osh tuzi strukturasini faqatgina NaCl mineraliga emas, balki yana boshqa bir nechta qattiq moddalarga ham o‘rinlidir. Ko‘pgina kristal panjaralarda, odatda anionlar, markazlashgan va yoqlari markazlashgan kristall panjara turiga ega bo‘lsa, kationlar esa shu panjaraning oktaedrik va tetraedrik bo‘shliqlariga joylashadi.

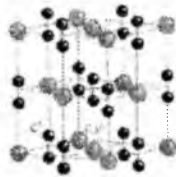


3.8-rasm. (a) Osh tuzining strukturasini va (b) tekislikdagi tasviri.

Binar birikmalar, AX_n

Muhim ion bog‘lanishli birikmalarga: osh tuzi, seziiy xlorid, sfalerit, flyuorit, vyursit, nikel arsenit va rutillar kiradi.

Oddiy turdagi ion bog‘lanishli birikmalar – bir turdagi kation (A) va bir turdagi aniondan (X) tashkil topib, ularning turli xil nisbatlaridan hosil bo‘ladi, masalan AX , AX_2 va hokazo. Kation va anionlarning o‘lchamlariga qarab ularning nisbatlari turlicha bo‘ladi. Dastavval, biz AX birikmasini, so‘ng AX_2 va yana boshqa bir nechta stexiometriyalarni ko‘rib chiqamiz.

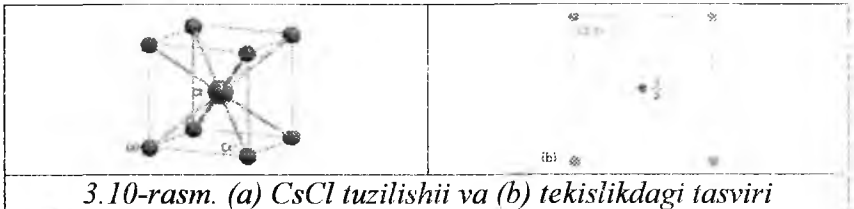


3.9-rasm. CaC_2 strukturasi

a) NaClning kristall panjarasi tasnifi.

Har bir natriy kationi 6 ta xlor anioni bilan, xlor anionlari esa oltita natriy kationi bilan o'ralgan bo'ladi va shu boisdan har bir ionning koordinatsion soni oltiga teng bo'ladi (3.8- rasm).

Osh tuzining elementar yacheykasida $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4\text{Na}$ kation va $12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4\text{Cl}^-$ anionlar mavjud. Shu boisdan, har bir elementar yacheyka 4 ta NaCl molekulasidan tashkil topgan. Elementar yacheykadagi molekular soni Z bilan belgilanadi va shu qiymat natriy xlorid uchun $Z=4$.

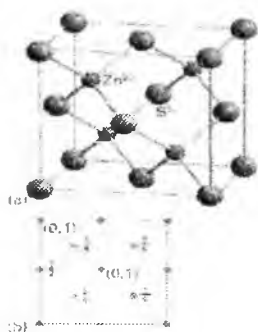


3.10-rasm. (a) CsCl tuzilishi va (b) tekislikdagi tasviri

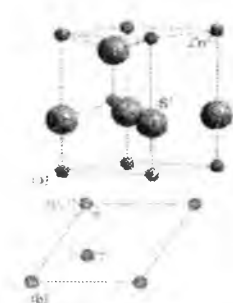
Osh tuzi tipidagi moddalarda kation yoki anionlarning soni birdan ortiq ham bo'lishi mumkin, lekin bunda qarama-qarshi zaryadli zarralarning 1:1 nisbatlari saqlanib qolishi dardkor, masalan CaC_2 , (3.9-rasm) LiNO_2 (ya'ni $\text{Li}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{O}$).

Ba'zi birikmalar AX tarkibga ega bo'lishiga qaramay osh tuzi kristall panjarasidan farq qiladi, masalan CsCl , CsBr , CsI va shu ionlar radiuslari kabi o'lchamni o'zlarida aks ettirgan ba'zi birikmalar (TlI , NH_4Cl). Seziy xlorid kristall panjara elementar yacheykasining (3.10-rasm) har bir qirrasida bittadan xlor anionlari, yacheykaning markazidagi bo'shliqda esa Cs kationi joylashgan bo'ladi va shu sababli $Z=1$. Har bir ionlarning koordinatsion soni 8 ga teng va (8,8) ko'rinishida belgilanadi.

b) Sfalerit (rux yaltirog'i) nomi ZnS minerali nomidan olingan. NaCl kabi sfalerit ham hajmiy markazlashgan kubik panjaraga ega, biroq kationlar panjaradagi tetraedrik bo'shliqlarni egallagan bo'ladi, shuning uchun har bir ion to'rtta boshqa qo'shni ionlar bilan o'ralgan bo'ladi va (4,4)- koordinatsiyaga ega va $Z=4$ (3.11-rasm).



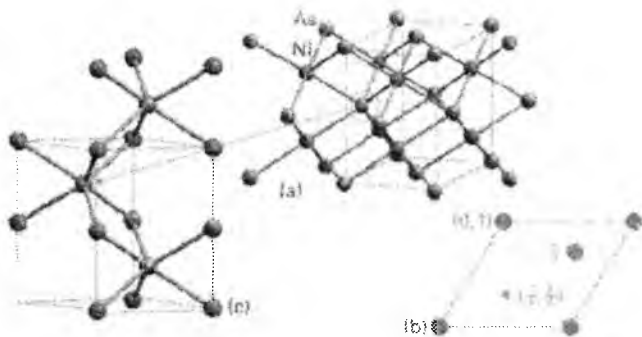
3.11-rasm. Sfalerit strukturasi (a) va tekislikdagi tasviri (b).



3.12-rasm. Vyursit strukturasi (a) va tekislikdagi tasviri (b).

c) Vyursit strukturasi rux sulfidning boshqa bir polimorf birikmasiga atab qo'yilgan. Bu tuzilishli birikmalar sfalerit tipidagi birikmalardan geksagonal zich joylashgan panjaraga egaligi bilan farq qiladi (3.12- rasm).

d) Nikel-arsenid strukturasi (NiAs) ham geksagonal zich joylashgan panjaraga ega, lekin bunda Ni atomlari oktaedr boshliqlarda joylashgan va As atomlari esa Ni atomlarning trigonal prizmalari markazida joylashgan bo'ladi. NiS, FeS va yana bir nechta sulfidlar shu tipdagi kristall panjaraga ega. Nikel-arsenid strukturasi MX ko'rinishida tasvirlanib, qutblangan ionlar orasida hosil bo'ladi, ammo elektromanfiylik qiymatlarining farqi kam bo'ladi.

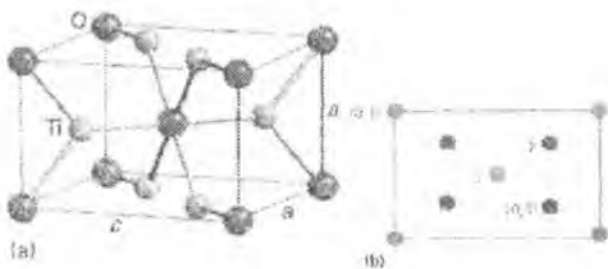


3.13-rasm. Nikel arsenid strukturasi (a) va tekislikdagi tasviri (b).

AX_2 tarkibli birikmalarning struktura birliklari **flyuorit** tipiga mansub bo‘lib, tabiatda uchraydigan flyuorit minerali (CaF_2) nomiga atab qo‘yilgan. Flyuorit molekulasida Ca^{2+} kationi yoqlari markazlashgan kubik joylashuvga, F^- ioni esa kristall panjaraning barcha tetraedrik bo‘shliqlarini egallagan holatda bo‘ladi. Panjarada kationlar soni anionlarnikidan ikki barobar ko‘p bo‘lganligi sababli (8,4) koordinatsiyaga egadir.

e) Antiflyuoritning strukturasi flyuorit strukturasi qarama-qarshisi bo‘lib, unda kation bilan anionlarning holati (joyi) almashgan bo‘ladi. Ba‘zi ishqoriy metallarning oksidlari shu tipdagi panjaraga ega (masalan: Li_2O). Bunda kationlar soni anionlarnikidan ikki barobar ko‘p bo‘ladi va shu boisdan koordinatsiyasi (4,8) ga teng deb hisoblanadi.

f) Rutil strukturasi nomi rutil minerali nomiga atab qo‘yilgan bo‘lib, titan (IV) oksidi, TiO_2 tarkibiga ega. Kristall panjaradagi anionlar geksagonal zich joylashuvga ega bo‘lib, kationlar faqatgina oktaedrik bo‘shliqlarning yarmini egallagan holatda bo‘ladi. Kristall panjara shu tipdagi strukturani qabul qilishining sababi Ti^{4+} ioning oktaedr holatga moyilligi bilan tushuntiriladi. Har bir Ti^{4+} atomi oltita O atomlari bilan o‘ralgan va har bir kislorod atomi uchta Ti^{4+} ioni bilan o‘ralgan holatda bo‘ladi va shu sababli rutil panjara turi (6,3)- koordinatsiyaga ega bo‘ladi.



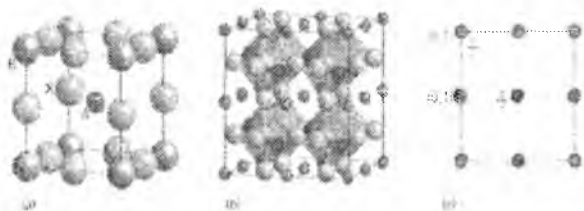
3.14-rasm. Rutil strukturasi (a) va tekislikdagi tasviri (b).

Uchlamchi fazalar $A_nB_bX_n$

Perovskit va shpinellarning strukturalari mos ravishdagi stexiometriyaga, ABO_3 va AB_2O_4 , ega bo'lgan ko'pgina birikmalarda o'z aksini topgandir.

Bo'lishi mumkin bo'lgan struktur birliklarning ehtimolligi birdaniga oshib ketdi, chunki ionlarning soni uchtaga yetdi. Binar birikmalarga o'xshamagan holda, shu tipga ega bo'lgan panjaradagi ionlarning o'lchamini yoki ularning koordinatsion sonini oldindan aytib berish biroz mushkuldir.

j) Perovskit minerali. $CaTiO_3$, ABX_3 ning struktur prototipi hisoblanadi (asosan oksidlar). Perovskit minerali ideal holatda kubik ko'rinishga ega bo'lib, A kationi 12 ta X anioni bilan va har bir B kationi esa 6 ta X anionlar bilan o'ralgan holatda bo'ladi, ya'ni AO_2BO yoki ABO_3 ko'rinishida ifodalanadi.



3.15-rasm. Perovskit mineralining tuzilishi

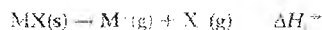
Oksidlarda, $X=O$ va shu boisdan A va B ionlarining zaryadlar yig'indisi +6 qiymatini qabul qilishi darkor. Bu qiymat esa turli xil yo'llar bilan erishilishi mumkin; masalan $A^{2+}B^{4+}$ va $A^{3+}B^{3+}$,

bundan tashqari $A(B_{0.5}B'_{0.5})O_3$ ko'rinishida ham ifodalanishi mumkin $La(Ni_{0.5}Ir_{0.5})O_3$.

3.8. Ion bog'lanishli birikmalarning energetikasi

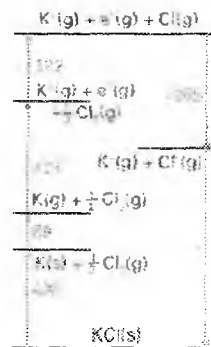
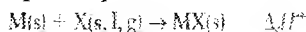
Kristall panjara entalpiyasi va Born- Haber sikli

Kristall panjaraning entalpiyasi Born- Haber sikli yordamida aniqlanadi. Eng turg'un kristall panjara, eng katta entalpiyaga ega bo'ladi.

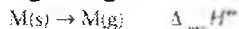


Kristall panjaraning buzilishi doimo endotermik jarayon bo'lganligi sababli, uning hosil bo'lish energiyasi har doim musbat qiymatlarni qabul qiladi.

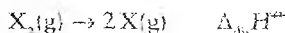
Kristall panjara entalpiyasining qiymati Born-Gaber sikli yordamida aniqlanadi. Yuqoridagilardan xulosa qiladigan bo'lsak, birikmalarning elementlarga standart parchalanish entalpiyasi doimo manfiy qiymatlarni qabul qiladi.



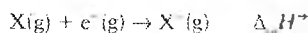
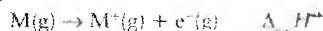
Kristall panjaraning gaz holatdagi ionlardan hosil bo'lish standart entalpiyasi manfiy qiymatni qabul qiladi. Qattiq elementlar uchun, standart atomlanish entalpiyasining qiymati standart sublimatlanish entalpiyasiga teng bo'ladi.



Gaz holatdagi element uchun esa standart atomlanish entalpiyasining qiymati, standart dissotsiyalanish qiymati bilan belgilanadi.



Neytral atomlardan ionlarning hosil bo'lish entalpiyasining qiymati ularning ionlanish energiyasi va ionlanish potentsiali qiymatlari bilan aniqlanadi.



