

САНОБ.
Т.Т.КУДАЙБЕРГЕН
К.Р.РЫСМЕНДЕН

Түзетілген

ИНЕРТТҮ ГАЗДАР

**ХИМИЯЛЫҚ ЭЛЕМЕНТТЕРДИҢ
МЕЗИЛДІК СИСТЕМАСЫНЫҢ
“УЗУН” ФОРМАСЫ.**

1A	1	H	1.008	2A	4	He	4.003
1	3	Li	6.941	4	Be	9.012	
2	11	Na	22.99	12	Mg	24.30	
3	19	K	39.10	20	Ca	40.08	
4	37	Rb	85.47	38	Sr	87.62	
5	55	Cs	132.9	56	Ba	137.3	
6	87	Fr	(223.0)	88	Ra	(226.0)	
	35	Br	79.90	36	Kr	83.80	
	53	I	126.9	54	Xe	131.3	
	85	At	(210.0)	86	Rn	(222.0)	
	13	Al	26.98	14	Si	28.09	
	31	Ga	69.72	32	Ge	72.61	
	49	In	114.8	50	Sn	118.7	
	81	Tl	204.4	82	Pb	207.2	
	15	P	30.97	16	S	32.07	
	33	As	74.92	34	Se	78.96	
	51	Sb	121.8	52	Te	127.6	
	83	Bi	209.0	84	Po	(209.0)	
	17	Cl	35.45	18	Ar	39.95	
	35	Br	79.90	36	Kr	83.80	
	53	I	126.9	54	Xe	131.3	
	85	At	(210.0)	86	Rn	(222.0)	

68	Er	167.3	69	Tm	168.9	70	Yb	173.0	71	Lu	175.0
90	Th	232.0	91	Pa	231.0	92	U	238.0	93	Np	(237.0)
100	Fm	(257.1)	101	Md	(258.1)	102	No	(259.1)	103	Lr	(257.0)
99	Es	(252.1)	100	Fm	(257.1)	101	Md	(258.1)	102	No	(259.1)
98	Cf	(251.1)	99	Es	(252.1)	100	Fm	(257.1)	101	Md	(258.1)
97	Bk	(247.1)	98	Cf	(251.1)	99	Es	(252.1)	100	Fm	(257.0)
96	Cm	(247.1)	97	Bk	(247.1)	98	Cf	(251.1)	99	Es	(252.0)
95	Am	(243.1)	96	Cm	(247.1)	97	Bk	(247.1)	98	Cf	(251.0)
94	Pu	(244.1)	95	Am	(243.1)	96	Cm	(247.1)	97	Bk	(247.0)
93	Pa	(244.0)	94	Pu	(244.1)	95	Am	(243.1)	96	Cm	(247.0)
92	U	238.0	93	Np	(237.0)	94	Pu	(244.0)	95	Am	(243.0)
91	Pa	231.0	92	U	238.0	93	Np	(237.0)	94	Pu	(244.0)
90	Th	232.0	91	Pa	231.0	92	U	238.0	93	Np	(237.0)

Лантан-ойлдер

Актин-ойлдер

МЕТАЛЛАР
МЕТАЛЛ ЭЛЕМЕНТЕР

ГАЛОГЕНДЕР

8A

3A 4A 5A 6A 7A

5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne
13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar

26.98 28.09 30.97 32.07 35.45 39.95
31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr
49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe
81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn

69.72 72.61 74.92 78.96 79.90 83.80
114.8 118.7 121.8 127.6 126.9 131.3
204.4 207.2 209.0 (210.0) (222.0)

29 Cu 30 Zn 31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr
47 Ag 48 Cd 49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe
79 Au 80 Hg 81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn

63.55 65.39 69.72 72.61 74.92 78.96 79.90 83.80
107.9 112.4 114.8 118.7 121.8 127.6 126.9 131.3
197.0 200.6 204.4 207.2 209.0 (210.0) (222.0)

108
107
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90

108
107
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90

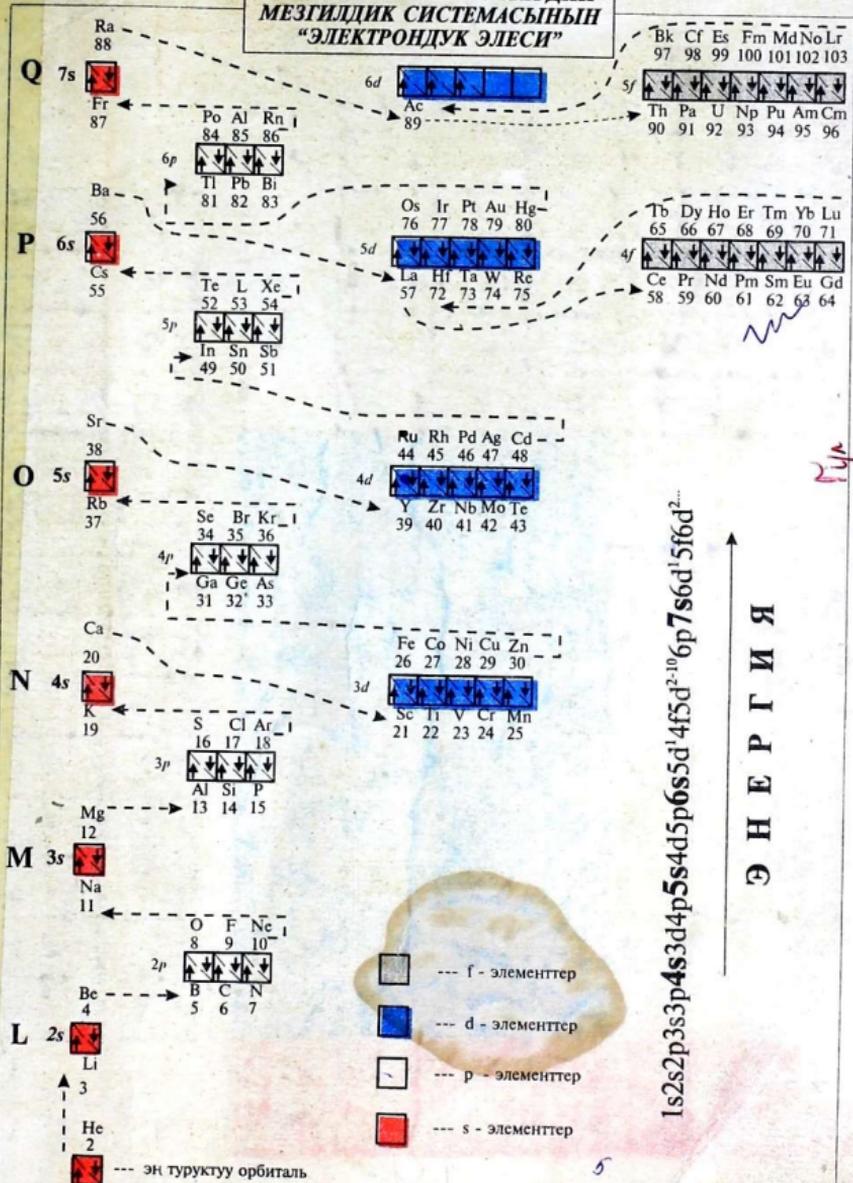
108
107
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90

108
107
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90

108
107
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90

108
107
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90

ХИМИЯЛЫК ЭЛЕМЕНТТЕРДИН МЕГИЛДИК СИСТЕМАСЫНЫН "ЭЛЕКТРОНДУК ЭЛЕСИ"



1s2s2p3s3p4s3d4p5s4d5p6s5d4f5d²⁻¹⁰6p7s6d²5f6d

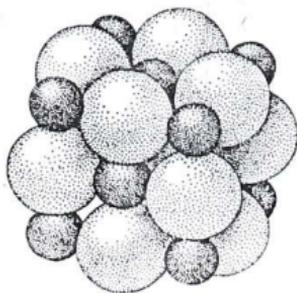
Э Н Е Р Г И Я

5
9

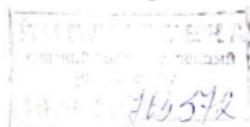


24.1 (126ер)
А 30
У.А.АСАНОВ,
Т.Т.КУДАЙБЕРГЕНОВ,
К.Р.РЫСМЕНДЕЕВ

ЖАЛПЫ ХИМИЯ



54938



БИШКЕК 1998

ББК 24.1Я73., УДК 54:546 Асанов У.А. ж.б.

А-90 Жалпы химия. Окуу китеби. / Асанов У.А., Кудайбергенов Т.Т.,
Рысмендеев К.Р. - Б.: 1998, -575 б.: табл., сүрөт.

ISBN 5-89750-105-X

Эки бөлүмдөн турган китеп химия боюнча адистештирилбеген жогорку окуу жайларынын студенттерине арналды.

Биринчи бөлүмдө жалпы химиянын теориялык негиздери: заттардын түзүлүшү, химиялык реакциялардын закон ченемдүүлүктөрү, эритмелердин касиеттери, электрохимиялык процесстер, комплекстик бирикмелер, гетерогендүү дисперстик системалар жана жалпы экологияга байланыштуу химиялык орчундуу маселелер каралган.

Экинчисинде – элементтердин химиясы жөнүндө маалыматтар келтирилген. Элементтердин касиеттери группалар боюнча баяндалып алардын алынышы, колдонулушу конкреттүү мисалдар менен толукталган физикалык константалары өзүнчө таблицаларда берилген.

Китептин мындай түзүлүшү көпчүлүк окуу жайларынын окуу программаларына ылайыктуу.

«Жалпы химия» китеби Кыргыз агрардык академиясы, Кыргыз Улуттук жана И.Арабаев атындагы педагогикалык университеттердин химия-биология факультеттеринин ж.б. окуу жайларынын окумуштуу кеңештери тарабын жактырылып, басмага сунуш кылынды.

Рецензиялаган: академик, химия илимдеринин доктору,
профессор Иманакунуов Б.И.

A1703000000
454(11)-98

Кыргыз Республикасынын билим, илим жана маданият министрлигинин окуу методикалык кеңеши жактырган жана сунуш кылган.

ISBN 5-89750-105-X

© Асанов У.А., Кудайбергенов Т.Т., Рысмендеев

ББК 24 1Я73

КИРИШ СӨЗ

Бизди курчап турган материалдык дүйнө өзүнүн формаларынын, кубулуштарынын чексиз көп түрдүүлүгү менен мүнөздөлөт, заттар дайыма өзгөрүүгө дуушар болуп турушат: темирди дат басат, жыгач, көмүр күйүп күлгө айланат, түрдүү жаныбарлар өлөт, өсүмдүктөр күзүндө жалбырактарын таштайт, булардын бардыгы чирип, бөлөк түргө айланат. Жаратылыштагы алардын себебин түшүнүүгө түрткү болгон, натыйжада табият таануу илимдери түптөлгөн.

Табияттын мындай чексиз көп формаларын жана анда жүрүп жаткан кубулуштардын маңызын түшүнүү, закондорун ачуу, теориялык фундаментин изилдөө, аларды илимде, техникада, өндүрүштө пайдалануу милдети табигый илимдерге - биология, физика, химия ж.б. таандык.

Алардын ичинен химия - элементтер, алардан пайда болгон бирикмелердин составы, түзүлүшү, касиеттери, айланыштары, реакциялардын ишке ашуу шарттары ж.б. закон ченемдүүлүктөрү жөнүндөгү илим.

Тарыхый өнүгүүдө химия илиминин төрт чоң тармагы: органикалык эмес, органикалык, аналитикалык жана физикалык химия негизделди. Химиянын ар бир тармагы бир жагынан өзүнүн мүнөздүү өзгөчөлүгүн сактаса, экинчи тараптан алардын изилдөө объектилеринин окшоштуктары өз-ара чектерин жоюп бараткансыйт, үчүнчүдөн, материалдык дүйнөнүн түрлөрүнүн көбөйүшү химия илиминин жаңы багыттарынын келип чыгышына алып келүүдө (коллоиддик химия, биохимия, геохимия, агрохимия, фармацевтика химия, космохимия, ж.б.). Ар бир химия тармактарынын теориялык негиздери "жалпы химия" курсунда баяндалат.

Жогорку окуу жайларында жалпы химия түрдүү аталышта I жана II экинчи семестрлерде окутулат. Студенттер бир жагынан жыйнактуу китептин жоктугунан, экинчи жактан кыргызча адабияттардын жетишсиздигинен бир топ кыйынчылыкка дуушар болушат. Студенттер үчүн, келтирилген эки проблемага байланыштуу, авторлор "Жалпы химия жана элементтердин химиясы" аттуу китебин 1994-ж. конспект түрүндө басмадан чыгарышкан. Ал китеп аз тиражда чыгарылган болсо да мезгилдин талабына жооп бергендей болду. Студенттердин, окутуучулардын арасында кеңири талкууланды. Натыйжада өз каалоолорун баяндаган, кемчиликтери оңдолуп, толукталып, кайрадан көп нускада басылып чыгышын өтүнгөн сунуштар-каттар келип түштү.

Окурмандардын сунуштарын эске алып, алардын суроолорун, муктаждыктарын канааттандыруу максатында, авторлор жаңы маалымат менен толукталган, оңдолгон китептин экинчи басылышын тартуу ташты.

Колунардагы китеп химия боюнча жалпы түшүнүгү бар, кесиптери атайын химик эмес, жогорку окуу жайларынын студенттерине ылайыкталып жазылды.

Авторлор китепти редакциялоодо берген кеңештери үчүн академик Б.И.Иманакунго, профессор А.Жумалиевге, доценттер Ж.Аденовго, Ш.Исаевага, Кыргыз агрардык академиясынын химия кафедрасынын коллективине, анын кол жазмасын даярдоого катышкан А.Кудайбергенова, Э.Жумабекова, А.Сыдыгалиеваларга, компьютердик терим жана версткалап басмага даярдоодо көрсөткөн жардамдары үчүн химия илимдеринин кандидаттары А.Бердиевге, А.Жуманазаровага өздөрүнүн ыраазычылыктарын билдиришет.

Ушул китеп боюнча сын-пикириниздерди, каалоолорунуздарды төмөнкү дарек боюнча билдиниздер:

720053, Бишкек шаары 53, Медеров көчөсү 68,
Кыргыз агрардык академиясы.

Авторлор.
Август, 1998 ж.

ЖАЛПЫ ХИМИЯНЫН ТЕОРИЯЛЫК НЕГИЗДЕРИ

1-глава. ХИМИЯЛЫК НЕГИЗГИ ТҮШҮНҮКТӨР

1.1. Химия илиминин мааниси

Жашоо турмушубузда кеңири колдонулган химиялык продуктуларды ар бир адам жакшы билет. Синтетикалык булалардан токулган кооз кездемелер, толуп жаткан өтө эффективдүү дары-дармектер, синтетикалык резиналар өз учурунда “пробиркада” алынгандыгы, алардын ачылышынын тарыхы, заттарды өндүрүүнүн экономикалык шарттары эч бир адамды кызыктырбайт. Алсак, азыркы мезгилдеги өндүрүлгөн синтетикалык резина 100 млн. автомобилди чыгарууга мүмкүндүк берет. Бул синтетикалык резинаны алуу ушул кылымдын башында (1910-ж.) жүргүзүлгөн ацетилендин химиясын фундаменталдык изилдөөлөрдүн негизинде жетишилген, азыркы космоско учуп жаткан кораблдердин күйүүчү майларын термохимиялык изилдөөлөрдүн негизинде мындан 65 жыл мурда алышкан, дүйнөдөгү химиялык өнөр жайларда жылына 20 млн тоннадан көбүрөөк күкүрт кислотасы, 15 млн тоннадан ашык аммиак, хлор, этилен, жегич натрий, 5 млн тоннадан көп полиэтилен, ж.б. толуп жаткан заттар алынып жаткандыгы таң каларлык иш эмес.

Ушулардын баарын өндүрүүгө мүмкүндүк берип жаткан химиянын өз алдынча илим катары табигый илимдерден бөлүнгөнүнө болгону 200-220 жыл болду. Химияны окуп үйрөнө баштаганда студенттер бардык жагынан иштелип жетилгендей ойлошот, а бирок али изилденбей жаткан проблемалар чексиз көп. Муну элестетүү үчүн жыл сайын синтезделген жаңы бирикмелердин саны 300000 жетерин (өтө жабык иштерден башкалары) эске алсак жетишерлик болор.

Кийинки мезгилдерде бир катар окумуштуулардын тобу өтө актуалдуу проблемаларды талдап көрүп химиктерсиз чечилбей турган төмөнкү маселелерди көрсөтүшкөн:

1. Тамак-аш продуктуларынын проблемасы, айыл чарба илимдеринин жетишкендиктери, селекция иштери химиктер менен бирдикте чечилет, себеби өсүмдүктөрдүн илдеттери, зыянкечтери менен күрөшүүдөгү зарыл заттарды синтездөө, эффективдүү жер семирткичтерди алуу, төрөтгү теске салуунун ыкмаларын, жасалма тамак-аш алуунун технологиясын иштеп чыгуу химиктердин жардамы аркылуу чечилүүдө.
2. Айлана-чөйрөнү коргоо проблемасы, абаны, сууну жана топуракты зыяндуу заттардан сактоо ушул убакытка чейин чечилбей келе жатат. Өнөр жайлар, айыл чарба мекемелери, энергетика, транспорт ж.б. бөлүнүп чыккан зыяндуу заттар (ис газы, толук күйбөгөн суюк отун, уулу катуу заттар ж.б.) күн

- санап чөйрөнү булгап жатат. Буларга каршы күрөшүү химиктерсиз мүмкүн эмес экендиги түшүнүктүү.
3. Океанды сырьенун булагы катары пайдалануу өтө жай болсо да ишке ашырылып жатат, андан тамак-аш, кээ бир минералдык заттар (магний, бром ж.б.) алынып жатат, бирок океандын чексиз сырьё берүү мүмкүнчүлүгү алиге чейин пайдаланылбай келе жатат. Ал гана эмес дүйнөнүн кээ бир өлкөлөрдө ичүүгө суу жетишпей, аны океандан алуу актуалдуу проблемаларга айланууда.
 4. Биохимиялык процесстерде чечилбеген көп проблемалар бар. Алардын ичинде тукум куучулук, ой жүгүртүүнүн химиялык механизми жөнүндөгү маселелер, организмге дары-дармектердин таасирин жана тиричиликтин келип чыгышын химиянын жардамы менен чечилүүдө.
 5. Энергиянын жаңы булактары, жерде көмүр, нефти, газдын запасы азайган сайын ядролук, күндүн, шамалдын ж.б. энергиянын түрлөрүн пайдаланууга мажбур болобуз, аталган энергиялар жаңы материалдарды алууну химиктерден талап кылат.
 6. Жаңы заттарды алуу проблемалары - улам цивилизациянын өрчүшү менен күндөн-күнгө күчөп жатат. Улам бөтөнчө касиеттерге ээ болгон (жогорку температура, ашыкча электр өткөргүчтүк, катуулук ж.б.) заттарды химиялык ыкма менен алуу практиканын талаптарын канааттандырат.
 7. Теориялык изилдөөлөр - химия илиминде ушул убакытка чейин чечилбеген кээ бир фундаменталдуу проблемалар бар. Айрым жөнөкөй реакциянын механизмдери, катализаторлордун таасири, кристаллдарды өстүрүү процесстери, заттардын эригичтигинин температурага көз карандылыгы, атомдун ядросунун составы ондогон элементардык бөлүкчөлөрдүн жаратылышы ж.б. маселелер азыркы мезгилге чейин чечилбей келе жатат.

Азыркы мезгилде биздин республикада эл чарбасын химиялаштыруу зарыл экендиги бардыгыбызга маалым. Талаанын сапатын жакшыртып, өсүмдүктөрдүн түшүмдүүлүгүн жогорулатуу үчүн жетишерлик өлчөмдө минералдык жер семирткичтерди, гербициддерди, антигельминтик препараттарды пайдалануу азык-түлүк программасын жөнгө салууга мүмкүндүк берет. Биздин республиканын шартында асыл металлдар менен катар түстүү металлдарды, сейрек жер элементтерин, жарым өткөргүчтөрдү, дары-дармектерди, пластмассаны, химиялык булаларды өндүрүүнү, жаңы кендерди иштетүүнү жолго коюу зарыл.

Ошентип, химиялаштыруу - өндүрүштүк ишмердүүлүктүн бардык тарабын жакшыртуунун универсалдык ыкмасы болуп эсептелет да өнөр жайларды электрлештирүү, механизациялоо жана автоматташтыруу менен бирге эл чарбачылыгын тез көтөрүүнү камсыз кылган негизги күч болуп эсептелет.

1.2. Материя жана кыймыл

Диалектикалык материализм - материя биринчи, ал эми аң-сезим экинчи деп үйрөтөт. Материя жалпы философиялык түшүнүк - бизди курчап турган дүйнөнү туюндурат. Материя өзүнүн формаларынын жана кубулуштарынын чексиз көп түрдүүлүгү менен мүнөздөлөт. Бизди курчаган дүйнө бүтүндөй аалам адамдын аң-сезиминен тышкары эле өз алдынча жашап жатат. Демек, материя деген бүтүндөй дүйнөгө, ааламга берилген жалпы атты туюндурат. Материя биздин сезүү органдарыбызга таасир кылгадыктан, эксперименталдык изилдөөдө байкоолордун негизинде теориялык ой-жүгүртүүгө мүмкүндүк берген, аң-сезимден тышкары жашаган объективдүү чындыкты чагылдырган философиялык категория.

Материянын жашоосунун эки негизги формасы бар: зат жана талаа. Зат - тынч абалда ченелгидей массага ээ болгон материянын чексиз көп формаларынын бири. Мисалы: суутек, азот, кычкылтек, темир, алтын, кайнатма туз, сода, оксиддер, кант ж.б.д.у.с.

Талаа - тынч абалда массага ээ болбогон материянын өзгөчө формалары: жарык, электромагниттик, гравитациялык термелүүлөр ж.б. Мисалы: фотон - тынч абалда массага ээ болбогон, бирок дайыма туруктуу ылдамдыкка ($3 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$) ээ болгон талаанын чексиз көп формаларынын бири.

Кванттык механиканын көз карашына ылайык элементардык бөлүкчөлөр корпускулалык (материалдык) жана толкундук - эки касиетти көрсөтүшөт. Бул кош касиеттүүлүк талаага да таандык, бирок зат менен талаа бири-бирине окшош дегендикке жатпайт. Бул экөө тыгыз байланышта болот, себеби заттын бөлүкчөлөрүнүн өз ара аракеттенишүүлөрү талаанын жардамы менен ишке ашат.

Кыймыл материянын жашоосунун формасы, эч качан материя кыймылсыз жана болууга мүмкүн эмес, б.а. материясыз кыймылды, кыймылсыз материяны элестетүүгө болбойт. Кыймылдын формалары көп: механикалык, физикалык, химиялык, биологиялык жана эң жогорку формасы аң-сезим (ой жүгүртүү), анын формалары бир түрдөн экинчисине өтө алат. Мисалы, химиялык процесстин жүрүшүндө жылуулук, жарык бөлүнсө, тескерисинче жарыктын таасири менен химиялык процесс ишке ашат (фотохимиялык реакциялар).

Жогоруда келтирилген кыймылдын формаларын изилдөө табигый илимдерге таандык. Мисалы, механикалык кыймылды - механика, физикалык кыймылды - физика, химиялык кыймылды - химия, тирүү жандыктардагы процесстерди - биология ж.б. илимдин түрлөрү изилдешет.

Материя убакыт боюнча түбөлүк, ал эми мейкиндикте чексиз жашайт. Ааламда тынымсыз кыймылдагы материядан башка эч нерсе жок. Мейкиндик менен убакыт бири-биринен ажырагыс түшүнүктөр болгондуктан, алардын өзгөрүүлөрү үзгүлтүксүз тыгыз байланышта өтөт.

Заттар жана аралашмалар.

Зат материянын белгилүү бир сапаттарга ээ болгон чексиз көп формаларынын бири деп жогоруда көрсөтүк. Демек, химия заттарды, алардын айланыштарын изилдеген илим. *Химияда белгилүү шарттарда туруктуу физикалык касиеттер менен мүнөздөлгөн, тынч абалда өзүнө тиешелүү массага ээ болгон бирдей бөлүкчөлөрдүн тобун зат деп атайт.*

Ар бир зат составынын туруктуулугу жана бир түрдүүлүгү менен мүнөздөлөт, бардык массасында бирдей касиетти көрсөтөт. Мисалы, темир, жез, хлор, кычкылтек, озон, азот, жөнөкөй заттардын, ал эми суу, акиташ, бор, кант, кайнатма туз татаал заттардын түрлөрү болуп эсептелет да кадимки шартта туруктуу болгондуктан өзгөрүүсүз сакталат. Бул заттарды химиялык реакциянын жардамы менен гана өзгөртүп жаңы башка заттарды алууга болот. Заттардын бир гомогендүүлүгүн аныктоого анын тазалыгын анализдөө жетишсиздик кылат, себеби куймалар, эритмелер, аба бир түрдүү - гомогендүү болгону менен составдары өзгөрмөлүү болот, демек, касиеттери да составына жараша өзгөрөт. *Булларды аралашмалар деп аташат.* Ошентип, аралашмалар бир өңчөй - гомогендүү болгону менен таза затка жатпайт. Топурак, таш, бетон, чоюн, жыгач ж.б. бир нече заттардын аралашмасынан тургандыгын жөнөкөй эле көз менен, микроскоптун же башка куралдын жардамы менен көрүүгө, аныктоого болот. *Булларды материалдар деп аташат.*

Химиянын эң негизги тажрыйбаларынын бири аралашмадан таза заттарды бөлүп алуу. Жаратылышта же лабораторияда жасалма түрдө аралашма алынгандыктан, химик алгач аны тазалап таза заттарды бөлүүгө киришет. Заттарды аралашмадан тазалоонун ыкмалары көп: буулантып айдоо, экстракциялоо, адсорбциялоо, кристаллдаштыруу, центрифугациялоо, чөкмөлөрдү сүзүп бөлүү, электролиз, электрофорез ж.б.

Заттын тазалыгы физикалык касиеттеринин көрсөткүчтөрү менен аныкталат, эгерде зат таза болсо, анын физикалык касиеттери (эригичтик, балкуу жана кайноо температуралары, тыгыздыгы ж.б.) турактуу сандык маанилерди көрсөтөт. *Аларды физикалык константалар деп аташат.*

Жогоруда составы боюнча заттар жөнөкөй жана татаал болоорун көрсөткөнбүз. Жөнөкөй заттар бир эле элементтин атомдорунан (He, Ne, Ar) же молекулаларынан (H_2 , O_2 , O_3 , Cl_2 , N_2 ж.б.) турат.

Татаал заттар эки же андан көп элементтин атомдорунан турат. Мисалы, H_2O , CO_2 , $NaCl$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ж.б... Мындай заттарды синтездөөгө составы жөнөкөйүрөөк бирикмелерге, айрым жөнөкөй заттарга чейин ажыратууга жана кайрадан жөнөкөй заттардан баштапкы татаал заттарды алууга болот.

Татаал заттарды жөнөкөй заттарга ажыратуу - анализ (грек. analysis - ажыратуу, бөлүү), *ал эми жөнөкөй заттардын өз ара аракеттенишүүсүнөн татаал заттарды алуу - синтез* (грек. sintesis - бириктирүү, кошуу) деп аталат.

Химия илимин анализ менен синтезсиз элестетүү мүмкүн эмес, себеби аларсыз азыркы мезгилдеги практиканын тааламдарын канааттандыруучу

касиеттерге болгон өтө таза жөнөкөй жана татаалзаттарды, жаңы физиологиялык активдүү заттарды, дары-дармектерди алуу мүмкүн эмес.

1.3. Атом-молекулалык окуу. Химиялык элемент

Бардык заттар андан ары бөлүнбөгөн эң майда бөлүкчөлөр - атомдордон (грек. atomos - бөлүнбөс) туарын байыркы гректин натур-философтору Левкипп, Демокрит, Эпиккур айтышкан. Кийин Р.Бойль атомистиканы кеңири колдонуп, химиялык процесстердин бардыгын атомдордун кошулушу, молекулалардын ажырашы менен түшүндүргөн. Атомистиканын андан аркы өнүгүшү М.В.Ломоносов, А.А.Лавуазье, Ж.Пруст, Л.К.Бертоллиени илимий эмгектеринин натыйжасы болуп эсептелет. Кийин Дж. Дальтон 1803-1807-жылдарда өзүнө чейин топтолгон эксперименталдык жана теориялык материалдар менен өзү жүргүзгөн көп сандаган тажрыйбаларга таянып атом-молекулалык теориянын негизги жоболорун иштеп чыккан:

1. Ар бир элемент андан ары составдык бөлүктөргө ажырабаган эң майда бөлүкчөлөр - атомдордон турат.
2. Берилген затты түзгөн жөнөкөй жана татаал атомдор бири-бирине толук окшош, массалары бирдей болгондуктан заттардын составы туруктуу болот.
3. Түрдүү элементтердин атомдору өз ара аракеттенишип татаал затты пайда кылат, ал эми реакциянын натыйжасында бир элементтин атому башка элементтин атомуна айлана албайт.
4. Жөнөкөй атомдор андан ары бөлүнбөгөн бөлүкчөлөр. Татаал атомдор татаал заттын эң кичине бөлүгү, аларды ажыратуу ал затка таандык касиеттердин жоголушуна алып келет.
5. Эки же андан көп элементтердин атомдорунан бирикме пайда болсо, алардын атомдору өз ара жөнөкөй бүтүн сандар катарында катышышат.

Ядронун заряды жана электрондук түзүлүшү бирдей атомдордун тобу химиялык элемент деп аталат.

Ар бир химиялык элемент аты, белгиси (символу) менен мүнөздөлөт. Элемент символу Н.Я.Берцеллиус тарабынан 1811-жылы сунуш кылынып, латынча атынын бир же эки тамгасы менен белгиленет. Мисалы: суутек - H (Hydrogenium), кычкылтек - O (Oxygenium), көмүртек - C (Carboneum). Химиялык белгилер формулаларды жана теңдемелерди туюндурууда падаланылат.

Химиялык элемент менен жөнөкөй заттын айырмасы бар. Мисалы, ак жана кызыл фосфор бир эле элементтин атомдорунан пайда болгон жөнөкөй заттар; ак фосфор $44,2^{\circ}\text{C}$ балкып эриген, тыгыздыгы $\rho=1,82 \text{ г/см}^3$, өтө уулу, караңгыда жарык чыгарат. Кызыл фосфор 600°C жакын температурада балкып эриген, тыгыздыгы $\rho=2,35 \text{ г/см}^3$, уулу эмес, караңгыда жарык чыгарбаган зат. Абасыз чөйрөдө ак фосфорду ысытса, ал кызыл фосфорго айланат. Экижөнөкөй затты бир эле химиялык белги - P менен туюндурулат.

Эки же андан көп элемент атомдорунан пайда болгон составы туруктуу татаал заттар химиялык бирикмелер деп аташат.

Химиялык бирикме пайда кылган элементтердин сандык катыштары өзгөрсө, жаңы касиеттери боюнча бири-биринен айырмаланган татаал заттар пайда болот. Мисалы, CO жана CO₂.

Ар бир атомдун жөнөкөй жана татаал заттарды пайда кылуу жөндөмдүүлүгү анын атомунун түзүлүшүнө көз каранды болот, ошондуктан атомго мындай аныктама берилет:

Атом - химиялык элементтин бардык касиеттерин алып жүргөн анын эң кичине бөлүкчөсү.

Химиялык реакциянын учурунда атомдун сырткы электрондук деңгээлдериндеги электрондор гана өзгөрүүгө учурайт, ал электрондордун саны ошол элементтин валенттүүлүгүн аныктайт.

Молекула эки же андан көп атомдордон турган бөлүкчө экендиги 17 к. (П. Гассенди) пайда болгон. Кийинки химиялык байланыштын жаратылышын түшүндүргөн теориялардын негизинде молекулага төмөнкү аныктама берилди:

Молекула - заттын бардык химиялык касиеттерин ичине камтыган бирдей же ар түрдүү элементтин атомдорунан турган заттын эң кичине бөлүкчөсү.

Молекуланы түзгөн атомдордун саны кеңири чекте өзгөрөт.

1.4. Химиялык негизги терминдер

Атомдук жана молекулалык масса.

Атомдук массанын чен бирдиги катарында көмүртектик бирдик (к.б.) көмүртектин C¹² изотобунун 1/12 бөлүгү кабыл алынган (1961-ж.), ал массанын атомдук бирдиги (м.а.б.) деп аталат да $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг барабар болот. Ошентип, химияда атомдук массага төмөнкүдөй аныктама берилет: *көмүртектик бирдик (к.б.) менен туюндурулган элементтин атомунун массасы атомдук масса (А) деп аталат.*

Демек, элементтин атомдук массасы көмүртектин ¹²C атомунун массасынын 1/12 бөлүгүнөн канча эсе оор экендигин көрсөтүүчү сан. Мисалы: азоттун атомдук массасы 14 м.а.б., хлордуку - 35,46 м.а.б. барабар десек, азоттун бир атомунун массасы ¹²C атомунун массасынын 1/12 бөлүгүнөн 14 эсе, хлордуку 35,46 эсе оор экендигин көрсөтөт. Мезгилдик системадагы элементтердин атомдук массаларынын бүтүн сандан айырмалары изотопторго таандык. Алсак, жаратылыштагы хлор эки изотоптун аралашмасынан турат: ³⁵Cl - 75,53 %, ³⁷Cl - 24,47 %. Ошондуктан хлордун орточо атомдук массасы:

$$A_n = (34,969 \times 75,53) + (36,966 \times 24,47) = 35,46$$

Заттардын молекулалык массасына төмөнкүдөй аныктама берилген: *көмүртектик бирдик (к.б.) менен туюндурулган заттын бир молекуласынын массасы молекулалык масса (М) деп аталат.*

Демек, молекулалык масса берилген заттын молекуласын түзгөн элементтердин атомдук массаларынын суммасын көрсөткөн сан. Мисалы, Na_2CO_3 молекулалык массасы:

$$M_{Na_2CO_3} = (23 \cdot 2) + (12 \cdot 1) + (16 \cdot 3) = 106$$

СИ системасына ылайык, заттын санынын чени катарында моль кабыл алынган.

Моль - сан жагынан атомдук, молекулалык, формулалык массасына барабар болгон заттын грамм менен туюндурулган массалык саны.

Демек, моль атомдук, иондук, молекулалык массанын грамм менен өлчөнгөн санын түшүндүргөндүктөн, элементтин бир молундагы атом, молекула жана иондордун саны да барабар болот. Ал сан $6,02 \times 10^{23}$ барабар болуп, Авогадронун саны деп аталат. Мисалы, 1 моль H_2SO_4 массасы 98 г, 1 моль көмүртектики 12 г, ж.б., б.а. массалары түрдүү болгону менен молдорунун саны бирге барабар деп алынат.

Элементтин бир атомуун же заттын бир молекуласынын массасын табуу үчүн алардын массасын Авогадронун санына бөлүп коюу жетишерлик: $m_A = A / 6,02 \cdot 10^{23}$; $m_M = M / 6,02 \cdot 10^{23}$. Мисалы,

$$m_H = 1,008 / 6,02 \cdot 10^{23} = 0,167 \cdot 10^{-23} \text{ г};$$

$$m_{O_2} = 32 / 6,02 \cdot 10^{23} = 5,32 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

Химиялык формулалар.

Химиялык формула бирикменин составын толук чагылдырган белги. Бирикмени пайда кылган элементтердин атомдорунун сандык катышы алардын символунан кийин коюлган индекси менен туюндурулат. Эгерде формуладагы элементке индекс коюлбаса, анын бир гана атому болгонун көрсөтөт.

Татаал заттардын составында эки жана андан көп элементтердин атомдору болот. Мисалы, көмүртектин оксиддеринин формулалары: CO , CO_2 . Биринчисинде көмүртектин бир атомуна кычкылтектин бир атому, экинчисинде көмүртектин бир атомуна кычкылтектин эки атому туура келери айкын көрүнүп турат. Ошентип, формула татаал заттын элементтик составын гана эмес, анын атомдорунун катышын да көрсөтөт.

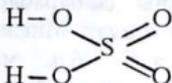
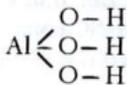
Заттын составындагы атомдордун эң кичине сандык катыштарын гана чагылдырган формула эмпирикалык формула деп аталат. Мисалы, $NaCl$, H_2O ж.б. Мындай эмпирикалык формулаларды химиялык анализдин негизинде аныкташат, ал эми заттардын чыныгы молекулалык формуласын табуу үчүн анализдин жыйынтыктарынан тышкары алардын молекулалык массасы же буусунун тыгыздыгы белгилүү болушу керек.

Химиялык бирикменин формуласын жазуунун ыкмасы бирикменин структурасы жөнүндө кошумча информация алууга мүмкүндүк берет. Мисалы, темир сульфатынын формуласын $Fe_2S_3O_{12}$ же $Fe_2(SO_4)_3$ деп жазууга болот. Бирок, $Fe_2S_3O_{12}$ бирикмедеги атомдордун сандык катыштарынан башка эч кандай, ал эми $Fe_2(SO_4)_3$ бирикменин структурасы жөнүндө кошумча

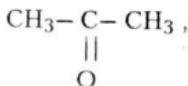
информация берет. Формуладагы үч деген индекс бирикмеде үч сульфат иону болгондугун, бирдиктүү бөлүкчө катары реакцияга катышарын жана темирдин эки ионуна сульфат иондун үчөө туура келерин көрсөтөт.

Химиялык бирикмедеги атомдордун бири-бирине карата салыштырма жайгашышын, химиялык байланыштын эселигин чагылдырган формулаларды - графикалык формулалар деп аташат.

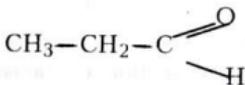
Формуладагы атомдорду байланыштырган сызыкча жалкы байланышты (Cl-Cl), эки сызыкча кош байланышты (O=O), үч сызыкча үчтүк байланышты (N ≡ N) чагылдырат. Мисалы, Al(OH)₃, H₂SO₄ графикалык формулалары төмөнкүдөй болот:



Органикалык бирикмелердин формулаларына алардын түзүлүшүн туура чагылдырган маалымат киргизилбесе, анда формуланын маңызы жок болуп калат. Мындай формулалар структуралык формула деп аталат. Мисалы: молекулалык формуласы C₃H₆O бирикмеге төмөнкү структуралык формулалар жооп берет:



пропанон (кетон)



пропаналь (альдегид)

Химиялык формулалар бир катар маселелерди иштеп, эсептөөлөрдү жүргүзүүгө мүмкүндүк берет.

1.1.-мисал. Химиялык анализдин негизинде заттын составында 73,9% сымап жана 26,1% хлор бар экендиги аныкталды. Бул уулуу заттын эмпирикалык формуласын тапкыла.

$$\text{Чыгаруу: } 73,9 \text{ г Hg } 1 \text{ моль} / 200,6 \text{ г} = 0,368 \text{ моль Hg; } \frac{26,1 \cdot z \text{ Cl}}{35,46 \cdot z \text{ Cl}} = 0,737$$

моль Cl.

Эми сымап менен хлордун молдук катыштарын табабыз:

$$\text{Hg:Cl} = 0,368 : 0,737 = 1 : 2$$

Демек, сымаптын 1 молуна хлордун 2 молу туура келсе, анын эмпирикалык формуласына HgCl₂ жооп берет.

1.2.-мисал. Составы 80% көмүртек жана 20% суутектен турган бирикменин молекулалык массасы 30 барабар. Заттын молекулалык формуласын аныктагыла.

Чыгаруу: а) мурда көмүртек (x) атомдорунун суутек (y) атомдоруна болгон сандык катышын табабыз.

$$x:y=80,0/12:20,0/1,008=6.67:20=1:3$$

Демек, заттын эмпирикалык формуласы CH_3 , молекулалык массасы=15 м.а.б., ал эми чыныгы молекулалык массасы=30 м.а.б. болгондуктан заттын молекулалык формуласы C_2H_6 экенин табуу кыйын эмес.

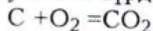
б) Формулаы башкача тапсак да болот. Алгач көмүртек менен суутекти молдук үлүштөрүн таап алып: $30x \cdot 0,80 = 24$ жана $30x \cdot x \cdot 0,20 = 6$, андан ары көмүртек менен суутек атомдорунун сандык катыштарын табабыз:

$$C = 24:12 = 2, H = 6:1 = 6, C:H = 2:6.$$

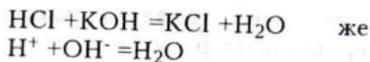
Демек, заттын молекулалык формуласы C_2H_6 .

Химиялык теңдеме.

Химиялык теңдеме көп сандаган маалыматтарды ичине камтыган эң ыңгайлуу кыска жазуу. Эгерде ошол эле химиялык процессти сөз менен түшүндүрүү керек болсо, бир нече барак жазууга туура келер эле. Химиялык теңдемени туюндурууга жазылган ар бир заттын формуласы, белгиси, химиялык реакцияга катышкан жана пайда болгон продуктулардын составын так жана туура чагылдыруу керек. Химиялык теңдемени жазууда молекулалык заттар молекула түрүндө, иондук заттар иондор түрүндө көрсөтүлөт. Мисалы: көмүрдүн күйүшүнүн теңдемесинде бардык заттар атомардык жана молекулалык түрдө жазылат:



Ал эми күчтүү кислота менен күчтүү негиздин ортосундагы реакциянын теңдемесин төмөнкүдөй жазышат:



Чындыгында эле кайсы гана болбосун күчтүү кислота менен күчтүү негиз реакцияга кирсе ушул процесс ишке ашат.

Реакциянын жүрүү шартын туюндурган химиялык теңдемелерди жазууда төмөнкү негизги эрежелерди сактоо керек:

1. эритмеде күчтүү электролиттер ион түрүндө жазылат (туздар, күчтүү кислота менен негиздердин эритмелери);
2. начар электролиттер (жөнөкөй жана татаал молекулалык заттар) атом же молекула түрүндө жазылат;
3. реагенттер жана продуктулардын формулалары туура жазылып, коэффициенттери туура тандалып коюлуу керек.

Химиялык теңдемелерге кашаада жазылган кошумча белгилерди келтирүү реакциянын жүрүү шарты жөнүндө кошумча маалымат алууга мүмкүндүк берет. "к", "с", "г" белгилери заттардын физикалык абалын (катуу, суюк, газ) көрсөтөт; "э" зат эритме түрүндө алынганын көрсөтөт. Реакцияда

газ түрүндөгү заттын бөлүнүшүн (\uparrow) өйдө, чөкмөнүн пайда болушун (\downarrow) ылдый багытталган стрелкалар менен туюндурушат.

Реагенттер менен продуктулардын ортосундагы стрелканын үстүнө Δ белгиси коюлса (\rightarrow) реакция жылуулук сиңирүү менен жүрөөрүн баяндайт.

Ошентип, реакциялашкан заттардын составы, жаратылышы, жүрүү шарты, абалы белгилүү болсо реакциянын теңдемесин түзүү жеңилдейт.

Химиялык реакцияларга катышкан жана андан пайда болгон заттардын салыштырма массалык сандарын эсептөөлөр химияда стехиометрия (грек. stexios - баштапкы, metrio - ченейм) деп аталат.

“Стехиометрия” терминин илимге Рихтер киргизген. Стехиометрия химиялык ар кандай маселелерди чечүүдө химиянын ар кандай тармактарында кеңири колдонулат. Химиялык реакциялардагы заттардын массалык катыштарын аныктоодо моль түшүнүгү пайдаланылат. Реакциянын толук теңдемесиндеги бирикмелердин алдына коюлган коэффициенттер процеске катышкан жана пайда болгон заттардын молдук катыштарын аныктайт. Эсептөөлөрдө массанын бирдиги грамм менен туюндурулгандыктан “моль” түшүнүгү: грамм-молекулалык, грамм-иондук, грамм-формулалык массаны туюндуруп Авогадронун санына барабар молекула, ион же башка бөлүкчөлөр жөнүндө маалымат берет.

Реакцияга катышкан жана пайда болгон заттардын молярдык катыштары, теңдемедеги ар бир заттын формуласынын алдына коюлган коэффициент менен аныкталат.

1.5. Органикалык эмес бирикмелердин классификациясы

Органикалык эмес бирикмелер составы жана химиялык касиеттери боюнча 4 класска бөлүнөт: оксиддер, негиздер, кислоталар, туздар.

Ар бир класска тиешелүү бирикмелердин жалпы касиеттерине, классификациясына жана номенклатураларына кыскача токтолуп кетели, себеби алардын толук касиеттери, алынышы китептин элементтер бөлүмүндө каралат.

Оксиддер.

Эки элементтен туруп, анын бири кычкылтек болгон бирикмелер оксиддер деп аталат. Оксиддин составы кычкылтек менен бирикме пайда кылган элементтин окстенүү даражасына (элементтин мезгилдик системадагы ордуна) көз каранды болот, группанын номерине ылайык төмөндөгүдөй жазылат: $\text{Э}_2\text{O}$, ЭO , $\text{Э}_2\text{O}_3$, ЭO_2 , $\text{Э}_2\text{O}_5$, ЭO_3 , $\text{Э}_2\text{O}_7$, ЭO_4 . Бул оксиддерде кычкылтектин окстенүү даражасы -2 , жалгыз гана фтордун оксидинде (OF_2) $+2$. Оксиддердин аталышы эл аралык номенклатурага ылайык элементтин окстенүү даражасы туруктуу болсо “элементтин оксиди” окстенүү даражасы өзгөрмөлүү болсо элементтин атынан кийин кашаага анын окстенүү даражасы коюлат:

CaO - кальций оксиди NO - азот (II) оксиди

Al₂O₃ - алюминий оксиди N₂O₃ - азот (III) оксиди

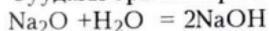
Классификациясына ылайык, оксиддер, пероксиддер, надпероксиддер жана озониддер деп бөлүнөт.

Оксиддерди - туз пайда кылбоочу (CO, N₂O, NO ж.б.) жана туз пайда кылуучу оксиддер деп эки топко бөлүшөт. Туз пайда кылуучу оксиддер өз кезегинде негиздик, кислоталык жана амфотердик оксиддер деп үчкө бөлүнөт.

Негиздик оксиддер - активдүү металлдардын, өтмө элементтердин төмөнкү (1,11) оксиддери: Na₂O, BaO, FeO ж.б. Булардын бөтөнчөлүгү бардыгы тең кислоталар менен реакцияга кирип, туздарды пайда кылат:



Суудагы эритмелери негиздик касиетти көрсөтөт:



Кислоталык оксиддер - негизинен металл эместер оксиддери жана өтмө элементтердин жогорку оксиддери: N₂O₃, CrO₃ ж.б. Бул оксиддердин мүнөздүү өзгөчөлүктөрү сууда эрип кислоталарды пайда кылат:

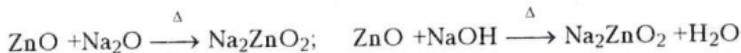


ж.б.

Негиздер менен реакцияга кирип, туздарды пайда кылат:



Амфотердик оксиддер (амфолиттер): ZnO, Al₂O₃, SnO₂ ж.б. ошондой эле өтмө элементтер оксиддеринин аралык окстенүү даражасына ээ болгондору: V₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃ ж.б. Бул типтеги оксиддердин бөтөнчөлүгү негиздер менен да кислоталар менен да аракеттенишет:

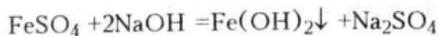


Негиздер (гидрооксиддер).

Металл катиону менен бир же бир нече гидрооксил иондорунан турган бирикмелер негиздер (гидрооксиддер) деп аталат. Гидрооксиддердин сууда жакшы эригендери - щелочтор.

NaOH, KOH, Ba(OH)₂ ж.б.

Сууда эрибеген же өтө начар эриген гидрооксиддер сууда эриген туздарына щелочторду таасир этүүдөн алынат:



Амфотердик гидрооксиддер - щелочтор жана кислоталар менен реакциялашкан заттар, демек, булар негиздердин, кислоталардын касиеттерин алып жүрүшөт:



Кислоталар.

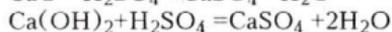
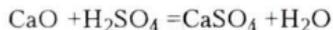
Молекуласы металл менен орун алмашууга жөндөмдүү бир же бир нече суутектин атомунан жана кислоталык калдыктан турган бирикмелер кислоталар деп аталышат. Кислоталык калдыктар жаратылышына жараша жөнөкөй анион же татаал анион болушу мүмкүн (1.1.-таблица).

Составына жараша кислоталар кычкылтексиз жана кычкылтектүү, бир, эки жана көп негиздүү болуп бөлүнөт.

Кислоталардын аттарын атоодо элементтин окистенүү даражасы эске алынып, туздардын эл аралык аттары сакталат.

Кислота пайда кылган элементтин окистенүү даражасы өзгөрүүсүз сакталып, бирок кычкылтектин жана суутектин саны өзгөргөн кислоталарды атоодо “мета”, “орто”, “пиро” деген мүчөлөр кошулуп айтылат.

Кислоталардын мүнөздүү касиети - негиздик оксиддер жана негиздер менен аракеттенишип туздарды пайда кылышат. Мисалы:



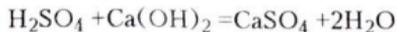
Металлдардын активдүүлүк катарында суутекке чейин турган металлдар кислоталардан суутекти сүрүп чыгарып туздарды пайда кылат:



Туздар.

Металлдын катиону менен кислоталык калдыктан турган бирикмелер туздар деп аталат. Жалпы классификацияга ылайык туздарды: орто, кычкыл жана негиздик туздар деп үч топко бөлүшөт.

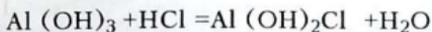
Орто туздар - кислотанын составындагы суутектин атомдорун баары металл менен орун алмашканда пайда болот:



Кычкыл туздар - кислотанын составындагы суутектин атомдорунун бир бөлүгү металл менен орун алмашпай калганда пайда болгон туздар:



Негиздик туздар - негиздин составындагы гидроксил иондорунун бир бөлүгү кислоталык калдык менен толук орун алмашпай калган бирикмелер:



Органикалык эмес бирикмелердин номенклатурасына ылайык орто туздарды атаганда металлдан кийин кислоталык калдык аталат: NaCl - натрий хлориди, K₂SO₄ - калий сульфаты.

Кычкыл туздарды атаганда металлдан кийин суутектин металл менен орун алмашпаган 1 атому болсо "гидро", эки - "дигидро", андан кийин кислоталык калдык аталат. NaHSO₄ - натрий гидросульфаты, KН₂PO₄ - калий дигидрофосфаты.

Негиздик туздарды атаганда металлдан кийин бир гидроксилди "гидроксо", эки гидроксил группасы болсо "дигидроксо" андан кийин кислоталык калдык аталат:

CuOHCl - жез гидроксохлориди,

AlOHSO₄ - алюминий гидроксосульфаты, Al(OH)₂Cl - алюминий дигидроксохлориди.

Кычкыл туздарды негиз менен нейтралдаштырсак туздардын аралашмасы пайда болуп, ал эритмени бууландырганда кош туздар алынат. Мисалы:



Мындай туздарды кош туздар деп аташат, алардын кээ бирлери көп гидраттык сууну кошуп алып кристаллдашат. Мисалы, ачык таштар:



Составында комплекстик катиону же комплекстик аниону бар кош туздарды - комплекстик туздар деп аташат. Мисалы,



Кош туздар менен комплекстердин айырмачылыктары бар. Кош туздар сууда эригенде эки башка металлдын катионуна жана кислота калдыгына чейин диссоциацияланат



Ал эми комплекстик туздар сууда эригенде

комплекстик катионго же анионго чейин гана диссоциацияланат:



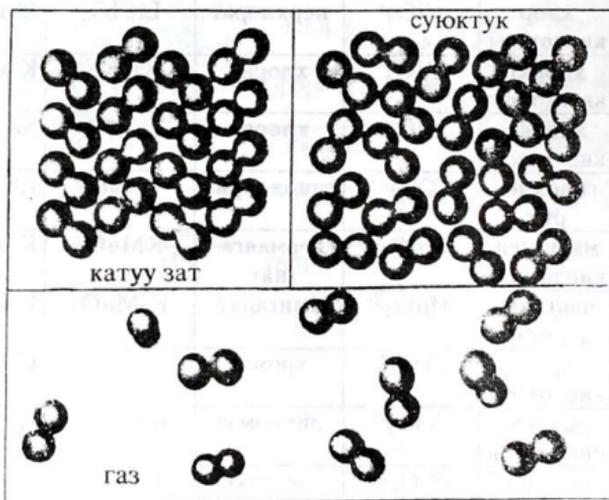
Кислоталар, алардын калдыктарынын жана туздардын аталышы

Кислоталар		Кислоталык калдык		Туздар	
формула	аталышы	формула	аталышы	формула	аталышы
1	2	3	4	5	6
HF	суутек фториди, плавик кислотасы	F ⁻	фторид	NaF	Na фториди
HCl	суутек хлориди	Cl ⁻	хлорид	NaCl	Na хлориди
HCOOH	кумурска кислотасы	HCOO ⁻	формат	HCOONa	Na форматы
HCN	суутек цианиди	CN ⁻	цианид	NaCN	Na цианиди
CH ₃ COOH	укус кислотасы	CH ₃ -COO ⁻	ацетат	CH ₃ COONa	Na ацетаты
H ₂ S	суутек сульфиди	HS ⁻	гидросульфид	KHS	K гидросульфиди
		S ²⁻	сульфид	ZnS	Zn сульфиди
HNO ₂	азоттуу кислота	NO ₂ ⁻	нитрит	KNO ₂	K нитрити
HNO ₃	азот кислотасы	NO ₃ ⁻	нитрат	Ca(NO ₃) ₂	Ca нитраты
HCNO	цианат кислотасы	CNO ⁻	цианат	KCNO	K цианаты
H ₂ CO ₃	көмүр кислотасы	HCO ₃ ⁻	гидрокарбонат	NaHCO ₃	Na гидрокарбонаты
		CO ₃ ²⁻	карбонат	BaCO ₃	Ba карбонаты
H ₂ SO ₃	күкүрттүү кислота	HSO ₃ ⁻	гидросульфит	NaHSO ₃	Na гидросульфити
		SO ₃ ²⁻	сульфит	K ₂ SO ₃	K сульфити
H ₂ SO ₄	күкүрт кислотасы	HSO ₄ ⁻	гидросульфат	Mg(HSO ₄) ₂	Mg гидросульфаты
		SO ₄ ²⁻	сульфат	Al ₂ (SO ₄) ₃	Al сульфаты
HPO ₃	м-фосфор кис-сы	PO ₃ ⁻	метафосфат	KPO ₃	K метафосфаты

1	2	3	4	5	6
H_3PO_4	о-фосфор кис-сы	$H_2PO_4^-$	дигидро- фосфат	$Ca(H_2PO_4)_2$	Са дигидрофос- фаты
		HPO_4^{2-}	гидрофос- фат	Na_2HPO_4	Na гидрофосфаты
		PO_4^{3-}	фосфат	$Ca_3(PO_4)_2$	Са фосфаты
$H_4P_2O_7$	пирофос- фор к-сы	$H_3P_2O_7$	тригидропи- рофосфат	$KN_3P_2O_7$	К тригидропи- рофосфаты
		$P_2O_7^{4-}$	пирофос- фат	$Na_4P_2O_7$	Na пирофосфат
$HClO_4$	хлор кислотасы	ClO_4^-	перхлорат	$LiClO_4$	Li перхлораты
$HClO_3$	хлорат кислотасы	ClO_3^-	хлорат	$KClO_3$	К хлораты
$HClO_2$	хлорит кислотасы	ClO_2^-	хлорит	$NaClO_2$	Na хлорити
$HClO$	гипохло- рит	ClO^-	гипохлорит	$RbClO$	Rb гипохлорити
$HMnO_4$	марганец кислотасы	MnO_4^-	перманган- нат	$KMnO_4$	К перманганаты
H_2MnO_4	манганат кислотасы	MnO_4^{2-}	манганат	K_2MnO_4	К манганаты
H_2CrO_4	хром кислотасы	CrO_4^{2-}	хромат	$CaCrO_4$	Са хроматы
$H_2Cr_2O_7$	дихром кислотасы	$Cr_2O_7^{2-}$	дихромат	$K_2Cr_2O_4$	К дихроматы
$H_2C_2O_4$	оксалат кислотасы	$C_2O_4^{2-}$	оксалат	K_2CrO_4	К оксалаты
HBO_2	м-бор кислотасы	BO_2^-	метаборат	$NaBO_2$	Na метабораты
H_3BO_3	о-бор кислотасы	BO_3^{3-}	ортоборат	Na_3BO_3	Na ортобораты
$H_2B_4O_7$	тетраборат к-сы	$B_4O_7^{2-}$	тетраборат	$K_2B_4O_7$	К тетрабораты
H_3AsO_3	арсенит кислотасы	AsO_3^{3-}	арсенит	Na_3AsO_3	Na арсенити
H_3AsO_4	мышьяк кислотасы	AsO_4^{3-}	арсенат	Na_3AsO_4	Na арсенаты
H_2MoO_4	молибден кислотасы	MoO_4^{2-}	молибдат	K_2MoO_4	К молибдаты

1.6. Заттардын агрегаттык абалдары

Кандай гана зат болбосун, шартына жараша катуу, суюк жана газ абалында болушу мүмкүн. Температура жогорулай баштаганда катуу затты түзгөн бөлүкчөлөрдүн энергиясы көбөйүп, жылуулук, термелүү кыймылдары күчөп отуруп белгилүү бир температурага жеткенде ал бөлүкчөлөрдүн ортосундагы өз ара тартылуу күчтөрү азайып, алардын ирети бузулганда бөлүкчөлөр иретсиз кыймылдап, зат суюк абалга өтөт. Температура андан да жогорулап отурганда бара-бара бөлүкчөлөрдүн жылуулук термелүүлөрү көбөйүп, алардын ортосундагы тартылуу күчтөрү абдан азайганда зат газ абалына өтөт (1.1-сүрөт).



1.1-сүрөт. Газ, суюктук, катуу заттардагы бөлүкчөлөрдүн өз ара жайгашышы

Температура андан да жогорулап отурса молекулалар атомдорго ажырап, а түгүл атомдор электрондорун жоготуп оң ионго айланат. Натыйжада материянын төртүнчү абалы-плазма жетишилет. Плазма - оң заряддуу ион, электрон, атомдун ядросунун аралашмасы. Температурасы 100000 градус иретиндеги плазма «муздак», ал эми миллион градус иретиндегиси ысык плазма деп аталат. Жердин шартында плазма абалы - чагылган чартылдаганда, электр жаасында гана болот.Бизге тааныш күндөлүк иш-ишбизде дайыма кездешкен үч агрегаттык абалга (газ, суюк, катуу) кыскача токтололу.

1.6.1 Газдык абал жана аны мүнөздөгөн закондор

Бардык заттар шартына жараша газ абалында боло алат. Алсак, гелий 4K жогору температурада эле газ, вольфрам 6200 K жогору гана газ абалына өтөт. Газдардын молекулаларынын ортосунда өз ара аракеттенишүү күчтөрү өтө аз, ал эми претсиз кыймыл аракеттерин шарттаган күч чоң болгондуктан формасы болбойт жана белгилүү бир көлөмдү ээлейт. Газдар чексиз кенейтүүгө умтулгандыктан тыгыздыгы аз болот да, претсиз кыймылында идиштин бетине урунуп ага басым жасайт.

Газ кысылат, басымына жараша көлөмү көп эсе азаят. Мисалы: 1 литр суу 0°C жана 1 атм. басым менен кысса анын көлөмү 10 эсе же 1 литрге азаят. Газдарда басым жогорулаган сайын молекулалардын ортосундагы аралык азайып өз ара аракеттенүү күчтөрү жогорулап, идеалдык газдардын закондорунан четтөөлөрү көбөйүп отурат.

Идеалдык газ-молекулаларынын ортосундагы түртүлүү жана тартылуу күчтөрү нөлгө барабар, молекулалары ээн эркин эч тоскоолдуксуз бардык багытта претсиз кыймыл-аракетте жүргөн абал.

Басымы өтө аз, температурасы жогору болгон шартта реалдуу газдардын көлөм бирдигинде молекулалары аз болот, ошондуктан алардын кагылышуусу, өз ара аракеттенүү күчтөрү начар болуп, идеалдык газдардын закондоруна баш иет.

Температурасы 273 K (0°C) жана басымы 1 атм (760 с.мм) болгон шарт нормалдуу шарт (Н.Ш) деп алынган.

Газдар адамдын үй тиричилигинде, эл чарбасынын бардык тармактарында кеңири колдонулгандыктан, газдардын касиеттерин мүнөздөгөн закон ченемдүүлүктөргө токтололу.

Бойль-Мариот закону.

Туруктуу температурада ($T=const$) белгилүү өлчөмдөгү газдын көлөмү, анын басымына тескери пропорциялаш.

Туруктуу температурада жүргөн процесс изотермикалык процесс деп аталат. Н.Ш. массасы m газдын басымын P_0 , көлөмүн V_0 менен белгилейли. Эми, P_0 дон $P_{га}$ өзгөртсөк, көлөмү $V_{га}$ чейин өзгөрөт, бирок басым менен көлөмдүн көбөйтүндүсү туруктуу сан болот.

$$P_0/P = V/V_0 \text{ же } P_0V_0 = PV, \text{ демек } PV = const \quad (1.1)$$

Мындан, $T=const$ абалда берилген газдын басымы канча эсе чоңойсо, көлөмү ошончо азаят, тескерисинче газдын көлөмү канча чоңойсо басымы ошончо азаяры түшүнүктүү. Бул законго молекулалары димерди пайда кылган газдар баш ийбейт. Алсак, кадимки шартта азоттун кош оксиди- NO_2 менен N_2O_4 аралашмасынан турат, ошондуктан басым чоңойсо аз көлөмдү ээлеген N_2O_4 молекулаларынын, ал эми басым азайса NO_2 молекулаларынын саны көбөйөт да, көлөмү чоңоет.

Гей-Люссак закону.

Туруктуу басымда ($P = \text{const}$ изобардык процесс) ар түрдүү газдардын температурасын бирдей градуска жогорулатканда алардын көлөмдөрү бирдей өлчөмгө чоңоёт.

Ошентип, $P = \text{const}$ шартта, 0°C газдын ээлеген көлөмүн V_0 , температурасы t кездеги газдын ээлеген көлөмүн V менен белгилесек төмөнкү теңдеме келип чыгат:

$$V = V_0\{1+(t/273)\} \text{ же } V = V_0\{(273+t)/273\} \text{ же } V_0/V = T_0/T \quad (1.2)$$

Ушул сыяктуу эле көлөмү туруктуу ($V = \text{const}$) ар түрдүү газдардын температурасын бирдей градуска жогорулатканда алардын басымы да бирдей өлчөмгө көбөйөт. Туруктуу көлөмдө жүргөн процесс изохордук деп аталат.

Эми $V = \text{const}$ шартта, 0°C температурада газдын басымын P_0 , температурасы t кездеги газдын басымын P менен белгилесек төмөнкү теңдеме келип чыгат:

$$P = P_0\{1+(t/273)\} \text{ же } P = P_0\{(273+t)/273\} \text{ же } P_0/P = T_0/T \quad (1.3)$$

Ошентип, газдын басымы, көлөмү температура 1°C өзгөргөн сайын баштапкы өлчөмдөрүнүн $1/273$ үлүшүнө өзгөрөт, б.а. $1/273$ газдын жаратылышына көз каранды болбогон туруктуу чоңдук. мындан температураны 0°C дан 273°C ге чейин жогорулатсак ($P = \text{const}$ болсо) газдын көлөмү 2 эсе, ($V = \text{const}$ шартта) газдын басымы 2 эсе көбөйөрү түшүнүктүү. Бул корутундулардын негизинде абсолюттук температуралык шкала түзүлгөн. Бул шкалага ылайык абсолюттук нөл $-273,16^\circ\text{C}$ же 0 K , же Цельсий боюнча 0°C , Кельвин боюнча $273,16\text{K}$ барабар.

Демек, газдардын көлөмү менен басымы абсолюттук температуранын өзгөрүшүнө түз пропорциялаш.

Идеалдык газдардын абалынын теңдемеси.

Эгерде нормалдуу шарттагы (V_0, P_0, T_0) 1 моль газдын температурасын T_a (T_0+t) чейин жогорулатсак ($P = \text{const}$) анын көлөмү V_t га чейин чоңоёт:

$$V_t = (V_0 T) / T_0 \quad (1.4)$$

Ошондой эле $T = \text{const}$ шартта газдын басымын P_0 дон P_a чейин өзгөртсөк газдын көлөмү да V_a да чейин өзгөрөт:

$$PV = P_0 V_t \quad (1.5)$$

эми, (1.4) теңдемедеги V_t ордуна койсок:

$$PV = P_0V_0T/T_0 \text{ же } PV/T = P_0V_0/T_0 \quad (1.6)$$

Газдарды ченөө лабораторияда жүргөндүктөн (1.6) теңдеме менен газдын Н.Ш. көлөмүн таап алабыз:

$$V_0 = PVT_0/P_0T \quad (1.7)$$

P_0 , V_0 , T_0 Н.Ш туюндурган туруктуу чоңдук болгондуктан ($P_0V_0/T_0 = \text{const}$), аны R -менен белгилейбиз: $R = P_0V_0/T_0$. Мында R -универсалдык газдык туруктуулук деп аталат да, ордуна койсок теңдеме төмөнкү түргө келет:

$$P_0V_0/T = R \text{ же } PV = RT \quad (1.8)$$

(1.8) теңдеме 1 моль газга эсептелген, ал эми n моль газ үчүн:

$$PV = nRT \quad (1.9)$$

Бул теңдеме Менделеев-Клапейрон теңдемеси деп аталып, идеалдык газдардын касиеттерин түшүндүрөт жана көп маанилүү эсептөөлөрдү жүргүзүүгө мүмкүндүк берет: биринчиден, n/V -газдын концентрациясын түшүндүргөндүктөн $n/V = c$ болот. Эми Менделеев-Клапейрон теңдемеси төмөнкү түргө келет:

$$P = cRT \quad (1.10)$$

экинчиден, n -газдын молунун саны туюндургандыктан $n = m/M$, (1.9) теңдемедеги n -дин ордуна койсок:

$$P = (m/M)RT \quad (1.11)$$

(1.11) теңдеме газдардын молекулалык массасын эсептөөгө $M = mRT/P$ же молекулалык массасы белгилүү болсо, берилген газдын грамм санын $m = PM/RT$ табууга мүмкүндүк берет.

R -сандык маанилери: $R = 0,8205 \text{ л.атм.}/\text{град} \cdot ^\circ\text{моль}^{-1}$; $8,3143 \text{ Дж}/\text{град} \cdot ^\circ\text{моль}^{-1}$; $1,9872 \text{ кал.град} \cdot ^\circ\text{моль}^{-1}$; $62400 \text{ мл сым.мам.мм} \cdot \text{град} \cdot ^\circ\text{моль}^{-1}$.

Ван-дер-Ваальс күчтөрү.

Биз жогоруда көрсөткөндөй газдын басымы анын молекулаларынын идиштин капталдарына кагылышынын натыйжасы болот. Газды улам кысып, көлөмүн азайткан сайын басым жогорулап, кагылышуу дагы көбөйгөндүктөн идеалдык газдардын закондорунан реалдык газдардын касиеттеринин

четтөөлөрү байкалат. Мунун себеби улам басым жогорулаган сайын газдардын өздүк көлөмдөрүн эске алуу керек: $V_{\text{идеал}} = V_{\text{байк.}} - b$, мында, b - 1 моль газдын көлөмүнө түзөтүү. Кычкылтек үчүн бул түзөтүүнүн өлчөмү $39,9\text{см}^3$. Демек, кандайдыр бир басымда газ абалындагы кычкылтектин мону 5000 см көлөмдү ээлесе, анын идеалдык көлөмү $39,9\text{см}^3$ азыраак, б.а. $4960,1\text{см}^3$ барабар болуу керек.

Өтө чоң басымдагы газдардын касиеттерин туура түшүндүрүү үчүн дагы бир түзөтүү киргизүү керек, себеби басым жогорулаган сайын газдын молекулаларынын аралыктары кыскарып, алардын ортосундагы тартылуу күчтөрү (Ван-дер-Ваальс) таасир эте баштайт да идиштин капталына жасаган басым идеалдуу газдыкынан аз болуп калат. Ошондуктан бир моль газдын басымына эсептелген түзөтүү киргизүү керек:

$$P_{\text{идеал}} = P_{\text{реал}} + (a/V^2) \quad (1.12)$$

мында a -1 моль газга жасалган түзөтүү. Кычкылтекке a түзөтүүсүнүн өлчөмү $1,49\text{ л.атм.моль}^{-1}$. Газдын көлөмү канчалык кичине болсо, a/V^2 өлчөмү ошончо чоң болот.