Entalpiya qiymatlarining o'zgarishlari yig'indisi ristall panjara hosil bo'lish entalpiyasiga teng bo'ladi. Born- Gaber sikli yordamida olingan qiymatlar nisbatan aniqligi bilan ajralib turadi, faqatgina 10 kJ ga farq qilishi mumkin.

3.9. Panjara entalpiyasining boshqa imkoniyatlari

Panjara entalpiyasining boshqa imkoniyatlari bu ion va molekula, shuningdek elektroneyrtal fazodagi pazani shakllanishiga javobgar bo'lgan molekulararo ta'sir o'rtasidagi Vander Valls ta'siri hisoblanadi. Bu turning muhimligi ba'zida esa dominantligi dispersion ta'sir (London ta'siri) natijasidadir. Bu dispersion ta'sir elektronlar izchiligidagi (va qisqa dipol momenti dagi), bir molekulaning elektron izchilligi bo'ylab harakatlanishidagi, qo'shni molekula va 2 ta qisqa dipol moment orasidagi ta'sirlardagi fluktatsion o'tishlar natijasida kelib chiqadi.

Ta'sirlarning molyar potensial energiyasi, V , bu quyidagicha o'zgaradi:

$$V = -\frac{N_A C}{r^6}$$

Bu yerda C konstanta hisoblanadi. Kam polyarlangan ionlar uchun bu imkoniyat taxminan elektrostatik imkoniyatning 1% idir va ionik qattqliklarning elementar panjara entalpiyasini hisoblash ahamiyatsiz hisoblanadi. Shuningdek, yuqori polyarlangan ionlar masalan Tl^+ va I^- yuqori foizli muhim imkoniyatlar hosil qila oladi. Shuning uchun, birikmalar uchun (LiF , $CsBr$) dispersion ta'sir 16 $KJ\ mol^{-1}$ va 50 $kJ\ mol^{-1}$ imkoniyatida baholanadi.

Amaliy va nazariy miqdorlarni taqqoslash

Amaliy panjara entalpiyasi va qattiq moddalarning (Born – Mayer tenglamasi) ion modelini hisoblashdagi kattaliklar orasidagi bog'liklik ion holatidagi qattqliklarning o'lchovini ta'minlab beradi. 3.9-jadvalda ba'zilar hisoblangan va panjara entalpiyasi elektromanfiylik farqlari bilan birgalikda o'lchangan.

Amaliy va nazariy panjara entalpiyalarini taqqoslash

	$\Delta H_f^{\text{exp}} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H_f^{\text{calc}} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$(\Delta H_f^{\text{exp}} - \Delta H_f^{\text{calc}}) / (\text{kJ mol}^{-1})$
LiF	1029	1030	1
LiCl	834	853	19
LiBr	788	807	19
LiI	730	757	27
AgF	920	953	33
AgCl	832	903	71
AgBr	815	895	80
AgI	777	882	105

Ion modeli mavjud bo'la oladi qachonki, delta $X > 2$ bo'lganda. Ammo delta $X < 2$ hollarida bog'larning kovalentligi ortib boradi. Shuning uchun, bu esimizda qoladiki, ionlarning qutblangandagi roli elektromanfiylik uchun ahamiyatsizdir. Shuning uchun, ishqoriy metallar ion modeli bilan, yuqori elektromanfiylikka ega bo'lgan F atomining juda kam qutblangan ion (F^-) bilan va kam elektromanfiylikka ega bo'lgan I atomidagi yuqori qutblangan ion (I^-) bilan juda yaxshi birikmalar beradi. Bu yo'nalish shuningdek kumush uchun panjara entalpiyasi uchun ham taaluqlidir. Amaliy va nazariy miqdorlar orasidagi farq yodda juda katta hisoblanadi, bu esa birikmalar uchun ion modelda muhim kamchiliklarni ko'rsatib beradi. Kumush litiyga qaraganda juda ham kam reaksiyaga kirishish effektini beradi, kumusning elektromanfiyligi (1.93) litiyning elektromanfiyligiga (0.98) nisbatan yuqori hisoblanadi. Ularning bog'larida muhim kovalent xususiyatlarni ko'rishimiz mumkin.

Elektronlarning elektromanfiyligi yoki ionlarning qutblanganligida ularni qo'llash har doim ham aniq bo'lavermaydi. Ion model eng yaxshi shartnoma bu kation qutblangan anion qutblangan birikmalar kovalentligidir. Shuningdek, juft elementlarning elektromanfiyligi oralaridagi farq juda kichik va elektromanfiyligi va qutblanganligi tomonidan ta'minlangan o'lchovlar aniq bo'lmaydi.

Ba'zi misollarni hisoblash natijasida biz gaz birikmalarning barqarorligini oldindan aytishimiz mumkin. $O_2^+PtF_6^-$ ion birikmasi kislorodning PtF_6 bilan reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan. Hisoblangan kislorodning ($1176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$) va XE ning ($1169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$) energiyalari bularning bir xilligini va shuningdek ularning ionlari bo'lgan Xe^+ va O_2^+ ionlarining o'xshashligini ko'rsatadi. Shuningdek, kislorod molekulasini platina geksafторid bilan ta'sirlashishi natijasida ham topilgan. Bu esa Xe uchun haligini oldindan ko'rsatadi. Va haqiqatdan ham, Xe bilan ionli birikma beradi. Ba'zi hisoblashlar ularning barqarorligini ko'rsatadi. Birikmalarning turlarini ko'pligi, masalan yerdagi monogologenidlarning barqarorligi masalan $MgCl$. Born-Mayer panjara eltalpiyasi va Born-Gaber sikli natijasidagi hisoblashlar Mg bilan $MgCl_2$ lar o'zaro disproporsionalligini ko'rsatadi. Termodinamika jihatidan beqaror bo'lgan birikmalar izolatsiyalangan bo'lishi mumkin qachonki, ularni ajralishi juda sekin bo'lganda. Haqiqatdan ham, $Mg(I)$ ning birikmalari 2007-yilda hisobot qilingan.

3.10. Kapustinskiy tenglamasi

Kapustinskiy tenglamasi ion birikmalarning entalpiya panjarasini baholashda va shuningdek aniq bir ionlarning termokimyoviy radiusini o'lchovini berishda qo'llaniladi.

Kapustinskiy tenglamasi quyidagi hollarda kuzatilgan: agar Madeling kostantasi strukturaviy nomerlar uchun ion nomerlari binoan ajratilganda, N_{ion} , ba'zi miqdorlar esa ularning hammasi uchun kelib chiqqan. Shuningdek, biz eslab qolishimiz kerakki, miqdorlar koordinatsion nomerlar bilan ortib boradi, shuning uchun ion radiusi koordinatsion soni va shuningdek ularning o'zgarishi bilan ortib boradi. Bu ko'rsatilgan natijalar Kapustinskiy tenglamasi deb ataladi:

$$\Delta H_f^{\circ} = \frac{N_{ion} |z_+ z_-| e^2}{4} \left(1 - \frac{d^+}{d} \right) K$$

Bu tenglamada $K = 1.21 \cdot 10^5 \text{ kJ pm} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Kapustinkiy tenglamasini sferik bo'lgan ionlarning radiusining qayd qilingan miqdorlarini va Born-Gaber sikli yordamida topilgan panjara entalpiyasi miqdorini hisoblashda qo'llaymiz. Bu usul bilan olingan parametrlar termokimyoviy radius deb nomlanadi. Ular ion birikmalarining entalpiya panjarasini baholashda va shuningdek birikmalar formasiyasini ularni strukturasi bilmagan holda hisoblash imkonini beradi.

Qisqa tasnif: kaliy nitratning panjara entalpiyasini baholash. Bunda bizga ion formulasining nomeri ($N_{ion}=2$), ularning zaryadlari $z(K^+)=+1$, $z(NO_3^-)=-1$ va ularning termokimyoviy yig'indisi quyidagicha $138 \text{ pm} + 189 \text{ pm} = 327 \text{ pm}$

$$\Delta H_f^\circ = \frac{2z^+z^-}{327 \text{ pm}} \times \left(1 - \frac{345 \text{ pm}}{327 \text{ pm}}\right) \times (1.21 \times 10^6) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= 622 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.3-jadval

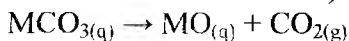
Ion radiuslar

Main group elements				
Na ⁺	RP	Cl ⁻	N ³⁻	O ²⁻
245	228	185	180	130
		Cl ⁻	NO ₂ ⁻	O ²⁻
		92	155	180
			NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
			238	238
			AsO ₄ ³⁻	SeO ₄ ²⁻
			252	243
			MoO ₄ ²⁻	WO ₄ ²⁻
			260	256
				Cr ₂ O ₇ ²⁻
				288
				IO ₃ ⁻
				187
Complex ions				
[NO ₂] ⁺	[NO ₃] ⁺	[SO ₃] ⁺	[SO ₄] ⁺	[CO ₃] ⁺ , [M ₂ O] ⁺
246	254	94	243	220, 140
[NO ₂] ⁻	[NO ₃] ⁻	[SO ₃] ⁻	[SO ₄] ⁻	[M ₂ O] ⁻
163	158	101	147	204
[ZnCl ₄] ²⁻			[FeCl ₄] ⁻	
247			243	

Source: A.F. Kopylov, D. Yu. Chibrikov, Russ. Chem. Rev. 1971, 40, 181

3.11. Ion holatdagi birikmalarning termik barqarorligi

Karbonatlarning termik parchalanishida temperaturani ushlab turishimiz alohida ahamiyatga ega (buni anorganik qattiq moddalarda osonlikcha kuzatishimiz mumkin).



Misol uchun, magniy karbonatning parchalanishi uchun 300°C qizdirish kerak bo'lsa kalsiy karbonat uchun 800°C atrofida Kation radiusi ortishi bilan termik parchalanish temperaturasi beqarorlashadi (karbonatlar uchun, 3.11-jadval). Odatda katta kationlar katta anionlarga nisbatan barqarordir.

3.4-jadval

Termik parchalanish temperaturasi

	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
ΔC° (J mol ⁻¹)	+48.3	+130.4	+183.8	+278.1
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	+110.6	+178.3	+234.6	+269.3
ΔS° (kJ mol ⁻¹)	+175.0	+160.6	+171.0	+172.1
T (°C)	300	840	1100	1300

MCO₃ ning parchalanishi uchun 298 k issiqlik zarur.

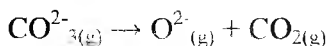
Kationlar katta bo'lganda barqarorligi, anionlarning beqaror bo'lishini ularning entalpiya panjarasi termini orqali tushuntirish mumkin. Birinchi biz qattiq anorganik murakkab moddalarning parchalanish temperaturasi tasvirlashda Gibbs energiyasi termini orqali mahsulotni aniqlashimiz mumkin. Asosiy holda qattiq moddalarning entalpiyasi $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, temperaturani oshirganimizda ikkinchi teskari holat kuzatiladi.

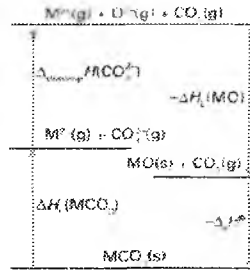
$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$$

Ko'pincha reaksiya entalpiyasini hisoblashning o'zi yetarli bo'ladi, chunki entropiya M uchun xos bo'lib gaz holatida entalpiya CO₂ da yuqori hisoblanadi. Asosiy holda qattiq moddalarning parchalanish entalpiyasi bizga quyidagilarni beradi:

$$\Delta H^\circ \approx \Delta_{\text{parchal}} H^\circ + \Delta H^\circ_L (MCO_{3,q}) - \Delta H^\circ_L (MO, q)$$

Gaz fazada CO₃²⁻ uchun asosiy holatda parchalanish entalpiyasi $\Delta_{\text{parchal}} H^\circ$ (3.49 figura):



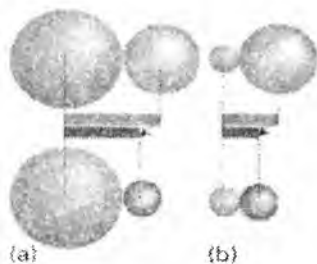


qattiq holdagi MCO_3 parchalanishini termodinamik sikl entalpiyasi orqali ko'rinishi

Chunki $\Delta_{\text{parchal}}H^\circ$ katta va musbat, umumiy reaksiya entalpiyasi musbat (parchalanish endotermik) lekin oksidlar entalpiyasiga qaraganda karbonatlar entalpiya panjarasining musbat ishorasi kuchliroq shuning uchun

$$\Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{MCO}_3, \text{q}) - \Delta H^\circ_{\text{L}}(\text{MO}, \text{q}).$$

Bundan parchalanish temperaturasi oksidlarga qaraganda karbonatlarda entalpiya panjarasi nisbatan yuqoriligini kuzatishimiz mumkin. Kichik va yuqori zaryadlangan kationlardan tuzilgan (masalan Mg^{2+}) birikmalar nima uchun oksidlarining entalpiya panjarasi karbonatlariga nisbatan pastligini tushuntiradi. 3.50 figurada kichik kationlardagi bir qancha muhim o'zgarishlar, uning entalpiya panjarasini turli xil katta kichiklikdagi kationlarda tasvirlab beradi. Bu o'zgarishlar kichikroq juft birikmalarni kichik qismidan nisbatan katta kationlarni ajratib olinadi. Rasmda kationlar kattalashgani anionlar kichraygani sari panjaralari o'zgarishini ko'rsatib beradi. Shunday qilib, ko'p atomli anionlar turli xil entalpiya panjarasi parchalanishida kationlar katta kichikligi muhim va maquldir.