Реалдык гадын молярдык көлөмү менен басымына келтирилген түзөтүүлөрдү эске алып (1.8) теңдемени төмөнкүдөй жазууга болот:

$$\{P + (a/V^2)\}(V - b) = RT \quad (1.13)$$

Бул теңдеме, *Ван-дер-Ваальс теңдемеси* деп аталат. Кээ бир газдар үчүн Ван-дер-Ваальс теңдемесиндеги туруктуу чоңдуктар 1.2-таблицада келтирилген.

1.2-таблица

Реалдык газдар үчүн a жана b нын маанилери

Реалдык газдар	Формуласы	a	b
Суутек	H_2	0,00049	0,00118
Азот	N_2	0,00277	0,001763
Кычкылтек	O_2	0,00265	0,001392
Аргон	Ar	0,00759	0,001348
Хлор	Cl_2	0,01063	0,002050
Азот (II) оксиди	NO	0,00267	0,001245
Көмүртек (II) оксиди	CO	0,0285	0,001728
Көмүртек (IV) оксиди	CO_2	0,00685	0,001813

Ошентип, реалдуу газдардын басымын жогорулаткан сайын молекулаларынын ортосундагы Ван-дер-Ваальс күчтөрү көбөйүп, идеалдык газдардын закондоруна четтөөлөр байкалат. Туруктуу температурада газдын басымын чоңойтуу отурсак көлөмү азайып, белгилүү бир чекке жеткенде бир аз суюктук пайда болот. Ушул температура критикалык температура, ал эми басым критикалык басым деп аталат, ушул шартта газдык жана суюктук абал бирге жашай берет. Кээ бир заттардын критикалык параметрлери 1.3-таблицада келтирилген.

1.3-таблица

Кээ бир заттардын критикалык абалдарынын параметрлери

Зат	Формуласы	Крит. темп. °C	Крит. басым, атм.	Зат	Формуласы	Крит. темп. °C	Крит. басым, атм.
Суутек	H	-240	12,8	Аммиак	NH ₃	+132,3	111,3
Гелий	He	-268	2,26	Суу	H ₂ O	+374,2	218,3
Аргон	Ar	-122	48,0	Диэтил-эфир	(C ₂ H ₅) ₂ O	+193,3	35,6
Азот	N ₂	-147	33,5	Бензол	C ₆ H ₆	+289,4	49
Кычкылтек	O ₂	-118,4	50,1	Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	320,4	41,7
Хлор	Cl ₂	+144	76,1	Көмүр кычкыл газы	CO ₂	+31,0	72,0
Суутек хлориди	HCl	+51,4	81,5	Пропан	C ₃ H ₈	+96,8	41,7

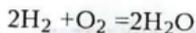
Критикалык чекитте ($P_{\text{крит.}}$, $T_{\text{крит.}}$) суюктук менен газдын тыгыздыгы бирдей, башка касиеттери окшош болот. Критикалык температурадан ($T_{\text{крит.}}$) басымды канча көбөйтпөйлү газ суюк абалга өтпөйт.

Газдардын көлөмдүк катыш закону.

Гей-Люссак (1808-ж.) реакцияга катышы газдардын көлөмдөрүн ченөөнү жыйынтыктап төмөнкү корутундуга келген:

Реакцияга кирген газдардын көлөмдөрү өз ара жана реакциядан пайда болгон газ абалындагы продуктулардын көлөмдөрүнө анча чоң эмес бүтүн сандар катарында катышат.

Бул химияда жөнөкөй көлөмдүк катыш закону же Гей-Люссак закону катары белгилүү. Мисалы, 2V суутек менен 1V кычкылтекти (бардыгы 3V) ысытсак 2V суунун буусу пайда болот:



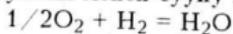
Ал учурдагы атомистикалык теория бул сыяктуу газдардын көлөмдөрүнүн жөнөкөй катыштарын түшүндүрө албай, кийинчерээк аны А.Авогадро закону түшүндүрдү.

Авогадро закону (1811-ж.).

Заттардын эң кичине бөлүкчөсү атом эмес молекула, ал өз иретинде атомдордон турат деген Авогадро түшүнүгүн пайдалансак эле, Гей-Люссак закону өз ордун табат, себеби газдар арасындагы реакцияда көлөм бирдигиндеги бөлүкчөлөрдүн саны негизги ролду ойнойт. Авогадро законуна төмөнкүдөй аныктама берилген:

Туруктуу шартта (Р жана Т) алынган көлөмдөрү барабар газдарда бирдей сандагы молекулалар болот жана газдын жаратылышына карабастан бирдей көлөмдү ээлейт.

Бул закондун негизинде жогоруда келтирилген мисалдарды талдап көрөлү. 2V суутек менен 1V кычкылтектен 2V суунун буулары пайда болсо, кычкылтектин молекуласы 2 атомго бөлүнүп, анын ар бири суутектин бир молекуласы менен сууну пайда кылып жатат:



Авогадро законунан төмөндөгүдөй жыйынтык чыгат. *Нормалдуу шартта (1 атм. басым, 0°C) 1 моль газ туруктуу 22,4 л көлөмдү ээлейт.*

Газ абалындагы заттардын молекулалык массасын аныктоонун ыкмалары.

Газ абалындагы жана жеңил бууланган заттардын молекулалык массаларын суутектин, абанын тыгыздыгы боюнча молярдык көлөм, же Клапейрон-Менделеев теңдемеси боюнча аныкташат.

Көлөмдөрү барабар, шарттары бирдей эки газдын биринин массасынын экинчисинин массасына катышы салыштарма тыгыздык (d) деп аталат.

Көлөмдөрү (V) бирдей эки газдын биринин массасын m_1 , экинчисиникин m_2 , ал эми молекулалык массаларын M_1 жана M_2 менен белгилесек, көлөмдөрү бирдей болгондуктан, биринчи газдын массасы $m_1 = nM_1$, экинчи газдыкы $m_2 = nM_2$ болот. Мындан биринчи газдын экинчи газга салыштырма тыгыздыгы:

$$d = m_1 / m_2 = nM_1 / nM_2 \quad (1.14)$$

Газдардын тыгыздыгын көпчүлүгү суутек жана аба (d_{H_2} же $d_{\text{аба}}$) боюнча аныкташат:

$$d_{\text{H}} = m_1 / m_{\text{H}} = M_1 / M_{\text{H}} \quad \text{же} \quad d = m_1 / m = M_1 / M \quad (1.15)$$

Суутектин $M_H = 2,016$; абаныкы $M_{\text{аба}} = 29$ м.а.б.

Газ абалындагы заттар лабораторияда суунун үстүндө чогултулгандыктан, ал газ суунун буусуна каныккан болот. Ошондуктан газдардын молекулалык массасын эсептегенде суунун бууларынын өздүк басымына (парциалдык басымына) түзөтүү киргизбесе эсептөөлөр туура болбой калат.

Газдардын аралашмасындагы ар бир газдын өздүк басымы парциалдык басым деп аталат.

Газдардын аралашмасынын жалпы басымы (Р ж.б.) аралашмадагы ар бир газдын парциалдык басымдарынын суммасына барабар болот:

$$P_{\text{ж.б.}} = P_a + P_b + P_c + \dots \quad (1.16)$$

1.6.2. Суюк абал

Биз жогоруда газдык абал, касиеттери, түзүлүшү жана газдык закондор менен тааныштык. Бул маалыматтар бизге газдарды түзгөн бөлүкчөлөрдүн ортосунда Ван-дер-Ваальс күчтөрү өтө начар аракет кыларын көрсөттү. Ал эми суюктуктарда бул күчтөрдүн таасири жогору.

Суюктуктардын касиетин үйрөнүүдө биринчиден белгилүү температурада суюктуктун үстүндө дайыма каныккан буу болорун эске алышыбыз керек. Натыйжада туруктуу температурада басымды жогорулатсак буу суюктукка, төмөндөтсөк - суюктуктун бууга айлануу процесси байкалат (1.2-сүрөт). Суюктуктун бууга айланган температурасы *кайноо* деп аталат.



1.2-сүрөт. Цилиндрдеги суюктук жана анын буусу

Мындан тышкары суюктуктарга агуу жөндөмдүүлүгү мүнөздүү, үстүнкү бети болот жана куюлган идиштин формасын сактайт. Суюктукту бууландырып газга, муздатып катуу затка айландырышат. Суюктуктардын молекулаларынын

бири-бирине салыштырмалуу жайгашышы өтө нык, жакын, катуу заттарга окшош болот, бирок суюктуктардын структурасы туруксуз болуп, дайыма өзгөрүп турат. Суюктуктардын касиеттерин түшүндүргөн бир бөтөнчүлүгү аларда бош көлөмдүн болушу. Ошондуктан суюктуктун молекулалары эркин жылып жүрө алышат, суюктуктун ичиндеги боштуктар жылып кеткен молекуланын ордуна келип дайыма претсиз кыймылдашат. Суюк суунун түзүлүшү муздун түзүлүшүнө жакын, себеби экөөндө тең суутектик байланыш бар. Суунун ички түзүлүшүндө да белгилүү бир преттүүлүк байкалат. Суюк суунун молекулаларынын тынымсыз-претсиз кыймыл-аракетинин натыйжасында суутектик байланыштардын бир кыркасы үзүлүп, кайра жаңы байланыштар пайда болуп тургандыктан суюктуктар агуу жана диффузиялануу жөндөмдүүлүгүнө ээ. Температура төмөндөп, катуу абалга өтүүгө жакындаган сайын суюктуктун ички түзүлүшүндө преттүүлүк байкалат, тескерисинче температура жогорулап кайноого жакындаган сайын претсиздик, башаламандык көбөйүп отурат. Ошентип, суюктук толук претсиздиктен (газ) толук преттүүлүккө (катуу) өтүүдөгү аралык абал болуп эсептелет.

Эми суюк абалды мүнөздөгөн касиеттер: илешкектик, диффузиялануу жана үстүңкү бетинин тартылуусуна кыскача токтололу.

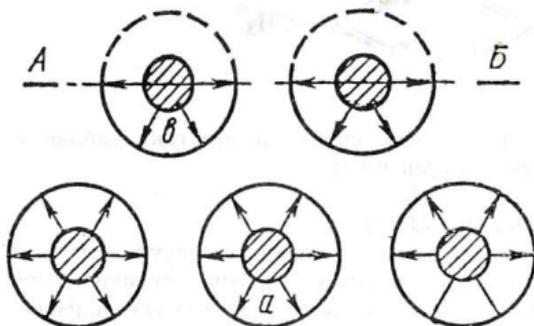
Илешкектик - суюктуктун агышына тоскоолдук көрсөткөн күчтөрдүн чени. Ички күчтөр негизинен суюктуктун молекулаларынын арасындагы өз ара аракеттенүү күчтөрү, полярдуулугу, суюктуктун тыгыздыгы молекулалардын көлөмүнө көз каранды болот. Ошондуктан температура жогорулаганда суюктуктардын илешкектиги азаят, тескерисинче температура төмөндөгөндө суюктуктун илешкектиги көбөйөт. Себеби температуранын жогорулашы ички молекулалык күчтөрдү көбөйтүп тыгыздыкты азайтат, ал эми температуранын төмөндөшү ага карама-каршы багытта таасир кылат. Май, суу, спирттин илешкектигин салыштырсаңар, майдан спирти көздөй азаят. Демек, ички өз ара тартылуу күчтөр майда көп, спирте аз болот. Илешкектикти вискозиметрдин жардамы менен ченешет.

Диффузия - суюктуктардын диффузиясы газдардын диффузиясына окшош эле өзүнөн өзү жүргөн кубулуш, бирок суюктуктардын молекулаларынын отросундагы боштуктарга салыштырмалуу өтө аз болгондуктан жай жүрөт, комнаталык температурада 10^{-6} см/сек же миллион эсе газдарга караганда жайыраак жүрөт, себеби суюктуктардагы боштук көлөм өтө аз болгондуктан алардын молекулаларынын кагылышуусу абдан көп болот, ар бир молекуланын өткөн жолу ийри, узак. Суюктуктардын өзүнөн-өзү диффузиялануу касиетин айнек идиштеги сууга калий перманганатынын кристаллынын бир кесегин салып койсоңор диффузиянын натыйжасында туздун сыя түсү сууда тарала баштап, бир кыйла убакыт өтөкөндөн кийин бардык суунун түсү тегиз сыяга окшош болуп калат.

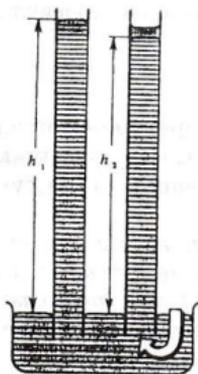
Эми суюктуктун үстүңкү бетинде кандай күчтөр аракет кылып жатканына токтололу. *Суюктуктардын үстүңкү бетинде жайгашкан молекулалардын*

суюктуктун ичин көздөй тартылуусун шарттаган күчү суюктуктун үстүнкү бетинин тартылуусу деп аталат.

Суюктуктун көлөмүнүн ичиндеги анын ар бир молекуласына бардык багыты боюнча бирдей молекула аралык күчтөр таасир кылса, үстүнкү бетинде жайгашкан молекулаларды молекула аралык күчтөр суюктуктун ичин көздөй көбүрөөк тартышат, себеби суюктуктун үстүндөгү буу фазасында суюктуктун молекулалары өтө аз (1.3-сүрөт). Бул күчтөрдүн таасиринин натыйжасы суюктуктун минималдуу көлөм ээлөөгө умтулуусун шарттайт да үстүнкү аба менен тийишүү бети азаят. Мейкиндиктеги суюктуктун бир тамчысы шар формасын алат, себеби бул көлөмдүн үстүнкү бети минималдуу болот.



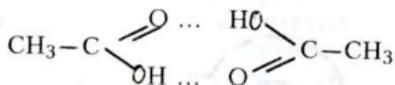
1.3-сүрөт. Суюктукка мүнөздүү касиеттер



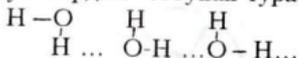
1.4-сүрөт. Капиллярдык түтүкчө боюнча суюктуктун көтөрүлүшү

Суюктуктардын үстүнкү бетинин тартылуу күчү болушун сууда "ийненин" калкып жүрүшү, суунун үстүндө жөргөмүштөрдүн чуркап жүрүшү, капиллярдык түтүктүрдө суюктуктардын көтөрүлүшү дадилдейт (1.4-сүрөт). Капиллярдык түтүктөрдө суюктуктун көтөрүлүү деңгээли түтүктүн диаметрине көз каранды болот, б. а., канчалык түтүк ичке болсо ошончо суюктук бийик, ал эми түтүк жоон болсо аз көтөрүлөт.

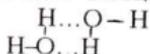
Кээ бир молекуласы полярдуу суюктуктарда ички преттүүлүктүн даражасы жогорураак болуп идеалдык суюктуктардын касиеттеринен четтөөлөр байкалат. Мисалы, уксус кислотасынын молекулалары суутектик байланыш менен бириккен димерлерди пайда кылат:



ал эми суунун молекулалары суутектик байланыш менен бириккен молекулалардын тобунан турат:



Температура жогорулаганда мындагы суутектик байланыштар үзүлүп, ассоциаттардын пайда болуусу азайып, суунун кайноо температурасына жеткенде суунун молекулалары айрым жалгыз молекула дан турат. Ал эми температура төмөндөгөн сайын ассоциацияланган торчолор жаралып, 4°C жеткенде суюк суунун тыгыздыгы максималдуу болот. Мындай шарттагы суунун 1 см³ массасы массанын эталону катарында алынат. Ушул шартта суу майда өтө нык ассоциаттарды (димердик молекулаларды):



пайда кылат, температура андан ары төмөндөгөндө суунун молекулаларынын ортосундагы димерлерди пайда кылган суутектик кош байланыштар үзүлүп, жалкы суутектик байланыштар келип чыгат да, суюк суу кристаллдашып музга айланат.

Заттын катуу абалдан суюк абалга өтүшү балкуу деп аталат, ал эми тескерисинче суюктун катуу абалга өтүшү тоңуу деп аталат.

Катуу жана суюк абалдын 1 атм. басымда бири-бири менен теңдештик абалда болушун көрсөткөн температура берилген заттын нормалдуу тоңуу температурасы деп аталат.

Тоңуу же балкып эрүү процессинде заттын бөлүп чыгарган же сиңирип алган энергиясынын саны заттын балкуу жылуулугу деп аталат (суунун балкуу жылуулугу = 1,44 ккал./моль).

Катуу заттын молекула аралык күчтөрүн жеңип суюктукту пайда кылууга жумшалган энергия балкуу жылуулугуна жооп берет. Ар кандай типтеги кристаллдык заттардын балкуу температураларын салыштырыш көрсөк, балкуу жылуулугунун чоң сандык мааниси пондук бирикмелерге таандык экендиги байкалат. Мунун себеби пондук бирикмелердин кристаллдык торчолорунун байланыш энергиясы абдан чоң болору аныкталынган.

1.4-таблица

Катуу заттардын балкуу жылуулуктары (ккал/моль)

Зат	Кристаллдын тиби	Балкуу жылуулугу	Зат	Кристаллдын тиби	Балкуу жылуулугу
H_2O	молекулалык	1,44	KCl	пондук	5,52
CO_2	молекулалык	2,00	Fe	металлдык	2,68
C_6H_6	молекулалык	2,36	Al	металлдык	1,92
$NaCl$	пондук	7,22	Li	металлдык	0,86

Кээде катуу абалдан суюк абалга өтпөстөн эле түздөн-түз газ абалына өтүп кеткен фактылар кездешет. *Заттын катуу абалдан түз эле газ абалына өтүшү сублимация деп аталат.* Бул кубулушту катуу заттын үстүндөгү буусунун басымы чоң болушу шарттайт. Алсак, кургак муз деп аталган көмүр кычкыл газы температурасы $-78,5^{\circ}C$ $P=1$ атм. басымда катуу кристаллдык абалдан газ абалына сублимацияланат. *Басымы 5,3 атм. төмөн болсо көмүр кычкыл газы суюк абалга такыр өтпөйт, ошондуктан ар кургак муз деп аталат.* Ал түгүл кадимки муз температура $0^{\circ}C$ дан алда канча төмөн болсо да кыш күндөрүндө сублимацияланат (мисалы, кышында кирдин кургашы, көпкө кар жаабаса эрибей туруп эле кардын жок болуп бууланып кетиши).

Ошентип, 1 моль катуу затты бууга айландырууга жумшалган энергия сублимациянын энергиясы деп аталат.

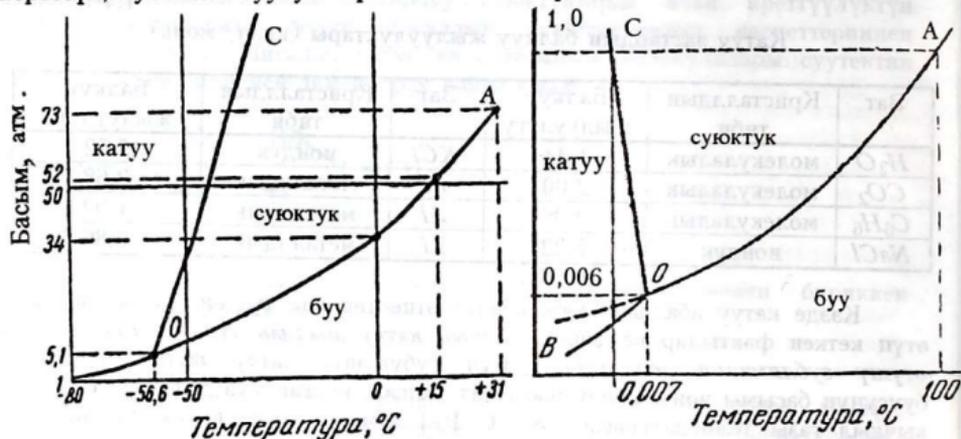
Бул процессте заттын суюк абалы катышпаса да сублимациянын жылуулугу берилген заттын балкуу жылуулугу менен буулануу жылуулугунун суммасына барабар болот.

Эми катуу, суюк жана газ абалынын теңдештик шартын туюндурган CO_2 менен H_2O нун диаграммаларына токтолуп өтөлү (1-5-сүрөт). Алардагы сызыктар менен бөлүнгөн аянтчалар бир фазага, ал эми ортосундагылар эки фазага тең тиешелүү болушат. Үч фазанын бир учурда жашай тургандыгын көрсөтүүчү чекит үчүнчүлүк деп аталат.

Көпчүлүк диаграммалардагы сызыктардын багыттары окшош: басымды жогорулаткан сайын алардын эрүү жана кайноо температуралары жогорулайт (CO_2 нун диаграммасы). Ал эми суунун (муздун) эрүү температурасы басымды жогорулатканда төмөндөйт. Бул суунун аномалдык касиети башкалардан бир азыраак айырмалап турат (ОС сызыгы). Критикалык чекитте температура $374,4^{\circ}C$, ал эми басым $218,3$ атм. суюк суу

менен буунун фазаларын ажыратуу мүмкүн эмес. Критикалык чекитте суу менен буунун тыгыздыгында да айырма болбойт.

Диаграммадагы \overline{OB} ийри сызыгы муздун үстүндөгү буунун басымын көрсөтөт, катуу жана газ абалды бөлүп турган сублимация процессин баяндайт. Ал эми OC ийри сызыгы муздун эрүү температурасына басымдын таасирин көрсөтүп, муз менен суунун бирге жашашын шарттайт.



1.5-сүрөт. CO_2 жана H_2O абалынын фазалык диаграммасы

Диаграммда көрүнүп тургандай $0^\circ C$ муздун жана суунун буусунун басымы $0,006$ атм ($4,6$ мм) барабар. Температура төмөндөгөндө муздун үстүндөгү буунун басымы тез азаят, мисалы, $-20^\circ C$ басым $0,8$ мм түзөт. Ошондуктан суунун бууланышына караганда муз жайыраак бууланат.

Диаграммдагы OA , OC , OB сызыктары үчтүк чекитте кошулушат, ушул температура менен басымда суунун үч агрегаттык абалы - катуу, суюк, газ бири-бири менен теңдештик абалда болот.

Системанын келтирилген теңдештик абалында басым же температураны өзгөртсөк суунун катуу, суюк жана газ абалдарынын бирге жашоосу бузулат.

1.6.3. Катуу абал

Катуу абалдагы заттардын касиеттерин изилдөө аларды эки топко - аморфтук жана кристаллдык заттарды бөлүүгө алып келет.

Аморфтук заттар изотроптуу (грек. *isos* - бирдей, *trpos* - мүнөз, касиет) болушат, б. а. алардын касиеттери - катуулугу, жылуулугу жана электр өткөргүчтүгү ж. б. бардык багыттары боюнча бирдей өзгөрөт, себеби аморфтук затты пайда кылган бөлүкчөлөр иретсиз жайгашкан болот. Мисалы, желим, чайыр, айнек ж. б. заттардын белгилүү бир мейкиндиктеги формасы болбойт.

Ошондуктан аморфтук затты сындырганда, сынган беттери жылма болот, бардык багыттар боюнча бирдей күч жумшалат. Желимдин ортосундагы бир точкасына ысык зымды тийгизсек жылуулукту бардык багыты боюнча бирдей өткөргөндүгүн байкайбыз.

Аморфтук заттардын туруктуу балкып эрүү температурасы болбойт. Аларды ысытканда алгач жумшарып, анан температура жогорулаган сайын аздан суюлуп, илешкектиги азайып, суюк абалга өтөт. Кайра муздатканда келтирилген ирет толук кайталанат.

Аморфтуу заттардын касиеттеринин изотроптуулугу алардын ички түзүлүшүнүн суюктуктарга окшоштугун баяндайт, ошондуктан аморфтук заттарды илешкектиги өтө көп суюктуктар сыяктуу элестетүүгө болот. Бул корутундуну бир катар фактылар далилдейт. Бир кыйла убакыт сырткы күчтөр таасир кылганда аморфтуу заттар формасын өзгөртүп жиберет. Мисалы, чайырдын бир кесегин жылуу үйдөгү жалпак катуу нерсенин үстүнө койсо кыйла убакыт өткөндө ал жалпайып жайыла баштайт, айнек түтүктү тамга желөп койсо бир топ убакыттан кийин ал ийрейип ийилип калат, желимдин үстүнө оор катуу кристаллдык затты койсок акырындык менен ал желимге чөгө баштайт. Суюк айнекти муздата баштаганда айнекти түзгөн структуралык бөлүкчөлөр өздөрүнүн багыттарын өзгөртүүгө мүмкүндүк алышат, айнектин ичинде кристаллдардын борборлору пайда болот, бирок илешкектиги өтө чон болгондуктан алар кристаллдык структура пайда кыла албайт.

Аморфтуу заттын дагы бир мисалы катарында күкүрттү алалы. Күкүрт S_8 молекуладан турган ромбикалык торчону пайда кылган кристаллдык зат, балкып эриген абалга чейин ысытып бөлмө температурасына чейин муздатсак, пластикалык күкүрт деп аталган, аморфтуу күкүрт алынат. Аморфтуу күкүрттүн молекулалары узун спиралды пайда кылат, бирок бир нече күндөн аморфтук күкүрт акырындык менен кристаллдык абалдагы ромбикалык түргө айланат. Демек, заттарга аморфтук жана кристаллдык зат деп чек коюуга бобойт, себеби айнекти кристаллдык түрдө да алышат, кристаллдык кварц аморфтук зат кремень түрүндө кездешет.

Кристаллдык заттын негизги бөтөнчөлүктөрүнүн бири анын анизотроптуулугунда (грек. *anisos* - бирдей эмес, *tropos* - мүнөз, касиет), б. а. кристаллдын бардык багыттары боюнча касиеттери - катуулугу, жылуулук жана электр өткөргүчтүгү, жылуулук, кеңейүү коэффициенти бирдей өзгөрбөйт. Мисалы, кристаллдык зат - слюданын үстүнө чайырды коюп, бир чекитинен ысытсак, чайыр тегерете жайылып кетпейт, эллипстин формасында жайылат, бул кристалл бардык багыты жылуулукту бирдей өткөрбөгөндүгүн далилдейт. Кристаллдык затты чаап сындырганда бөлүнгөн майда бөлүкчөлөрүнүн беттери жылма, тегиз болбойт, өз ара белгилүү бир бурчтар боюнча кесилишкен фигураларды пайда кылышат.

Кристаллдык заттын туруктуу балкуу температурасы, же суюк абалдан кристаллга өтүү чекити болот. Бул кристаллдык заттын мүнөздүү константасы - балкуу температурасы деп аталат.

Кристаллдык заттардын сырткы күчтөрдүн таасирине тоскоолдук көрсөтө алган ички күчтөрү болгондуктан, ал өзүнүн формасын өзгөртпөгөн касиетке ээ болот, эритмеден же суюк балкып эриген абалынан кырлары ачык байкалган кристаллдарды пайда кылат.

Кристаллдык заттардын жылуулук жана электр өткөргүчтүгү кенири чекте өзгөрөт, жездин электр өткөргүчтүгү балкып эриген кварцка (SiO_2) салыштырганда 10^{24} эсе көп, диаметри бирдей күмүш жана айнек таякчаларын алып, жылуулук өткөргүчтүгүн салыштырсак, күмүштүн жылуулук өткөргүчтүгү айнекке караганда 500 эсе жогору болот.

Кристаллдык заттар жаратылышына жараша атомдук, молекулалык, металлдык жана иондук торчолорду пайда кылышат.

1. Атомдук кристаллдык торчолордун муундарында өз ара коваленттик байланыштар менен бириккен атомдор болот. Мисалы, алмаз, графит, бор, карборунд, алюминий, нитриди ж. б.
2. Кристаллдык торчолордун муундарында өз ара Ван-дер-Ваальс күчтөрү же суутектик байланыштар менен бириккен молекулалар жайгашкан заттар. Мисалы: O_2 , CO_2 , NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 ж.б.
3. Металлдык кристаллдык торчолордун муундарында өтө нык оң заряддуу иондор жайгашса металлдык деп, оң иондордун ортосундагы боштуктарда эркин электрондор (электрондук газ) болот. Мындай типтеги кристаллдарды бардык металлдар пайда кылат.
4. Иондук кристаллдык торчолордун муундарында карама-каршы заряддуу иондор - катиондор жана аниондор жайгашкан заттар. Аларга - туздар, оксиддер сыяктуу гетерополярдуу бирикмелер таандык (NaCl , K_2SO_4 , BaO ж.б.).

Берилген катуу заттын кристаллдык торчосунун бекемдиги, аны түзгөн бөлүкчөлөрдүн өз ара аракеттенүү күчтөрүнүн өлчөмүнө көз каранды болот. Ошондуктан иондук кристаллдарда кулондук күчтөр аракет кылгандыктан, алардын катуулугу, балкуу температуралары молекулалык кристалл пайда кылган заттардан кыйла жогору болот.

Кристаллдык торчо.

Заттын кристаллынын сырткы формасы анын бизге көрүнбөгөн ички түзүлүшүнүн чагылып көрүнүшү болуп эсептелет. Кристаллдын ички түзүлүшү аны пайда кылган бөлүкчөлөрдүн (ион, атом же молекула) мейкиндиктин белгилүү бир чекиттеринде жайгашуу ирээтин мүнөздөйт.

Катуу заттарды түзгөн бөлүкчөлөрдүн жайгашуу иретин туюндурган геометриялык фигура кристаллдык торчо деп аталат.

Ички түзүлүшү боюнча кристаллдык торчолор өтө көп түрдүү болуп, кристаллды түзгөн бөлүкчөлөрдүн жаратылышына, составына, байланыштарынын мүнөзүнө көз каранды болот.

Кристаллдык торчонун структурасынын бардык мүнөздүү өзгөчөлүктөрүн жана химиялык составын туюндурган анын эң кичине бөлүгү элементардык ячейка деп аталат.

Кристаллдын бир кичинекей кесегин көп сандаган элементардык ячейкалардан турат.

Кристаллдык торчонун формаларын ачык элестетүү үчүн параллелоипед түрүндөгү геометриялык фигураны талдап көрөлү. Параллелоипед 6 жактан, 8 чокудан жана 12 кырдан турган көлөмдүк фигура. Параллелоипед жактарынын же капталдарынын - a , b , c узундуктары жана кристаллографиялык окторунун кесилиш бурчтарынын (x , y , z) сандык катыштары менен мүнөздөлөт. Сандык катыштар кристаллдын симметриясын туюндургандыктан кристаллдык заттардын классификациясын чагылдырат. Кристаллдык заттар симметриясына жараша 7 чоң системага (сингонияга) бөлүнөт; кубдук, тетрагоналдык, ромбикалык, гексагоналдык, тригоналдык, моноклиндик жана триклиндик сингониялуу кристаллдар (1.6-сүрөт).

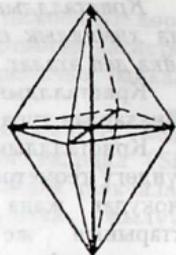
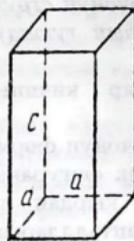
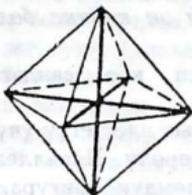
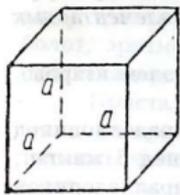
Бул сингониялардын ар бири андан ары көптөгөн класстарга бөлүнөт, алар өзүнчө кристаллография жана кристаллохимия курстарында окулат.

1. Кубдук сингония - кристаллографиялык октору (x , y , z) өз ара перпендикулярдуу, жактары ($a=b=c$) жана бурчтары бирдей ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) болгон кристаллдар. Мындай типтеги кристаллдарды пайда кылган заттар жаратылышта көп кездешет (галогениддер: MeI , $Me=Na^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $I=F$, Cl , Br , монооксиддер - MeO , металлдардын көпчүлүгү (Na , K , Ti , V , Cu , Ag , Au ж. б.). Жөнөкөй кубдук кристаллдардан башка дагы жактары менен борборлошкон же көлөмү менен борборлошкон кубдук торчолор кездешет, кристаллдардын сырткы формасы окшош, ал эми ички түзүлүшү ар түрдүү, б.а. алардын касиеттери ар кандай болот.

2. Тетрагоналдык сингония - кристаллографиялык октору (x , y , z) өз ара перпендикулярдуу, жактары $a=b$, ал эми " c " узун же кыска, бурчтары $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ болгон кристаллдар: карбиддер (CaC_2 , La , C_2), вольфрам, молибдат, податтар ($CaWO_4$, $CaMoO_4$, KIO_4 ж. б.).

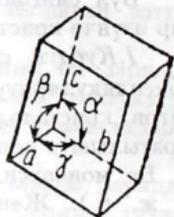
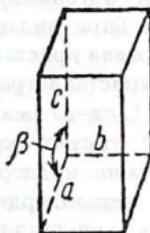
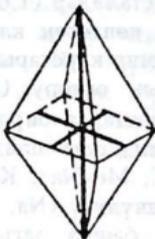
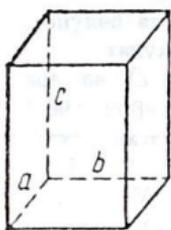
3. Ромбикалык (орторомбикалык) сингония - кристаллографиялык октору өз ара перпендикулярдуу, жактары бирдей эмес ($a=b \neq c$), ал эми бурчтары $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ болгон кристаллдар. Мындай кристаллдардын формасы кышты элестетет: Ag_3Sb , $CaBr_2$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ж. б. пайда кылат.

4. Гексагоналдык сингония. Мындай кристаллдардын жактары $a=b \neq c$, ал эми бурчтары $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ болгон кристаллдар. Эгерде гексагоналдык сингониялуу кристаллдын параллелоипединин үчөөнү жанаштырсак 6 туура бурчтуу призма алынат: элементтер B , Mg , Co , No , Ti ж. б., көптөгөн бирикмелер: хлориддер, сульфаттар, карбонаттар ж. б.



Кубдук
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

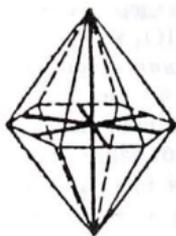
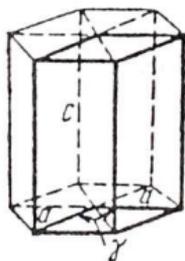
Тетрагоналдык
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Орторомбикалык
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Моноклиндик
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 90^\circ$

Трикллиндик
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Гексагоналдык
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$

Ромбоэдрикалык
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

1.6-сүрөт. Кристаллдык торчолордун түрлөрү

5. *Тригоналдык (ромбоздририкалык) сингония.* Кристаллдардын параметрлери кубдук сингонияга окшош, бурчтары да өз ара барабар, бирок 90° эмес. Бул кристаллдардын сырткы формасы кыйшык кубка окшош келет: CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, KBrO_3 , NaN , PbSe_2 ж. б. пайда кылышат.