3.17-rasm.

Legirlovchi aralashmalarning ionlari va bo'shliqlari ko'pgina qimmatbaho toshlarning rangiga sabab bo'ladi. Alyuminiy oksidi, kremniy oksidi va flyuorid toza xolatida rangsiz, ularga begona ionlar aralashmasi yoki bo'sh pog'onalarining kiritilishi, ulardan olingan materiallarning rangli bo'lishiga olib keladi. Aralashmalar va defektlar tabiatda foydali qazilmalarda, geologik va ekologik sharoitlar hisobiga hosil bo'ladi. Masalan, d-metall ionlari ko'pincha qimmatbaho toshlarda paydo bo'lib, o'sadigan eritmalarda bo'ladi. Radioaktiv moddalarning nurlanishidan bo'sh elektronlar hosil bo'ladi, ular tutqichda ushlab qolinadi.

Qimmatbaho toshlardagi rang manbai sifatida legirlovchi aralashmaning d-metall ioni xizmat qiladi. Qizil yoqutning qizil rangga bo'yalishiga tarkibidagi alyuminiy oksidi va d-metall hisoblangan xrom ionlari sabab bo'ladi. Xrom ionlari zumradning yashil rangiga ham sabab bo'ladi. Struktura markazida berilliy bo'lib, berilliy ionlari berilliy alyuminiy silikatida $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ oltita silikat ionlari bilan qurshalgan bo'ladi, rubinda esa xrom ionlari atrofida oltita kislorod ionlari bo'ladi, bu energiyani yutilishiga olib keladi. Boshqa d-metall ionlari qimmatbaho toshlardagi boshqa ranglarga javob beradi. Temir (II) ioni gavharning qizil rangiga javob beradi, peridotning sarg'ish-yashil rangga bo'yalishiga sabab bo'ladi. Mn(II) ioni turmalinning qizg'ish rangiga javob beradi. Yoqut va zumraddagi ranglar d-metall ionlarining legirlovchi aralashmasidagi bitta elektronning qo'zg'olishi sababli paydo bo'ladi. Legirlovchi aralashmalarning

turi bittadan ko'p bo'lsa, ular o'rtasida elektronlar ko'chib o'tishi holatlari bo'lishi mumkin. Bunga misol tariqasida asafirni keltirish mumkin. Saffirda, yoqutdagi kabi alyuminiy oksidi bo'ladi, lekin bu qimmatbaho toshda ba'zi bir alyuminiy ionlari temir (II) va titan (IV) ga almashgan. Bu material sariq sohada ko'rinuvchan nurlanishni yutadi, elektron temir (II) dan titan (IV) ga o'tadi, yaltiroq ko'k rangni paydo qiladi.

Boshqa qimmatbaho toshlarda va minerallarda rang mezbon strukturannig zaryadini iondan farqlab turuvchi dopingi natijasi hisoblanadi. Har ikki holda ham rang-markaz yoki F-markaz shakllanib boradi. Shu strukturadan joy olgan F-markazdagi zaryad noldan farq qiladi, u elektronni oson berishi yoki boshqa iondan elektronni olishi mumkin. Bu elektron yorug'likni yutishi hisobiga qo'zg'algan holatga o'tishi mumkin, shu sababli u o'zidan nur chiqara boshlaydi. Masalan, siyohrang uchun kalsiy ftoridida F-markaz ftor ioni egallagan joydagi bo'sh joyda shakllanadi. Bu joy elektronni tutib oluvchi joy hisoblanadi, mineralga ionlovchi radiatsiya ta'sir etishi natijasida paydo bo'ladi. Elektronni qo'zg'alishi natijasida 530-600 nm to'lqin uzunligi sohasida yorug'lik yutiladi, mineral siyohrang tusga kiradi.

Kvarsning siyohrang hosilasi bo'lgan ametistda ba'zi Si^{+4} ionlari Fe^{3+} ionlariga almashgan. Bu almashinuv natijasida bo'sh joy, ya'ni qopqon paydo bo'ladi (bitta yo'qolgan elektron hisobiga). Bu materialdagi elektronlarning keyingi qo'zg'alishi 540 nm to'lqin uzunligida yorug'likni yutilishi hisobiga sodir bo'ladi. Agar ametist kristalli 450°C gacha qizdirilsa, bo'sh joy uning qopqonidan qutiladi. Kristallning rangi temir, legirlangan kremniy dioksidiga xos bo'lgan rangga qaytadi, tsitrin toshining sariq rangi uning belgisi hisoblanadi. Agar tsitrin nurlantrilsa, regenirlanadi va boshlang'ich rangiga qaytadi.

Rang markazlari yadroviy o'zgarishlar hisobiga ham olinishi mumkin. Masalan, olmosdagi 14S parchalanishi. Bu parchalanish natijasida olmos strukturasi kirib olgan qo'shimcha valent elektronlari bor 14N atomi hosil bo'ladi. Bu N atomlari bilan bog'langan elektronlarning pog'onalari spektrning ko'rinuvchan

sohasida yutilish imkonini beradi va olmoslarni ko'k bilan sariq rangga kirishiga sabab bo'ladi.

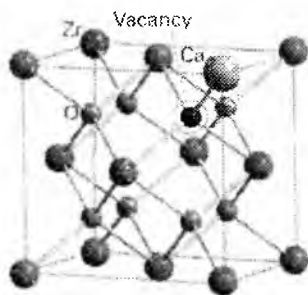
3.6-jadval

Qimmatbaho toshlar va ulardagi rangni paydo bo'lishi

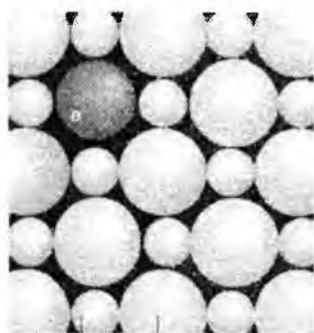
Mineral yoki qimmatbaho tosh	Rang	Boshlang'ich formula	Rang beruvchi qo'shimcha yoki defekt
Yoqut	qizil	Al_2O_3	Xrom ionlari alyuminiy ionlariga almashadi
Zumrad	Yashil	$Be_3Al_2(SiO_3)_6$	Xrom ionlari alyuminiy ionlariga almashadi
Turmalin	Yashil yoki qizg'ish	$Na_3Li_3Al_6(BO_3)_3(SiO_3)_6F_4$	Cr^{3+} yoki Mn^{2+} ionlari Li^+ yoki Al^{3+} ionlariga almashadi
Gavhar	Qizil	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	Fe^{2+} 8-koordinatsiyon pog'onasida Mg^{2+} ga almashadi
Peridot	Sariq-yashil	Mg_2SiO_4	Fe^{2+} 6-koordinatsiyon pog'onasida Mg^{2+} ga almashadi
Sapfir	Havorang	Al_2O_3	Fe^{2+} va Ti^{4+} o'rtasida electron almashinuv
Olmos	Rangsiz, ko'k yoki sariq	C	N dagi rang markazlari
Ametist	siyohrang	SiO_2	Fe^{3+}/Fe^{2+} o'tish vaqtidagi rang markazlari
Fluorit	siyohrang	CaF_2	elektron o'tishlar asosidagi rang markazlari

Rubin kompozitsiyalari odatda $(Al_{0.998}Cr_{0.002})_2O_3$ bo'lib, 0.2% Cr^{3+} ionlarni o'z tarkibida saqlaydi. Ba'zi qotishmalar bundan ham yuqoriroq darajadagi defektни namoyon qilishi mumkin.

Qo'shimchani kiritilishi, albatta, modda elektron taqsimlanishiga ta'sir etadi. ZrO_2 birikmasiga Zr^{4+} ioni o'rniga, Ca^{2+} ionining kiritilishi natijasida, birikmadan O^{2-} ajralib chiqadi va modda neytralligini saqlab qoladi.



3.18-rasm. ZrO_2 oksidiga Ca^{2+} ionining kiritilishidan hosil bo'lgan subkristall panjara O^{2-} defekti kuzatiladi. Ca^{2+} ioning kiritilishi ZrO_2 ning stabililigini oshirib beradi



3.19 rasm. F- markazda vakant anion o'rnini egallagan elektron tasvirlangan. 3D maydonda elektronning energiyasi, vakant zarracha energiyasiga yaqinligini ko'rishimiz mumkin

Modda defektning yana bir o'ziga xos xususiyatlaridan biri – **rangli markaz** hosil qilishidir, ya'ni IQ-, ko'rinadigan va UF sohalaridagi xarakteristik yutilish natijasida hosil bo'ladigan kimyoviy hodisa. Rangli markaz hodisasini amaliy mashg'ulotlar yordamida ham kuzatsak bo'ladi. Ishqoriy metall galogenidlarini, gaz gorelkasida qizdirilganda, misol uchun, NaCl olov rang, KCl binafsha rang, va KBr ko'k- yashil rangli alanganga hosil qiladi. Rangli markazda galogen vakant ioni o'rniga elektron kiritilsa **F-markaz** hosil bo'ladi. F- markazli birikmalar olish uchun,

materialga X- nurlar ta'sir etiladi va anion o'rniga elektron kiritiladi.

Nostexiometrik moddalar va qattiq eritmalar

(a) Nostexiometriya

d-, f-, va p- elementlarning kristall panjarasi odatda ideal stexiometriyadan chekinadi.

Nostexiometrik moddalar. Misol uchun, 1000°C monoooksid temir odatda $Fe_{1-x}O$ ko'rinishida ham ifodalanadi. $Fe_{0.89}O$ dan $Fe_{0.96}$ gacha o'zgarishi mumkin. Nostexiometriya darajasi o'zgarishi bilan uning fizikaviy xossalari ham o'zgarib boradi. Kompozitsiya o'zgarishi bilan moddaning termodinamik xossalari ham chiziqli o'zgarib boradi. Nostexiometrik moddalar xossalari bunday o'zgarishi **Vegard qoidasi** deb ham ataladi.

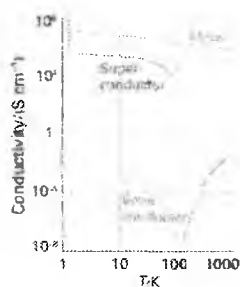
Qattiq jismlar elektron strukturasi

Molekulyar orbitalar usulini qattiq jismlar strukturasi tushuntirishda ham qo'llash mumkin. Metallar uchun juda ham mos keladi. Uning yordamida xarakterli yaltiroqligi, yaxshi elektr-va issiqlik o'tkazuvchanligi, plastikligini tushuntirish mumkin. Barcha bu xossalari atomlarning elektronlarini umumiy elektronlarga berishiga asoslangan. Metallarning yaltiroqligi va elektr o'tkazuvchanligi bu elektronlarning tushayotgan nurning o'zgaruvchan tok maydoni ta'siri, yoki potentsiallar farqi natijasida yuzaga keladi. Yuqori elektr o'tkazuvchanlik ham elektronlarning harakatchanligi bilan bog'liq, chunki elektronlar tebranib turgan atomlar bilan urilib ularning energiyasini boshqa atomlarga yetkazishi mumkin. Mexanik deformatsiyaning yengilligi ham elektronlar harakatchanligi yana bir namoyon bo'lishidir. Elektron o'tkazuvchanlik yana yarim o'tkazgichlarga ham xosdir.

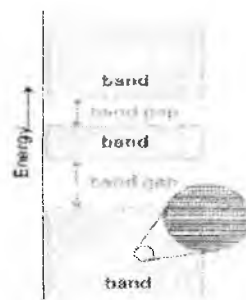
Moddalarni metall o'tkazuvchi, yarimo'tkazgich va o'ta o'tkazgichlarga bo'linishi solishtirma o'tkazuvchanlikning temperaturaga bog'likligiga asoslangan. Metall o'tkazgichlarga temperatura oshishi bilan o'tkazuvchanlikning kamayishi xosdir. Yarimo'tkazgichlar esa temperatura ortishi bilan o'tkazuvchanligi oshadigan moddalardir.

Bundan tashqari metallarning xona temperaturasidagi o'tkazuvchanligi yarim o'tkazgichlarga nisbatan yuqori bo'ladi. Tipik qiymatlari 3.20- rasmda keltirilgan. Qattiq izolyator kichik elektr o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan moddalardir. O'ta o'tkazuvchi moddalar nolga teng elektr qarshilikka ega bo'lgan moddalardir.

Katta miqdordagi atomlarning qoplashishidan energiyalari juda yaqin bo'lgan molekulyar orbitallar hosil bo'ladi va amaliy jihatdan uzluksiz zonalar hosil qiladi (3.20-rasm). Zonalar hech qaysi molekulyar orbitallarga to'g'ri kelmaydigan intervallar bilan bo'lingan. Ularni ta'qiqlangan zonalar deb ataladi.