6. *Моноклиндик сингония.* Бул типтеги кристаллдардын жактары бирдей эмес $a=v=c$, ал эми бурчтары $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$ болот, алар ромбикалык кристаллдарга окшош, аларга составы татаал заттар: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$, $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ ж. б. кирет.

7. *Триклиндик сингония.* Мындай кристаллдар ичке, учтуу, жалпак формага ээ болот, себеби бардык параметрлери барабарсыздыктар менен туюндурулат, бул сингонияга жооп берген кристаллдар аз кездешет, составы татаал болот: $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ж. б.

Катуу заттардын кристаллдык торчолорунун симметриясынын төмөндөшү менен заттардын туруктуулугу азайып, андан кристаллдык торчо пайда кылган заттардын составы татаалдап отурат.

Катуу заттар кристаллдашканда шартына жараша көп учурларда формасы бузулуп, симметриясы, туруктуулугу азаят, бирок жактары менен бурчтарынын катыштары өзгөрбөйт. *Бул закон ченемдүүлүк кристаллдын жактык бурчтарынын туруктуулук закону деп аталат.*

Ошондуктан кристаллдардын кристаллографиялык окторунун кесилиш эки бурчтары белгилүү болсо, ал кристалл кайсы сингонияга таандык экенин аныктоого болот.

Кристаллдык торчонун константалары.

Кристаллдык торчонун муундарындагы ар бир бөлүкчө (атом, молекула, ион) өзүнө жанаша *жайгашкан* бардык бөлүкчөлөр менен өз ара аракеттенишет, натыйжада алардын ортосундагы өз ара тартылуу, түртүлүү күчтөрү теңдештик абалга келип, бирдиктүү, туруктуу системаны пайда кылат.

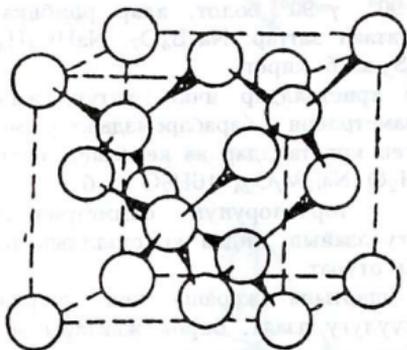
Кристаллдагы борбордук бөлүкчөнү курчап турган, ага жанаша жайгашкан бөлүкчөлөрдүн чогуңдусу координациялык (лат. Co - бирге, ordinato - преттүү орун алыш) сая деп аталат. Координациялык сан кристаллдык торчонун элементардык ячейкасынын сингониясына жараша өзгөрөт. Мисалы, алмаздын кристаллдык торчосундагы элементардык ячейкасында көмүртектин ар бир атомун тетраэдрдин чокуларында төрт атому курчап турат. Демек, көмүртектин координациялык саны төрткө барабар (1.7-сүрөт, а).

Ал эми графиттин кристаллында көмүртектин бир атомун көмүртектин үч атому курчап турат, демек мында көмүртектин координациялык саны үчкө барабар.

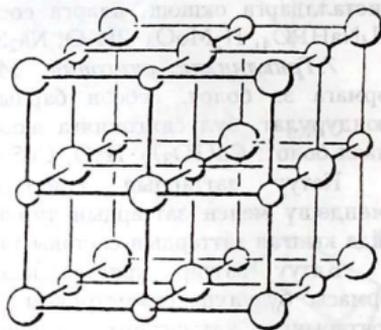
Эми кайнатма туздун кристаллдык торчосун алсак, анда натрийдин ар бир ионун хлордун б терс иону, өз иретинде ар бир хлордун терс ионун

натрийдин 6 он пону курчап турат, демек, NaCl кристаллдык торчосунун координациялык саны алтыга барабар (1.7-сүрөт, б).

Ошентип, координациялык сан кристаллдын ички түзүлүшүнүн негизги сандык мүнөздөмөсү катары кристаллдык заттын касиеттерин (тыгыздык, катуулук) аныктайт.



а)



б)

1.7-сүрөт. Алмаздын (а) жана кайнатма туздун (б) кристаллдык түзүлүшү

Рентген-структуралык анализ методдору кристаллдык торчону түзгөн ар бир бөлүкчөнүн ортосундагы аралыкты ченөөгө мүмкүндүк берет. Элементардык ячейкада жанаша жайгашкан эки бөлүкчөнүн борборлорунун ортосундагы аралык кристаллдык торчонун маанилүү константасы болуп эсептелет. *Ар бир бөлүкчөнүн борборунун четки чегине чейинки аралык, анын эффективдүү радиусу деп аталат*, кристалл пайда болгондо эки жанаша жайгашкан бөлүкчөлөрдүн борборлору кандай четке чейин жакындаша аларын көрсөтөт.

Кристаллдын константасын d , бөлүкчөлөрдүн эффективдүү радиустарын $r_{эфф}$ менен белгилесек: $d = r'_{эфф} + r''_{эфф}$ болот.

Эгерде кристаллдык торчо бирдей бөлүкчөлөрдөн турса:

$$d = 2r_{эфф} \text{ же } r_{эфф} = d/2 \quad (1.17)$$

Бул константаны тажрыйба жүзүндө аныктап, андан бөлүкчөлөрдүн эффективдүү радиустарын эсептеп алабыз. *Кристаллды түзгөн бөлүкчөлөрдүн ортосундагы байланыштын мүнөзүнө жараша молекулалык, коваленттик, металлдык же иондук эффективдүү радиус деп аташат.*

Берилген заттын 1 моль кристаллдары пайда болгондо бөлүнгөн энергия - кристаллдык торчонун энергиясы деп аталат (мында кристаллдашуу процесси баштапкы бөлүкчөлөр идеалдык газдардын абалында болгон деп алынат).

Берилген заттын 1 моль кристаллын түзгөн бөлүкчөлөрдү чексиз аралыкка ажыратууга сарпталган энергия кристаллдык торчонун энергиясына барабар, бирок белгиси боюнча карама-каршы.

Полиморфизм жана изоморфизм.

Бир катар жөнөкөй жана татаал заттар кристаллдашуу процесси жүргөн шартына жараша формасы ар түрдүү, ички структурасы боюнча да айырмаланган кристаллдарды пайда кылышат. Бул кубулуш илимде *полиморфизм* (грек. poly - көп, morphe - форма: polymorphos - көп түрдүү, формалуу), ал эми кристаллдары *полиморфттуу заттар* деп аталат (Митчерлих, 1831-ж.).

Полиморфизм кубулушу жаратылышта кеңири таралган. Көпчүлүк заттар белгилүү бир шарттарда ар түрдүү полиморфтук модификацияны пайда кылат. Мисалы, көмүртек - алмаз, графит, карбин; фосфор - ак фосфор, кызыл фосфор, кара фосфор; күкүрт - ромбикалык, моноклиндик, пластикалык; темир - α -, β -, γ - модификацияларды, ал эми муз басым менен температураны өзгөртүүдө 7 түрдүү кристаллдык формаларды пайда кылат.

Берилген заттын полиморфттуу модификацияларынын физикалык касиеттери сырткы көрүнүшү боюнча кескин айырмаланышы, алардын кристаллдашуу процессиндеги шарттарына, ички түзүлүшүндөгү бөлүкчөлөрдүн кристаллдык торчолордун муундарындагы претинге байланыштуу болот.

Полиморфизм кубулушунун практикада чоң мааниси бар. Мисалы, темирдин полиморфттуу формаларынын касиеттери болотту термикалык иштетүүдө (күйгүзүү, чыңоо, курчутуу) кононулат. Кварцтын полиморфтук кубулуш керамикалык буюмдарды жана отко туруктуу материалдарды алууда өтө керектүү.

Мындай составы бирдей жөнөкөй же татаал заттын шартына (Т, Р) жараша ар түрдүү кристаллдык формаларды пайда кылуу процесстеринен башка составы окшош ар түрдүү заттар аралаш кристаллдарды пайда кылган кубулуштар да кеңири кездешет. Алсак, химиялык жаратылышы өтө жакын эки элементтин бирикмелериндеги атомдордун сандык катыштары бирдей,

кристаллдык структурасы окшош заттар аралаш кристаллдарды пайда кылышат. Мисалы, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ жана $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ эритмелерин аралаштырып акырындык менен буулантсак, алар бири-биринин кристаллдык формаларын өзгөртпөстөн аралаш кристаллдарды пайда кылышат. *Кристаллдык структурасы бирдей заттарды изоморфтуу заттар деп, ал эми бул кубулушту изоморфизм* (грек. isos - бирдей, morphe - форма; isomorphos - бир түрдүү, бирдей формалуу) деп аташат.

Изоморфизмди 1819-ж. немец химиги Митчерлих фосфор менен мышьяк кислоталарынын туздары бирдей формадагы кристаллдарды пайда кыларын жана эритмеден алар (Na_2HPO_4 , Na_2HASO_4 , KH_2PO_4 жана KH_2ASO_4) аралаш кристаллдарды пайда кылып бөлүнөрүн байкаган. Кийинчерээк изоморфизм кубулушу башка толуп жаткан заттарда да болорун байкап, алардын составы, химиялык формулалары окшош болот деген корутуудуга келген.

Изоморфтуу кристаллдарды пайда кылган заттар көп кездешет:

карбонаттар: $MgCO_3 - CaCO_3$, $MnCO_3 - ZnCO_3 - FeCO_3$;

ачык таштар: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O - NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,

сульфаттар: $MgSO_4 \cdot 7H_2O - ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Аралаш кристаллдарды пайда кылган заттардын структурасы изоструктуралуу болгондуктан алардан пайда болгон аралаш кристаллдардын составы алынган заттардын сандык катыштарына жараша өзгөрөт. *Мындай составы өзгөрмөлүү аралаш кристаллдар (катуу эритмелер) бертолиддер деп аталат.*

Изоморфизм кубулушун түшүндүргөн изоморфтуу заттардын химиялык составын, алардын пайда кылган кристаллдарын анализдөө бир катар жалпы закон ченемдүүлүктөргө алып келет:

1. Изоморфтуу заттардын химиялык формуласы жана структурасы окшош болот.
2. Кристаллдык торчолорунда бири-бирин алмаштырган бөлүкчөлөрдүн радиустары бирдей же өтө жакын жана кристаллографиялык көрсөткүчтөрү (константалары) да бирдей болот. Алсак, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} жана K^+ , NH_4^+ , Rb^+ бири-бирин кристаллдык торчолордун муундарында структурасын эч өзгөртпөй алмаштыра алышат.

Бул закон ченемдүүлүктөр туздар эле эмес, металлдардын куймаларында да кеңири таралган. Алсак, Ni менен Co же Ni менен жез, күмүш жана

алтындын куймаларындагы аралаш кристаллдар. Мындай составы өзгөрмөлүү кристаллдык фазаларды катуу эритмелер деп аташат.

Изоморфизм кубулушу белгисиз элементтердин атомдук массасын аныктоодо кеңири колдонулат.

1.7. Стехиометриялык закондор

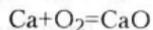
“Стехиометрия” деген термин химиялык реакциянын теңдемесин, формуласын туюндурган заттардын молдук жана массалык сандарын көрсөтөт. Ошондуктан стехиометриялык закондорго массанын сакталуу, эселик катыш, эквиваленттердин, көлөмдүк катыш, Авогадро закону кирет.

1.7.1. Массанын жана энергиянын сакталуу закону

18-кылымдын орто ченинде М. В. Ломоносов көп сандаган тажрыйбаларды жүргүзүп, сырттан аба кирбеген жабык айнек идиште металлдарды ысытканда алардын кесектери салынган идиштин массасы өзгөрбөй тургандыгын, ал эми абасы бар идишти ысытканда металлдын салмагы оор болуп каларын аныктаган.

Бул байкоолордон ал төмөнкүдөй корутундуга келген: *реакцияга катышкан заттардын массасы реакциянын натыйжасында пайда болгон продуктулардын массасына барабар.*

Массанын сакталуу законун тажрыйбалар менен толуктап тактоо иштери А. Лавуазьеге (1774-ж.) таандык, ал көп сандаган окстенүү реакцияларын тажрыйбада изилдеп, ысытууда металлдар абанын составындагы кычкылтек менен кошуларын далилдеген. Ошондой эле реакцияга кирген заттардын жалпы массалары гана эмес, ал заттарды түзгөн атомдордун массалары да сакталат деген жыйынтыкка келген. Мисалы:



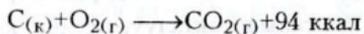
$$40 \text{ г} + 16 \text{ г} = 56 \text{ г}$$

$$56 \text{ г} = 56 \text{ г}$$

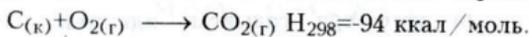
Химиялык реакциянын теңдемесин жазганда өз ара аракеттенишүүгө катышкан заттардын алдына коюлган коэффициенттер заттардын массасынын сакталуу законуна негизделген. Кийинки жүргүзүлгөн илимий изилдөөлөрдүн бардык тармактары бул закондун туура экендигин ырастап келе жатат.

Жогоруда келтирилген гана эмес жаратылышта дайыма жүрүп жаткан чексиз көп химиялык процесстердин бардыгы энергиянын өзгөрүшү менен ишке ашат. Кандай гана болбосун, химиялык кубулуш сөзсүз энергиянын өзгөрүшү менен жүрөт. Мында энергияны бөлүп чыгаруу менен жүргөн процесстер экзотермикалык, ал эми энергияны сиңируү менен жүргөн процесстер эндотермикалык реакциялар деп аталышат.

Химиялык процесстин жүрүшүндө бөлүнгөн же сиңирилген энергия ар кандай формада (жылуулук, жарык, электр ж. б. д. у. с.) болушу мүмкүн. Мисалы, көмүр күйгөндө көп жылуулук бөлүнүп чыгары белгилүү:



Теңдемедеги 1 моль көмүр күйгөндө бөлүнгөн жылуулукту, б.а. экзотермалык процесстин жылуулук эффектиси "+" белгиси менен мектептегидей берилди, ал эми кийинки химиялык процесстердин энергетикасы деген бөлүмдө экзотермикалык процесстердин энтальпиясы "-", ал эми эндотермикалыктыгы "+" белгиси менен берилет, б. а.



Келтирилген мисалдан байыркы өсүмдүктөр күндүн жылуулук жана жарык энергиясын пайдаланып потенциалдык энергияны топтоп, жердин алдында көмүргө айланган, аны жагып биз жылуулук энергиясын пайдаланып жатабыз, б. а. көмүрдө, керосинде, бензинде, жыгачта ж. б. заттарда топтолгон потенциалдык энергия жылуулук, жарык, электр же механикалык ж. б. энергиянын түрлөрүнө айланат.

Көп сандаган тажрыйбалардын негизинде (Ломоносов, Гесс, Майер, Гельмгольд, Джоуль) энергиянын сакталуу закону калыптанган. 1840-ж. Р. Майер энергиянын сакталуу законун төмөнкүдөй формулировкалаган: *энергия жоктон пайда болбойт жана изсиз жоголуп кетпейт. Энергиянын айрым түрлөрү бир формасынан экинчи формасына эквиваленттик катышта өтө берет.*

19-кылымдын аягына чейин масса жана энергия бири-бирине байланышы жок өз алдынча түшүнүктөр болуп келген. 1893-жылы П. Н. Лебедев жарыктын басым жасоо кубулушун ачып, күн нурлары да материалдык касиетке ээ экендигин аныктаган. Азыр тынч абалда массага ээ болбогон талаанын бардык формалары (электромагниттик термелүүлөр, нурлануу, фотондор ж. б.) материалдык дүйнөнүн түрлөрү экени далилденди, масса менен энергия – материянын ажырагыс, өз ара тыгыз байланыштуу

мүнөздөмөлөрү, материяны энергиядан ажыратып же энергияны материядан бөлүп кароо мүмкүн эмес.

1905-жылы А. Эйнштейн масса менен энергиянын ортосундагы өз ара байланышты төмөнкү теңдеме менен туюндурган:

$$E = mc^2 \quad (1.18)$$

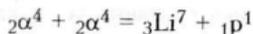
Мында, E – энергия, m – масса, c – жарыктын ылдамдыгы $3,0 \cdot 10^8$ м/сек. А.

Эйнштейн теңдемесиндеги энергиянын өзгөрүшүн ΔE

менен белгилесек, массанын өзгөрүшү төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:

$$\Delta m = \Delta E / c^2 \quad (1.19)$$

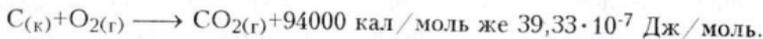
Бул теңдемедеги m массанын дефектиси (лат. defectus - кемүү, жетпей калуу) деп аталат да, ядролук реакцияларда гана байкалууга мүмкүн. Мисалы, эки α – бөлүкчөсү кагылышканда литий атомунун ядросу менен бир протон пайда болот:



Эми бул процесстеги баштапкы жана акыркы бөлүкчөлөрдүн массаларын салыштырып көрөлү:



Демек, реакцияга кирген бөлүкчөлөрдүн массасы реакциядан кийин пайда болгон бөлүкчөлөрдүн массасынан $0,0564$ г аз экен же $m = 0,0564$ г. Бул масса изсиз жоголуп кетпестен энергияга айланат, ядролук реакцияларда энергия өтө көп бөлүнгөндүктөн массанын дефектиси да байкалат. Жогорку көмүрдүн күйүшүндөгү бөлүнгөн жылуулук энергиясын массага айландырып көрсөк эсепке алгыс эң кичине сан болот.



Эми массанын дефектисин тапсак:

$$\Delta m = 39,33 \cdot 10^7 / 9 \cdot 10^{16} = 4,37 \cdot 10^{-9}$$

Демек, күйүүдө пайда болгон көмүр кычкыл газынын массасынын азайышы араң эле миллиарддын үлүшүнө барабар массаны түзгөндүктөн аны тараза менен өлчөө мүмкүн эмес. Ошондуктан, ар кандай химиялык

процесстерде массанын өзгөрүшү байкалбагандыктан массанын сакталуу закону туура деп эсептелет, ал эми ядролук реакцияларда энергия кадимки химиялык реакцияларга салыштырганда өтө көп миллион эсе ашыкча бөлүнгөндүктөн массанын өзгөрүшү эске алынат.

1.7.2. Составдын туруктуулук закону

1801-ж. француз окумуштуусу Л. Ж. Пруст көп тажрыйбанын негизинде табиятта кездешкен заттарды ар кандай методдор менен синтездеп бөлүп алып, алардын составын салыштырып келип төмөнкү корутундуга келген:

Берилген химиялык бирикме кантип, кандай ыкма менен алынгандыгына карабастан составы дайыма туруктуу болот, б.а. бирикмени түзгөн элементтер өз ара белгилүү гана сандык катыштарда аракеттенишет. Мисалы, жаратылышта көп кездешкен кайнатма туз, кальций карбонаты (бор, мрамор) ж.б. менен лабораторияда алынган ушул эле заттардын составында эч кандай айырма болбойт. Түштүк Америкадагы шакар (K_2CO_3) менен киновардын (HgS) химиялык составы сибирдеги же австралиядагы кездешкен ошол эле заттар менен эч айырмасы болбойт. Демек, составы туруктуу болгондон кийин берилген бирикменин химиялык касиеттери да дайыма туруктуу болот. Бул корутунду кээ бир органикалык заттарга колдонулбайт, себеби бирикменин составындагы элементтердин атомдук катыштары бирдей болгону менен ал заттар касиеттери боюнча кескин айырмаланышат. Алсак, C_2H_6O эмпирикалык формула этил спиртинге (C_2H_5OH), этил эфирине (CH_3-O-CH_3) жооп берет. Бул эки зат касиеттери боюнча кескин айырмаланышат. Этил спирти суюктук, суу менен чексиз аралашат, щелочтор менен алкооляттарды пайда кылат, ал эми диметил эфири – газ, сууда эрибейт, химиялык касиеттери боюнча спирттен кескин айырмаланат.

Кийин француз окумуштуусу К. Л. Бертолле тажрыйбаларга таянып көпчүлүк бирикмелердин составы өзгөрмөлүү болот, ал эми бирикменин составынын туруктуулугу кокустук деген ойду айткан. Мисалга Бертолле айнек, эритмелер, металлдардын куймалары, катуу эритмелерди келтирген. Кыйла жылга созулган талаш-тартыштардан кийин Пруст көп сандаган тажрыйбалардын негизинде өзүнүн корутундусунун тууралыгын далилдеп, составдын туруктуулук закону химия илиминде өзүнүн ордун ээледі.

Кийин Н. С. Курнаков металлдык жана силикаттык системалардагы заттардын өз ара аракеттенүүлөрүнүн закон ченемдүүлүктөрүн изилдеп, Бертолле көрсөткөн составы өзгөрмөлүү же стехиометриялык эмес бирикмелер көп кездешерин тажрыйба жүзүндө далилдеген, *мындай составы өзгөрмөлүү бирикмелерди Бертоллидер деп* атоону сунуш кылган.

1.7.3. Эселик катыш закону

Көпчүлүк химиялык элементтер бири-бири менен ар түрдүү салмактык катышта реакциялашып, составы боюнча айырмаланган бир нече бирикмелерди пайда кылат. Мисалы, көмүртек кычкылтек менен составы боюнча кескин айырмаланган эки түрдүү оксидди пайда кылат. Анализдин натыйжасында алардын биринде – ис газынын (CO) составында – 42,86% көмүртек жана 57,14% кычкылтек, ал эми көмүр кычкыл газында (CO₂) – 27,27% көмүртек жана 72,73% кычкылтек болору аныкталган. Бул эки зат көмүртек менен кычкылтектен тургандыгына карабастан касиеттери боюнча да кескин айырмаланышат.

1803-ж. Дж. Дальтон (Англия) өзүнүн атомистикалык көз караштарын заттардын түзүлүшүн түшүндүрүүгө багыттап төмөнкү жыйынтыкка келген: *Эгерде эки элемент бири-бири менен бир нече химиялык бирикме пайда кылса, алардын биринин белгилүү бир салмактык санына туура келген экинчисинин салмактык сандары өз ара жөнөкөй бүтүн сандар катарында катышат.*

Бул илимде Дальтондун эселик катыш закону катарында белгилүү. Законду бир катар мисалдар менен ырастайлы. Алгач биз жогоруда келтирилген көмүртек оксиддерин талдап көрөлү.

Бул бирикмелердеги кычкылтектин бир массалык бөлүгүнө туура келген көмүртектин массалык үлүштөрүн таап, андан кийин алардын өз ара сандык катыштарын байланыштырабыз:

ис газында –

57,14 г кычкылтекке – 42,86 г көмүртек туура келсе,

1 г кычкылтекке – x г көмүртек туура келет, б. а.

$$x = 42,86 / 57,14 = 0,750 \text{ г С.}$$

Көмүр кычкыл газында:

72,73 г кычкылтекке – 27,27 г көмүртек туура келсе,

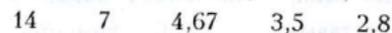
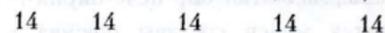
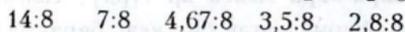
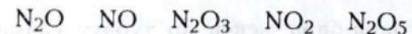
1 г кычкылтекке – y г көмүртек туура келет, б. а.

$$y = 1,27,27 / 72,73 = 0,375 \text{ г С.}$$

Эми чыккан сандардын катыштарын тапсак, төмөнкү бүтүн сандарды алабыз:

$$(0,750 / 0,750) : (0,750 / 0,375) = 1:2.$$

Демек, кычкылтектин бир массалык үлүшүнө туура келген көмүртектин массалык сандарынын катышы 1:1 жана 1:2 барабар. Азоттун кычкылтек менен пайда кылган бирикмелериндеги (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5) кычкылтектин 8 массалык үлүшүнө туура келген азоттун массалык үлүштөрү төмөнкү катыштар менен мүнөздөлөт:



Келтирилген эселик катыш законунан төмөнкү корутундулар келип чыгат.

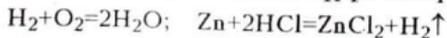
1. Эки элементтен бир нече бирикме пайда болсо, алар бири-биринен составы боюнча кескин айырмаланышат.
2. Бирикме пайда кылган элементтердин сандык катыштарынын өзгөрүшү жаңы касиеттердин жаралышына алып келет.

1.7.4. Эквиваленттер закону

1793-ж. немец окумуштуусу И. Б. Рихтер көп тажрыйбалардын негизинде топтолгон маалыматтарды жыйынтыктап кайсы гана болбосун татаал затты пайда кылган элементтер бири-бири менен туш келди эле массалык санда өз ара аракеттенише бербестен, белгилүү гана массалык санда реакциялашарын ачык көрсөтүп, илимге стехиометрия түшүнүгүн киргизген. Бул закон ченемдүүлүктөрдү кийин 1803-жылы Дж. Дальтон төмөнкүдөй аныктама менен жыйынтыктаган:

Элементтер өз ара реакциялашып бирикме пайда кылганда, бири-бири менен белгилүү гана массалык катышта, эквивалентте аракеттенишет.

Реакцияга катышкан элементтер эквиваленттик катышта алынса, алар толук калдыксыз аракеттенишет же берилген элемент эквиваленттик сандагы башка элементти бирикмесинен сүрүп чыгарат. Мисалы,



Келтирилген реакциялардын бардыгында суутек катышып жатат. Суутектин атомунда бир гана жалкы электрон болгондуктан элементтер менен реакцияга кирип, бирикме пайда кылганда ошол жалгыз электрону менен байланыш жасайт. Ошондуктан суутектин атомдук массасын 1,008 м.а.б. же 1,0 г – эквиваленттин чен бирдиги катарында алып, жогоруда келтирилген реакциялардагы элементтердин эквиваленттерин тапсак: кычкылтектин эквиваленттик массасы 8 г, цинктики – 32,7.

Жогоруда келтирилген маалыматтарды жыйынтыктап эквивалентке төмөнкүдөй аныктама берүүгө болот:

Суутек атомунун 1 г (же 1 моль H) менен толук реакцияга кирген же бирикмеден сүрүп чыгарууга жөндөмдүү элементтин массасы эквивалент деп аталат.

Ошентип, жогоруда келтирилген элементтердин эквиваленттик массалары кычкылтектики $16/2=8$ г, натрийдики $23/1=23$ г, хлордуку $35,5/1=35,5$ г, цинктики $65,4/2=32,7$, калийдики $39/1=39$ г.

Мындан эквиваленти белгилүү элемент боюнча бирикмедеги элементтин эквиваленттин таап алуу жеңил. Көп убакыттарда дээрлик бардык элементтер менен бирикме пайда кылгандыктан элементтердин эквивалентин кычкылтек (8 г) боюнча табуу ыңгайлуу. Мисалы, Na_2O , MgO , Al_2O_3 , CrO_3 , Mn_2O_7 бирикмелердеги элементтердин эквиваленттери кычкылтектин окстенүү даражасы экиге барабар болгондуктан төмөнкүдөй болот: $\text{Na}_2\text{O}=46/2=23$ г, $\text{MgO}=24,3/2=12,15$ г, $\text{Al}_2\text{O}_3=54/6=9$ г, $\text{CrO}_3=52/6=8,76$ г, б. а. натрийдин эквиваленти атомдук массасына, магнийдики атомдук массасынын жартысына ($1/2$), алюминийдики атомдук массасынын $1/3$ не, хромдуку – $1/6$ не барабар. Валенттүүлүгү (В) туруктуу элементтердин эквиваленттери туруктуу, ал эми валенттүүлүктөрү өзгөрмө элементтердин эквиваленттик массалары да өзгөрмөлүү болот. Мисалы, көмүртек кычкылтек менен эки бирикме CO жана CO_2 пайда кылат. Бул бирикмелердин биринде CO көмүртектин $V=2$, экинчисинде CO_2 көмүртектин $V=4$, демек көмүртектин эквиваленттик массалары: $12:2=6$ г жана $12:4=3$ г барабар. Келтирилген мисалдар элементтин атомдук массасы (А), валенттүүлүгү (В) жана эквиваленттеринин ортосунда байланыш бар экендигин айгинелейт. Бул байланыш төмөнкү катыш менен туюндурулат:

$$Э = A / B$$

$$(1.20)$$

Азыркы мезгилде эквивалентке төмөнкүдөй аныктама берилет:

Заттар химиялык реакцияга өздөрүнүн эквиваленттерине пропорциялаш сандары менен катышат.

Эквивалент түшүнүгү татаал заттарга да колдонулат:

Суутектин же башка элементтин бир эквиваленти менен калдыксыз толук реакцияга кирген элементтин саны татаал заттын эквиваленти деп аталат.

Татаал заттардын эквиваленти алардын составына жараша табылат. Алсак, кислотанын эквивалентин – анын молдук массасын металл менен орун алмашууга жөндөмдүү болгон суутек атомдорунун санына, негиздин эквивалентин анын молдук массасын гидроксид иондорунун санына же металлдын валенттүүлүгүнө, ал эми туздардын эквивалентин алардын молдук массасын металлдын валенттүүлүгүнө бөлүү менен табышат:

1) кислоталардын эквиваленти:

$$\mathcal{E}_K = M_K / nH^+; \mathcal{E}_{H_2SO_4} = M/2 \quad (1.21)$$

2) негиздердин эквиваленти:

$$\mathcal{E}_H = M_H / n(OH^-); \mathcal{E}_{Ca(OH)_2} = M/2 \quad (1.22)$$

3) туздардын эквиваленти:

$$\mathcal{E}_T = M_T / V_{Me} \cdot Me; \mathcal{E}_{Al_2(SO_4)_3} = M/(2 \cdot 3) \quad (1.23)$$

Формулалардагы: M_K , M_H , M_T – кислота, негиз жана туздун молекулалык массасы, nH^+ – металл менен орун алмаша турган суутек иондорунун саны (кислотанын негиздүүлүгү);

$n(OH^-)$ – гидроксид иондорунун саны (негиздин кислоталуулугу);

V_{Me} – металлдын валенттүүлүгү; nMe – металлдын атомунун саны. Эмн бул маалыматтарды мисалдар менен ырастайлы:

$$\mathcal{E}_{HCl} = 36,5 / 1 = 36,5 \text{ г}, \mathcal{E}_{NaOH} = 40 / 1 = 40 \text{ г}, \mathcal{E}_{NaCl} = 58,5 / 1 = 58,5 \text{ г};$$

$$\mathcal{E}_{H_2SO_4} = 98 / 2 = 49 \text{ г}; \mathcal{E}_{Ca(OH)_2} = 74 / 2 = 37 \text{ г}; \mathcal{E}_{Cr_2(SO_4)_3} = 392 / 3 \cdot 2 = 65,33 \text{ г}.$$

Кээде берилген заттын составындагы айрым элементтердин же татаал иондордун эквиваленттерин табуу керек болот. Мисалы, $K_2Cr_2O_7$ – калий бихроматындагы калий ионунун, бихромат иондун же хромдун эквивалентин эсептөө керек дейли. Алгач бирикменин молекулалык массасын табабыз:

$$M = 39 \cdot 2 + 52 \cdot 2 + 16 \cdot 7 = 78 + 104 + 112 = 294 \text{ м.а.б.}$$

1. Туз эквиваленти: $\mathcal{E}_{K_2Cr_2O_7} = 294 / 2 = 147 \text{ г};$

2. Бихромат-иондун эквиваленти: $\mathcal{E}_{Cr_2O_7^{2-}} = 216 / (6 \cdot 2) = 18 \text{ г};$

3. Хром эквиваленти: $\mathcal{E}_{Cr} = 104 / (6 \cdot 2) = 8,67 \text{ г};$

4. Калий эквиваленти: $\mathcal{E}_K = 78 / 2 = 39 \text{ г}.$

Ошентип, заттардын эквиваленттик массасын аныктоо үчүн бирикмени түзгөн элементтердин валенттүүлүгү белгилүү болсо эле жетишерлик экен.

Келтирилген маалыматтардан эквивалент химияда өтө маанилүү түшүнүктөрдүн бири болгондуктан эритмелердин нормалдуу концентрацияларын эсептөөлөрдө кеңири колдонулат. Химиялык реакцияга катышкан заттын биринчи массасын m_1 , экинчисинин массасын m_2 , ал эми эквиваленттерин \mathcal{E}_1 жана \mathcal{E}_2 менен белгилесек, алардын эквиваленттеринин катышы массаларынын катышына барабар болот:

$$\mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2 = m_1/m_2 \quad (1.24)$$

Эквивалентти аныктоонун кээ бир мисалдарын келтирели:

1.4-мисал: 0,253 г магнийди күйгүзгөндө 0,420 г магний оксиди пайда болду. Кычкылтектин эквиваленти 8 г барабар болсо, магнийдин эквивалентин тапкыла.

Чыгаруу: Алгач 0,253 г магний менен реакциялашкан кычкылтектин массасын табабыз: $0,420 - 0,253 = 0,167$ г кычкылтек. Эми, (1.24) теңдемеге коюп:

$$m_{\text{Mg}}/m_{\text{O}} = \mathcal{E}_{\text{Mg}}/\mathcal{E}_{\text{O}} = (0,253/0,167) : \{(0,253 \times 8)/0,167\} = 12,15 \text{ г.}$$

Демек, магнийдин эквиваленти 12,15 г барабар.

1.5-мисал: Химиялык анализдин натыйжасында темир оксидинде (Fe_2O_3) 70% Fe бар экендиги аныкталды. Темирдин экви валентин тапкыла.

Чыгаруу: Алгач кычкылтектин массалык процентин табабыз:

100% Fe_2O_3 – 70% Fe – 30% O. Кычкылтектин эквиваленттик массасы 8ге барабар болгондуктан: $\mathcal{E}_{\text{Fe}} = (70 \times 8)/30 = 18,6 \text{ г.}$

1.7.5. Стехиометриялык эмес бирикмелер

Химиялык бирикменин молекуласынын составындагы элементтердин атомдорунун сандык катыштары бүтүн сандар менен туюндурулган заттар стехиометриялык бирикмелер деп аталат. Алар составдын туруктуулук, эселик катыш, эквиваленттердин, көлөмдүк катыш жана Авогадро законуна толук жооп берет.

Ошондуктан ар бир стехиометриялык бирикмеге өзүнүн физика-химиялык касиеттерин мүнөздөгөн туруктуу константалар таандык болот. 19-к. башында Пруст менен Бертолленин көп жылга созулган илимий талаш-тартыштары Прустун жеңиши менен аяктап, илимде составдын туруктуулук закону ачылган. Ошондон тартып химиялык анализдин негизинде заттын

составын аныктаган элементтердин атомдорунун сандары бүтүн санга жооп бербей бөлчөктүү сан болуп калса, ал бөлчөктүү сандарды жакынкы бүтүн санга чейин тегеректеп бирикменин формуласын бүтүн сандар менен туюндуруп келишкен. Кийин атом-молекулалык окуунун теориялык концепцияларына, эмпирикалык ыкма менен ачылган стехиометриялык закондорго баш ийбеген кубулуштар, составы өзгөрмөлүү бирикмелер өтө көп экендиги, ал түгүл стехиометриялык бирикмелерден да алда канча табиятта көп таралгандыгы далилденди. Өзүнүн таң каларлык жаратылышы боюнча эритмелер химиктердин көңүлүн дайыма буруп келген. Окумуштуулардын көп сандаган изилдөөлөрү эритмени пайда кылып жаткан компоненттердин ортосунда өз ара аракеттенишүү процесстери ишке ашып, бирде эритмеде көп же аз туруктуу бирикмелер - гидраттар же сольваттар, башка учурда составы өзгөрмөлүү заттардын пайда болушу жөнүндө корутунду чыгарышкан.

Өткөн кылымдын 60-чы жылдарында Д. И. Менделеев эритмелердин тыгыздыгын ж.б. касиеттерин изилдөөнүн натыйжасында "Составы туруктуу химиялык бирикмелер белгилүү бир составга ээ болбогон бирикмелердин айрым кокустук учурлары болуп эсептелет", - деген корутундуга келген.

Көп сандаган окумуштуулардын илимий изилдөөлөрүнүн натыйжалары өткөн кылымдын аяганда 20-кылымдын башында суу+спирт, суу+ацетон ж.б.д.у.с. эритмелерди эриткич А менен эриген заттын В жана алардын A_xB_y типтеги комплекстеринин теңдештик абалдагы системасы катарында кароо керек деген корутундуга келишкен:

20-кылымдын башында Н. С. Курнаков физика-химиялык анализдин негиздерин толук иштеп чыгып, эки жана көп компоненттүү системаларды эксперименталдык изилдөөлөрдүн негизинде ал Прусттун, Бертоллинин көз караштары туура экендигин көрсөткөн. Бул жүргүзүлгөн тажрыйбалык материалдар Пруст ачкан составдын туруктуулук законунан четтеген составы өзгөрмөлүү-стехиометриялык эмес бирикмелер көп экендигин ашкереледи. Н. С. Курнаков стехиометриялык бирикмелерди - *дальтониддер* (Дж. Дальтондун урматына), ал эми составы өзгөрмөлүүлөрдү - *бертолиддер* (К. Л. Бертоллинин урматына) деп атоону сунуш кылган. *Ошондон бери химияда стехиометриялык закондорго жооп берген бирикмелер - дальтониддер, ал закондорго баш ийбеген стехиометриялык эмес бирикмелер бертолиддер* деген ат менен белгилүү.

Дальтонибдерге таза иондук бирикмелер - щелочтуу жана щелочтуу жер металлдарынын галогенибдери, сульфат, нитрат, оксибдери - MeX , MeX_2 , Me_2O , MeO , Me_2SO_4 , $MeSO_4$, $MeNO_3$, $Me(NO_3)_2$; уюлсуз жана уюлдуу бирикмелер - H_2O , HCl , CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , CCl_4 сыяктуу толуп жаткан заттар кирет.

Бертолибдерге суюк жана катуу эритмелер, бирикмелер, куймалар, көп сандаган d- жана f-элементтердин гидрибдери, оксибдери, сульфидбдери, нитрибдери, карбибдери, айнек жана айнек сымал заттар ж.б.д.у.с. кирет. Мисалы, темир сульфидинде (FeS), темирдин ар бир атомуна жооп берген күкүрттүн атомдорунун саны бирден - 1,14 чейин ($FeS \rightarrow FeS_{1,14}$) өзгөрөт. Мында, Fe^{2+} иондорунун бир бөлүгү (0,14 үлүшү) Fe^{3+} иондоруна өтүп кеткенине байланыштуу заттын электронейтралдуулугу сакталат же темир (II) оксибдинин (FeO) составы $FeO_{1,05} \rightarrow FeO_{1,19}$ чейин же 5-15% ке чейин өзгөрөт, мында Fe^{2+} бир бөлүгү Fe^{3+} өтүп кеткен. Же цирконий нитриди $ZrN_{0,89} \rightarrow ZrN_{0,59}$, б.а. цирконийдин бир молекуна туура келген азот 0,89дан 0,59 молго чейин өзгөрөт. Ошондой эле никель, палладий, платина жана башка өтмө элементтердин гидрибдеринин составы стехиометриялык составдан алда канча алыс. Азыр стехиометриялык эмес бирикмелер - бертолибдер дальтонибдерден алда канча көп.

1.8. Химиянын өнүгүү тарыхы

Адам баласы илгертен бери эле кендерден металлдарды бөлүп алууну, айнек, боёк, атыр жыттуу заттарды даярдоону жакшы билген. Бирок, химиялык айланыштарды илимий жактан түшүндүрүүчү теориялар болгон эмес. Химия илим катары XVII кылымдын аягында гана калыптана башталгандыгы белгилүү.

Окумуштуулар химия илиминин өнүгүш доорун шарттуу түрдө бешке бөлүп жүрүшөт.

Алхимияга чейинки доор.

Байыркы египеттиктер, финдер, еврейлер, перстер, гректер алтынды, жезди, күмүштү кенден казыш алууну, кенди байытууну жана аны эритип алуунун ыкмаларын өздөштүрүшүп, алгачкы химиялык билимдерди пайдаланышкан. Кийинчерээк алар кендерден темирди калыбына келтирип алууну, коргошун менен иштөөнү, калайды колдонууну үйрөнүшкөн. Гректерге сымалтын уу экендиги, ал алтын менен амальгама бере тургандыгы белгилүү болгон. Римдиктер менен гректер ошондой эле, түрдүү вазаларды, идиштерди

жасоону жакшы өздөштүрүшкөн. Булардын соңунан Түштүк Италиянын элдери керамикадан ар кандай идиштерди жасоонун, айнекти эритип алуунун ыкмаларын иштеп чыгышкан.

Майларды иштетүүдөн самын алуунун, минералдык боёкторду кантип пайдаланууну, терини иштетүүнү Браакы Чыгыш элдери да жакшы билишкен. Дан өсүмдүктөрүн иштетүүдөн нан бышырып, жүзүмдөн винону жасап алууну билишкен, бирок вино ачыган мезгилде андан алкогольдун, көмүр кислотасынын бөлүнүп чыгары адамдарга миң жылдарга чейин белгисиз болгон. Медицинанын тарыхында байыркы египеттиктер, гректер, римдиктер даяр дары-дармек заттарын пайдаланышкан жана аларды жаярдоонун ыкмаларын жакшы билишкен.

Байыркы элдердин жаратылышка теориялык көз караштары аз да болсо болгон, гректердин атомистикасы, Эмпедокл жана Аристотелдердин элементтер жөнүндөгү окуулары ошол мезгилдеги табият таануу илимдеринин ядросу катары эсептелинген. Бул окумуштуулар биринчи элементтер катары сууну, отту, абаны жана жерди эсептешкен. Алардын ар биринде болбоду дегенде, адамга сезиле турган жылуулук, муздактык, кургактык, нымдуулук өңдүү нерселердин экөө болот деп эсептешкен. Негизинен от - кургак жана жылуу, аба - жылуу жана нымдуу, суу - нымдуу жана муздак, жер - муздак жана кургак келет деп Аристотель ушул аталган элементтердин бири-бирине өтүшүн тажрыйба түрүндө далилдеп көрсөткөн, бирок, аталган ушул төрт элементтин кайдан жаралгандыгын түшүндүрүп бере алган эмес.

Алхимиялык доор.

Алхимиктердин бешиги болуп Египет эсептелинет. Бул доор IV кылымдан баштап XVII кылымдын аягына чейинки мезгилди камтыйт. Алхимиктер бул мезгилдин ичинде жөнөкөй металлдарды кымбат баалуу металлдарга (алтынга жана күмүшкө) айландыруучу «философиялык таштын» жашырын сырын изилдөө, ооруларды айыктыруу, адамды жашартуучу, өмүрдү узартуучу эликсирлерди, универсалдык эритмелерди изилдөө иштерин жүргүзүшкөн. Ушул максаттарды ишке ашырууда алар азот, күкүрт кислоталарын жана алардын туздарын алуунун ыкмаларын, жөнөкөй химиялык технологияны, заттарды тазалоонун ыкмаларын ж.б. практикалык иштерди аткарышкан. Кеңдерден металлдарды эритип алуу, айнек, керамика, фарфор өндүрүү бир кыйла так жолго коюлган. Алхимиктер «философиялык ташты» таппаганы менен көп химиялык процесстерди, реакцияларды ишке ашырып, азыркы кездеги химиянын пайдубалын куруп кетишкен. Ошол мезгилде дарыканалар ачылып, кварц, купорос чыгаруучу заводдор, биринчи мануфактуралар курулган.

Арабдык алхимиктердин иши VII кылымда арабдар Египетти багындырып алгандан башталат. Гербер, Ибн-сина (Авицена) аттуу арабдык окумуштуулардын дары-дармектерди жасоодогу салымдары өтө зор. Алар дары-дармек жасоонун ыкмаларын өздөштүрүү менен, буулантып айдоону,

ооруудан айыктыруучу химиялык бирикмелерди алуунун ыкмаларын табышкан. Мисалы, тери оорусун айыктыруучу химиялык кошулмалар - киноварь, сулема, көз ооруларды айыктыруучу - ачык таштарды ж.б. бурага, нашатырга окшогон дарыларды алуунун ыкмаларын иштеп чыгышкан. Ошентип, ошол мезгилде эле азыркы фармацевтик химияга чыйыр жол салынган. Алар жөнөкөй металлдардан баалуу металлдарды алууда кандайдыр бир дары болуучу зат - философиялык таш-эликсир магистерий керек деп эсептешкен.

Батыш өлкөлөрүнүн алхимиктери (Испания, Италия, Германия, Англия) IX кылымдан XVI кылымга чейинки мезгилдин ичинде илимге, тарыхка өздөрүнүн өчпөс издерин калтырышты, алар металлдардын составы тууралуу теориянын үстүндө иштешкен. Алар тузду металлдардын үчүнчү составдык бөлүгү деп, грек-египет алхимиктеринин ойлорун толукташкан. Бул мезгилдин ичинде Батыш алхимиктери негизинен соданы, поташты, жегичтерди, күкүрт жана туз кислоталарын алуунун ыкмаларын таап, киноварды HgS жасалма ыкма менен алууга боло тургандыгын далилдешкен. Сымаптын башка металлдар менен болгон куймаларын *амальгама* деп аташкан. Цинк металлы менен адам баласынын таанышы да ушул мезгилге таандык. Ал эми анын оксиди «философиялык жүн» деген ат менен белгилүү болгон. Биринчи жолу ушул мезгилде сурьманын сульфидинен темирдин жардамы менен таза сурьманы бөлүп алышкан. Ошентип, батыштык алхимиктер металлургияны өркүндөтүүгө көмөктөшүп, кендерди иштетүүгө көп көңүл бурушкан. Натыйжада химиялык эксперименттин кээ бир ыкмалары: ысытуу, буулантуу, кристаллдаштыруу, чыпкалоо, кургак буулантып айдоо ж.б. такталып чыгылган.

Эксперименталдык химия же химиянын биригүү доору.

Бул доор XV-XVIII кылымдарды ичине камтыйт. Окумуштуулар бул доорду ятрохимия (Парацельс), газдардын химиясы (Бойль, Гей-Люссак), флогистон теориясы, Лавуазье-Ломоносовдун мезгили деп бир нече бөлүктөргө бөлүп жүрүшөт. Булардын ар бирине кыскача токтоло кетели.

Ятрохимия же техникалык химия мезгили.

Ятрохимиянын негиздөөчүсү шведтик немец Т.Парацельс болгон. Ал химиянын негизги максаты - алтын изилдөө эмес, дары-дармек даярдоо деп баса көрсөткөн. Ятрохимиктер медицина менен химияны бириктирүү максатында эксперименталдык иштерди көп жүргүзүшкөн. Т.Парацельс алхимиктердин окуусун пайдаланып, материя негизинен сымап, күкүрт жана туз өңдүү үч заттан турат деп көрсөткөн. Булардын ар бирине буулануу, күйүү жана катуулук мүнөздүү. Бул үч элемент ааламдын негизин түзөт жана адамга денеси жана жашоосу аркылуу берилет деп эсептеген. Эгерде адамдын денесинде күкүрт көбөйүп кетсе адам чума оорусуна, сымап көбөйүп кетсе - паралич, ал эми туздун көп санда топтолушу - аш казан оорууларына кабылат. Бирок жаратылышта буларды жөнгө салып турган дух «Археум» бар деп

эсептеген. Ятрохимиктер сурьманы, мышьякты, сымапты жана күмүштү кеңири пайдалануу үчүн алардын ар түрдүү бирикмелерин алууга умтулушкан. Мисалы, туз кислотасы менен металлдарды жана алардын оксиддерин аракеттендиришкен. Натыйжада металлдардын хлориддерин тажрыйба жүргүзүү менен алышып, аларды дары катары пайдаланышкан.

XVI-XVII кылымдар техникалык химиянын өнүгүшү менен мүнөздөлөт. Ушул мезгилдин ичинде металлдарды өндүрүү, боёк жасоо иштери, керамика, айнек өндүрүү жакшы өнүккөн. Техникалык химиянын өнүгүшү менен гана алынган продуктулар изилденбестен, реакцияга кирүүчү заттар да изилденген. Натыйжада аналитикалык химия өнүгө баштап, алгачкы аналитикалык лабораториялар курулган. Бул лабораториялардын жардамы менен ятрохимиктер натыйжалуу негизде дары-дармектерди жасай башташкан.

Пневматика же газдардын химиясы.

Ятрохимиктер көп сандаган химиялык бирикмелерди алуунун ыкмаларын иштеп чыкканы менен химия илиминин алдындагы татаал проблемаларды чече алган эмес. Анын үстүнө, техникалык химия ошол учурда бул проблемаларды көө да алган эмес. XVII-XVIII кылымдардагы жаңы ачылыштар гана биринчи илимий теориялардын жаралышына түрткү берген. Бул жерде, айрыкча газ абалындагы заттар менен иштеген окумуштуулардын (Бойль, Мариотт, Вольта, Гей-Люссак) эмгектерин белгилей кетүү зарыл. Аталган окумуштуулардын талкыпаган эксперименталдык эмгектеринин натыйжасында газдардын көлөмүнүн басымга, температурага көз карандылыгы тууралуу закондор ачылган. Ошол мезгилде суутек, азот, кычкылтек, хлор, хлордуу суутек ж.б. газдар табылып, алардын жаратылышы аныкталган. Мисалы, Бойль алхимиялык түшүнүктөрдү биринчилерден болуп илимий жөнгө салган жана өзүнүн «Химик-скептик» деген эмгегинде, азыркы кезде колдонулуп жүргөн элементтердин аныктамаларына жакын аныктама берген. Бойль - телолор корпускулалардан турат жана алар бир телодон экинчи телого өткөндө өзгөрүлбөйт, - деп корутундулаган. Натыйжада элемент менен химиялык бирикменин айырмасын тактап көрсөткөн.

Флогистон теориясы (1660-1770 ж.ж.).

Батыштын алхимиктери, ятрохимиктер күйүү, дем алуу процесстерин түшүндүрүү үчүн көп аракеттерди жасашкан, бирок алардын сырларын чече алышкан эмес. Ушул чечилбеген маселе флогистон теориясынын пайда болушуна алып келди. Грекче «флогистос» - тутануу деген маанини түшүндүрөт. Бул теориянын негиздөөчүсү Шталь (1659-1724) болгон. Ал бардык күйүүчү заттын составында күйгөндө учуп кетүүчү зат - флогистон болот, ал канчалык көп болсо, ошончолук жакшы күйөт деп эсептеген. Күйүү процессине окшош эле, дем алуу процесстерин да флогистон аркылуу оңой эле түшүндүргөн. Флогистон теориясынын негизинде окистенүү реакциясы - флогистонду жоготуу, ал эми калыбына келүү - флогистонду кошуп алуу болуп саналат. Флогистон теориясы ошол мезгилдеги эксперименталдык иштерди системалаштырып, топтоого бириктирген. Бирок, убакыт өткөн сайын жаңы

химиялык эксперименттер аркылуу алынган маалыматтар топтолуп, алар менен флогистон теориясынын ортосундагы карама-каршылыктар көбөйгөн. Ошентип, Г.Штальдын флогистон теориясы химиянын жалпы өсүшүнө тоскоолдук кылган. Мындан башка Шталь, Бойльдун элемент жөнүндөгү идеясын кабыл алып, андан ары өркүндөткөн эмес.

XVIII кылымдагы химия. Лавуазье-Ломоносовдун мезгили.

Бул мезгилде орустун улуу окумуштуусу М.В.Ломоносов (1711-1765) тарабынан химияга илимий аныктама берилген жана биринчилерден болуп изилдөөнүн сандык ыкмасы киргизилген. Ломоносовдун массанын сакталуу закону (1756-ж.) жана заттардын түзүлүшүнүн корпускулалык теориясы - ошол жылдардагы химия илиминин өнүгүшүнө чоң көмөк көрсөткөн.

Француз окумуштуусу А.Л.Лавуазье (1743-1794) да XVIII кылымда химиянын өзүнчө илим болуп калыптанышына көп салымын кошкон. Лавуазье күйүү, дем алуу, кендерди күйгүзүү процесстерин изилдөө менен андагы кычкылтектин ролун баса көрсөткөн. Көптөгөн эксперименттердин натыйжасында күкүрт, фосфор, металлдар күйгөндө салмактуу болуп калышы жөнүндөгү жыйынтыкка таянып, ал натыйжасыз флогистон теориясын жокко чыгарган. Лавуазье Лаплас менен бирдикте химиялык реакциялардын жылуулугун эсептөө иштерин жүргүзгөн, азыркы термохимиянын илимий башталышында турган, ал биринчилерден болуп аба газдардын аралашмасы экендигин далилдеген. Суунун составын синтездөө менен анализдеп аныктаган, химиялык реакциялардын жылуулугун изилдеген жана массанын сакталуу закону эксперимент менен (1789-ж.) далилдеп чыккан. Мындан тышкары Лавуазье алгачкылардан болуп химиялык элементтерди жана бирикмелерди классификациялаган, ал башка француз окумуштуулары, Морва, Фуркруа, Бертолле менен бирдикте химиялык рационалдык номенклатураны негиздеген.

XVIII кылымдагы химиянын дагы бир өзгөчөлүгү - анын илимий эксперименталдык мүнөздө өнүгүшү. Дал ушул мезгилде түрдүү гипотезалар менен теориялар эксперимент аркылуу текшерилген жана аналитикалык химияны системалоо башталган.

Сандык закондор доору. Атом-молекулалык теория.

Бул доор XIX кылымдын 60-жылдарына чейинки мезгилди камтып, сандык закондордун ачылышы менен мүнөздөлөт. Мисалы, Эквиваленттер закону (Рихтер, 1792-1802), Заттардын составынын туруктуулук закону (Пруст, 1799-1806), Эселик катыш закону (Дальтон, 1802-1808), Гей-Люссак закону (1805-1808), Авогадро закону (1811), Электролиз закону (Фарадей, 1834), Гесс закону (1840), Канницаро закону (1858) ж.б. Аталган закондордун ачылышы менен атом-молекулалык теориянын негизинде көптөгөн метафизикасыз химиялык эксперименттер жасалган. Ошентип алхимиялык, так эмес түшүнүктөр химиялык элементтин эмпирико-аналитикалык концепциясы менен алмаштырылган.

Азыркы мезгилдеги химия.

XIX кылымдын 60-жылдарынан ушул күнгө чейинки мезгилди ичине камтыйт. Д.И.Менделеевдин (1869) мезгилдик законунун ачылышы жана химиялык элементтердин системасы калыптанган жылдар жаңы доордун башталышы болуп саналат. Бул мезгил сандык закондордун идеяларынын теориялык жактан жалпылануусу менен айырмаланат, заттардын жана элементтердин химиялык реакцияга кирүү жөндөмдүүлүгү тууралуу окуу негизделип, химиянын негизги закон ченемдүүлүктөрү ачылды. Алсак, бул учурда валенттүүлүк жөнүндөгү түшүнүк, Аррениустун электролиттик диссоциация теориясы, химиялык процесстердин термодинамикасы, радиоактивдүүлүктүн ачылышы, материянын бүтүндүгүн түшүндүрүүчү электрондук теория, атомдун изотобу, ядролук реакциялардын ачылышы жана башка илимдер менен байланышкан химиянын тармактары калыптанды. Мисалы, органикалык эмес химия, органикалык химия, аналитикалык химия, физикалык жана коллоиддик химия, фармацевтикалык химия, агрохимия, биохимия, геохимия, космохимия, ядрохимия ж.б. ар бирине тиешелүү ыкмалары, теориялары, методдери бар өз алдынча илим катары жогорку окуу жайларында окутулуп, жетишкендиктери эл чарбасында кеңири пайдаланылып келе жатат.

Мындан тышкары атомдун түзүлүшүнүн такталышы, аны менен байланыштуу Резерфорд, Бордун теориялары, Мозли закону, Гейзенберг менен Луи-де Бройлдун толуктоолору, акырында кванттык теориянын негиздери жалпысынан Мезгилдик закондун тууралыгын ырастап, аны диалектикалык-материалисттик көз карашта өтө жогорку бийиктикке көтөрүп олтурат. Азыркы мезгилде бардык физика –химиялык кубулуштарды, татаал химиялык процесстерди башкарууга толук мүмкүнчүлүк болуп калды. Маанилүү химиялык процесстер алдын ала түзүлгөн атайын программалардын негизинде жүзөгө ашырылууда. Татаал физика –химиялык процесстерди пайдалануу менен жаңы элементтер ачылып, Менделеевдин мезгилдик системасы акырындап толукталууда. Алсак, мезгилдик системадагы №№ 93-94 элементтер 1940-жылы табылса, андан кийинки №№ 101-104-элементтер 60-жылдары ачылып олтурат. Азырынча акыркы элемент деп аталган № 105-элемент 1967-жылы ачылган. Азыркы мезгилде кийинки элементтердин номерлери, касиеттери Мезгилдик таблицадан ала турган орундары такталып келүүдө, мисалы, №106, №107 ж.б. элементтер.

2 глава. АТОМДУН ТҮЗҮЛҮШҮ

2.1. Атомдун татаалдыгы. Электрон

Бардык заттар андан ары бөлүнбөгөн өтө майда атомдордон тургандыгы тууралуу көз караштар биздин эрага чейинки мезгилден тартып өткөн кылымдын акырына чейин өкүм сүрүп келди. Бул көз караштар менен катар атомдун түзүлүшүнүн татаалдыгын айгинелеген эксперименталдык фактылар топтолду. Алсак, электролиз кубулушу. Кислоталар, негиздер, туздардын суудагы эритмелери аркылуу бирдей сандагы электр тогу өтсө, электроддордо бирдей эквиваленттик өлчөмдөгү заттар бөлүнө тургандыгы аныкталган.

1 моль иондордун саны $6,02 \cdot 10^{23}$ бөлүкчөнү түзөт. Бир түрдүү иондордун касиеттери окшош болгондуктан, ар бир ион электроддо бирдей сандагы электр зарядын берет. Мындан, бир иондун эң кичине элементардык заряды:

$$e = \frac{96490}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ кулон болот. Мындай тажрыйбалар эки валенттүү элементтин}$$

иону электроддо 2 эсе, үч валенттүү элементтин иону 3 эсе көп электр зарядын берерин же кошуп аларын көрсөттү: $2 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19}) = 3,2 \cdot 10^{-19}$ кулон; $3 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19}) = 4,8 \cdot 10^{-19}$ кулон. XIX кылымдын орто ченинен баштап окумуштуулар абасы сордурулуп алынган айнек түтүктөрдөн электр разряддарын өткөрүшүп (1870-1879-жылдары, Крукс), катоддон анодго багытталган терс заряддуу бөлүкчөлөрдүн - катод нурларынын агымын байкашкан.

1879-жылы бул терс заряддуу бөлүкчөлөр Стонейдин сунушу боюнча *электрондор деп аталган*, ал электр зарядынын мүмкүн болгон эң кичине бирдигин алып жүрөт. *Электронду e^- белгилейт.*

Катод нурларын изилдөөнүн натыйжасында Крукс алардын төмөнкү касиеттерин көрсөткөн:

1. Катод нурлары түз сызыктуу таралгандыктан, алардын жолундагы буюмдардын көлөкөсү экранга түшөт, алар кинетикалык энергияга ээ болгондуктан жолундагы жеңил нерселерди кыймылга келтирет.

2. Кээ бир заттардын флуоресценттик жарык чыгаруусун шарттайт, мисалы, бизге белгилүү телевизордун экранындагы флуоресценция.

3. Катод нурлары түтүктүн капталдарына урунганда, алардын энергиясынын бир бөлүгү жарык энергиясына айланат, магнит талаасында оң уюлга кыйшаят.

1897-жылы Дж. Томпсон катод нурларынын касиеттерин изилдеп, анын магнит талаасынын оң уюлун көздөй кыйшайган бурчун жана электр, магнит талааларынын чыңалуусун, катод нурларынын ылдамдыгын пайдаланып, электрондун зарядынын массасына болгон катышын эсептеп чыгарган:

$$\frac{e}{m} = 1,76 \times 10^8 \text{ Кл/г}$$

(2.1)

Электрондун зарядынын өлчөмүн 1909-жылы Р.Милликен (АКШ) заряддалган майдын тамчыларына электр талаасынын таасирин ченөөнүн натыйжасында аныктаган.

Конденсаторлордун чыңалуусу, айрым тамчынын массасы жана өлчөмү белгилүү болгондуктан, Милликен электрондун заряды: $e=1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$, $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. бирд. барабар деген корутундуга келген. Эми $\frac{e}{m}$ катышы белгилүү болгондуктан электрондун массасы $m_e=9,11 \cdot 10^{-28}$ барабар экендигин табуу кыйын эмес. Электрондун тажрыйба жүзүндө аныкталган заряды $1,6 \times 10^{-19}$ Кл пайдаланууга ыңгайсыз өтө кичине сан болгондуктан, ага терс электр зарядынын чен бирдиги катарында - e белги ыйгарылган. Электр зарядынын бул бирдиги атомдун түзүлүшүн, химиялык байланышты, химиялык бирикмелерди ж.б. түшүнүүдө чоң роль ойнойт. [Электрондор металлдарды кызарта ысытканда, күйүү процессинде бөлүнөт, бул фактылар атом татаал, анын составында электрон бар экендигин далилдейт.]

Протон жана нейтрон. [ирден 5-11]

Томсондун электрон зарядынын массасына катышын табуучу аспабын колдонуп, бирок мында электрондордун агымынын ордуна оң заряддуу бөлүкчөлөрдүн (суутектин оң заряддуу иондору) агымын түтүк аркылуу өткөрүп, протонду ачкан. Оң заряддуу бөлүкчөлөр магнит жана электр талаасында түз багытынан кыйшайат, бирок электрондор оң уюлга кыйшайса, протондор терс уюлга кыйшай тургандыгын байкаган.

[Протондун болушун радиоактивдүүлүктү изилдөөдөгү бир катар тажрыйбалар да көрсөткөн, бирок 1920-жылы гана *протон деп аталып*, касиеттери аныкталган.]

Бул тажрыйбалардын негизинде протондун зарядынын массасына катышын, анын зарядынын өлчөмү электрондукуна барабар, бирок белгиси ага карама-каршы экенин билип протондун массасын аныкташкан, ал $1,67 \cdot 10^{-24}$ г барабар болуп чыкты. Бул сан протондун массасы электрондун массасынан 1836 эсе чоң экендигин көрсөттү. Ошентип, суутектин атому 1 протон жана 1 электрондон тургандыктан, суутектин атомунун массасы протондун массасына дал келет. Суутектин башка элементтердин атомдорунун массасы алардын составындагы протон менен электрондордун массаларынын суммасынан чоң болот. Бул айырмачылыкты 1920-жылы атомдун составындагы *нейтрон деп аталган* бөлүкчө бар деп божомолдошту. Тажрыйба жүзүндө бул бөлүкчөлөр-нейтрондор Чедвик (Англия) тарабынан 1933-жылы ачылды. Нейтрондун жана протондун массалары дээрлик бирдей, бирок нейтрондун заряды нөлгө, протондуку +1, электрондуку - 1 ге барабар.]

Илимдин жетишкендигинин натыйжасында айрым атомдордун массасын, изотоптук составын аныктоого мүмкүн болду. Мисалы, жаратылыштагы неон атомдук массалары 19,9924; 20,9939 жана 21,9914 масс. ат. бирд. барабар болгон үч изотоптун аралашмасынан турат. Масс-спектроскопиялык ченөөлөр бул

изотоптордун 90,92% массалык саны 20; 0,26% - 21, ал эми 8,82% - 22 масс. ат. бирд. менен мүнөздөлөрүн көрсөттү.

Демек, неондун орточо атомдук массасы:

$$A_{Ne} = \frac{(20 \cdot 90,92) + (21 \cdot 0,26) + (22 \cdot 8,82)}{100} = 20,09 \text{ м. а. б.}$$

2.2. Рентген нурлары жана радиоактивдүүлүк

В. Рентген катод нурларынын касиеттерин изилдеп жатып, 1895-жылы катод нурлары түтүктүн айнегине тийгенде андан көзгө көрүнбөгөн нурлардын чыгаарын байкап, аларды *х-нурлары деп* атаган. Алар фотопластинкага таасир кылып, жыгач, картон, ткандар, ал гана эмес жеңил металлдардын пластинкаларынанда оңой өтүп кетерин байкаган. Оор металлдар (Rb, Ba, Hg, Bi ж. б.) бул нурларды өткөрбөгөндүгү далилденген. х-нурлардын булагы *катод* нурларынын жолуна коюлган ар кандай катуу заттар болушу мүмкүн, аны өзгөчө платина көп бөлүп чыгарарын байкаган.

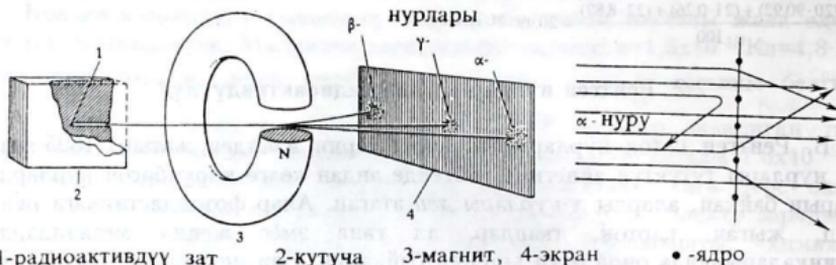
Бул нурлар электр жана магнит талааларында кыйшайбайт, газдарды иондоштурат, б.а. х-нурлары өткөн газ электр тогун өткөргүч болуп калат. Бул нурларды *рентген нурлары* деп аташат. Рентген нурларынын ачылганынан бир жыл өткөндөн кийин А. Беккерель (1896-жылы) урандын туздары рентген нурлары сыяктуу көзгө көрүнбөгөн нурларды чыгарууга жөндөмдүү экендигин байкаган. Ал нурлар да кара кагазга оролгон фотопластинкага так калтырып, түрдүү заттар аркылуу өтүп, абаны иондоштурат. Беккерелдин сунушу боюнча М.Кюри-Складовская менен П.Кюри радиоактивдүү заттарды бөлүү боюнча тажрыйбаларын баштаган. Кийин, ошондой эле нурларды торий, радийдин туздары да бөлүп чыгарары байкалган. *Заттардын көрүнбөгөн нурларды бөлүп чыгаруу касиетин алар радиоактивдүүлүк, ал эми заттарды радиоактивдүү заттар деп атоону* сунуш кылышкан. Радиоактивдүү нурлардын касиеттерин изилдөөнүн натыйжасында бул нурлардын абаны иондоштуруу, металлдан өтүп кетүү жөндөмдүүлүгүнөн тышкары көп эндотермалык реакцияларды жүргүзө тургандыгы байкалган. Мисалы, сууну - суутек менен кычкылтекке, аммиакты - азот менен суутекке ажыратат.

Радиоактивдүү заттардан бөлүнүп чыккан нурлар магнит жана электр талаасында кыйшайт да, фотопластинкада үч кара такты пайда кылат (2.1-(а) сүрөт). Бөлүнүп чыккан нурларды касиетине жараша α , β , γ -*нурлары деп* аташкан.

γ -нурлары рентген нурлары сыяктуу зарядсыз электромагниттик термелүүлөр болгондуктан темирдин 30 см катмарынан да өтүп кетет.

β -нурлары терс заряддуу электрондордун агымы, ылдамдыгы жарыктын ылдамдыгына (300000 км/сек) барабар.

α -нурлары оң заряддалган бөлүкчөлөрдүн агымы, 20000 км/сек ылдамдык менен учат, заттар муну жеңил эле сиңирет, б.а. 0,1 мм



2.1-сүрөт. Радиоактивдүүлүк жана α - бөлүкчөлөрдүн таралышы

калындыктагы алюминий пластинкасынан да өтө албайт. Бул массасы 4 м.а.б., ал эми заряды +2 ге барабар болгон гелийдин ядросу болуп эсептелет.

Радиоактивдүүлүктүн ачылышы атомдун түзүлүшүнүн татаалдыгын, алардын оң жана терс заряддалган бөлүкчөлөрдөн тургандыгын далилдеди.

2.3. Атомдун түзүлүшүн түшүндүрүүчү Резерфорддун модели

Атомдун биринчи моделин сунуш кылган Дж.Томсон болгон (1899-жылы), болжолдоосу боюнча, ал атомду электрондору тегиз бөлүнүп жайгашкан оң заряддуу борпоң нерсе катары элестеткен.

Э.Резерфорд өзүнүн тажрыйбаларынын негизинде 1911-жылы атомдун түзүлүшүнүн планетардык моделин иштеп чыккан (2.1- (б) сүрөт). Ал өтө жука алтын фольгасын (калыңдыгы 1000 атом) α -бөлүкчөлөрү менен аткылаганда алардын дээрлик баары алтын фольга аркылуу түз сызыктуу өтүп, кийин бир аз жайылганы байкалган.