3.20-rasm. Moddalarni metallar, yarim o'tkazgichlar va o'ta o'tkazuvchilarga bo'linishi solishtirma elektr o'tkazuvchanligining temperaturaga bog'likligiga asoslangan



3.21-rasm qattiq jism elektron strukturasi orbitallar zonolari seriyalari bilan bayon qilinadi

Yarim o'tkazgichlar

Yarim o'tkazgichlarning xarakterli fizik xususiyati ularning temperatura ortishi bilan elektr o'tkazuvchanligining ortishidir. Xona temperaturasida yarim o'tkazgichlar elektr o'tkazuvchanligi metallar va izolyatorlarga tegishli qiymatlar orasidagi qiymatlarni egallaydi.

O'ta o'tkazuvchan moddalar

1987-yilgacha ma'lum bo'lgan o'ta o'tkazuvchilar (metallar va ba'zi oksidlar va galogenidlar)ni o'ta o'tkazuvchan bo'lishi uchun 20 K past temperaturagacha sovitish kerak bo'lgan. Lekin 1987-yilda birinchi yuqori temperaturali o'ta o'tkazuvchan moddalar kashf etildi. Ularning o'tkazuvchanlik xossasi 120K da namoyon bo'ladi.

NAZORAT SAVOLLARI:

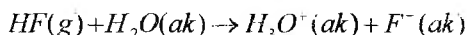
1. Kristallarning muhim xususiyatlari.
2. Polimorfizm va politipiya o'rtasidagi farqni tushuntiring. Har biri uchun bittadan misol keltiring.
3. Kristallardagi nuqsonlar. Nuqtaviy, chiziqli va sirt nuqsonlari.
4. Zich taxlamalar bo'lmagan tuzilishlarni sanab bering.
5. Metallar va ion birikmalarning asosiy xarakteristikasi.
6. Kristall elementar yacheykasi deb nimaga aytiladi.
7. Kristallarning fizik xususiyatlari: mexanik, elektrik, magnit va optik xususiyatlari.
8. Qotishmalar to'g'risida tushuncha bering.
9. Magniy sulfidning kristall strukturasi qanday bo'lishi mumkin?
10. Elektr o'tkazuvchanlik qanday moddalarga xos?
11. Qattiq moddalarning qanday struktur turlarini bilasiz?
12. Moddalarni metallar, yarim o'tkazgichlar va o'ta o'tkazuvchilarga bo'linishi nimaga asoslangan?
13. Kristallik izolyatorlar deb nimaga aytiladi?
14. Moddalarni izolyatorlar va yarim o'tkazgichlarga ajratish nimaga asoslangan?
15. Perovskitda titanning koordinatsion soni nechaga teng?
16. Rutilda titanning koordinatsion soni nechaga teng?

4-BOB. KISLOTA VA ASOSLAR

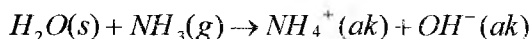
Daniyalik fizik-kimyogar Ioxan Bryonsted va ingliz kimyogari Tomas Louri bir-biridan bexabar holatda kislota-asos reaksiyasining eng asosiy farqi zarrachalarning biridan biriga proton o'tishi amalga oshadi. Bryonsted-Louri ta'rifiga ko'ra proton bu vodorod ioni. Ular protonlar donori vazifasini bajaruvchi har qanday moddani kislota deb. Protonni biriktiradigan har qanday moddani asos deb atashni taklif qildilar. O'zini shunday tutgan kislota va asoslar Bryonsted kislota va asoslari deb aytiladi.

Bu ta'riflarda proton ko'chishi sodir bo'ladigan muhit tushunchasi hech qachon ishlatilmaydi, shunday qilib proton ko'chishi har qanday erituvchida va hatto erituvchisiz sharoitda ham amalga oshaveradi.

Bryonsted kislotasiga misol qilib HF olinishi mumkin, erish jarayonida u protonni boshqa molekula masalan suvga berishi mumkin:



Bryonsted asos sifatida – NH_3 ammiak olinishi mumkin, u protonni donordan oladi:



Bu tenglamalar reaksiyada suv amfoter modda ekanligini ko'rsatmoqda. Bunday moddalar Bryonsted bo'yicha ham asos va ham kislota rolini bajarishini ko'rsatadi.

Kislota protonini suvga berganda u gidroksoniy ioniga aylanadi. Gidroksoniy ioning valent burchaklari va atomlari masofasi $H_3O^+ClO_4^-$ ni strukturasi asosida olingan. Agar eng oddiy formula kerak bo'lsa gidroksoniy ionini quyidagicha tassavur etish kerak $H_9O_4^+(2)$.

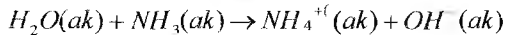
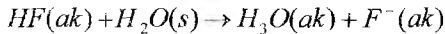
Suvning klasterlarini gaz fazadagi o'rganish va uni mass-spektri, H_3O^+ atrofida 20 ta suv molekulasini kondensatsiyalangan pentagonal dekaedr hosil bo'lganini ko'rsatadi. Shu tufayli $H^+(H_2O)_{21}$ hosil bo'ladi. Natijalar u yoki bu modelni proton ishtirokida suvda hosil bo'lishi tajriba sharoitiga bog'liq ekan.



Bryonsted kislotasi protonlarning donori, Bryonsted asoslari protonlar akseptoridir. Eng oddiy holat suvdagi ko‘p atomli gidroksoniy ioni H_3O^+ orqali tushuniladi.

4.1. Suvdagi kislota asos muvozanati

Kislota va asos orasida protonning ko‘chishi ikkala yo‘nalishda ham bir zumda sodir bo‘lib dinamik muvozanatga o‘tadi



Bu reaksiyalar kislota HF va asos NH_3 ning o‘zini suvdagi holatini to‘laroq bayon etadi.

Bryonsted kislota va asosining o‘ziga xos tarafi proton ko‘chishining tezda muvozanat holatiga o‘tishidir.

a) Tutash kislota va asoslar

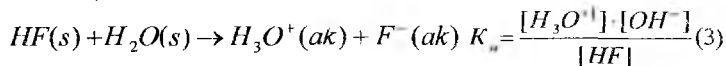
Bryonstedning umumiy muvozanat tenglamasi kislotadan asosga proton o‘tishi kuzatilib quyidagi to‘g‘ri va teskari reaksiya tenglamasi bilan ifodalanadi:



Asos 1 kislota 1 ga tutash hisoblanadi, kislota 2 asos 2 ga tutash bo‘ladi. Kislotaga tutash bo‘lgan asos, shunday zarrachaki, u kislotaning proton yo‘qotishi natijasida hosil bo‘ladi. Asos bilan tutash bo‘lgan kislota esa o‘ziga proton biriktirganda hosil bo‘lgan zarrachadir. Masalan, F^- ioni asos u HF bilan tutash, H_3O^+ -kislota va u H_2O bilan tutash hisoblanadi. Umuman tutash kislota va asoslarning deyarli prinsipial farqi yo‘q, chunki tutash kislota yana bitta kislota va tutash asos yana bitta asosdir. Eritmada tutash kislota va asoslar orasida muvozanat ro‘y beradi.

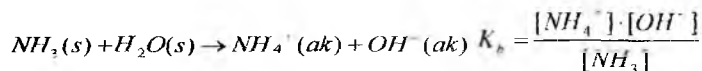
b) Bryonsted kislotalarinig kuchi

Bryonsted kislotasining kuchi, masalan HF uchun kislotalik konstantasi bilan ifodalanadi (yoki kislotalaning ionlanish konstantasi) K_a :



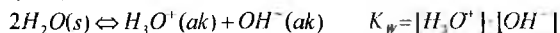
Bu formulada $[X]$ molyar konsentratsiyaning raqamiy ifodasini ko'rsatadi, zarrachalar X (agar, HF ning molyar konsentratsiyasi 0,001 bo'lsa, unda HF molekularining konsentratsiyasi $[HF] = 0,001$)¹. Bunda qiymat $K_a < 1$ va kislota protonni mahkam ushlaydi. Tajribalar asosida HF ning K_a normal sharoitdagi qiymati $3,5 \cdot 10^{-4}$, tengligi aniqlangan. Demak HF ning suvda uncha ko'p bo'lmagan molekulari deprotonlangan va bunday hisoblar K_a qiymati bilan kimyo kurslarida beriladi.

Shunday fikr yuritib, asosning asoslik konstantasini aniqlash mumkin K_b :



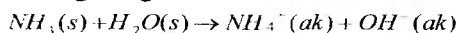
Agar $K_b < 1$, asos protonlarning kuchsiz akseptori hisoblanadi va unga tutash kislota eritmada kichik konsentratsiyada mavjud bo'ladi. Ammiak uchun tajribada o'lchangan K_b ning qiymati $K_b = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Normal sharoitda NH_3 ning kam sondagi molekulari protonlashgan bo'ladi. Protonlashgan molekularlarning son qiymati K_b asosida oson aniqlanadi.

Suv amfolit elektrolit bo'lgani uchun protonning o'tishi begona kislota yoki asos bo'lmasa ham muvozanat holati ro'y beradi. Protonning bir suv molekulasidan boshqasiga o'tishi avtoprotoliz deyiladi (yoki avtoionlanish). Avtoionlanish darajasi avtoprotoliz konstantasi bilan tavsiflanadi (suvning ion ko'paytmasi) K_w .



Tajribada aniqlangan K_w ning qiymati $25^\circ C$ da $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ ga teng. Toza suvda arzimagan sondagi ionlar mavjud. Erituvchining avtoprotoliz konstantasini bilish asosning kuchini unga tutash

bo'lgan kislota orqali baholashga imkon beradi. K_b ning qiymati bilan quyidagicha bog'langan.



Bu tenglamadan:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (6)$$

Bu formulani kislotalik konstantasi NH_4^+ va asoslik konstantalari ifodalarini NH_3 bir-biriga bog'liqlikdan foydalanib topish mumkin. (6) tenglama K_b qancha katta bo'lsa K_a shuncha kichik bo'ladi, asos qancha kuchli bo'lsa unga tutash kislota shuncha kuchsiz bo'lar ekan. (6) tenglamaning ma'nosi asosning kuchini, unga tutash bo'lgan kislotaning kislotalik konstantasi orqali baholash mumkin.

Kislotaning molyarligi va kislotalik konstantasi keskin farq qilgani uchun, ularni o'nli logarifmlar orqali ifodalash juda qulay:

$$pH = -\lg[H_3O^+] \quad pK = -\lg K \quad (7)$$

K yuqorida keltirilgan kislotalardan birining konstantasi. Masalan, 25 °S $pK_w = 14,00$. Bundan quyidagi kelib chiqadi:

$$pK_a + pK_b = pK_w \quad (8)$$

Shunday ifodalar tutash kislota va asoslarning har qanday erituvchidagi kuchini baholash uchun ishlatish mumkin. Faqat bunda pK_w o'rniga har bir erituvchi uchun avoprotoliz konstantasi pK_{sol} olinishi kerak.

Bryonsted kislotasining kuchi kislotalilik konstantasi va Bryonsted asosligini kuchi asoslik konstantasi orqali ifodalanadi. Asos qanchalik kuchli bo'lsa unga tutash kislota kuchsiz bo'ladi.

v) Kuchli va kuchsiz kislotalar

5.1-jadvalda ko'p uchraydigan kislotalarning kislotalik konstantasi keltirilgan. Birikma kuchli kislota bo'lishi uchun kislota asos eritmasidagi muvozanat protonning suv molekulasiga o'tishi tarfiga siljigan bo'lishi kerak.

Kislotalarning kislotalik konstantasi

kislota	HA	A ⁻	K _a	pK _a
iodid	HI	I ⁻	10 ¹⁰	-11
perxlorat	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	10 ¹⁰	-10
bromid	HBr	Br ⁻	10 ⁹	-9
xlorid	HCl	Cl ⁻	10 ⁷	-7
sulfat	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	10 ²	-2
gidroksoniy ioni	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0,0
xlorat	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	10 ⁻¹	1
sulfit	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1,5 · 10 ⁻²	1,81
gidrosulfat	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,2 · 10 ⁻²	1,92
fosfat	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7,3 · 10 ⁻³	2,12
ftorid	HF	F ⁻	3,5 · 10 ⁻⁴	3,45
piridiniy ioni	HC ₅ H ₅ N ⁺	C ₅ H ₅ N	5,6 · 10 ⁻⁶	5,25
karbonat	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4,3 · 10 ⁻⁷	6,37
sulfid	H ₂ S	HS ⁻	9,1 · 10 ⁻⁸	7,04
borat	B(OH) ₃	B(OH) ₄ ⁻	7,2 · 10 ⁻¹⁰	9,14
amoniy ioni	NH ₄ ⁺	NH ₃	5,6 · 10 ⁻¹⁰	9,25
siyanid	HCN	CN ⁻	4,9 · 10 ⁻¹⁰	9,31
gidrokarbonat ion	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	4,8 · 10 ⁻¹¹	10,32
gidroarsenat ion	HAsO ₄ ³⁻	AsO ₄ ²⁻	3,0 · 10 ⁻¹²	11,53
gidrosulfid ion	HS ⁻	S ²⁻	1,1 · 10 ⁻¹⁴	14
gidrofosfat ion	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	2,2 · 10 ⁻¹³	12,67
digidrofosfat ion	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6,2 · 10 ⁻⁶	7,21

5.1. jadval. Kislotalarning kislotalik konstantasi

Shunday qilib birikmada $pK_a < 0$ ($K_a > 1$ qiymatga to'g'ri keladi. Agar $K_a \gg 1$) kuchli kislota bo'adi. Bunday kislotalar eritmada to'la protonidan ajralgan bo'ladi. Bunday bo'linish shartli albatta. Masalan, xlorid kislota eritmada gidroksoniy ioni va xlorid ioni bo'ladi. Ayni eritmada HCl molekulari konsentratsiyasi eritmada juda kam bo'ladi. Agar eritmadagi $pK_a > 0$ (bunda $K_a < 1$) kislota kuchsiz hisoblanadi. Bu eritmada zarrachalar orasidagi kislota asos munosabati ionlashmagan molekularlar tarafga qarab surilgan. Vodorod ftorid suvda kuchsiz kislotaadir. U eritmada gidroksoniy ioni va ftorid ioni tutadi eritmada ko'plab zarrachalar HF molekulari hisoblanadi.