Жакшылап текшерип көргөндө өтө сейрек болсо да, кээ бир α -бөлүкчөлөрү багытын кескин өзгөрткөнүн байкап, мындай кубулуш нык, массасы оор нерсеге урунганда гана болушу мүмкүн деп эсептеген. Андай нык жана оор нерсе алтындын атомунун оң заряддуу ядросу гана болушу мүмкүн деген ойго келип, бул эксперименттерин жыйынтыктап Э.Резерфорд атомдун түзүлүшүн күн системасына окшоштуруп, төмөнкү моделди сунуш кылган: *Атомдун борборунда өтө нык оң заряддуу ядросу болот. Анын айланасында тегерек же эллипстик орбиталар боюнча электрондор айланып жүрөт.*

Атомдун көлөмү ядронун көлөмүнөн 100000 эседей чоң, б.а. атомдун диаметри 10^{-8} см жакын болсо, анын ядросунун диаметри 10^{-13} см болот. Эгерде электрондун зарядын e , ядронун (протондун) зарядын e , электрондун массасын m , анын орбитада айлануу ылдамдыгын V , орбитанын радиусун r

менен белгилесек, атомдун туруктуу абалы төмөнкү шарттын аткарылышына талап кылат:

$$(e \epsilon) / r^2 = (mV^2) / r \quad (2.2)$$

Тегерек орбита боюнча айланган электронго таасир кылуучу борбордон четтөөчү күчтөр $(mV^2) / r$ ядро менен электрондун ортосундагы кулондук тартылуу күчтөрүн $(e \epsilon) / r^2$ толук компенсациялап, электрондун берилген орбитада айланып жүрүшүн, б.а. атомдун туруктуулугун камсыз кылат.

Энергияны сырттан сиңирип алганына же бергенине жараша электрон чоңураак же кичирээк орбитада айланышы мүмкүн.

Резерфорддун теориясынын негизинде плимде маанилүү натыйжа келип чыгат: атом электронейтралдуу болгондуктан, электрондордун заряддарынын суммасы ядронун зарядына барабар болуп, ал эми ядронун заряды (электрондордун саны) өз кезегинде элементтин катар номерине барабар болот. Ошентип элементтин катар номери атомдун негизги мүнөздөмөсү экендиги белгилүү болду.

Элементтин катар номерин кийинчерээк 1913-жылы Мозли тажрыйбанын негизинде аныктаган:

“Ар түрдүү элементтердин атомдорунан бөлүнүп чыгуучу рентген нурларынын толкунунун узундугунун квадраттык тамырдан чыккан тескери мааниси элементтин катар номерине түз пропорциялаш”.

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(z - 1) \quad (2.3)$$

1 - толкундун узундугу, z - элементтин катар номери, a - туруктуу сан.

Бирок Резерфорддун бул модели атомдун туруктуулугун жана атом молекулалардын сызыктуу спектрлерин пайда болушун түшүндүргөн эмес:

1. электрон оң заряддалган ядронун тегерегинде айланып жүргөндө ал дайыма энергия бөлүп чыгарышы керек. Натыйжада электрондун энергиясы акырындык менен азайып отуруп, акырында электрон ядрого түшүп калмак, б.а. атом туруксуз система болмок.

2. Резерфорд атомдогу сызыктуу спектрлерди түшүндүрө албады.

Кийинчерээк Резерфорддун планетардык модели Бор, Зоммерфельд тарабынан жана физикалык жаңы ачылыштар менен толукталды.

Электромагниттик спектрлер.

Электромагниттик нурлануунун түрлөрү - бул очоктогу оттун жарыгы, күндүн жарыгы, рентген нурлары ж.б., бирок алардын баарын бириктирген жалпы касиети бар. Нурлануу энергиясынын бардык түрлөрү боштукта жарыктын ылдамдыгындай $c=3,0 \cdot 10^8$ м/с) ылдамдык менен таралып толкундук касиетке ээ болушат. *Ээрчишкен эки толкундун бирдей чекиттеринин ортосундагы аралык толкун узундугу* деп аталат. *Берилген чекит аркылуу 1 секундда өткөн толкундардын саны толкундун жыштыгы* деп аталат.

Толкун узундугунун тескерпи мааниси толкундук сан ν деп аталат:
 $\nu = 1/\lambda$. Толкун узундугу (λ) см жана толкун жыштыгы (ν) герц (Гц), ал эми толкундук сан (ν) см^{-1} менен ченелет.

Ошентип, толкун узундугу чоң болсо жыштыгы ошончолук аз, демек, энергиясы да аз болот. Толкун узундугу нурлануунун түрүнө жараша өзгөрөт.

Электромагниттик спектр үзгүлтүксүз болуп, толкун узундугу өтө кыска, жыштыгы эң көп областтан (космикалык нурлар), толкун узундугу чоң, жыштыгы аз областка (радио толкундары) чейинки толкун узундуктарын ичине камтыйт.

Нурлануунун энергиясы менен жыштыгынын ортосундагы сандык катыштар М.Планк ачкан кванттык теориянын жардамы менен аныкталды. Энергиянын эң аз порциясынын чегин, б.а. энергиянын мүмкүн болгон эң кичине өзгөрүшүн Планк *квант* деп атаган. Атомдук деңгээлдеги объектилердин энергияны сиңириши же бөлүп чыгарышы айрым порциялар - кванттар түрүндө ишке ашырылат. Планктын теориясына ылайык, кванттын өлчөмү жыштык менен төмөнкү катыш аркылуу байланышат:

$$E = h\nu \quad (2.4)$$

Мында E - энергия, ν - жыштык, h - Планктын туруктуу саны, $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж.с. барабар болгон маанилүү константа.

Планктын кванттык теориясы фотоэлектрдик эффект жана сызыктуу спектрлердин жаратылышын түшүндүрүүгө колдонулду.

Таза металлдын бетине түшкөн жарык анын электрондорун бөлүп чыгарат, бул кубулушту "*фотоэлектрдик эффект*" деп аташат.

Фотоэлементтер боюнча тажрыйбаларды жыйынтыктап А.Эйнштейн бөлүнүп чыккан жарык энергиясы айрым бөлүкчөлөрдөн турат деген корутундуга келген. *Жарыктын бул бөлүкчөлөрүн фотон деп аташкан:*

$$E_{\text{фотон}} = h\nu \quad (2.5)$$

Мындан металлга энергиясы жетишерлик бир фотон тийсе, бир электрон, эки фотон тийсе - 2 электрон ж.б. бөлүнөрү түшүнүктүү. Бул процессте электронун жоготуп, металл оң заряддалат.

Атомдук спектрлер.

Айнек түтүккө суутек, неон же натрийдин буусун толтуруп, түтүктүн эки башындагы электроддорго жогорку чыңалуудагы ток жиберсек, суутеги бар түтүк көгүлтүр, неон - кызыл, ал эми натрийдин буулары сары жарык чыгарат. Мындай нурларды призма аркылуу өткөрсөк, сызыктуу - атомдук спектр пайда болот.

Суутектин атомдук спектриндеги сызыктарды (ультракызылт областагы Лаймандын, көрүнүүдөгү - Бальмердин, инфракызылдагы - Пашендин, Брекеттин) түшүндүрүү үчүн Нильс Бор 1913-жылы жарыктын кванттык теориясын пайдаланып, атомдун түзүлүшүн өз теориясы аркылуу түшүндүрүүгө аракет кылган.

1913-жылы Н. Бор классикалык механика, электростатика жана кванттык теориянын негиздерин пайдаланып, суутек атомунун моделин иштеп чыккан.

Жарыктын кванттык теориясынын негизги жоболорун эске алып, Бор атомдун ядролук моделин түзүүдө төмөнкү жыйынтыкка келген: «Атомдогу электрондун энергиясы дискреттүү өзгөрөт. Бир эле орбитада айланып жүргөндө электрон квант энергияны бөлүп да чыгарбайт, сиңирип да албайт. Ошондуктан атомдо электрон квант тык теориянын шарттарын канааттандырган энергиянын запасы бир орбитада гана айланат. Ал эми бир орбитадан экинчи орбитага се-кирип өткөндө электрон эки орбитанын энергиясынын запасына барабар болгон квант энергияны (фотонду) бөлүп чыгарат же сиңирип алат».

Атомдун түзүлүшүн түшүндүрүү үчүн Бор бир катар постулаттарды (божомолдоолорду) пайдаланып, ядронун тегерегинде айланган электрондун ылдамдыгын, радиусун аныктаган.

Бордун биринчи постулаты: «Ядронун тегерегинде электрон туш келди эле орбитада айланбастан, уруксат берилген орбитада гана айланат». Бор классикалык механикадагы кыймылдын моментинин саны (mVr) менен квантташуунун шартын ($\frac{h}{2\pi} \cdot n$) барабар деп эсептеген.

$$mVr = \frac{h}{2\pi} \cdot n \quad (2.6)$$

Мында, mVr - электрондун импульсунун momenti (m - электрондун массасы, V - электрондун кыймылынын ылдамдыгы, r - орбитанын радиусу), h - Планктын туруктуу саны, n - туруктуу чоңдук - электрондун нормалдуу же дүүлүккөн орбиталардагы абалын көрсөтөт. Электрон бир эле стационардык орбитада айланып жүргөндө электромагниттик нурду (квант энергияны) бөлүп чыгарбайт же сиңирип албайт. Ошондуктан $n=1$ - электрондун нормалдуу абалы, $n=2$, $n=3$ ж.б. - дүүлүккөн абалдары болуп эсептелинет.

Бордун экинчи постулаты: «Электронго таасир этүүчү борборго умтулуучу күч менен электрондун борбордон четтөөчү күчү барабар болуу керек», б.а.:

$$\frac{e \cdot e}{r^2} = \frac{mV^2}{r} \quad (2.7)$$

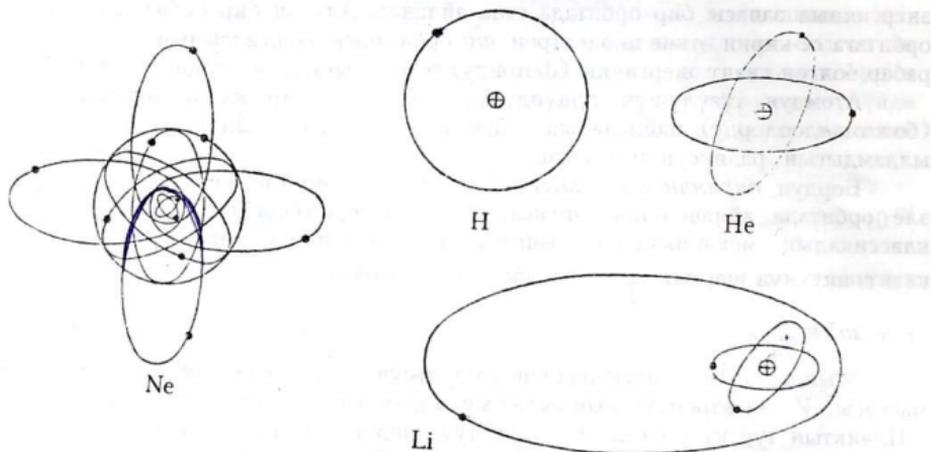
Мында, e - электрондун заряды, E - ядронун заряды.

Биринчи жана экинчи постулаттан келип чыккан теңдемелерди бириктирүү менен Бор электрондордун ядрону айлануу радиусун жана анын кыймылынын ылдамдыгын эсептеп чыккан:

$$r = \frac{h^2 \cdot n^2}{4\pi^2 m \cdot l} \cdot k, \quad V = \frac{2\pi \cdot l \cdot 1}{h} \cdot \frac{1}{n} \quad (2.8)$$

Мында, n - оң бүтүн сан, Бор аны башкы *кванттык сан* деп атаган. (2.8) теңдемеге $n=1$ жана h , m , e нин сандык маанилерин койсок, суутек атомунун радиусу $r=0,53 \text{ \AA}$ экенин табабыз. Бул радиус суутектин ядросуна эң жакын жайгашкан орбитасына жооп берет да *негизги же нормалдуу абалы* деп аталат.

(2.8) теңдемеге $n=2,3$ же 4 ж.б. кванттык сандарды коюп, суутектин энергиясы көбөйүп отурган орбиталарынын радиустарын алабыз, же алардын катыштары: $1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 \dots$ же $1 : 4 : 9 : : 16 \dots$ ж.б. Бордун теңдемесин канааттандырган орбиталар кванттык же стационардык *деп аталат* (2.2-сүрөт).



2.2-сүрөт. Бор-Зоммерфельд модели боюнча атомдун түзүлүшү.

Бордун үчүнчү постулаты. "Атомдон бөлүнгөн квант энергиясы электрондун сырткы стационардык орбиталдардын биринен ички стационардык орбиталдардын бирине секирип өтүшүнүн негизинде пайда болот", б.а. Еалыскы $E_{\text{жакынкы}} = h\nu$; мындагы h - Планктын турактуу саны, ν - нурлануунун жыштыгы.

Бор классикалык механика жана электростатиканын негизинде суутек атомундагы электрондун энергиясынын өлчөмү чектүү экендигин көрсөткөн:

$$E = -\frac{h}{n^2} \quad (2.9)$$

Мындагы, n - мурунтан белгилүү сан; h - Планктын турактуу саны электрондун массасына жана анын зарядына көз каранды константа: $h = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}$

Ошентип, электрон кайсы орбитада айланып жүргөндүгү белгилүү болсо, анын энергиясынын өлчөмүн эсептөө жеңил:

$n=1$ орбитадагы электрондун энергиясы - 13,6 эВ; $n=2$ болсо - 3,4 эВ; $n=3$ болсо - 1,51 эВ.....

Эгерде энергия ашыкча сиңирилсе ($E > 13,6$ эВ) электрон атомдун чегинен чыгып кетип, атом оң зардуу ионго айланат.

Бул процесс *иондошуу процесси* деп аталат. Атом дүүлүккөн абалдарынын бардыгында туруксуз болот да өтө аз жашайт ($10^{-6} - 10^{-8}$ сек).

Улам n -дин мааниси көбөйгөн сайын жанаша жайланышкан эки кванттык деңгээлдин ортосундагы энергиянын айырмасы азайып отуруп, ар бир сериянын чегине жакындаган сайын сызыктардын жайланыш аралыгы кичирейип, жыш сызыкка өтүп кетет, б.а. сызыктуу спектрлер жыш спектрге айланат. Н.Бордун теориясы илимдин андан ары өрчүшүнө чоң түрткү болсо да кемчиликтери болгон.

Өз убагында Бор түшүндүрө албаган суутектин өтө ичке сызыктуу спектрлерин анын окуучусу Зоммерфельд түшүндүргөн. Зоммерфельд электрон ядронун тегерегинде шар формасындагы орбиталдарда гана айланбастан эллипс түрүндөгү орбиталар менен да айлана алат деп Бордун теориясына толуктоо киргизген. Ошентип, Бор - Зоммерфельд теориясы суутектин атомунун спектрин толугураак түшүнүүгө мүмкүндүк берди. Бирок, Бордун постулаттарындагы ички карама-каршылыктар, суутектин атомунун ички структурасын толук түшүндүрүшү бери алган жок.

Бордун постулаттарынын ички карама-каршылыктары төмөнкүлөр:

-Постулаттар классикалык механиканын жана электродинамиканын закондорунун чыныгы көз караштарына толук жооп берген эмес. Бул закондор микро денечелерге колдонулуп, атомдогу электронго таасир этүүчү күчтү эсептөө үчүн гана пайдаланылган;

-Электрон алыскы бир стационардык орбитадан жакынкы орбиталдардын бирине өткөндө электрондун аралык ортодогу абалдары белгисиз калган.

-Суутек атомунун спектриндеги нурлардын интенсивдүү лүгүнүн бирдей эместиги түшүнүксүз;

-Бордук теориясы химиялык байланыштын сандык маанилерин түшүндүрө алган эмес.

Жыйынтыктап айтканда, Бордун теориясы жаратылыштагы макробөлүкчөлөрдүн закондорун, микробөлүкчөлөргө - атом, электрон, фотон ж.б. түздөн-түз колдонууга болбой тургандыгын көрсөттү. Натыйжада микробөлүкчөлөргө ылайыкталган жаңы физикалык теориянын иштелип чыгышына объективдүү шарттар түзүлдү. Мисалы, сезгичтиги жогору, жакшыртылган спектрографтардын жардамы менен алынган оор элементтердин спектриндеги айрым сызыктар бири-бирине өтө жакын жайгашкан эки же андан көп сызыктардын тобу экендиги (Штарктын эффектиси) далилденди.

Кийин дүүлүккөн атомдорго магнит же электр талаасын таасир эткенде кээ бир сызыктар өтө жакын жайланышкан сызыктардын тобуна ажырай тургандыгы (Зеемандын эффектиси) аныкталды. Бул эксперименталдык

фактылар атомдун энергетикалык деңгээлдеринде бири-бирине өтө жакын жайгашкан бир нече энергетикалык деңгээлчелер бар, магнит же электр талаасында алардан жаңы бир катар энергетикалык орбиталдар пайда болот деген корутундуга алып келди.

2.5. Кванттык теориянын негиздери

Электромагниттик нурлануу эксперименттин шартына жараша электрон эки түрдүү касиетке ээ (толкундук жана корпускулалык) болгондугу 1924-жылы Луи де Бройль (Франция) тарабынан ишеничтүү сунуш кылынды. Ал өзүнүн бул болжолдоосун андан ары улантып, Эйнштейндин теңдемесине ылайык, ($E=mc^2$) масса энергияга айлана алса, анда ал энергия Планктын формуласында ($E=h\nu$) берилген жыштык менен мүнөздөлүшү керек деген корутундуга келген:

$$mc^2 = h\nu$$

Эми жыштыктын (ν) ордуна анын эквиваленттүү туюнтмасын ($\nu = \frac{c}{\lambda}$) койсок:

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.10)$$

Мындан (2.11) формула алынат:

$$mc = \frac{h}{\lambda} \quad (2.11)$$

Бул теңдемедеги жарыктын ылдамдыгын (c) материалдык бөлүкчөнүн ылдамдыгына (v) алмаштырып, де Бройль (2.12) теңдемени алган:

$$mv = \frac{h}{\lambda} \quad \text{же} \quad \lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.12)$$

Мындан бөлүкчөнүн импульсу ($P=mv$) анын толкун узундугуна тескерип пропорциялаш экендиги көрүнүп турат. 2.12 теңдеме электрон кыймылсыз тынч абалда турганда анын толкун узундугу чексиз узун болуп, ылдамдыгы улам көбөйгөн сайын толкун узундугу азая тургандыгын маалымдайт. Материалдык бөлүкчөлөрдүн толкундук касиеттерин мүнөздөө үчүн де Бройль *материалдык толкундар* деген терминди киргизген.

Ошентип, де Бройлдун божомолдоосуна ылайык, кыймылдагы бардык бөлүкчөлөр толкундук касиетке ээ болуп, алардын кыймылы жыштык жана толкун узундугу менен мүнөздөлөт. Күндөлүк турмушта, бизге көнүмүш болуп калган чоң буюмдардын толкун узундуктары эң эле кыска болот. Мисалы, $900 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ ылдамдык менен учкан массасы $25,0 \text{ г}$ мылтыктын огунун толкун узундугу:

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг}\cdot\text{с}}{25,0 \cdot 900 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}} = 2,94 \cdot 10^{-33} \text{ с}\cdot\text{м}$$

Мындай өтө кичинекей чоңдукту ченөө эч мүмкүн эмес. Бирок микрообъектилердин ылдамдыктары өтө чоң болгондуктан, алардын толкун

узундуктары ченелгидей мааниге ээ болот. Мисалы, массасы $9,11 \cdot 10^{-28}$ г, ылдамдыгы $3,0 \cdot 10^8$ см/с барабар болгон электрондун толкун узундугу:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}}{9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г} \cdot 3,0 \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{с}} = 24 \cdot 10^{-8} \text{ м} \text{ же } 2,4 \text{ \AA}$$

Эгерде, электрон материалдык бөлүкчө толкундук касиетке ээ болсо, аларда дифракция жана интерференция кубулуштары байкалуу керек. Электрон нейтрон сыяктуу микрообъектилердин интерференция жана дифракция кубулуштарын 1927-жылы Девиссон менен Джермер тажрыйба жүзүндө аныкташты. Ошентип, микрообъектилердин корпускулалык жана толкундук кош касиеттерди көрсөткөндүгү жөнүндөгү де Бройлдун божомолдоосу эксперименталдык далилденди. Материянын толкундук касиеттерин ачуу жаңы маселелерди чечүүгө мүмкүндүк берди.

1927-жылы В.Гейзенберг (Германия) электрон сыяктуу микрообъектилер үчүн *белгисиздиктин принциби* деп аталган чектөөнү формулировкалады. Бул принципке ылайык бир эле убакта электрондун импульсун (кыймылынын санын $p=mv$) жана анын мейкиндиктеги абалын так аныктоо мүмкүн эмес. Чынында эле берилген моментте мейкиндиктин белгилүү бир чекитинде толкундун амплитудасын же жыштыгын аныктоо мүмкүн, ал эми мейкиндикте толкун бир калыпта тегиз таралгандыктан электрондун берилген моментте ээлеген абалы жөнүндө сөз кылуунун өзү туура эмес. Электрондун мейкиндиктеги абалын гана эмес, анын ылдамдыгын жана багытын тактап көрсөтүү мүмкүн болбогондуктан ядронун тегерегинде чийилген туруктуу радиуска ээ болгон тегерек орбиталар боюнча электрондун айланышы жөнүндөгү түшүнүк реалдуу чындыкка жооп бербейт.

Кванттык механиканын биз жогоруда атаган эки негизги принциби (де Бройлдун толкундары, Гейзенбергдин белгисиздиги) атомдун түзүлүшүн баяндаган жаңы теориянын башаты болуп эсептелет. Бул жаңы көз караштарга ылайык электрон толкундук касиетке ээ болсо, анын импульсун жана берилген моментте мейкиндиктеги абалын так аныктоого аракеттенүүнүн кажети жок экендиги түшүнүктүү.

Ошондой болсо да, жогорудагы толуктоолорду бирге талдап көрүп, төмөндөгүдөй тыянакка келебиз: кандай гана болбосун, ядрону айланган электрондун жолунун узундугу $2\pi r$ толкундун бүтүн сандык маанисине барабар.

$$2\pi r = n\lambda \quad (2.13)$$

Мындай болгондон кийин де Бройлдун теңдемелеринен толкундун пайда болуу шартын аныктоого болот:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \text{ жана тең } \lambda = \frac{2\pi}{n} \text{ өз ара барабар}$$

болгондуктан электрондун кыймыл ылдамдыгын табуу жеңил: $v = \frac{h \cdot n}{2\pi \cdot m}$.

Мындан электрондун кинетикалык энергиясын тапсак:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{h^2 n^2}{8\pi^2 m r^2} \quad (2.14)$$

Эгерде, $E_{кин} = \text{const}$, $V = \text{const}$, $\lambda = \text{const}$ болгон шартта (2.14) теңдемени пайдаланып кичинекей бөлүкчөлөрдүн дифракциясынын сүрөтүн элестетүүгө болор эле, бирок атомдогу электрондордун потенциалдык, кинетикалык энергиялары бөлүкчөлөрдүн ортосундагы аралыкта көз каранды болгондуктан де Бройлдун теңдемесин атомдун түзүлүшүн түшүндүрүү үчүн түздөн-түз колдонууга болбойт.

1926-жылы де Бройлдун идеясына кызыгып Шредингер (Австрия) суутек атомундагы электрондун толкундук касиеттерин туюндуруу үчүн дифференциалдык-толкундук теңдемени ылайыкташтырган. Толкундук теңдеменин математикалык ашараты - суутектин атомундагы жалгыз электрондун энергетикалык деңгээлдерин аныктоо үчүн да абдан татаал. Бул дифференциалдык теңдемеде электрондун корпускулалык мүнөзү, анын потенциалдык жана кинетикалык энергиялары, заряды жана массасы эске алынат. Мейкиндиктин берилген чекитинде электрондун болуу ыктымалдыгы жана анын энергиясы Шредингердин толкундук теңдемесинен табылат:

$$E\psi - U\psi = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \cdot m} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) \quad (2.15)$$

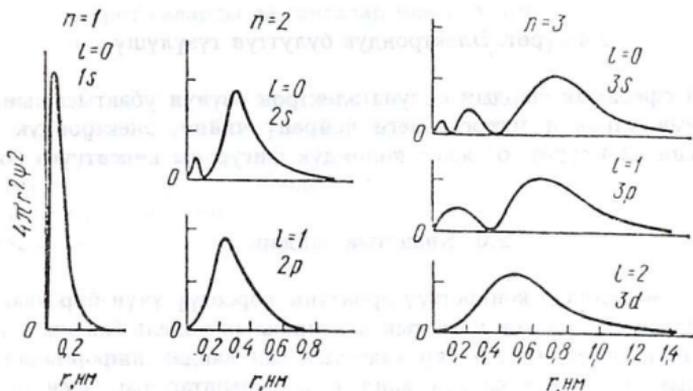
Бул теңдемедеги толкундук функция (ψ) - атомдогу электрондун абалын аныктаган ядронун тегерегиндеги кайсы гана болбосун чекиттеги электрондук толкундун амплитудасынын чени; E - атомдун толук энергиясы; $U\psi$ - потенциалдык энергия; m - электрондун массасы; \hbar - Планктын турактуу саны. Толкундук теңдемени интегралдоодон көп сандаган чечимдер алынат. Ал чечимдердин ар бири электрондун толкундук функциясы $\psi(x, y, z)$ болуп эсептелет. Толкундук теңдеменин ар бир чыгарылышына электрондук орбиталдардын бирөө гана жооп берет. Ал орбиталдар электрондун энергиясын жана мейкиндиктеги абалын аныктайт. Ошентип, ар бир толкундук функция (ψ) өзүнүн энергиясы жана геометриясы менен мүнөздөлгөн атомдогу электрондун ыктымалдуу абалдарынын бирин аныктайт.

$n=1$ үчүн бир гана чечим болушу мүмкүн; $n=2$ үчүн төрт, $n=3$ үчүн 9; $n=4$ үчүн 16 чечим, б.а. ар бир n дин маанисине n^2 чечимдер жооп берет.

Нормалдуу абалдагы суутектин атомунда электрон энергиясы эң аз орбитада ($n=1$) жайгашат. Жаңы теорияга ылайык, ядронун тегерегинде электрон чар жайыт (тартипсиз, ирээтсиз) айланат; ал ядронун тегерегиндеги, сфералык чөйрөнүн кайсы гана болбосун бир чекитинде көбүрөөк убакыт өткөрүшү мүмкүн, сфералык чөйрөнүн сырткы бетинин чеги такталбайт да (жерди курчаган атмосферанын бүткөн чегин так аныктоо мүмкүн болбогондой эле) электрондун ылдамдыгы туруктуу болбойт. Толкундук функция (ψ) орбитанын чегин тактабастан, ал чөйрөнүн түрдүү чекиттеринде электрондун жүрүү ыктымалдыгын баяндайт. Ошентип, электрондун айлануу жолу такталбагандыктан электрондук булут жөнүндө түшүнүк киргизилет. Берилген чекитте электрондук булуттун тыгыздыгынын аз же көп болушу, электрондун кайсы чөйрөдө жүргөндүгүн туюндурат. Электрондук булуттун тыгыздыгы

атомдун ядросунан четин көздөй азайып отурат. Электрондун ядро менен байланышы канчалык бекем болсо ($n=1$), электрондук булуттун өлчөмү ошончо кичине болуп, заряддарынын жайгашуусу ядрого жакын жерде чоң болот. Нормалдуу абалдагы суутектин атомунда электрондук булуттун тыгыздыгынын эң чоң чегин - радиусу $0,53 \text{ \AA}$ барабар болгон шардын сферасына туура келет.

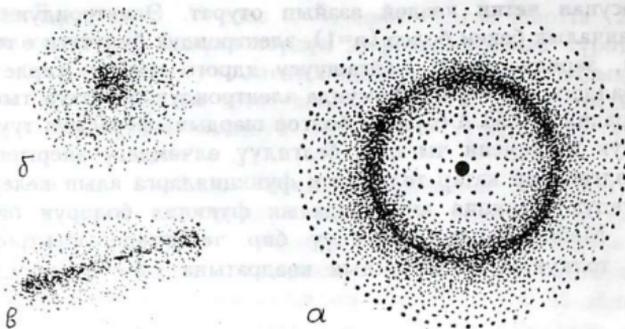
Толкундук теңдемени чыгаруу белгилүү өлчөмдөгү энергиянын запасы менен мүнөздөлгөн бир катар толкундук функцияларга алып келерин, мүнөзү боюнча толкундук функция амплитудалык функция болорун биз жогоруда көрсөткөнбүз. Мейкиндиктин белгилүү бир чекитинде электрондун болуу ыктымалдыгы толкундук функциянын квадратына (ψ^2) пропорциялаш (2.3-сүрөт).



2.3-сүрөт. Мейкиндикте электрондун болушунун ыктымалдуу абалы

Электрондун болуу ыктымалдыгы ядрого жакын $0,53 \text{ \AA}$ чөй рөдө максималдуу болуп, андан алыстаганда өтө тез азайышы сүрөттөн көрүнүп турат. Электрондук булуттун тыгыздыгы ядродон алыстаган сайын өтө тез азайганы менен нөлгө барабар болбойт. Эгерде Бордун теориясы боюнча ядродон радиусу $0,53 \text{ \AA}$ барабар орбитада электронду табуу мүмкүндүгү 100 %ти түзсө, кванттык механика радиусу $0,53 \text{ \AA}$ жакын сферада электрондун болуу ыктымалдыгын гана баяндайт.

Кванттык механиканын көз карашы боюнча, орбитаны мейкиндиктеги үч ченемдүү көлөмдөгү объект сыяктуу кароого болот. Ядронун тегерегинде электрондун болуу ыктымалдыгын мейкиндиктеги көпшөк сфералык шар сымал элестетүү керек (2.4-сүрөт). Алынган бул модель электрондук булут деп аталат.



2.4-сүрөт. Электрондук булуттун түзүлүшү.

Мындай сфералык шардын ордуна электрон өзүнүн убактысынын 90% тин өткөрө турган ядронун тегерегиндеги чөйрөнү чийип, электрондук булуттун жалпы элесин (2.4-сүрөт, б) жана көлөмдүк фигураны көрсөтүүгө болот (2.4-сүрөт, в).

2.6. Кванттык сандар

Бордун моделинде конкреттүү орбитаны көрсөтүү үчүн бир кванттык сан (n) киргизилген эле, ал эми кванттык-механикалык модель боюнча кошумча үч кванттык сан киргизилет. Ар бир кванттык сан кандай информация берерин жана алардын ортосунда өз ара кандай байланыштар бар экендигин карап көрөлү.

1. Башкы кванттык сан n - атомдун радиалдык түзүлүшүн, б.а. берилген кванттык деңгээлдеги электрондордун энергиясынын запасын жана ядродон канча аралыкта жайгашкандыгын баяндайт.

Электрон ядродон канчалык алыс жайгашса, ошончолук энергиясы көп болот, ядро менен байланыш энергиясы азаят.

Башкы кванттык сан 1 ден ∞ чейинки бүтүн сандардын бардык маанисин алат: $n=1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ жана мезгилдин номерине барабар болот. Бул бүтүн сандар тамгалар менен да белгиленет: K, L, M, N, O, P, Q ж.б. энергетикалык деңгээлдердин номерин көрсөтөт:

$n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ ж.б.

K, L, M, N, O, P, Q ж.б.

Башкы кванттык саны бирге барабар ($n=1$) суутектин атомуна радиусу $r=0,53$ А ядрого жакын жердеги тыгыздыгы максималдуу электрондук булут туура келет. $n=2$ болгондо электрондук булуттун тыгыздыгынын көп жери ядродон алыс жайгашат.

Көп электрондуу атомдордо бир эле кванттык деңгээлдин деңгээлчелериндеги орбиталдар энергияларынын запасы боюнча айырмаланышат.

2. Орбиталдык кванттык сан - l . Атомдук спектрлердин мультиплеттүүлүгүн түшүндүрүү үчүн орбиталдык кванттык сан (l) деп аталган түшүнүк киргизилген. Спектрдеги ар бир сызыктын жакын жайгашкан бир нече сызыктардан турушу энергетикалык деңгээлдер өз кезегинде энергетикалык деңгээлчелердин тобунан тургандыгын (Штарктын эффектиси) далилдейт. Берилген энергетикалык деңгээлдеги электрондордун абалынын айырмалары электрондук булуттардын формалары ар түрдүү болгондугу менен түшүндүрүлөт. Орбиталдык кванттык сан (l) башкы кванттык сандан (n) дайыма бирге кичине болот да 0 дон $n - 1$ ге чейинки бардык бүтүн сандардын маанисин алып жүрөт (аларды да тамгалар менен белгилешет):

$$l=0, 1, 2, 3$$

$$s, p, d, f$$

Демек, $n=1$ болсо орбиталдык кванттык сан бир эле сандык мааниге $l=0$ ээ болот, б.а. биринчи деңгээл бир эле деңгээлчеден (s) турат; $n=2$ болсо, $l=0$ жана $l=1$ маанилерге ээ болот, б.а. экинчи энергетикалык деңгээл 2 деңгээлчеден (s -, p -) турат; $n=3$ болсо $l=0, 1, 2$ сандык маанилерге ээ болот да, бул деңгээл үч деңгээлчеден (s -, p -, d -) турат. Деңгээлче тиешелүү геометриялык формага ээ болгон, энергиялары бирдей орбиталдардын тобун туюндурат.

Кванттык деңгээлчелерди s, p, d, f ж.б. тамгалар менен белгилеп, электрон s -, p -, d -, f - абалдарда деп айтышат. Улам n дин мааниси чоңойгон сайын, берилген кванттык деңгээлдеги деңгээлчелердин саны көбөйүп отурат. Ар бир деңгээлдеги деңгээлчелердин саны башкы кванттык санга барабар.

s - деңгээлчеси $n=1$ ден баштап бардык кийинки деңгээлдерде, ал эми p - деңгээлчеси $n=2$ ден, d - $n=3$ төн тартып кийинки деңгээлдерде кайталанып, б.а. улам кийинки жаңы кванттык деңгээлде жаңы бир деңгээлче кошулуп отурат.

$$n = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

$$l = 0; \quad 0, 1; \quad 0, 1, 2; \quad 0, 1, 2, 3$$

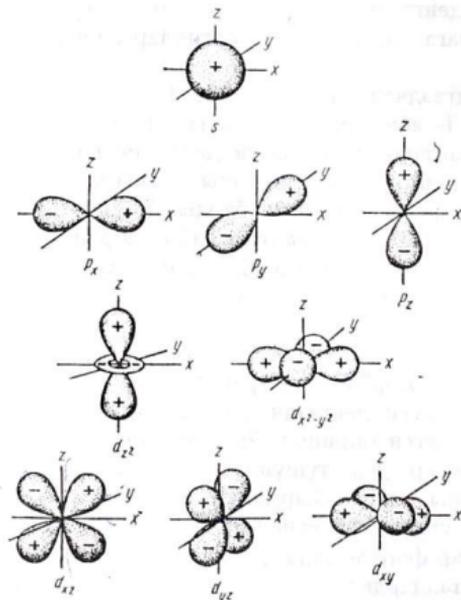
$$1s; \quad 2s2p; \quad 3s3p3d; \quad 4s4p4d4f$$

Ар бир деңгээлдеги деңгээлчелердин алдына n дин сандык маанилери коюлат. Мисалы, $1s$ деген биринчи, $2s$ - экинчи, ал эми $3s$ - үчүнчү деңгээлге тиешелүү деңгээлчелер деп түшүнүү керек. s -, p -, d -, f - деңгээлчелер орбиталдарынын саны менен айырмаланышат да орбиталдар симметрия санын (геометриясынын) түрдүүлүгү менен айырмаланышат. Бардык деңгээлдерде s -орбиталдар ($l=0$) шар формасында, p -орбиталдар ($l=1$) гантель формасында, ал эми d -орбиталдардын формалары татаал, симметриясыз фигураларды элестетет.

Ошентип, орбиталдык кванттык сан орбиталдардын электрондук булуттуруынын формасын, анын жыштыгын жана сүйрүүлүгүн мүнөздөйт.

3. **Магниттик кванттык сан m .** Атомго магнит же электр талаасы таасир кылганда спектралдык сызыктардын андан ары ажырашын мурун көрсөткөнбүз (Зеемандын эффектиси). Магнит талаасы таасир кылганда кванттык деңгээлдерде болгон энергетикалык өзгөрүүлөр электрондук булуттардын мейкиндикте түрдүүчө жайгашкандыгын мүнөздөйт. Магниттик кванттык сан атомдук орбиталдардын мейкиндиктеги магнит же электр талаасына карата абалын көрсөтөт.

Магниттик кванттык сан $+1$ менен -1 дин ортосундагы бардык бүтүн сандардын маанисин алат, б.а. $m = +1, \dots, 0, \dots, -1$. Демек, берилген l маанисине жооп берген орбиталдардын саны $2l+1$ ге барабар. Ар бир деңгээлчедеги орбиталдардын саны s - деңгээлчеде ($l=0, m=0$) бир s - орбитал; p - деңгээлчеде ($l=1, m=+1, 0, -1$) үч p -орбиталь (p_x, p_y, p_z); d - деңгээлчеде ($m=+2, +1, 0, -1, -2$) беш d -орбиталь ($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) орбиталдар болот. Ар бир атомдук орбиталдын ячейкаларынын санына жараша мейкиндикте өздөрүнө тиешелүү формалары бар (2.5-сүрөт).



2.5-сүрөт. s, p, d атомдук орбиталдардын формалары.

Ар бир деңгээлчедеги орбиталдар атомдун нормалдуу абалында бирдей энергияга ээ болот. Мисалы, р- деңгээлчесиндеги p_x , p_y , p_z - орбиталдардагы электрондор мейкиндикте багыттальшы менен айырмаланат, бирок энергиялары бирдей болот. Ошентип, n менен l кванттык сандары деңгээлченин энергиясын, ал эми m - квант-сандар ядронун тегерегиндеги мейкиндикте орбиталдардын багыттальшын көрсөтөт. Берилген атом башка атомдор же электр талаасы менен аракеттенишкенде орбиталдардын энергиясы жана мейкиндиктеги жайгашуу багыттары өзгөрүшү мүмкүн.

Эгерде магниттик кванттык сандын ар бир маанисин төрт бурчтук фигура - ячейка \square менен белгилесек, анда төмөнкүнү алабыз.

$l =$	0	1	2	3
	s	p	d	f
$m = 0;$	+1, 0, -1;	+2, +1, 0, -1, -2;	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	
\square	$\square\square\square$	$\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square$	$\square\square\square\square\square\square$

4. Спиндик кванттык сан s - атомдук спектрлердин структурасын кылдаттык менен изилдөө электрондун спин (англ. spin - ийик) деп аталган өзгөчө сапаттык мүнөздөмөсү бар экендигин көрсөттү.

Электрон өзүнүн огунун тегерегинде карама-каршы эки багытта гана айлана алат. Айланган багыттарына жараша ал оң жана терс сандык мааниге $(+\frac{1}{2}$ жана $-\frac{1}{2})$ ээ болот.

Электрондун өздүк магниттик моменти эки гана сандык мааниге ээ, болгондуктан, аны орбиталдарда (ячейкаларда) карама-каршы багытталган стрелкалар менен белгилейбиз.

Ошентип, электрондун атомдогу кванттык абалы - энергетикалык деңгээл, деңгээлче, орбиталь жана спиндин маанилеринин тобу менен, б.а. атомдогу электрондун суммалык кыймылынын энергетикалык абалдары: башкы (n), орбиталдык (l), магниттик (m) жана спиндик (s) кванттык сандар менен мүнөздөлөт.

Атом бир абалдан экинчи абалга өткөндө, ага жараша кванттык сандардын мааниси да өзгөрөт, электрондук булуту кайра түзүлөт, б.а. атом квант энергияны (фотонду) же сиңирип алат, же бөлүп чыгарат.

2.7. Атомдук орбиталдардын толтурулуш ырдети, принциптер жана эрежелер

Жогоруда биз жалгыз электрону бар суутек атомунун түзүлүшүн баяндаган моделдер менен тааныштык. Эми суутек атомунун түзүлүшүн мүнөздөөгө иштелип чыккан теориялык көз караштарды көп электрондуу атомдорду сүрөттөөгө колдонуу керелү. Суутектин атомунун түзүлүшүндөгү негизги түшүнүктөр - деңгээл, деңгээлче жана орбиталь көп электрондуу атомдордун түзүлүшүн сүрөттөөгө да колдонулат. Ал түгүл орбиталдардын

мейкиндиктеги формалары да суутектигиндей деп алынат. Көп электрондуу атомдордун электрондору энергетикалык деңгээлдерде энергияларынын жогорулашы боюнча жайгашат.

Бир эле энергетикалык деңгээлде атомдун бардык электрондору болушу мүмкүн эмес. Ошондуктан атомдун энергетикалык деңгээлдеринин электрондор менен толугу ирети бир канча принциптерге жана эрежелерге баш ийет, алар: *Паулинин, өтө аз энергиянын принциптери жана Гунд эрежеси.*

Паули принциби.

Паули атомдук спектрлерди анализдөөнүн негизинде жана мезгилдик системада элементтердин жайгашканын эске алып, өзүнүн тыюу салуу принцибин формулировкалаган: *атомдо бардык төрт кванттык сандары бирдей болгон эки электрондун болушуна тыюу салынат.* Бул принциптин маңызы - мейкиндиктин бир чекитинде эки электрондун болушу мүмкүн эмес. Ошондуктан, бир ячейкада эки гана электрондун болушунун негизги шарты алардын спиндери карама-каршы болуусу, б.а. спиндик кванттык сандары s менен айырмаланат $(+\frac{1}{2} \text{ жана } -\frac{1}{2})$. Мындай учурда калган үч кванттык сандар

эки электрон үчүн барабар болот. Бир орбиталдагы карама-каршы спиндүү эки электрон *жупташкан* деп аталат. Демек, атомдо электрондордун саны көп болсо, алар энергиясына карата башка орбиталдарда орун алат.

Паули принцибин $n=2$ ден кийинки эң сырткы кванттык деңгээлдерде 8 ден ашык электрон болбойт деген чектөө менен толуктап окуп жүрөбүз.

Көп электрондуу атомдордогу электрондор ядронун тартылуу күчтөрүнөн тышкары өздөрүнүн тегерегиндеги башка электрондордун өз ара түртүлүү күчтөрүнүн таасирине да дуушар болушат.

Ядрого жакынкы кванттык деңгээлдерден орун алган электрондор алысыраак жайгашкан электрондорду кулондук күчтөрүнүн таасиринен экрандаштырып, тосуп турушат, натыйжада сырткы электрондор менен ядронун ортосундагы тартылуу күчтөрү азайат.

Алыскы электрон менен ядронун ортосунда канчалык электрон көп болсо, ошончолук экрандоо эффектиси даана байкалат. Мисалы, литий электрондук конфигурациясы: ${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1$, б.а. экинчи энергетикалык деңгээлдеги жалгыз электрон $2s^1$ менен заряды +3 кө барабар литий ядросунун ортосунда эки электрон $1s^2$ бар. Литийдин ядросу алгач $1s^2$ электрондор менен аракеттенишкендиктен, $2s^1$ электронго +3 заряд менен эмес +1 заряд менен таасир кылат. Ушул сыяктуу эле ${}_{11}\text{Na}$ атомундагы $3s^1$ жалгыз электронуна ядронун +11 заряды менен таасир кылбастан +1 заряды гана таасир этет, себеби натрийдин ядросу $(z=+11)$ менен $3s^1$ электрондун ортосун 10 электрон ($1s^2 2s^2 2p^6$) экрандаштырып турат.

Ядронун алыстаган сайын электрондук булуттардын тыгыздыгы, энергиясы өзгөрүп отурат.

Электрондордун энергиясы ns np nd -ны карай көбөйүп, ал эми ядро менен байланыш энергиясы азайат.

Элементтердин катар номерлери чонойгон сайын орбиталдардын кезектеги электрон менен толтурулушу аз энергиянын принцибине ылайык ишке ашырылат. Негизинен биринчи иретте аз энергиялуу атомдук орбитал толтурулушу керек. Мисалы, $1s, 2s2p, 3s3p\dots3d$, бирок $3d$ менен $4s$ кайсынысы биринчи толтурулат деген об'ективдүү суроо туулат. Себеби төртүнчү кванттык деңгээлден ($n=4$) баштап кванттык деңгээлдердеги орбиталдардын энергияларынын жогорулоо ирети бузулат. Алсак, төртүнчү деңгээлдин $4s$ -орбиталынын энергиясы, үчүнчү кванттык деңгээлдин $3d$ -орбиталынын энергиясынан аз болот. Ошондуктан биринчи $4s$ -орбиталы электрондор менен толгондон кийин гана $3d$ -орбиталдар толо баштайт. Эгерде мындай болбогондо калий d-элементтердин катарына кирип калмак да, мезгилдик системанын жалпы структурасы бузулмак.

Гунд эрежеси.

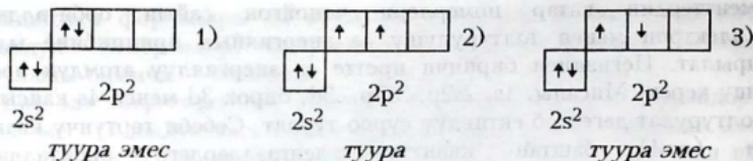
Атомдун туруктуу абалына бир орбиталда орун алган электрондордун спиндеринин абсолюттук суммалары максималдуу мааниси туура келет.

Эрежеге ылайык, берилген деңгээлченин орбиталдары электрондор менен толуу процессинде электрондор мүмкүн болсо жупташпай жалкы калууга аракеттенишет, б.а. берилген деңгээлдеги электрондордун спиндеринин суммасы максималдуу болууга умтулат. Мунун себеби эки электрон бир орбиталда жүргөндүгү электростатикалык өз ара түртүлүү күчтөрү, эки электрон эки орбиталда бирден айланып жүргөнүнө караганда көп болот. Деңгээлдеги энергиясы аз орбиталдардын саны жетишсиз болгондо гана электрондор аргасыздан жупташат. Мында эки электрондуу бир булут пайда болуп, анын спни нөлгө барабар болот.

Атомдорду, иондорду, молекулаларды изилдөөнүн натыйжасында энергетикалык деңгээлчелердин бардык орбиталдары жупташкан же жалкы электрондор менен толгон абалдары туруктуу абал болору аныкталган.

Гунддун эрежесин түшүнүү үчүн, азот менен марганецтин атомдорунун р-жана d-орбиталдарында электрондордун жайгашуу иретин карап (көрөлү: азоттун атомунун $2p$ -деңгээлчесиндеги үч электрон үч р-орбиталда $3p^2_x 3p^1_y 3p^0_z$ эмес, жалгыздан: $3p^1_x 3p^1_y 3p^1_z$ жайгашат да, биринчисинде спиндин суммасы $\frac{1}{2}$ ге, экинчисинде $\frac{3}{2}$ ге барабар, б.а. экинчисинде спиндердин саны максималдуу болот. Марганецтин $3d$ -деңгээлчесиндеги 5 орбиталдагы электрондор жупташпастан $3d^2_{xy} 3d^2_{xz} 3d^1_{yz} 3d^0_{x-y} 3d^0_z$ жалкыдан $3d^1_{xy} 3d^1_{xz} 3d^1_{yz} 3d^1_{x-y} 3d^1_z$ орун алган. Биринчисинде спиндердин саны $\frac{1}{2}$, экинчисинде $\frac{5}{2}$ ге барабар.

Көмүртектин атомунун түзүлүшүнө $1s^2 2s^2 2p^2$ төмөнкү үч схема туура келмек:



Гунддун эрежесине ылайык биринчи жана үчүнчү схемадагы электрондордун спиндеринин абсолюттук суммалары $(+1/2) + (-1/2) = 0$ барабар, ал эми экинчи схема боюнча $(+1/2) + (+1/2) = 1$ мааниге ээ болот. Ошондуктан көмүрктин атомунун түзүлүшүн экинчи схема аркылуу сүрөттөп көрсөтүү туура болот.

Энергиянын азаюу принциби же Клечковский эрежеси.

Электрондун энергиясынын элементтин катар номерине көз карандылыгын анализдөөнүн негизинде В.М. Клечковский (1954-ж.) элементтердин атомдорунун электрондук катмарларынын толуу иретин баяндаган эрежени формулировкалаган. Ал $(n+1) -$ эрежеси деп аталат. Бул эрежеге ылайык "Атомдун энергетикалык деңгээлдери электрон менен толуу иретине башкы (n) жана орбиталдык (l) кванттык сандардын суммасынын $(n+l)$ кичине сандык маанилери жооп берет". Мисалы, энергетикалык деңгээлдерге электрондордун жайгашуусун төмөнкү ирет сакталышы керек эле:

$$1s, 2s2p, 3s3p, \dots 4s3d4p, \dots 5s4d \dots 4f \text{ ж.б.}$$

Мунун себебин түшүндүрүү үчүн калийдин $3d$ жана $4s$ атомдук орбиталдарын салыштырып көрсөк электрон биринчи иретте $3d$ орбитал эмес $4s$ орбиталга жайгашат, себеби $n+l$ суммасы $4s$ -орбиталда $3d$ -орбиталдан салыштырмалуу кичине сандык мааниге ээ болот:

$$3d \longrightarrow n=3, \quad l=2, \quad n+l=3+2=5.$$

$$4s \longrightarrow n=4, \quad l=0, \quad n+l=4+0=4.$$

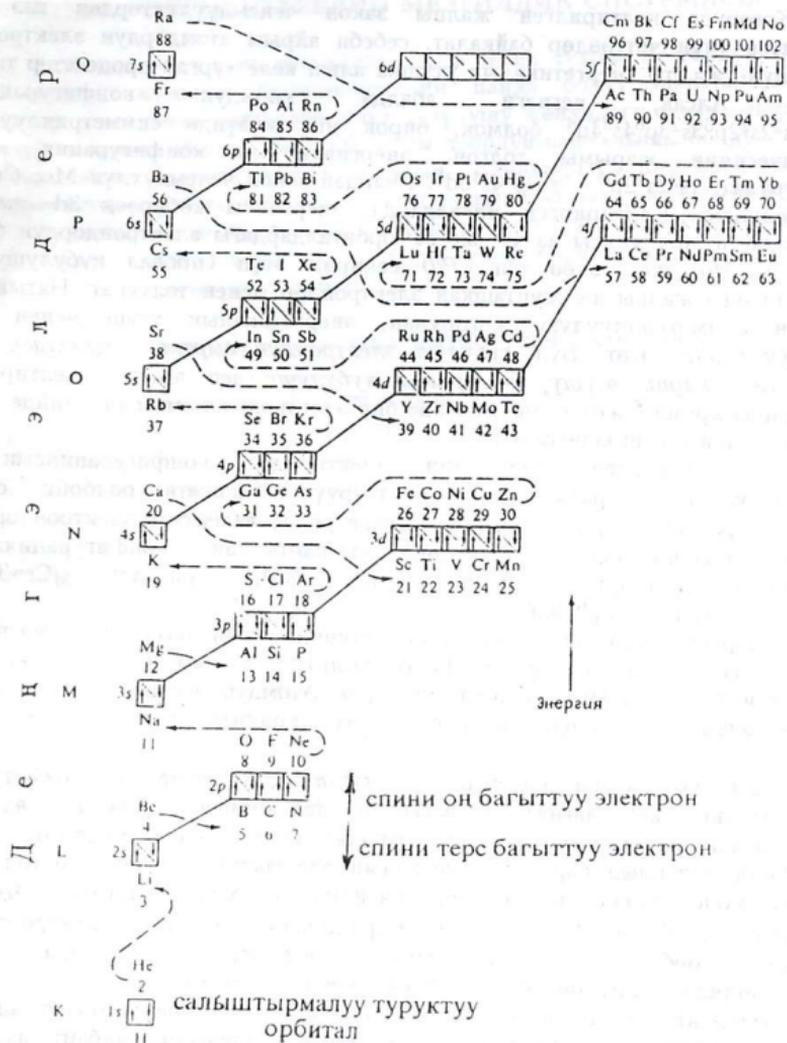
Эгерде башкы жана орбиталдык кванттык сандардын суммасы $n+l$ эки орбитал үчүн барабар болуп калса, атомдук орбиталдардын электрон менен толуу иретине n дин кичине сандык мааниси туура келет. Мисалга, $3d$ жана $4p$ атомдук орбиталдарды салыштырып көрөлү:

$$3d \longrightarrow n=3, \quad l=2, \quad n+l=3+2=5.$$

$$4s \longrightarrow n=4, \quad l=1, \quad n+l=4+1=5.$$

Мында, экөөндө тең $n+l=5$ болгондуктан деген бирдей маанилеринде, эрежеге ылайык, биринчи иретте башкы кванттык саны кичине $3n < 4n$ болгон атомдук орбитал электрон менен толтурулат. Ошондуктан катар номери 21 скандийдин электрондук конфигурациясы төмөнкүдөй болот: $Sc-1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1 4p^0$.

Ошентип, атомдук орбиталдардын электрондор менен толуу тартиби элементтердин катар номерлерине жараша 2.6-сүрөттө көрсөтүлгөндөй иретте ишке ашат.



2.6-сүрөт. Атомдук орбиталдардын электрон менен толуу прети.

Жогоруда келтирилген жалпы закон ченемдүүлүктөрдөн кээ бир элементтер үчүн четтөөлөр байкалат, себеби айрым атомдордун электрондук түзүлүшүнө жалпы энергетикалык утушка алып келе турган процесстер таасир кылат. Алсак, негизги абалда хромдун конфигурациясы $24Cr=1s^22s^22p^63s^23p^64s^24d^4$ болмок, бирок иш жүзүндө симметриялуу 3d-денгээлчесинин жарымы толгон, энергиясы аз конфигурация менен туюндурулат: $1s^22s^22p^6 3s^23p^64s^13d^5$. Мындай закон ченемдүүлүк Mo, Cu, Pd ж.б. байкалат. Келтирилген мисалдарда, энергиясы көбүрөөк 3d- же 4d-орбиталдарга энергиясы аз $4s^2$ же $5s^2$ -орбиталдардагы электрондордун бирөө (Cr, Cu, Mo) же экөө тең (Pd) секирип өтүп (провал кубулушу) d-орбиталдарды жалкы же жупташкан электрондор менен толтурат. Натыйжада атомдун симметриялуулугу жогорулап, энергетикалык утуш менен атом туруктуу абалга өтөт. Бул кубулуш электрондун сырткы денгээлден ички денгээлге секирип өтүшү же провал кубулушу деп аталат. Келтирилген мисалдарда хромдо, жезде, молибденде бир электрон, ал эми палладийде эки s-электрон ички d-денгээлчеге өттү.

Кээде берилген элементтин электрондук конфигурациясын же электрондук структурасын толук келтирүүнүн кажети болбойт, себеби химиялык реакциялардын учурунда негизги ролду валенттик электрондор гана ойнойт. Ошондуктан төмөнкүдөй кыскартылган конфигурацияларды пайдалануу ыңгайлуу: $7N=2s^22p^3$; $16S=3s^23p^4$; $19K=4s^1$; $24Cr=3d^54s^1$; $33As=4s^24p^3$; $54Xe=5s^25p^6$ ж.б.

Өткөргүч аркылуу электр тогу өткөндө анын тегерегинде магниттик талаа пайда болору белгилүү. Ошол сыяктуу эле ар бир электронду да кичинекей магнит катарында элестетүү керек. Атомдун магниттик касиеттерин изилдөө элементтин электрондук түзүлүшү жөнүндө көп маалыматтарды берет.

Магнетизмдин эки түрү бар – диамагниттүүлүк жана парамагниттүүлүк. Диамагниттик зат магнит талаасынын таасиринен түртүлөт, ал эми парамагниттик зат магнит талаасына тартылат, жалкы электрону болот.

Орбиталдардын бардыгы жупташкан электрондор менен толгон атом, ион же молекулалар диамагниттик касиетке ээ болот. Мисалы, Mg, Ca атомдору, Mg^{2+} , Ca^{2+} – иондору. Карам-каршы спиндүү электрондордун спиндик, орбиталдык, магниттик касиеттери өз ара толук компенсациялангандыктан диамагниттик касиетке ээ болот.

Эгерде атомдо, иондо же молекулада жалкы электрондор болсо, алардын спиндик, орбиталдык, магниттик касиеттери компенсацияланбайт да, атом парамагниттүү болот. Жердин магнит талаасынын таасирине компастын стрелкасы жооп берген сыяктуу парамагниттик атомдун уюлдары да тышкы магнит талаасынын таасирине тартылуу менен жооп берет.

3-глава. ЭЛЕМЕНТТЕРДИН МЕЗГИЛДИК СИСТЕМАСЫ

Д.И. Менделеев ачкан мезгилдик закон жана түзгөн мезгилдик система элементтердин, алардын бирикмелеринин пайда болуу шарттарын жана касиеттерин изилдөөдө, заттардын ички түзүлүшү жөнүндөгү окууну андан ары өрчүтүүдө чоң роль ойноду, химияда жаңы доордун башталышы болду.

Химиялык элементтердин алардын бирикмелеринин касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшүн терең чагылдырып түшүндүргөн бул закон элементтердин физика-химиялык касиеттери, алардын атомунун түзүлүшү жөнүндөгү илимий маалыматтарды иретке келтирип, ал түгүл жаңы бирикмелердин касиеттерин алдын ала айтууга мүмкүндүк берет.

3.1. Элементтерди системалаштыруунун башталышы

Элементтердин ар кандай касиеттерин салыштырып аларды эки чоң топко (металлдар жана металл эместер) бөлүүгө алып келген Я. Берцеллиус (1812-19 жж.) болгон.

Металлдар - сымаптан башкасынын бардыгы кадимки шарттарда катуу заттар. Алар металлдык жаркырактыгы, созулгучтугу, чоюлгучтугу, электрди жана жылуулукту жакшы өткөргүчтүгү менен айырмаланышат, механикалык жактан иштетүүгө, зым кылып чоюуга, жука баракчаларга чейин жалпайтууга ийкемдүү болушат.

Металл эместер кадимки шарттарда ар кандай агрегаттык абалдарда (газ, суюк, катуу) болушат. Алар металлдык жаркырактык касиетке ээ болбойт, электр тогун, жылуулукту өткөрбөйт. Механикалык жактан иштетүүгө (ийүү, чоюу, жалпайтуу) ийкемдүү болбойт, чапканда быркырап майдаланып кетет.

Элементтин кайсы топко таандык экендигин, анын химиялык касиеттери, өзгөчө алардын оксиддеринин мүнөзү аныктайт. Metallдардын оксиддери негиздик, ал эми металл эместердин оксиддери кислоталык касиеттерди көрсөтөт. Муну менен катар оксиддери амфотердик касиетке ээ болгон элементтер да кездешет. Ошондуктан бардык элементтерди эки топко бөлүү шарттуу болуп эсептелет. Мындай бөлүү элементтердин эң алгачкы биринчи системасы эле.

Кийин элементтерди системалаштыруу багытында көп окумуштуулар эмгектеништи. Алсак, И. Деберейнер (1829-ж.), Е. Ленссен (1857-ж.), М. Петтенкофер (1858-ж.), Бегье де Шанкуртуа (1857-ж.), Дж. Ньюлендс (1863-ж.), Л. Мейер (1868-ж.) ж.б. Булардын ичинен Дж. Ньюлендс менен Л. Мейердин иштерине токтолуп кетели. Дж. Ньюлендс ошол мезгилдеги белгилүү элементтерди бир катар жайгаштырып көрүп, берилген элементтин касиеттерин, андан кийин жайгашкан 8-чи элемент кайталарын байкап, музыканын октавасына окшош октавалар закону деп атаган. Ошентип, элементтердин касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшүнүн идеясын Ньюлендс байкаган.

Л. Мейер элементтин атомдук көлөмү менен массасынын ортосундагы көз карандылыктын графигин түзүп, ал 28 элементтен турган таблицасын жарыялаган.

Бул таблицаны түзүп, анализдеп бүткөндөн кийин Л.Мейер “элементтердин атомдук массаларынын өлчөмүндө закон ченемдүүлүк бар экендиги шексиз” деп корутундулаган.

1869-жылы Д.И. Менделеев өзүнүн таблицасынын биринчи вариантын жарыялагандан кийин Л.Мейер мурунку аракеттерин кайталап көрүп, Д.И.Менделеевдин системасына окшош 16 тик катардан турган таблицасын түзгөн. Бирок бул таблицага суутек, бор сыяктуу элементтер кирбей калган. Чынында, Л.Мейер элементтердин атомдук көлөмдөрүнүн мезгилдик кайталанышын далилдеп, мезгилдик закону ачуунун босогосунда турса да, ал закон ченемдүүлүктөрдү терең түшүнүп, жүйөлүү корутундуларды чыгарууга батынган эмес. Ал түгүл Д.И. Менделеевдин бир катар элементтердин атомдук массаларын оңдоп өзгөрткөнүнө жана кээ бир элементтердин атомдук массаларын, касиеттерин алдын ала айткандарына Л. Мейер ишенбей чочулап, өзүнүн таблицасынын экинчи вариантын жарыялаганда, ... “Бирок ушундай эн начар жоболордун негизинде азыр кабыл алынган атомдук массаларды өзгөртүү эрте” деп жазган.

Д.И. Менделеев элементтерди системага келтирүүдө атомдук массаны негиз кылып алат, барыдан мурда ошол кезде белгилүү болгон 63 элементтин ар бирин өзүнчө карточкаларга жазып, аларды атомдук массаларынын чоңоюшу боюнча үзгүлтүксүз катарга жайгаштырат. Аны анализдеп көрүп, белгилүү бир аралыктан кийин элементтердин касиеттеринин кайталангандыгын байкап, ал карточкалардын катарын түрдүү узундуктагы бөлүктөргө бөлөт. Акырында карточкалардын тобун бири-бирине салыштырып көрүп, касиеттери окшош элементтердин карточкалары бир түз сызыкта жаткыдай кылып жайгаштырат. Бул таблицаны карап отуруп, кээ бир элементтердин атомдук массаларынын туура эмес экендигин байкайт, кээ бирлерин болсо (мисалы, иод) химиялык касиеттерине жараша орноштурат. Элементтердин системасынын биринчи вариантын 1869-жылы Д.И. Менделеев көрүнүктүү окумуштууларга жиберип, андан кийин орус химиялык коомунун заседанисинде билдирүү жасайт. Д.И. Менделеевдин мезгилдик законунун негизги жоболору төмөнкүлөр эле:

1. Атомдук массаларынын чоңоюшу боюнча жайгаштылынган элементтердин касиеттери мезгилдүү өзгөрөт;
2. Элементтин атомдук массасынын өлчөмү анын мүнөзүн аныктайт;
3. Жаратылышта көп таралган элементтердин атомдук массалары кичине болуп, касиеттери кескин өзгөрөт, булар акыркы мезгилдик таблицадагы биринчи үч мезгилдин элементтери;
4. Дагы ачыла элек, белгисиз элементтердин ачылышы күтүлөт;
5. Элементтин аналогдору белгилүү болсо, анын атомдук массасынын сандык маанисин тактап, оңдоого болот;

6. Элементтердин атомдук массаларынын өлчөмдөрү боюнча алардын кээ бир аналогдорун ачууга шарт бар.

1869-жылы жарыялаган Д.И. Менделеевдин мезгилдик системасынын таблицасы 3.1-таблицада келтирилген.

3.1-таблица

1871-жылы англис тилинде биринчи ирет жарыяланган
Д.И. Менделеевдин таблицасы

	Группа I R ₂ O	Группа II RO	Группа III R ₂ O ₃	Группа IV RH ₄ RO ₂	Группа V RH ₃ R ₂ O ₅	Группа VI RH ₂ RO ₃	Группа VII RH R ₂ O ₇	Группа VIII RO ₄
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	-44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59 Ni=59, Cu=63
5	(Cu=63)	Zn=65	-68	-72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	-100	Ru=104, Rh=104 Pd=106, Ag=108
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	I=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140				
9								
10		?Er=178	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184		Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Ti=204	Pb=207	Bi=208			
12				Th=231		U=240		

Бул таблицаны түзүүдө Д.И. Менделеев, ошол кезде белгисиз элементтерге бош орун калтырып кеткен. Мисалы, бардык белгилери боюнча кремнийдин астынан орун ала турган элемент (A=72) ошол убакта белгисиз эле, ошондуктан ал орунду бош калтырып, ал элементти “экасилиций” деп шарттуу атап койгон. Бул сыяктуу бош орундарды ошол убакта ачыла элек бир катар элементтерге калтырбастан, айрымдарынын касиеттерин алдын ала айткан: “экасилиций” – германий (A=72), “экабор” – скандий (A=44), “экаалюминий” – галлий (A=68). Бул элементтердин алдын ала айтылган касиеттеринин туура экендигин төмөндө келтирилген “экасилиций” менен германийдин касиеттерин салыштыруудан ачык айкын көрүүгө болот:

Элементтин	Экасилиций	Германий
касиеттери	Es	Ge
Атомдук масса, м.а.б.	72	72,6
сырткы көрүнүшү (түсү)	Боз металл	Боз металл

Балкып эрүү температу-
расы, К

жогору

1231

Тыгыздыгы, г. см⁻³

5,5

5,36

Кислота ж-а жегичтер
м-н аракеттениши

Кислота, жегичтер-
дин таасирине ту-
руктуу

HCl, H₂SO₄
м-н аракеттениш-
пейт, HNO₃ м-н
реакциялашат.

Оксидинин формуласы
жана тыгыздыгы, г. см⁻³
Сульфидинин форму-
ласы ж-а касиеттери

EsO₂ 4,7
EsS₂, сууда эрибейт;
сульфид аммонийдин
эритмесинде эрийт.

GeO₂ 4,70
GeS₂, сууда эрибейт;
сульфид аммонийдин
эритмесинде эрийт.

Хлоридинин формуласы
Хлоридинин кайноо тем-
пературасы, К
Хлоридинин тыгыздыгы,
г. см⁻³

EsCl₄

GeCl₄

373

376

Элементти алуу ыкмасы

1,90

1,88

EsO₂ же K₂E₅F₆
Натрий м-н калыбы-
на келтирүү

K₂GeF₆
Натрий м-н калы-
бына келтирүү

✓ Белгисиз элементтин, мисалы, германийдин касиеттерин алдын ала айтуу үчүн Д.И. Менделеев анын үстүңкү жана ылдыйкы жагында жайгашкан элементтердин кремний менен калай гана эмес, алардын оң жагындагы фосфор, мышьяк, сурьманын жана алардын бирикмелеринин касиеттерин да эске алган. Касиеттери алдын ала айтылган үч элементти: 1875-жылы Лекор де Буабодран (Франция) галлийди (экаалюминийди), 1879-жылы Ларс Нильсон (Швеция) скандийди (экаборду); 1896-жылы Винклер (Германия) германийди (экасилицийди) ачышып, Д.И. Менделеевдин алдын ала айткандары толук ырасташты.

Д.И. Менделеев өзүнүн мезгилдик таблицасын түзүп жатканда бир кыйла элементтердин атомдук массаларын тактап, бир катарына оңдоо киргизген. Мисалы, ошол мезгилдеги кабыл алынган хромдун жогорку оксидинин валенттүүлүгүн 5 тең бга оңдоп, анын белгилүү эквиваленти (Э_{Cr}=8,66) боюнча кабыл алынган туура эмес атомдук массасынын (A_{Cr}=5·8,66=43,30 м.а.б.) ордуна хромдун туура атомдук массасынын маанисин (A_{Cr}=6·8,66=51,96 м.а.б.) киргизген. Ошондой эле индийдин эквиваленти 38,5 валент түүлүгү 2, демек атомдук массасы 77ге барабар деп кабыл алынган, андай болсо, ал мышьяк (A_{As}=75) менен селендин (A_{Se}=79) ортосунан орун алуу керек эле. Бирок индийдин касиеттери мышьяк менен селендин касиеттерине такыр жакындабагандыктан, индийдин касиеттерин кайрадан карап чыгып, анын валенттүүлүгү 3кө барабар, демек атомдук массасы 114,8 м.а.б. ке барабар деп тактап, аны мезгилдик системанын III группасындагы азыркы алып турган ордуна жайгаштырган.

Ошентип, мезгилдик закон Д.И. Менделеевге бир катар элементтердин ээлеген ордун, атомдук массаларын жана кычкылтек боюнча валенттүүлүктөрүн тактап ондоого мүмкүндүк берди (Be, Cl, V, Cr, In, Th, La, U ж.б.). Муну менен катар ал бир нече элементтердин касиеттерин алдын ала айтып, аларга мезгилдик системада орун калтырган (Sc, Ge, Ga, Te, Re, Po, Ra, Ac, Pa ж.б.). Бул фактылар гениалдуу окумуштуу Д.И. Менделеев ачкан мезгилдик закон – жаратылыштын көп закон ченемдүүлүктөрүн ичине камтыган табигый жалпы закон экендигин далилдейт.