Kuchli asos amaliy jihatdan suvdagi eritmada to'la protonlashgan bo'ladi. Masalan, O²⁻ ioni suvda darhol OH⁻ ioniga aylanadi. Kuchsiz asos qisman protonlashgan bo'ladi. Masalan,

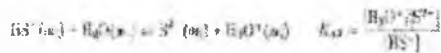
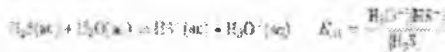
ammiak eritmada tola NH_3 molekulari holatida bo'ladi va juda kam NH_4^+ ionlari saqlaydi.

Kuchli kislota bilan tutash bo'lgan asoslar kuchsiz asos bo'lib, uning uchun proton biriktirish termodinamik jihatdan ma'qul emas.

Kislota yoki asosning kuchli yoki kuchsiz bo'lishi uning kislotalik konstantasiga bog'liq. Tutash kislota va asoslarning kuchi orasida teskari bog'liklik mavjud.

v) Ko'p kislotali asoslar

O'zidan bittadan ortiq proton beradigan kislotalarni ko'p asosli kislotalar deyiladi. Misol sifatida ko'p asosli kislota sifatida H_2S olinishi mumkin. Bu kislota ikkita proton beradi va uning uchun

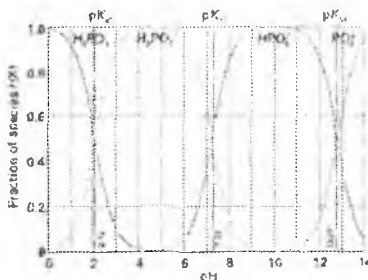


5.1-jadvalga ko'ra $K_{a1} = 9,1 \cdot 10^{-8}$ ($\text{p}K_{a1} = 7,04$) va $K_{a2} = 10^{-14}$

($\text{p}K_{a2} = 14$). Odatda ikkinchi dissotsilanish konstantasi K_{a2} doim K_{a1} dan kichik boladi ($\text{p}K_{a2}$ bo'lsa $\text{p}K_{a1}$ dan katta). Keyingi bosqichda + (musbat) zaryadlangan protonni chiqarish anchagina elektrostatik ish bajarishga tog'ri keladi.

Ko'p asosli kislotalarning kislota asos eritmasidagi konsentratsiyasini belgilashda taqsimlanish diagrammasi aniq ko'rsatadi. Bu diagrammada X turdagi zarrachalar bilan ularning turi va pH hamda ularning qismlari orasidagi bog'lanishni grafigi chiziladi. Uch asosli kislota H_3PO_4 uchta proton ajratganda turli ionlar: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} va PO_4^{3-} hosil bo'ladi. Bu ionlarni pH funksiyasi deb qaralsa (5.1 rasm) H_3PO_4 molekularlarining qismi quyidagicha topiladi:

$$\alpha(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]}$$



5.1-rasm. Ortofosfat kislota eritmasida hosil bo'ladigan turli zarrachalarning taqsimlanish diagrammasi (eritma tarkibi pH funksiyasi sifatida)

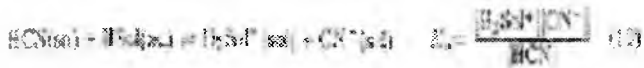
pH va α orasidagi bog'lanish o'zgarishi har bir kislotaning va u bilan tutash asosning pH qo'shadigan hissasini ko'rsatib beradi. Diagramma shuningdek qaysi pH qiymatida u yoki bu zarrachalar ta'siri ustunligi to'g'risida ma'lumot beradi. Masalan, $\text{pH} > \text{pK}_{a3}$ tengsizlik gidroksil ionlarining eng kichik konsentratsiyasini ko'rsatadi, bunda PO_4^{3-} to'la protonlar ajratgan holatda mavjud bo'ladi. Oraliq holatlardagi zarrachalar mos pK_a qiymatiga kora joylashgan bo'ladi.

Ko'p asosli kislota o'z protonlarini ketma-ket ajratadi, har bir proton ajratish jarayoni qiyinroq amalga oshadi; eritmada mavjud zarrachalarning konsentratsiyasining pH ga bog'liqligini diagramma ko'rsatib beradi.

4.2. Erituvchining ta'sir effekti

Kislota (yoki asosning) kuchi qanday bo'lishi kerakligi ayni erituvchining avtoprotolitik konstantasi qiymati bilan belgilanadi. Har qanday suvdan ko'ra kuchli kislota suvga proton berib H_3O^+ hosil qiladi. H_3O^+ dan boshqa kislota suvda protonlangan holda qolishi mumkin emas.

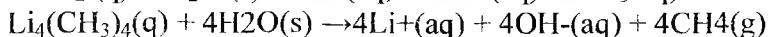
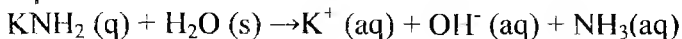
Kislotalar uchun ta'sir effekti pK_a orqali ifodalash mumkin. HCN uchun, agar u HSol erituvchida erigan bo'lsa va $\text{pK}_{a} < 0$, bo'lganda ayni HSol erituvchidagi kislotalik konstantasi:



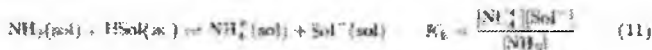
Bu tenglamaga ko'ra $pK_a < 0$ barcha kislotalar uchun HSol erituvchida ($K_a > 1$) kislotalikni H_2Sol^+ ko'rsatadi.

Analogik holat asoslarning suvdagi eritmasida amalga oshadi. Har qanday asos, u qancha kuchli bo'lsa, suv molekulasini tortib olish uchun har bir asos molekulasiga OH^- ionini hosil qiladi. Demak, OH^- eng kuchli asos ekan.

Ana shu holat tufayli NH_2^- va CH_3^- ionlarini suvda eritib amid va metalidlar hosil qilishini o'rganish mumkin emas, chunki ikkala ion ham suvda tola protonlanib NH_3 va CH_4 ga aylanib OH^- ionini hosil qiladi:



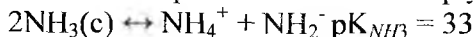
Erituvchi effektini ta'siri asoslar uchun pK_b orqali ifodalash mumkin, agar HSolda erigan asos kuchli bo'lsa $pK_b < 0$, erituvchi HSolda erigan asosning pK_b qiymati:



Demak, barcha $pK_b < 0$ asoslar ($K_b > 1$ bo'ladi) HSol erituvchida ionlar holida Sol^- mavjud bo'ladi.

Erituvchi HSol erigan kislota va asoslar ta'sir effektiga ega emas, agar kislotalik konstantasi qiymati **$pK_a = 0$** **vap** K_{sol} orasidagi qiymatga ega bo'lsa. Har qanday kislota erituvchida ta'sir effektiga ega, agar ayni erituvchi HSol da $pK_a < 0$, bo'lsa erituvchi ta'sir effektiga ega bo'ladi. Har qanday asos erituvchida ta'sir effektiga ega agar **$pK_a > pK_{sol}$** holat uchun. Suv uchun $pK_w = 14$.

Suy ammiak uchun avtoprotoliz muvozanati quyidagicha:



Sol ayni holatda suyuq ammiak eritmasini anglatadi. Qiymatlar kislota va asoslarning ammiak eritmasida suvga nisbatan kam farqlanishini ko'rsatadi. Kislota va asoslarning kuchi diapazoni qiymatlari 5.2-rasmda keltirilgan.

Bu qiymatlar dimetilsulfoksidda (DMSO, $(CH_3)_2SO$) ancha keng va $pK_{DMSO} = 37$



Kasm 5.2. Ifar xil erituvchilardagi kislota va asoslarning kuchlari diapazoni. Diapazon kengligi erituvchining avtoprotoliz doimiylikiga (pK_{av}) proporsional

DMSO kislotalarning keng spektrida o‘rgansa bo‘ladi (H_2SO_4 dan PH_3 gacha).

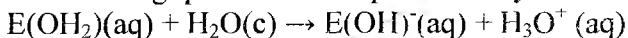
Bularni ichida suv eng kichik diapazonga ega erituvchi hisoblanadi. Buni sababi suvning dielektrik doimiyligi yuqoriligi hisoblanadi (81), shuning uchun suvda H_3O^+ va OH^- oson hosil bo‘ladi.

Avtoprotoliz konstantasi yuqori bo‘lgan erituvchini kislota va asoslarning kuchi bo‘yicha farqlashda foydalanish qulay hisoblanadi.

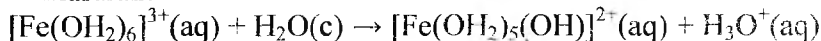
BRYONSTED KISLOTALIGINING O‘ZGARISH QONUNLARI

Bryonstedning kislota va asoslari suvli eritmalarda ko‘rib chiqiladi. Eng keng tarqalgan kislotalar sinfi molekulada markaziy atom bilan bog‘langan OH^- guruhdan proton ajratadigan moddalardir. Bunday proton kislota molekulasida mavjud bo‘lib, qolgan barcha protonlardan farq qilishi uchun nordon proton ham deyiladi (masalan CH_3COOH molekulasidagi metil guruhining protonlari). Uch xil turdagi kislotalar qatorini ajratish mumkin:

1. Markaziy iondagi metallga koordinatsiyalangan suv molekulasi tarkibidagi proton nordon proton deb yuritiladi:

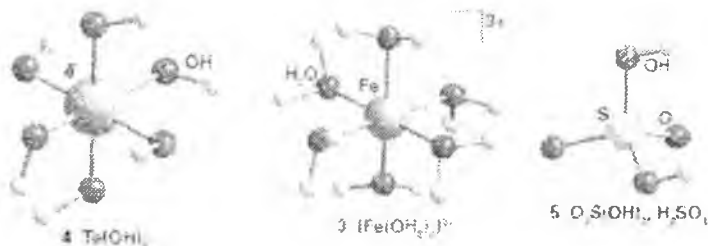


masalan:



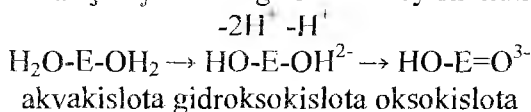
(3) sxemada akvakislota hisoblangan geksakvatemir(III) ioning strukturasi ko'rsatilgan.

2. Gidrosokislotalar, nordon proton gidroksil guruhga tegishli bo'lib, molekulada =O guruh mavjud emas. Shunday kislotaga minerallar hosil bo'lishida muhim ahamiyatga ega bo'lgan $\text{Si}(\text{OH})_4$ (4) ni olish mumkin.

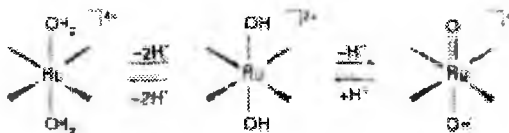


3. Oksokislotalar, ularning molekulasida oksoguruh mavjud, ayni paytda gidroksil guruhi ham shu atom bilan bog'langan. Masalan, sulfat kislota H_2SO_4 (4) va $(\text{O}_2\text{S}(\text{OH}))_2$ (5)

Uchala oksikislotalarni ham akvakislotalarning ketma-ket proton ajratishidan jarayon amalga oshadi deyish mumkin:



Bu holatlarni amalga oshishiga misol qilib Ru(IV) oraliq oksidlanish darajasiga ega bo'lgan d-metallar akvaionlarini ketma-ket hosil bo'lishini misol qilib olish mumkin:

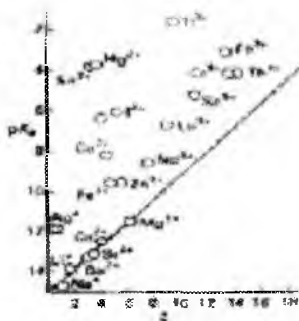


Akvakislotalar markaziy atomi s- va d- elementlar va davriy jadvalning chap tarafida joylashgan p- bloki elementlari uchun xos hisoblanadi. Oksokislotalar yuqori oksidlanish darajasiga ega elementlar orasida ko'proq uchraydi. p-blok elementlar uchun oraliq oksidlanish darajasida ham oksokislotalar hosil qiladi (masalan HClO_2).

Akvakislotalar, gidroksokislotalar va oksokislotalar davriy jadvalning turli qismlarida joylashgan elementlar uchun uchraydi.

4.3. Akvakislotalarning kuchi o'zgarishi qonuniyatlari

Akvakislotalarning kuchi, qoidaga ko'ra markaziy atomning oksidlanish darajasi ortishi va ayni ionning radiusi kamayishi bilan ortadi. Bu holatni ion modeli nuqtai nazardan tushuntirish mumkin, bunda zaryadi z metall ioni ion esa sferik deb qaraladi. r ion radiusiga ega va suvning diametri d bo'lsa pK_a gaz fazada bir nuqtadan elektronni chiqarish uchun kerak bo'ladigan ishga proporsional bo'ladi. Proton yonida kationlar borligi va ularning zaryadi katta hamda ion radiusi kichikligi va uni yo'qotish osonligi tufayli ion model asosida z ortishi va r , kamayishi bilan kislotalik ortadi. Elektrostatik parametrlarning o'zgarishi $\xi = z^2 / (r_c + d)$ kislotalikka mos keladi. Ushbu modeldagi gazlar uchun ishlab chiqilgan qonuniyatlar solvatsiya bir xil bo'lganida eritmalarga ham qo'llanilishi mumkin.



5.3-rasm. Elektrostatik parametr ξ bilan akvaionlarning kislotalik konstantasi orasidagi bog'lqligi. Kichik zaryadli qattiq ionlar uchunchiziqli boglanish kuzatilib qolgan ionlar ancha kuchli kislotalikni namoyish etadi.

Kislotalarning ion kuchini baholashda ion model to'g'riligini 5.3-rasmdan baholash mumkin. Ion birikmalar hosil qiladigan (bular odatda s-elementlar) ion model pK_a bilan elektrostatik

parametri mos kelgan. Ba'zi d-elementlarda (Fe^{2+} va Cr^{3+}) 5.3-rasmdagi to'g'ri chiziqqa yaqin boradi. Lekin ko'pchilik ionlar (kislotalar kuchi katta bo'lib ularda pKa qiymati kichik) to'g'ri chiziqdan ancha chetlanadi.

Bu shuni ko'rsatadiki, metall ionlari ion model ko'zda tutganidan protonni kuchliroq itaradi. Kationning + zaryadi markaziy ion bilan to'la lokallashmagan, lekin ligandlar bilan qisman lokallashgan va kation nordon protonga yaqinroq joylashgan.

Delokalizasiya tufayli M-O bog' qisman kovalent xarakterga ega. To'g'ri chiziqdan ko'proq chetlanish kovalent bog' hosil qiladigan ionlarda kuzatiladi. Oraliq metallarda d- elementlar oxiridan va p- metallarda (Cu^{2+} va Sn^{2+}) akva kislotalarning kuchi ion model ko'zda tutilganidan kora kuchliroqdir. Bu zarrachalar uchun ion model ishlamaydi, lekin kovalent bog' ancha moyilroq. Metall va kislorodning orbitalarini qoplanishi chapdan o'ngga qarab ortadi. Guruhlarda bo'lsa pastga qarab ortadi, shuning uchun og'ir d- elementlar ionlariga o'tganda akvakislotalarning kuchi ortadi.

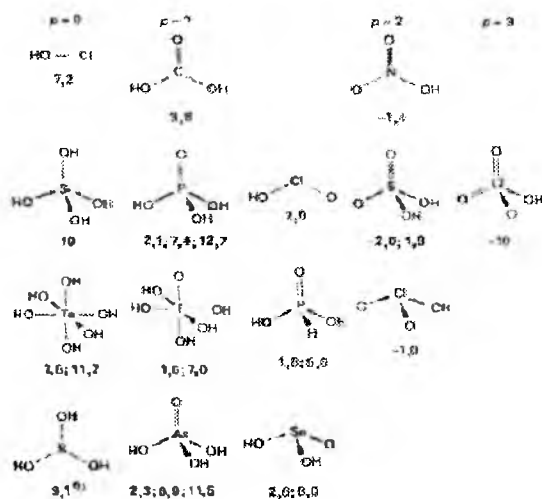
Akvakislotalarning kuchi metall ionining musbat zaryadi ortishi va ion radiusi kamayishi bilan ortadi. Bu holatdan chetlanish, qoidaga ko'ra, kovalent bog'ning hissasi ortgan holatlarda kuzatiladi.

4.4. Oddiy oksokislotalar

Monoyadroli oddiy oksokislotalar o'z tarkibida faqat bitta element tutadi. Bularga H_2CO_3 , HNO_3 , H_3PO_4 va H_2SO_4 kiradi. Ular davriy jadvaldagi yuqori o'ngda turgan elektromanfiy va yuqori oksidlanish darajasiga ega elementlardan hosil bo'lgan (5.2-jadval). Jadvaldan ko'rinib turibdiki, $\text{B}(\text{OH})_3$, H_2CO_3 va HNO_3 molekulari yassi tuzilishga ega, ayni paytda ularning keying davrdagi analoglari boshqacha tuzilishni namoyon etadi.

2 davr elementlari uchun π -bog' hosil qilish o'ziga xos xususiyat, shuning uchun molekulariga tekis holat afzalroq.

Oksokislotalarning strukturasi va pKa qiymati.

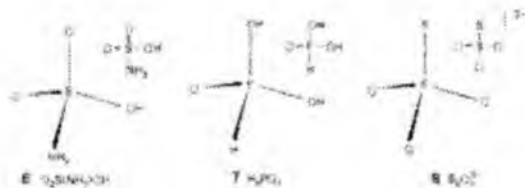


p- vodorod bilan bog'lanmagan kislorod atomlarining soni.

a) almashingan oksokislotalar

Bunday kislotalar oksokislotalar qatoridagi bir yoki bir necha OH – guruhni boshqa o'rinbosarlarga almashtirib olinadi. Ularning ichida ftorsulfon kislota O₂SFOH va aminosulfon kislota O₂S(NH₂)OH (6) olish mumkin.

Ftor eng elektromanfiy element bo'lgani uchun u oltingugurt atomidan elektronlarni tortadi va uni musbat zaryadini ortishiga sababchi bo'ladi. Natijada, almashingan kislota O₂S(OH)₂ nisbatan kuchli bo'lib qoladi. Triftoformetansulfon kislota CF₃SO₃H tarkibidagi CF₃ elektronakseptor o'rinbosar hisoblanadi (yoki O₂S(CF₃)(OH)). Agar elektron juftga ega NH₂ olinsa, teskarisi r-bog' hosil bo'lishi tufayli elektron bulut oltingugurt atomiga qarab surulishi mumkin. Bu holatda kislota kuchi kamayib, markaziy atomning musbat zaryadi kamayadi.



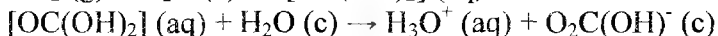
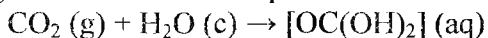
Hamma oksid kislotalarda ham markaziy atom kislorod va gidroksil guruh bilan o'ralgan dastlabki struktura modeli saqlanavermaydi. Ba'zan markaziy atom vodorod bilan bog'langan, misol uchun, fosfit kislota, u ikki asosli kislota bo'lib, proton nordon emas (P-H bog'ida). $\text{OPH}(\text{OH})_2$ formula YAMR va tebranma spektroskopiya usullarida tasdiqlangan. Ba'zan oksoguruhda ham o'zgarishlar ro'y beradi. Bunga yaqqol misol tiosulfat ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (8) markaziy ionda kislorod o'rniga olingugurt atomi kirgan.

Elektroakseptor o'rinbosar kuchiga qarab oksokislotalarning kuchi o'zgarishi mumkin, agar oksokislota markaziy atom bilan to'g'ridan to'g'ri vodorod birikkan bo'lsa u kislotalik xossalarni namoyon etmaydi.

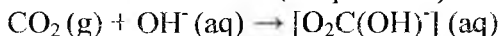
4.5. Suvsiz oksidlar

a) Kislotali va asosli oksidlar

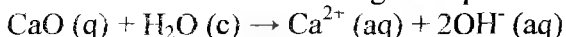
Kislotali oksid deb shunday oksidga aytiladiki, u suvda eriganda suvni biriktirib protonini erituvchiga beradi:



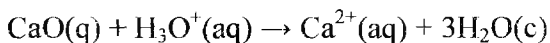
Kislotali oksid - bu shunday oksidki, asosning suvdagi eritmasi bilan ta'sir etadi (ishqor bilan):



Asosli oksid bo'lsa suvda eriganida proton biriktiradi



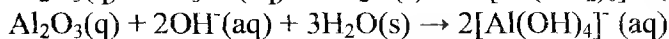
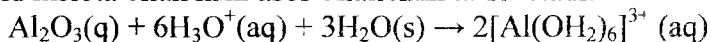
Boshqachasiga asosli oksid kislota bilan ta'sir etadigan oksiddir:



Metallar odatda asosli oksid hosil qiladi va metallmaslar kislotali oksidlar hosil qiladi.

b) Amfoterlik

Amfoter oksidlar kislotalar bilan ham va ham ishqorlar bilan ta'sir etadi (grekchasiga bu «ikkala» ma'noni beradi). Alyuminiy oksid kislota bilan ham asos bilan ham ta'sir etadi:



Amfoterlik yengil 2 guruh elementlarida va 13(III) guruh elementlarida kuzatiladi (BeO , Al_2O_3 va Ga_2O_3). Shuningdek, d- guruh elementlarida ham yuqori oksidlanish darajasida (TiO_2 va V_2O_5) va ba'zi bir 14/IV va 15/V (SnO_2 va Sb_2O_5) kabi oksidlar ham amfoter hisoblanadi.

LYUIS BO'YICHA KISLOTALIK

Bryonsted-Lourining kislota – asos nazariyasida asosiy e'tibor zarrachalar orasida proton ko'chishiga qaratilgan. Ushbu qarash juda umumiy bo'lsa ham zarrachalar orasida proton ko'chishi sodir bo'lmaydigan reaksiyalarni tushuntira olmaydi. Bryonsted-Louri nazariyasi taklif etilgan 1923-yildayoq, nazariyaning bu kamchiligi G.N.Lyuis tomonidan ishlab chiqilgan va umumiy kislotalik nazariyasi deb yuritiladi. Lyuisning qarashlari faqat 1930-yilga kelibgina ommalashdi.

Lyuis bo'yicha kislota-elektron juftning akseptoridir. Lyuis bo'yicha asos elektron xuftning donoridir. Lyuis kislotasi A harfi bilan, Lyuis asosi bo'lsa: B harfi bilan belgilanadi, zarrachalardagi erkin (bog'lanmagan elektronlar) ko'rsatilmaydi. Kislota va asos orasidagi ozaro ta'sir kompleks hosil bo'lishi bilan amalga oshib A-B bilan umumiy elektronlar (A:B) vositasida bog'lanib qoladi.

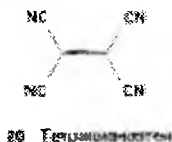
4.6. Lyuisning kislota va asoslariga misollar

Lyuis bo'yicha proton kislota hisoblanadi, chunki u elektron jufti bor modda, masalan ammiakka birikishi NH_3 dan NH_4^+ hosil

qilishi mumkin. Bundan har qanday protonlar manba'si Bryonsted bo'yicha kislota va u Lyuis bo'yicha kislota xossasiga ega. Barcha Bryonsted bo'yicha asos hisoblangan moddalar bir paytni o'zida Lyuis bo'yicha ham asoslardir, chunki protonlar akseptori ayni paytda elektronlar donori hisoblanadi, masalan Lyuis bo'yicha asos va Bryonsted bo'yicha ham asosdir. Lekin, Lyuis bo'yicha kislotalar va asoslar anchagina kengroq sinf birikmalari kiradi, Lyuis bo'yicha protonng mavjud bo'lishi eng asosiy narsa emas. Lyuis bo'yicha kislotalik va asoslikni belgilashda quyidagilarga e'tibor berish kerak:

1. Koordinatsion birikmalarda metall ioni asos tomonidan berilgan elektron juftni bog'lashi mumkin. Bunga misol, H_2O molekularini erkin elektronlarini qabul qilib gidratlangan Co^{2+} ionini olish mumkin $[Co(OH_2)_6]^{2+}$. Shunday qilib kationlar Lyuis kislotalaridir. Kumush ioni Ag^+ benzol bilan hosil qilgan kompleksda kation (kislota) asosning π -elektronlari bilan ta'sir etib olinadigan moddaga alohida e'tibor berish kerak (19).

2. To'la bo'lmagan oktet elektronlarga ega molekular elektron juft qabul qilish hisobiga elektronlarni to'ldirish mumkin. Lyuisning kislota va asoslari muvozanatdagi jarayonlarni muhokama qilishda ishlatiladi. Reaksiya tezligini baholashda elektron juft nukleofil, elektronlar akseptori elektrofil deyiladi. Shuni ta'kidlash kerakki, Bryonsted klotasi HA kompleks hisoblanib, u Lyuis kislotasi H^+ va Lyuis asosi A^- ta'siridan hosil bo'lgan. Shuning uchun ham, Bryonsted kislotasi Lyuisning kislotalik xossasini ko'rsatadi, lekin Lyuis kislotasi bo'la olmaydi.



Misol, $B(CH_3)_3$, NH_3 va boshqa donorlardan erkin elektron juftlarni qabul qilishi mumkin:

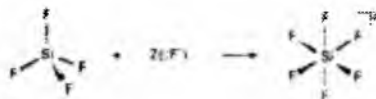


Demak, $B(CH_3)_3$ - Lyuisning kislotasi hisoblanadi.

3. To'la oktetli elektronlarga ega molekula va ion uchun valent elektronlarning qayta tuzulishi amalga oshishi mumkin. Misol, uchun HCO_3^- hosil bo'lishida CO_2 molekulasi OH^- ionidan elektron juft qabul qilib Lyuis kislotasi vazifasini bajaradi:



Molekula yoki ion o'zining valent elektron qavatchalarini kengaytirib, yana bir juft elektron qabul qilishi mumkin. Bunga misol SiF_4 (kislota) o'ziga F^- (Lyuis kislotasi) ionini biriktirib $[SiF_6]^{2-}$ ga aylanadi.



Bunday kislotalik og'ir p-elementlar galogenidlari uchun xarakterlidir, masalan, SiX_4 , AsX_3 va PX_5 (bu yerda X- galogen).

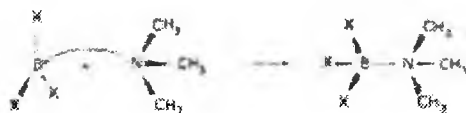
5. Elektron qavati to'lgan molekulalarda ekelektron juft bo'shashtiruvchi electron orbitallarga elektron juft joylanishi amalga oshishi mumkin.

Misol sifatida tetrasianoetenni olish mumkin (20) u bo'shashtiruvchi π -orbitallarga elektron qabul qilib kislota vazifasini bajaradi.

Lyuis kislotalari elektronlar akseptori Lyuis asoslari elektronlar akseptori hisoblanadi.

4.7. Bor va uglerod guruhi elementlari kislotalari

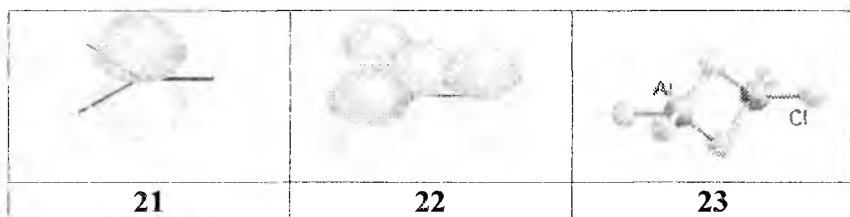
Yassi molekular BX_3 va AlX_3 tugallanmagan oktet va vakant p-orbitallarga ega, ular molekularning tekisligiga perpendikulyar joylashgan (21) hamda Lyuis asosining erkin juftini qabul qiladi:



Kompleks hosil qilgan kislota piramida shaklga ega boladi va B-X bog'i o'z yangi qo'shnilaridan qochadi.

a) Bor galogenidlari

Komplekslarning termodinamik barqarorligi: $N(CH_3)_3$ dan BX_3 tarafa qarab quyidagicha o'zgaradi: $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$. Elektromanfiylik ortib borishiga bu qator teskari bog'langan. Eng kuchli bog' BF_3 da bo'lishi kerak edi, chunki F atomi B ning + zaryadini oshirishi kerak edi. BX_3 molekulasidagi galogen atomlari 2p orbital hisobiga π -bog' hosil qilishi mumkin, bu bog' buzilsa, akseptorning orbitalidan qutulish mumkin bo'ladi. Kichik flor atomi 2p orbital hisobiga mustahkam π -bog' hosil qiladi:



Borning trifloridi sanoatda katalizator sifatida ishlatiladi. Uning roli uglerod atomi bilan bog'langan asosni tartib olish uchun karb kationni yuzaga keltirishdir:



Bor triflorid gaz modda, shuning uchun uni dietilefirdagi eritmasi ishlatiladi. Erish jarayoni ham Lyuisning kislotalik xossasini bir koʻrinishidir, chunki erishda kislorod va erituvchi atomi bilan kompleks hosil qiladi.

Lyuis kislotaligi ushbu borning trigalogenidlari qatorida ortib boradi:

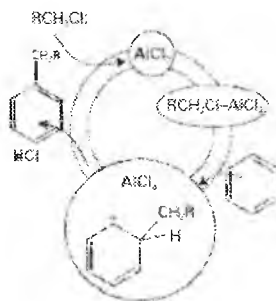


b) Alyuminiyning galogenidlari

Gaz fazasida alyuminiy galogenidlari dimer holatda boʻladi va quyidagi molekulyar formulaga ega Al_2Cl_6 (23). Har bir alyuminiy atomi Cl atomiga nisbatan kislotani bajaradi.

Alyuminiy xlorod organik reaksiyalarda Lyuis kislotasi sifatida katalizator boʻladi. Klassik misol, Fredel-Krafts alkillash (R^+ aromatik halqaga birikishi) va atsillash reaksiyalari (RCO^+ birikishi) keltirish mumkin. Katalitik sikl 5.9-rasmda keltirilgan.

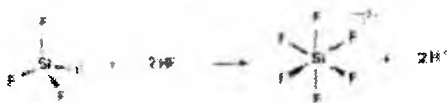
Alyuminiy galogenidlari gaz fazada dimer boʻlib, ularning eritmalari katalizator sifatida ishlatiladi.



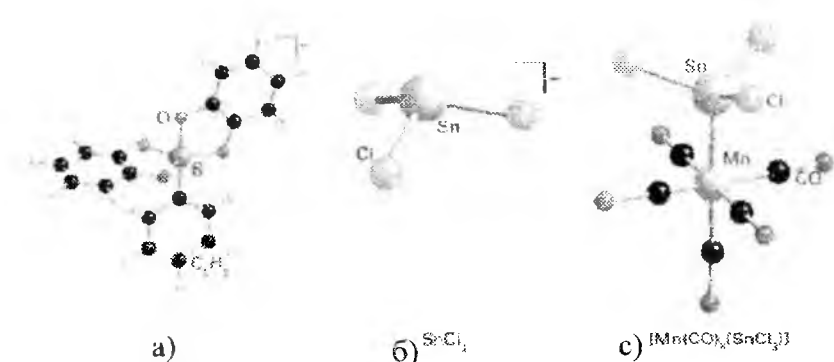
5.9-rasm. Fridel-Krafts alkillash reaksiyalarida katalitik halqada alyuminiy xloridni rolini koʻrsatadigan sxema.

v) kremniy va qalay kislotalari

Ugleroddan farq qilib kremniy atomi o'zining valent elektronlarini kengaytira oladi (u anchagina katta o'lchamga ega bo'la oladi) va gipervalent holatga o'tadi:



Shunaqa holatlar germaniyning reaksiyalarida ham kuzatiladi. Proton ishtirokida Lyuis asosi F^- O^{2-} ni Si dan ajratib olgani uchun plavik kislota shishani yeya oladi (SiO_2). SiX_4 kislota xossasini o'zgarish qonuniyati quyidagicha: $SiH_4 < SiBr_4 < SiCl_4 < SiF_4$. Bu yerda I dan F ga qarab galogenning elektron tortish xususiyati ortib boradi. Bu qonuniyat BX_3 birikmalaridagi holatni teskarisidir. Si atomining koordinasion soni 4 va 6 bo'lishi mumkin, masalan $[SiF_6]^{2-}$ ionida. Ba'zan u trigonal bipiramida 5 koordinatsion sonni hosil qiladi (5.9-rasm. a).



5.9-rasm. Komplekslarning tuzilishi

Qalay (II) xlorid Lyuis bo'yicha ham kislota, ham asos bo'lishi mumkin. Kislota sifatida u Cl^- ioni bilan ta'sir etadi va kompleks $[SnCl_3]$ ni hosil qiladi (5.9-rasm. b). Bu kompleksda erkin elektron saqlanadi va uni $SnCl_3$ deb yozish to'g'riroq bo'ladi.

$[(\text{CO})_5]\text{Mn-SnCl}_3$ (5.9-rasm. s) u asos rolini o'ynab metal-metal bog'ini hosil qiladi. Hozirgi paytda metal-metal bog'larini hosil qiladigan birikmalar noorganik kimyoda katta ahamiyatga ega.

Germaniy va kremniy galogenidlari Lyuis kislotalari hisoblanadi. Ular 5 yoki 6 koordinasiyali bo'ladi. Qalay (II) xloridi Lyuis bo'yicha ham kislota, ham asosdir.

Nazorat savollari:

1. Bronsted kislota kuchi qanday ifodalanadi?
2. Kuchli va kuchsiz kislota, asos deb nimaga aytiladi?
3. Ko'p asosli kislota deb nimaga aytiladi?
4. Oddiy oksikislotalar deb nimaga aytiladi?
5. d-elementlarining yuqori oksidlanish larajasidagi oksidlari qanday xossalarni namoyon qiladi?
6. Qattiq kislota va asoslar orasidagi ta'sir qanday xarakterga ega?
7. Yumshoq kislota va asoslar orasidagi ta'sir qanday xarakterga ega?
8. Bor trifloridi sanoatda katalizator sifatida ishlatilish sababini tushuntiring.
9. BF_3 - BCl_3 - BBr_3 qatorda Lyuis kislotalari kislotaliligi qanday o'zgaradi?

Glosariy

Термин	Terminology	O'zbek tilidagi sharhi
Atom	Atom	kimyoviy elementning oddiy va murakkab moddalar molekulasi tarkibiga kiruvchi eng kichik zarracha. Ikkinchi ta'rif musbat zaryadlangan yadro bilan bitta yoki bir necha elektronlardan tarkib topgan elektroneytral zarracha.
Molekula	Molekule	muayyan moddaning kimyoviy xossalarini o'zida saqlab qoladigan eng kichik zarracha.
Kimyoviy element	Chemical element	atomlarning har qaysi alohida turi. (yadro zaryadlari teng bo'lgan – atomlar turi).
Modda	substance	o'z massasiga ega bo'lgan va elementar zarrachalardan tashkil topgan materiyaning bir bo'lagi
Izotop	Isotope	atom massalari bilan farq qiladigan kimyoviy elementning turli xil ko'rinishi.
Nuklid	nuclide	ayni sondagi proton va neytronlar bilan ifodalangan atomlar turi
Massa defekti	mass defect	yadro massasining yadrodagi protonlar va neytronlar massalarining yig'indisidan kichiklik farqi
Yarim yemirilish davri	half-destroyed	atomni yashash davrini tavsiflab, ayni elementning ayni vaqtdagi bor qismini yarmini parchalanishga zarur bo'lgan vaqt

Termoyadroli reaksiyalar	thermonuclear reaction	atom yadrolaridan murakkabroq yadrolarni hosil bo'lish reaksiyalari.
α -parchalanish	α - half-	atom yadrolarining radioaktiv parchalanishi natijasida α -zarracha ajralib chiqadi. natijada yadroning zaryadi 2 ga, massasi 4 birlikka kamayadi.
α -zarracha	α -particle	geliy Ne atomining yadrosi 4, 2 ta proton va 2 ta neytrondan tashkil topgan.
Atom yoki ion radiusi	The radius of an atom or ion	yadro markazidan atom yoki ionning eng oxirgi elektronini orbital radiusi.
Atom massasi	atomic mass	kimyoviy element atomining atomning massa birligida ifodalangan o'rta qiyamati.
Atom massa birligi	Atomic mass unit	uglerodning $^{12}_6\text{C}$ izotopi atomning 1/12 qismi
Interferensiya	Interferentsiya	bitta manbadan har xil yo'llar orqali tarqalayotgan to'lqinlarning o'zaro ta'sirlashuvi tebranish fazalari o'zaro mos bo'lgan joylarda bu ikki to'lqin bir-birini kuchaytiradi-amplitudalar qo'shiladi.
Ionlanish energiyasi	the ionization energy	qo'zg'algan holatdagi atomdan elektronni chiqarish uchun zarur bo'lgan eng kichik energiya.
Kvant	quantum	Elektromagnit yoki boshqa xil qandaydir maydon energiyasini bo'lagi, tashkiliy qismi, birligidir.
Kvant sonlari	quantum numbers	Mikrozarrachalarning holatini yoki ularning xossalari-momenti.

		zaryadi va boshqalarni xarakterlaydi, belgilaydi
To'liq funksiyasi	wave function	kvant mexanikada eng asosiy kattalik bo'lib, u sistemaning holatini ifodalaydi va fizikaning kattaliklarning eng ehtimol va o'rtacha qiymatlarini topishga imkon beradi.
Elektron bulutlari	electronic clouds	shu yerda elektronni bo'lish ehtimolligini aniqlaydi
Elektronga moyillik	electron trends	neytral atomga elektron birikib, uni manfiy zaryadlangan ionga aylanishidagi energetik effekt.
Elektromanfiylik	Elektromanfiylik	ayni elementning atomini birikmalarda boshqa element atomiga nisbatan elektron zichlikni o'zi tomon tortish xususiyati.
Kimyoviy bog'lanish	chemical link	bog'lanuvchi zarrachalarning elektron bulutlarini qoplanishi va sistemaning to'la energiyasini kamayishi bilan boradigan jarayon
Kimyoviy bog'ning tavsiflari	The chemical characteristics of the garden	kimyoviy bog'lanish energiyasi va geometrik parametrlari
Bog'ning geometrik parametrlari	Geometric parameters of the garden	kimyoviy bog'ning uzunligi, molekuladagi bog'lanish burchagi.
Bog'ning energiyasi	binding energy	bog'ni alohida atomlardan hosil qilinganida yutilgan energiya miqdori bilan yoki bog'ni uzish uchun sarf qilingan ish miqdori bilan aniqlanadi.
Bog'ning	bond length	molekuladagi atomlar yadrolari

uzunligi		markazlari orasidagi masofa.
Gipervalentlik	hypervalent	birgina atom atrofida bo'lsa ham. sakkiztadan ko'p elektron bo'lishini talab etadigan zarrachalar gipervalent zarrachalar deb ataladi.
Effektiv zaryad	effective charge	atomning manfiy zaryadlari va yadroning musbat zaryadlarining algebraik yig'indisi.
Kovalent bog'lanish	covalent bonds	elektron juftlar hisobiga hosil bo'lgan kimyoviy bog'lanish.
Qutbsiz yoki gomeopolyar bog'lanish	Non-covalent and covalent bond	bir xil atomlar orasida hosil bo'lgan kovalent bog'lanish.
Qutbli kovalent bog'lanish	Polar covalent bonds	elektromanfiyliklari o'zaro farq qiladigan elementlarning atomlari orasida sodir bo'lgan kimyoviy bog'lanish
δ - bog'	δ -bond	kimyoviy bog' bo'lib, unda atom yadrolarini bog'lovchi chiziq bo'lovchi elektron bulutlarini o'q simmetriyasi hisoblanadi.
π - bog'	π -bond	bog'lovchi elektron bulutlari faqatgina atom yadrolari orqali o'tuvchi simmetriya tekisligiga ega bo'ladi.
ψ^+ - bog'lovchi orbital	ψ^+ bonding orbitals	yadrolar orasidagi to'lqin funksiyasi amplitudasining oshishiga sabab bo'luvchi, ishorasi bo'yicha bir xil ikki atom orbitalning interferensiyasidan hosil bo'lgan orbital.
ψ^- - bo'shashtiruv	ψ^- antibonding	tugun yuzasi hosil bo'lishiga olib keluvchi turli qiymatli

chi orbital	orbital	amplitudalarga ega bo'lgan atom orbitallar interferensiyasi natijasidan hosil bo'ladi, bu esa tugun yuzalar hosil bo'lishi bilan tasdiqlanadi.
Bog' tartibi	Communicati on procedure	Bog'lovchi orbitallardagi elektronlar sonidan bo'shashtiruvchi orbitallardagi elektronlar sonini ayirmasi ikkiga bo'lingandagi qiymat (BT). Bu qiymat noldan farqli bo'lsa molekula mavjud bo'ladi.
To'lqin uzunligi	wavelength	to'lqin jarayonining yonma-yon joylashgan cho'qqilar orasidai masofaga aytiladi.
Interferensiya	Interference	bitta manbadan har xil yo'llar orqali tarqalayotgan to'lqinlarning o'zaro ta'sirlashuvi tebranish fazalari o'zaro mos bo'lgan joylarda bu ikki to'lqin bir-birini kuchaytiradi-amplitudalar qo'shiladi.
Atom orbitallarining qoplashishi	overlap of atomic orbitals	yadrolar orasidagi elektron bulutizichligini ortishiga, elektronlar potensial energiyasining kamayishiga va kovalent bog'ini hosil qilishga olib keluvchi , antiparallel spinli elektronlar to'lqin funksiyalarini qo'shilishi
SHredinger tenglamasi	Schrödinger equation	elektronlarning atomlardagi holatining ifodasi, Ψ -to'lqin funksiyasini hisoblashga imkon beruvchi kvant mexanikasining asosiy tenglamasi. Uning

		kvadrati atom elementidagi elektronning bo'lish ehtimolligini ifodalaydi.
Ayniy orbitalar	degenerate orbitals	bir xil energiyali bir pog'ona orbitalari; masalan, r-orbitalar – uch karra, d-orbitalar-besh karra; f- etti karra ayniy orbitalar.
Bog'lamovchi atom orbital	nonbonding orbital	ikki elektroni bo'lgan shu sababli almashinish mexanizmi bilan bog'lanishda ishtirok etmaydigan, lekin donor-akseptor mexanizmi bilan bog' hosil qiluvchi orbital.
Bo'shashtiruvchi orbital	antibonding orbital	tegishli atom orbitalaridan energiyasi yuqori bo'lgan molekulyar orbital.
Bog'lamovchi molekulyar orbital	Nonbonding molecular orbital	energiyasi dastlabki atom orbital energiyasiga teng bo'lgan molekulyar orbital.
Optik aktivlik	optical activity	Moddaning kelayotgan nurni aniq bir qiymatda bura olish qobiliyati
Enantiomer molekularlar	enantiomeric molecules	Enantiomer molekularlar birbiridan tushayotgan nurning burilish yo'nalishi bilan farq qiladi
Ko'zgu – aylanish o'qi	mirror swivel axis	Molekulani 90° da o'z aksi bilan aylanishi
Simmetriya elementi	symmetry elements	Aylanish o'qi, inversiya markazi, oynaviy-aylanish o'qi va tekislikdagi oyna aksidan iborat
Chiziqli molekularlar	linear molecules	Noodatiy hodisa bo'lib, molekula o'z o'qi atrofida aylanayotgan payti o'zgarishsiz qoladi.

Molekulani normal tebranishi	the normal vibrations of the molecule	Atomlarning bir – biriga bog‘liq bo‘lmagan kollektiv harakati
Xiral molekula	chiral molecule	Grek tilida “qo‘l” degan ma‘noni bildiradi. O‘zini oynadagi aksiga mos kelmaydigan molekula
Enantiomer	enantiomer	Grek tilida “ikki”, “ikkita” ma‘nosini bildiradi. Xiral molekula va uning oynadagi aksi
Simmetriyalangan chiziqli kombinatsiya (SChK)	a linear combination of symmetric	Atom orbitalinining ma‘lum bir simmetriyadagi kombinatsiyasidan quriladigan molekulyar orbital
Molekulyar tebranish	molecular vibrations	Molekula geometriyasining muvozanatdagi kichik davriy xatoligi
Polyar molekula	polar molecule	Doimiy elektrlangan dipol momentiga ega molekula
Anizotropiya	anisotropy	qattiq moddaning fizik xossalarini yo‘nalishga bog‘liq ravishda turli kattaliklar bilan xarakterlanishidan iborat hodisa.
Bronza	Bronze	Misning turli metallar (qalay, alyuminiy, berilliy, qo‘rg‘oshin, kadmiy, xrom va b.) bilan qotishmasi.
Kristallik panjara	crystal cell	zarrachalar joylashuvidagi qat‘iy takrorlanuvchanlikni namoyon qiluvchi kristallik holat modeli (uzoq tartib).
Metall bog‘lanish	metallic bond	toza metallar, qotishmalar va intermetall birikmalarga xos bo‘lgan nisbatan erkin elektronlar mavjudligi bilan belgilanadigan kimyoviy

		bog'lanish.
Elementar katakcha	unit cell	bu kristall fragmenti bo'lib burish va akslantirish operatsiyalaridan foydalanilmagan holda, boshqa shunday fragmentlar bilan butun kristallni hosil qiladi.

MUNDARIJA

Soʻzboshi	3
1-BOB. ATOM TUZILISHI	4
1.1. Yengil elementlar yadroviy sintezi.....	6
1.2. Ogʻir elementlar sintezi.....	10
1.3. Spektroskopik maʼlumot	14
1.4. Kvant mexanikasining asoslari.....	15
1.5. Atom orbitallari.....	17
1.6. Kirishish effekti va ekranlanish.....	26
1.7. Elektronlarning toʻlib borish tartibi.....	30
1.8. Elementlar klassifikatsiyasi.....	33
1.9. Atomning asosiy xususiyatlari	36
2-BOB. MOLEKULYAR TUZILISH VA KIMYOVIY BOGʻLANISH	
2.1. Oktet qoidasi	51
2.2. Bogʻlarning xossalari va tuzilish.....	56
2.3. Valent qobigʻi elektron juftining itarilish modeli (VEJI).....	56
2.4. Vodorod molekulasi.....	59
2.5. Bir xil yadroli ikki atomli molekullar.....	60
2.6. Koʻp atomli molekullar	61
2.7. Nazariyaga kirish	65
2.8. Gomoyadroli ikki atomli molekullar	68
2.9. Geteroyadroli ikki atomli molekullar	71
2.10. Bogʻ xususiyatlari	77
2.11. Molekulyar orbitallarga koʻra molekulaning shakli	92
2.12. Bogʻ uzunligi	96
2.13. Bogʻ mustahkamligi	98
2.14. Elektromanfiylik va bogʻ entalpiyalari.....	100
2.15. Oksidlanish darajalari.....	103

3- BOB. ODDIY QATTIQ JISMLAR STRUKTURASI

3.1. Elementar yacheykalar va kristall strukturalar	108
3.2. Zich sharsimon joylashishlar.....	111
3.3. Politiplar.....	112
3.4. Polimorfizm	113
3.5. Metallarning atom radiusi	113
3.6. Qotishmalar.....	114
3.7. Ion birikmalarning asosiy struktur turlar	117
3.8. Ion bog‘lanishli birikmalarning energetikasi.....	122
3.9. Panjara entalpiyasining boshqa imkoniyatlari	123
3.10. Kapustinskiy tenglamasi	125
3.11. Ion holatdagi birikmalarning termik barqarorligi	127

4-BOB. KISLOTA VA ASOSLAR

4.1. Suvdagi kislota asos muvozanati.....	137
4.2. Erituvchining ta’sir effekti	142
4.3. Akvakislotalarning kuchi o‘zgarishi qonuniyatlari	146
4.4. Oddiy oksokislotalar	147
4.5. Suvsiz oksidlar	149
4.6. Lyuisning kislota va asoslariga misollar	150
4.7. Bor va uglerod guruhi elementlari kislotalari	153
Glosariy.....	157

Asosiy adabiyotlar

1. D.Shriver, P. Atkins. Inorganic Chemistry. Published in Great Britain by Oxford University Press, New York, 2010.
2. J.E.House. Inorganic Chemistry. Elsevier, Illinois Wesleyan University 2013. R 832
3. F.A. Cotton, G. Wilkinson. Advanced inorganic chemistry. John Willey & sons. inc. 1999. R.1368

Qo‘shimcha adabiyotlar

1. Parpiyev N.A., Raximov H.R., Muftaxov A.G. Anorganik kimyo (nazariy asoslari). - Toshkent, “O‘zbekiston”, 2000.-479 b.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия - “Высшая школа”, 2002. - 743 с.
3. Общая и неорганическая химия. В 3 Трех томах, под редакцией Третьякова Ю.Д. Москва: “Академия”, 2008.
4. Угай Я.А.Общая и неорганическая химия.- Москва: “Высшая школа”, 2002. - 527 с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. Москва: “Интеграл - Пресс”. 2006. – 728 с.
6. Коренев Ю.М., Григорев А.Н., Желиговская Н.Н., Дунаева К.Н.Задачи и вопросы по общей и неорганической химии. Москва: “Мир”, 2004. – 368 с.
7. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Ленинград, “Химия”, 1985.- 263 с.
8. То‘хтаевН.Р., Cho‘lponovК.А., QosimovaМ.В., ZaripovaR.Sh. “Anorganik kimyo” fanidanta’lim texnologiyasi. Toshkent, 2016.

Elektron manbalar

1. www.nuuz.uz.
2. www.natlib.uz.
3. www.ziyo.net.uz.
4. www.chemexpress.fatal.ru.

NOORGANIK KIMYO – I, II, III BOSQICH

Muharrirlar: A.Tilavov
A.Abdujalilov
Texnik muharrir: Y.O‘rinov
Musabhiha: G.Azamova
Dizayner: Y.O‘rinov

Nash.lits. №7970-9851-48b3-46a5-3c39-6117-9767

28.08.2020-yil

Terishga 14.09.2020-yilda berildi. Bosishga 22.12.2020-yilda ruxsat etildi. Bichimi: 60x84 ¹/₁₆. Ofset bosma. «Times New Roman» garniturasida. Shartli b.t. 10,5. Nashr b.t. 9,76.

Adadi 200 nusxa. Buyurtma №7.

Bahosi shartnoma asosida.

«Go To Print» nashriyoti, Toshkent shahri,
Olmazor tumani, Shiroq ko‘chasi 100-uy
e-mail: go_to_print@mail.ru

«Go To Print» MCHJ bosmaxonasida bosildi.

Toshkent shahri, Shiroq ko‘chasi, 100-uy.

Telefon: +99871 228-07-96. faks: +99871 228-07-95.

"Go To Print"

ISBN 978-9943-6882-6-1



9 789943 688261