3.2. Д.И. Менделеевдин мезгилдик закону

Жаратылыштын жалпы законун туюндурган улуу илимий ачуусунун натыйжасы – мезгилдик законго Д.И. Менделеев өзү мындай аныктама берген: *элементтердин жана алардын бирикмелеринин касиеттери атомдук массаларына мезгилдик көз карандылыкта болот.*

Мезгилдик системадагы элементтердин орун алуу иретинде закондон кээ бир четтөөлөр байкалат. Мисалы, атомдук массасы азыраак болсо да Д.И. Менделеев никелди кобальттан кийинки орунга коюп кобальтка караганда никелдин касиеттери палладий менен платинага көбүрөөк окшоштугун көрсөткөн. Ошондой эле атомдук массаларынын өлчөмүнө жараша теллур ($z=52$) йоддон ($z=53$) кийинки орунга коюлмак, бирок химиялык касиеттеринин окшоштугуна жараша теллурду күкүрт менен селендин, йодду хлор менен бромдун астына жайгаштырган. Же, асыл газдар ачылгандан кийин калийге ($z=19$) караганда аргондун ($z=18$) атомдук массасы көбүрөөк экендигине карабастан касиеттерине жараша калий I A группага, аргон O группага жайгаштырылган. Ошентип, Д.И. Менделеев өзүнүн таблицасын түзүүдө жалаң эле атомдун массасынын чоңоюшуна таянбастан элементтердин касиеттерине да көп көңүл бөлгөн. Жалпы алганда, элементтердин катар номерлеринин жогорулоо ирети, алардын атомдук массаларынын чоңоюшуна шайкеш келет. Элементтердин мезгилдик системада жайгашкан ирети, б.а. Д.И. Менделеевдин мезгилдик законунун тууралыгы – кийинчерээк тажрыйба жүзүндө далилденди.

1913-ж. Мозли элементтин катар номери менен толкун узундугунун байланышын эксперименталдык түрдө далилдеди:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(z - 1)$$

мында, $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ толкун узундугунун тескери мааниси же толкундук сан; a – берилген сериядагы сызыктардын туруктуу чоңдуктары; Z – элементтин катар номери.

Ошентип, Мозлинин закону элементтердин катар номерлери жөн гана коюлган сандар эмес, белгилүү бир физикалык маңызы бар экендигин

көрсөттү. Бул закон мезгилдик системадагы элементтердин прээтинин тууралыгын, алардын катар номерлери атомдун ички структурасына байланыштуу экендигин ырастады.

Атом электронейтралдуу система болгондуктан, анын оң жана терс заряддарынын саны барабар, б.а. бир протонго (заряды +1) бир электрон (заряды -1) туура келет.

✓ 1920-жылы Чэдвик эксперименталдык түрдө ядронун оң зарядынын өлчөмү боюнча эсептеп чыгарган.

Табылган ядронун заряды элементтин катар номерине абдан жакын болуп чыккан. Ошентип, атомдун ядросунун зарядынын өлчөмү (протондордун саны) экспериментте далилденгенден тартип ядронун заряды (z) атомдук масса (A) сыяктуу эле маанилүү константа болуп калды. Атомдун түзүлүшүн баяндаган илимий ачылуулардан кийин мезгилдик законго төмөнкүдөй аныктама берилип жүрөт:

Элементтер жана бирикмелеринин физикалык, химиялык касиеттери алардын катар номерлерине мезгилдик көз карандылыкта болот.

Д.И. Менделеев ачкан мезгилдик законду маңызын терең түшүнүү үчүн анын сандык туюндурмасы – элементтердин мезгилдик таблицасынын формалары менен таанышуу зарыл.

3.3. Мезгилдик таблицанын формалары

Элементтердин мезгилдик системасынын таблицасын Д.И. Менделеев түзгөндөн бери 130 жылга жакын убакыт өтсө дагы анын конструкциясы, ички маңызы өзгөрбөй келе жатат. Ал гана эмес улам жаңы илимий ачылуулар мезгилдик системанын тууралыгын далилдеп, аны андан ары байытып жатат. 1869-жылдан берки убакыттын ичинде көп окумуштуулар мезгилдик таблицанын ар кандай формаларын сунуш кылышты. Бирок алардын бири дагы баштапкы таблицага орчундуу өзгөрүү киргизе алышпады. Мезгилдик таблицаны түзүүчүлөр элементтерди конус, цилиндр, пирамида же башка геометриялык фигуралардын бетине ар кандай претте спираль, көлөм ж.б. түрүндө, жайгаштырып да көрүштү, бирок маңызы багы эле бойдон калды. Салыштыруу претинде мезгилдик таблицанын кээ бир формаларын китептин башында жана аягында форзацта келтирдик. Мезгилдик системанын узун мезгилдүү варианттарында s -, p -, d -, f -элементтердин бардыгы таблицада өздөрүнө тиешелүү орундарын ээлеп, элементтердин касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшүн ачык көрсөтүп турганы менен мындай узун таблицаны пайдалануу өтө ыңгайсыз.

Узун мезгилдүү таблицага караганда кыска мезгилдүү таблица алда канча компакттуу жана пайдаланууга оңой болгондуктан анын конструкциясына токтоло кетели. Бул таблицада группаларга I-VIII цифралар коюлган (3.2-таблица).

Д.И.МЕНДЕЛЕЕВ АЧКАН ХИМИЯЛЫК ЭЛЕМЕНТТЕРДИН МЕЗИЛДИК СИСТЕМАСЫ
3.2-таблица.

Мезгилдер		Э Л Е М Е Н Т Т Е Р Д И Н Г Р У П П А Л А Р Ы											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
I	1	1 H СУУТЕК 1,00797										VIII 2 He Гелий 4,003	
II	2	3 Li Литий 6,939	4 Be Бериллий 9,012	5 B Бор 10,811	6 C Көмүртек 12,01115	7 N Азот 14,007	8 O Кычкылтек 15,9994	9 F Фтор 18,998				10 Ne Неон 20,183	
III	3	11 Na Натрий 22,990	12 Mg Магний 24,312	13 Al Алюминий 26,982	14 Si Кремний 28,086	15 P Фосфор 30,974	16 S Күкүрт 32,064	17 Cl Хлор 35,453				18 Ar Аргон 39,948	
IV	4	19 K Калий 39,102	20 Ca Кальций 40,08	Sc 21 Скандий 44,956	Ti 22 Титан 47,90	V 23 Ванадий 50,942	Cr 24 Хром 51,996	Mn 25 Марганец 54,938	Fe 26 Темір 55,847	Co 27 Кобальт 58,933	Ni 28 Никель 58,71		
V	5	Cu 29 Жез 63,546	Zn 30 Цинк 65,37	31 Ga Галлий 69,72	32 Ge Германий 72,59	33 As Мышьяк 74,9216	34 Se Селен 78,96	35 Br Бром 79,904				36 Kr Криптон 83,80	
	6	37 Rb Рубидий 85,47	38 Sr Стронций 87,62	Y 39 Итрий 88,905	Zr 40 Цирконий 91,22	Nb 41 Нобий 92,906	Mo 42 Молибден 95,94	Tc 43 Технеций [99]	Ru 44 Рутений 101,07	Rh 45 Родий 102,905	Pd 46 Палладий 106,4		
	7	Ag 47 Күмүш 107,868	Cd 48 Кадмий 112,40	49 In Индий 114,82	50 Sn Калай 118,69	51 Sb Сурьма 121,75	52 Te Теллур 127,60	53 I Йод 126,904				54 Xe Ксенон 131,30	
VI	8	55 Cs Цезий 132,905	56 Ba Барий 137,34	La* 57 Лантан 138,91	Hf 72 Гафний 178,49	Ta 73 Тантал 180,948	W 74 Вольфрам 183,85	Re 75 Рений 186,2	Os 76 Осий 190,2	Ir 77 Иридий 192,2	Pt 78 Платина 195,09		
	9	Au 79 Алтын 196,967	Hg 80 Сымап 200,59	81 Tl Таллий 204,37	82 Pb Свинец 207,19	83 Bi Висмут 208,980	84 Po Полоний [210]	85 At Астат [210]				86 Rn Радон [222]	
VII	10	87 Fr Франций [223]	88 Ra Радий [226]	Ac** 89 Актиний [227]	Ku 104 Курчатовий [264]	Ns 105 Нильсборий [261]		106 [261]					
	8e	Pr 59 Прометий 140,12	Ne 60 Неодим 144,24	Sm 62 Самарий 150,35	Eu 63 Европий 151,96	Gd 64 Гадолиний 157,25	Tb 65 Тербий 158,924	Dy 66 Диспрозий 162,50	Ho 67 Гольмий 164,930	Er 68 Эрбий 167,26	Tm 69 Тулий 168,934	Yb 70 Иттербий 173,04	Lu 71 Лютеций 174,97
**Актиний-оңдур	Th 90 Торий 232,038	U 92 Уран 238,03	Np 93 Нептуний [237]	Pu 94 Плутоний [242]	Am 95 Амерций [243]	Cm 96 Кюрий [247]	Bk 97 Берклий [247]	Cf 98 Калифорний [249]	Es 99 Эйнштейний [253]	Fm 100 Фермий [253]	Md 101 Менделеевий [256]	Nb 102 Нобелий [255]	Lr 103 Лоренсий [257]

Д.И. Менделеев мезгилдик системаны түзгөн убакта инерттүү газдар белгисиз эле, алар ачылгандан кийин башка элементтер менен бирикме пайда кылбагандыгына байланыштуу валенттүүлүгү нөлгө барабар деп «0» группасына жайгаштырышкан. Гелийден башкасынын баарынын сырткы электрондук катмарында 8 электрон ($ns^2 np^6$) болгондуктан кээде инерттүү газдарды VIII группанын башкы подгруппасынан орун берген ыңгайлуу.

Группа деген кедирги түшүнүк. Группаларда касиеттери окшобогон элементтер болушу да мүмкүн. Мисалы, VI группадагы күкүрт менен хром, VII группадагы хлор менен марганецти алсак, күкүрт менен хлор типтүү металл эместер, металлдар менен туздарды пайда кылат. Оксиддеринин суудагы эритмелери күчтүү кислоталар болуп эсептелет. Ал эми хром менен марганец болсо металлдар, металл эместер менен туздарды пайда кылат да, суудагы эритмелеринде оң пондор түрүндө жүрөт. Кычкылтек менен бир нече катуу оксиддерди пайда кылат, алардын жогорку оксиддеринин суудагы эритмелери кислоталар, ал эми төмөнкү оксиддери негиздер болуп эсептелишет. Бара-бара группа менен катар, элементтердин өтө окшош касиеттерин тереңирээк бириктирген подгруппа деген түшүнүк акырындык менен такталып отурду.

Подгруппа атомдорунун электрондук түзүлүшү окшош, демек жалпы химиялык касиеттери дагы өтө жакын элементтердин тобу.

Подгруппалар 3 категорияга: *башкы, кошумча жана* системанын астына жайгаштырылган лантаноид, актиноиддер болуп бөлүнөт. I жана II группаларда башкы подгруппалардын элементтери (I A, II A) солго жылдырылып, кошумча подгруппалардагылар (I B, II B) оңго жылдырылып, ал эми III-VIII группаларда, тескерисинче, башкы подгруппалардын элементтери (III A-VIII A) оңго, кошумча подгруппалардагылар (III B-VIII B) солго жылыштырылып жайгаштырылган.

Башкы подгруппаларда элементтердин саны көп, узун болот. Бул подгруппаны баштаган элементтер экинчи мезгилден орун алышкан. Бардыгы болуп 8 башкы подгруппа бар, алар I A-VIII A менен белгиленген. Булардын өзгөчөлүгү – акыркы электрондору прети менен атомдорунун эң сырткы энергетикалык катмарларынын s-жана p-орбиталдарында жайгашат да, алардын бардыгы валенттик электрондор болуп эсептелет.

Кошумча подгруппалар кыска, элементтеринин саны башкы подгруппаларга караганда азыраак болот. Аларды баштаган элементтер 4 мезгилден орун алышкан. Кошумча подгруппаларга I B-VIII B цифралары коюлган. Алардын бардыгы дээрлик металлдар болуп эсептелет. Бул элементтердин өзгөчөлүгү, алардын акыркы электрондору атомдун эң сырткы катмарларына жайгашпастан, сыртынан ичин көздөй эсептегенде экинчи катмарларынын d-орбиталдарына орун алган. d-элементтердин II B, III B, кошумча подгруппалардагылардан башкасынын бардыгы өзгөрмө валенттүүлүктү көрсөтөт, себеби реакция учурунда булардын d-электрондору химиялык байланыш пайда кылууга катышат, төмөнкү оксиддери негиздик, ал

эми жогорку оксиддери кислоталык касиеттерди көрсөтөт. Ошондуктан бул d-элементтерди *өтмө элементтер* деп аташат.

Экинчилик кошумча подгруппалар эң кыска болуп 6-мезгилден башталат. Булардын өзгөчөлүгү акыркы электрондору алардын атомдорунун эң сырткы кванттык катмарынын ичин көздөй эсептегенде 3-чү деңгээлдин f-орбиталында орун алган. Касиеттери өтө окшош бул f-элементтерди *лантаноиддер* жана *актиноиддер*, жалпы эле *ички өтмө элементтер* деп аташат, таблицанын алдына бөлүп өзүнчө жайгаштырышат.

Жогоруда айтылгандарды талдаганда ар бир жуп сан менен башталган мезгилде элементтердин подгруппаларынын жаңы категориясы кошулуп жаткандыгы байкалат. Демек, эгерде 8-мезгилдин элементтери синтезделсе, үчүнчүлүк кошумча подгруппанын 18 элементи (g-элементтер) кошулуп, мезгилдеги элементтердин саны 50 гө жетмек.

Таблицадагы горизонталдык графалар - *мезгилдер* деп аталып, мезгилдердин биринчи үчөө бир катардан *кичине мезгилдер*, калгандары эки катардан туруп, *чоң мезгилдер* деп аталат.

Типтүү жегич металлдардан башталып, типтүү металл эместер менен аяктап, инерттүү газ менен бүткөн элементтердин катары мезгил деп аталат.

Мезгилдердеги элементтердин саны төмөнкүдөй өзгөрөт:

1-мезгилде 2; 2, 3-мезгилде 8; 4, 5-мезгилде 18, ал эми 6-мезгилде 32, бүтпөгөн 7-мезгилде да 32 элемент болуу керек.

Мындан төмөнкү корутундулар келип чыгат:

1. Таблицада мезгил канчалык төмөн жайгашса, ошончолук узун болот, б.а. улуулам кийинки мезгилдеги элементтердин саны көбөйүп отурат.

2. *Элементтердин саны бирдей жанаша жайгашкан эки мезгилди диада деп аташат.* Алсак, II, III мезгилдерде - 8; IV, V мезгилдерде - 18; VI, VII мезгилдерде - 32 элемент бар.

3. 8, 18, 32 натуралдык сандардын катарынын эки эселенген квадраттары болуп эсептелет: $2 \cdot 2 = 4$; $2 \cdot 2^2 = 8$; $2 \cdot 3^2 = 18$; $2 \cdot 4^2 = 32$; $2 \cdot 5^2 = 50$ ж.б. Демек, ар бир диададагы элементтердин саны кванттык деңгээлге бата турган электрондордун максималдуу санына - $2n^2$ барабар.

4. Ар бир жаңы мезгилде жаңы электрондук катмар электрондор менен толтурулуп, ар бир жуп сан менен башталган мезгилде элементтердин жаңы тобу (p-, d-, f- ж.б.) кошулуп отурат.

Д.И. Менделеевдин мезгилдик системасынын ички түзүлүшүн баяндаган айрым маселелер, мисалы, окшош элементтердин тобун жайгаштыруу боюнча ушул убакытка чейин бирдиктүү пикирге келе албай, илимий, талаш-тартыштар улантылып келе жатат. Алсак, II В подгруппанын өтмө элементтерин (*Zn, Cd, Hg*) бир катар окумуштуулар өтмө элементтерге кошушпайт, себеби, алардын пикири боюнча $(n-1) d^{10} ns^2$ - конфигурация акыркы электрон ns-деңгээлчесине келип орун алгандыктан s-элементтерге окшош деп эсептешет; же лантан менен активий мүнөздүү d-элементтер болсо да, айрым окумуштуулар аларды f-элементтердин өкүлү катарында эсептешип, тескерисинче лютетий менен

лоуенсидди d-элементтерге кошуу жүрүшөт; же инерттүү газдарды, айрымдары VIII группанын башкы подгруппасы (VIII A) катарында эсептешсе, башкалары "O" группа деп белгилешет. Бирок, бул маселелер мезгилдик системанын ички түзүлүшүнө эч кандай деле маңыздуу өзгөрүү киргизе албастыгы шексиз.

Кандай болгондо да Д.И. Менделеев түзгөн таблицанын фундаменти өзгөрбөстөн, кийинки илимий ачылыштар анын тууралыгын ырастап, эксперименталдык далилдер менен бекемдеп келе жатат. Элементтердин жана алардын бирикмелеринин касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшүн терең өздөштүрүү үчүн бир катар жаңы түшүнүктөр менен таанышуу талапка ылайыктуу. Алар атомдун өлчөмү, иондошуу потенциалы, атомдун электронго жакындыгы (тектешиги), терс электрдүүлүгү, окистенүү даражасы ж.б.

3.4. Атомдук көлөм. Атом жана ион радиустары

Азыркы мезгилдеги теориялык көз караштар боюнча атомду электрондук булут катарында элестеткендиктен, анын чегин так аныктоо мүмкүн эмес, демек, атомдун өлчөмү деген түшүнүккө аныктама берүүгө жана аны тажрыйба жүзүндө ченеп алууга мүмкүн эмес. Бирок эки жанаша атомдун ядролорунун ортосундагы аралыкты өлчөөгө болот, ал эки атомдун электрондук булуттарынын радиустарынын суммасына барабар. Ядролук аралыктын негизинде элементтин атомунун өлчөмү жөнүндө салыштырма маалымат алынат.

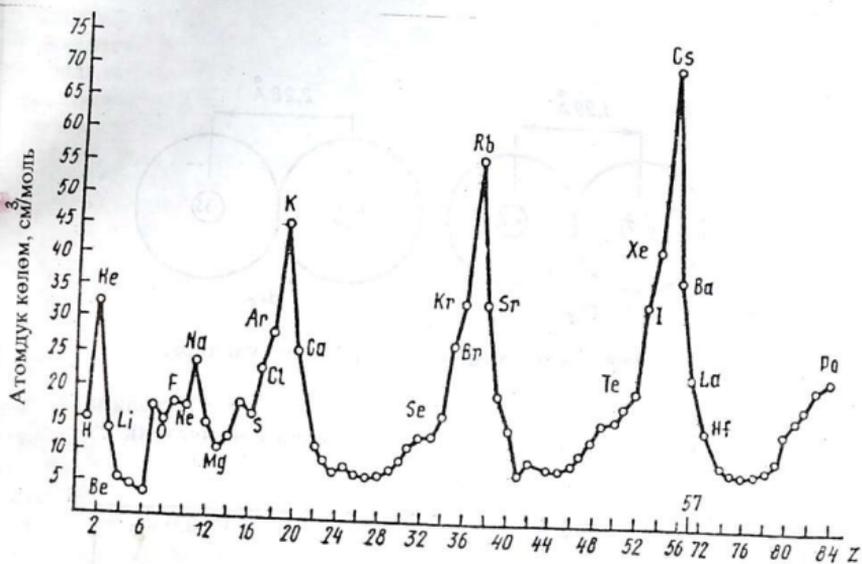
Чынында эле элементтин атомдук массасы менен тыгыздыгы белгилүү болсо, анын молдук көлөмүн (V_M) эсептеп алуу жеңил:

$$V = A/d,$$

мисалы, $V_{Al} = 26,98/2,70 = 10 \text{ см}^3/\text{моль}$. Бирок, бул формула боюнча эсептеп табылган атомдук көлөмдү баяндаган чоңдуктар дайыма эле чындыкка жооп бербейт, себеби көпчүлүк заттардын молекулалары катуу абалда ар түрдүү кристаллдык формаларда кездешип, тыгыздыктары да түрдүү болот, мисалы: алмаз $\rho = 3,51 \text{ г·см}^{-3}$, графит $\rho = 2,26 \text{ г·см}^{-3}$.

Ошондой болсо дагы элементтердин атомдук көлөмдөрү алардын касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшүн баяндаган негизги көрсөткүчтөрүнүн бири экендигине көңүл бөлүп, Л. Мейер өзүнүн мезгилдик таблицасын түзгөн. Элементтердин атомдук көлөмдөрүнүн алардын катар номерлеринен мезгилдүү көз карандылыгын баяндаган график 3.1-сүрөттө келтирилген.

Графиктен атомдук көлөмдөрдүн максимумдарын щелочтуу металлдар - Li, Na, K, Rb, Cs (тыгыздыгы аз, атомдук көлөмдөрү чоң), минимумдарын III A группанын элементтери - B, Al менен өтмө элементтер - Co, Rh, Os (тыгыздыгы чоң, атомдук көлөмдөрү кичине) ээлеп тургандыгы көрүнүп турат.

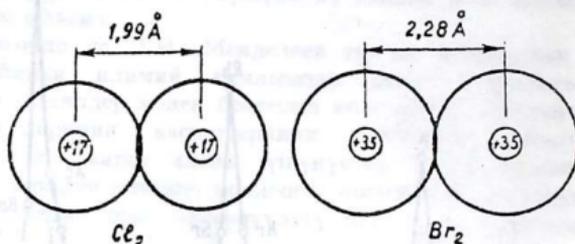


3.1-сүрөт. Элементтердин атомдук көлөмдөрү

Катуу заттар менен газ абалындагы молекулалардын атомдук радиустарын азыркы мезгилде жанаша жайгашкан эки атомдун ядролорунун ортосундагы аралыгы катарында, б.а. коваленттик радиустарды байланыштын узундугу боюнча аныкташат (3.2-сүрөт).

Келтирилген эки ядронун ортосундагы аралыктардан хлордун атомунун коваленттик радиусу $1,99:2=0,99 \text{ \AA}$, бромдуку $2,28:2=1,14 \text{ \AA}$ экендигин табуу жеңил. Мындай заттардын коваленттик радиустары атомдук радиустарына барабар. Көпчүлүк учурда коваленттик молекула пайда кылган эки атомдун байланышынын узундугу, алардын коваленттик радиустарынын суммасына барабар болот. Мисалы, төрт хлордуу көмүртектин (CCl_4) молекуласындагы C-Cl байланышынын узундугу экөөнүн коваленттик радиустарынын суммасына $0,77+0,99=1,76 \text{ \AA}$ барабар (3.3-таблицаны карагыла).

Ал эми металлдарда ядролорунун ортосундагы аралык атомдук радиустарынын суммасына барабар, бирок коваленттик радиустары салыштырмалуу кичине болот. Себеби кристаллдык торчонун муундарында жайгашкан металлдын оң иондорунун ортосунда өз ара кулондук түртүлүү күчтөрү аракет кылат.



3.2-сүрөт. Хлор менен бромдун молекулалары

3.3-таблица

Кээ бир элементтердин атомдук жана коваленттик радиустары

Элемент	Атомдук радиус, \AA	Жалкы байланыштын коваленттик радиусу, \AA	Иондук радиус, \AA
Литий	Li 1,52	1,25	Li ⁺ 0,60
Натрий	Na 1,86	1,57	Na ⁺ 0,95
Калий	K 2,36	2,02	K ⁺ 1,33
Барий	Ba 2,21	1,98	Ba ²⁺ 1,35
Көмүргөк	C 0,77	0,77	-
Фосфор	P 1,10	1,10	-
Хлор	Cl 0,99	0,99	Cl ⁻ 1,81
Бром	Br 1,14	1,14	Br ⁻ 1,95
Иод	I 1,33	1,33	I ⁻ 2,16

Мезгилдерде щелочтуу металлдардан галогендерге карай элементтердин атомдук радиустары кичирейип отурат. Мунун себеби ар бир мезгилде солдон оңго карай атомдун ядросунун эффективдүү заряды чоңоет, атомдун сырткы деңгээлиндеги электрондору менен болгон электростатикалык тартылуу күчү өсөт. Ал эми группаларда болсо улам жаңы энергетикалык деңгээл электрондор менен толуп жаткандыктан электрондук булуттардын өлчөмү чоңоет, бирок ядронун эффективдүү заряды дээрлик өзгөрбөйт.

Иондук радиус кристаллды түзгөн иондордун аралыктары боюнча аныкталат. Рентгенструктуралык изилдөөлөр иондордун ортосундагы аралыкты

так ченеп алууга мүмкүндүк берет, бирок аларды ар бир ионго тиешелүү үлүштөргө бөлүү кыйын. Ошондой болсо дагы көп тажрыйбалык ченөөлөрдүн натыйжасында бири-бирин ырастаган чоңдуктарды алууга болот. Электронейтралдуу атомдордун электрондорун жоготуунун натыйжасында пайда болгон оң заряддуу иондордун өлчөмү баштапкы атомдордон дайыма кичине, тескерисинче, терс заряддуу иондор электрондорду кошуп алуунун натыйжасында пайда болгондуктан баштапкы атомдордон көлөмү дайыма чоң болот. Атомдук жана иондук радиустардын айырмалары кошуп алган же берген электрондордун санына жараша болот. Мисалы, марганецтин (Mn) атомдук радиусу $r_{Mn} = 1,29 \text{ \AA}$, ал эми Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} иондорунун радиустары 0,80; 0,71 жана 0,60 \AA барабар.

Бир группадагы элементтердин атомдук радиустары жогорудан төмөн карай узарганы менен эң сырткы электрондорго таасир кылган ядронун эффективдүү заряды дээрлик бир деңгээлде сакталат. Мисалы, жегич металлдарда жогорудан төмөн карай энергетикалык деңгээлдердин саны көбөйгөнүнө жараша улам атомдук радиустары чоңоюп отурат. Ошол эле иретте атомдун ядросунун заряды чоңоюп жаткандыктан ага жараша ички электрондук булуттар ныкталып ядрога жакындап, атомдордун орточо радиусу азаят, себеби ядронун заряды өскөн сайын анын электрондор менен кулондук тартылуу күчү көбөйөт. Алсак, үч протону бар литий атомунун радиусунан натрий атомунун радиусу алда канча чоң, бирок натрий атомунун экинчи деңгээлинин радиусу (натрий ионунун радиусу - Na^+) литий атомунун радиусунан кичине, себеби литийдин экинчи деңгээлдеги электрондук булутуна анын ядросунун +3 заряды гана таасир этсе, натрийде ошол эле экинчи деңгээлдин электрондоруна натрий ядросу +11 заряды менен таасир этет. Ошондуктан Na^+ иону литий атомунан, K^+ иону натрий атомунан, Rb^+ иону калий атомунан кичине болот, бул закон ченемдүүлүк мезгилдик системанын бардык группаларында байкалат.

Элементтин катар номери өскөн сайын сырткы энергетикалык деңгээлге улам жаңы электрон, ал эми ядрога протон кошулуп тургандыктан мезгилдерде солдон оңго карай атомдун радиустары азаят. Натыйжада мезгилде ядронун эффективдүү заряды чоңоюп, атомдук радиусу кичирейет. Кичине жана чоң мезгилдеги элементтердин касиеттери бирдей өзгөрбөйт. Эгерде 2-мезгилдин 8 элементи касиеттери боюнча бири-биринен кескин айырмаланышса, 6-мезгилдин 32 элементинин касиеттери өтө жай өзгөрөт (d-элементтердин касиеттери окшош, ал эми f-элементтердики андан да окшош).

Ошентип, Д.И. Менделеев түзгөн мезгилдик системадагы элементтердин атомдук жана иондук радиустары группаларда жана мезгилдерде белгилүү бир иретте кайталанып тургандыгы, элементтердин жана алардан пайда болгон бирикмелердин бардык касиеттери мезгилдик өзгөрө тургандыгын ырастайт.

3.5. Атомдун иондошуу энергиясы жана электронго тектештиги

Химиялык элементтердин касиеттери атомдун сырткы энергетикалык деңгээлиндеги электрондордун абалына көз каранды, анткени сырткы деңгээлдеги электрондор элементтердин атомдорунун өз ара аракеттенүү процесстеринде жаңы химиялык байланыштарды пайда кылууга катышышат. Электрондордун атомдогу энергетикалык абалдарын мүнөздөгөн маанилүү параметрлер - атомдун *иондошуу энергиясы* менен *электронго тектештиги*, себеби алар атомдун электрондорун берүү же кошуп алуу жөндөмдүүлүгүнүн сандык көрсөткүчү болуп эсептелет.

Газ абалындагы электронейтралдуу атомдун ядросу менен өтө начар байланышкан эң сырткы электронун жулуп алып, оң ионго айландырууга жумшалган энергия атомдун *иондошуу энергиясы*, ал эми потенциал *иондошуу потенциалы* деп аталат.

Иондошуу энергиясы же иондошуу потенциалы атомдогу электрондун ядро менен байланышынын бекемдигинин чени болуп эсептелет да, электрон-вольт менен туюндурулат: $1\text{эВ} = 1,602 \times 10^{-19}$ Дж, же $3,827 \cdot 10^{-20}$ кал. Иондошуу потенциалдарын эксперименталдык аныктоонун бир катар ыкмалары белгилүү. Мындай ыкмалар менен аныталган кээ бир элементтердин атомдорунун иондошуу энергиялары 3.4-таблица да келтирилген.

Иондошуу энергиясынын сандык маанилери атомдун радиусу менен ядронун зарядына көз каранды. Берилген атомдун улам кийинки электронун жулуп алууга жумшалган энергия жогорулап турат, себеби, бир жагынан ядронун эффективдүү заряды чоңойсо, экинчи жагынан атомдук радиустары кичиреет. Мисалы, 1 А группанын элементтеринде (Li, Na, K, Rb, Cs) биринчи жана экинчи электрондорду атомдон гартып алууга жумшалган энергиялардын (I_1 менен I_2) ортосундагы айырма абдан чоң.

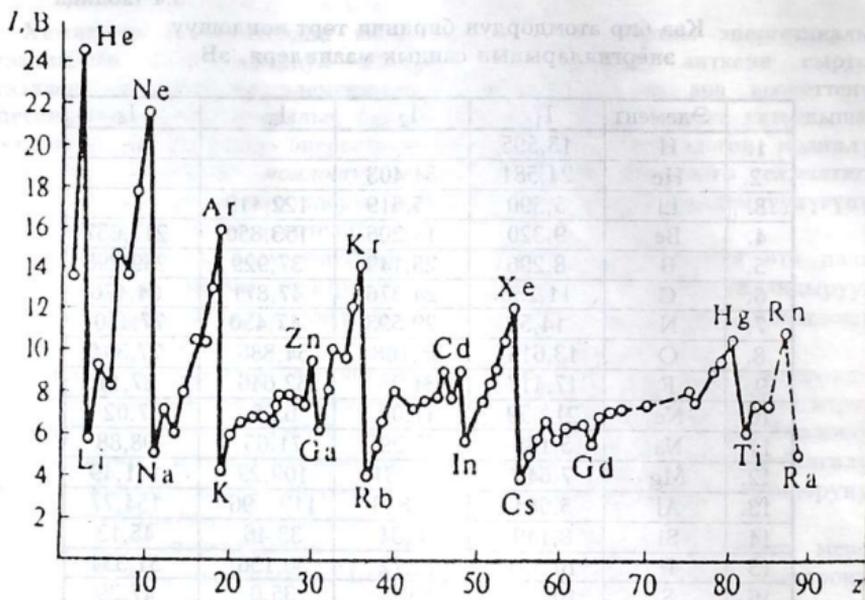
Жалпы алганда, мезгилдерде солдон оңго карай атомдордун иондошуу энергиясы жогорулап, атомдук радиустары кичирейип, ал эми ядролордун эффективдүү заряддары чоңоюп отурат.

8 электрондуу деңгээлге караганда 18, андан 32 электрондуу деңгээлдин ядросунун эффективдүү зарядынын таасири чоң болот. Келтирилген претте элементтердин радиустарынын өлчөмү өтө жай өзгөрүп, ал эми f-элементтерде ал радиустар кичирейгендиктен (лантаноиддик кысылуу), 6-мезгилдин d-элементтеринин иондошуу (энергиялары) потенциалдары 4-жана 5-мезгилдердеги элементтердикинен жогору болот. Атомдордун биринчи иондошуу потенциалдарынын (I_1) элементтердин катар номерлерине көз карандылыгын туюндурган график элементтердин касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшүн ачык жана так көрсөтөт (3.3-сүрөт).

Келтирилген графиктеги ийри сызыктардын минимумдары мезгилдин башындагы элементтерге, ал эми максимумдары мезгилдин аягындагы инерттүү газдарга жооп берет. Ар бир мезгилдеги элементтердин биринчи иондошуу

Кээ бир атомдордун биринчи төрт кондошуу
энергияларынын сандык маанилери, эВ

	Элемент	I_1	I_2	I_3	I_4
1.	H	13,595	-	-	-
2.	He	24,581	54,403	-	-
3.	Li	5,390	75,619	122,419	-
4.	Be	9,320	18,206	153,850	217,657
5.	B	8,296	25,149	37,929	259,298
6.	C	11,256	24,376	47,871	64,476
7.	N	14,53	29,593	47,450	77,450
8.	O	13,614	35,108	54,886	77,394
9.	F	17,417	34,98	62,646	87,14
10.	Ne	21,559	41,07	63,5	97,02
11.	Na	5,138	47,29	71,65	98,88
12.	Mg	7,644	15,031	109,29	141,49
13.	Al	5,984	18,823	119, -96	154,77
14.	Si	8,149	16,34	33,46	45,13
15.	P	10,484	19,72	30,156	51,354
16.	S	10,357	34,4	35,0	47,29
17.	Cl	13,01	23,80	39,90	53,5
18.	Ar	15,755	27,62	40,90	59,79
19.	K	4,339	31,81	46	60,90
20.	Ca	6,111	11,868	51,21	67
21.	Sc	6,54	12,80	24,75	73,75
22.	Ti	6,82	13,57	27,47	42,24
23.	V	6,74	14,65	29,31	48
24.	Cr	6,764	16,49	30,95	50
25.	Mn	7,432	15,636	33,69	-
26.	Fe	7,87	16,18	30,643	-
27.	Co	7,86	17,05	33,49	-
28.	Ni	7,724	18,15	36,16	-
29.	Cu	7,724	20,29	36,83	-
30.	Zn	9,391	17,96	39,70	-



3.3-сүрөт. Атомдун иондошуу потенциалдары

потенциалдары I A группадан VIII группага чейин аддитивдүү өзгөрбөйт. Щелочтуу металлдан (минимум) инерттүү газдарга (максимум) чейинки аралыкта дагы эки кичинекей максимум жана минимум бар. Ал максимумдарды ns^2 жана np^3 конфигурациялуу элементтер - Be, Zn, Cd, Hg N, P, As, ал эми минимумдарды ns^2np^1 жана np^4 конфигурациялуу элементтер - B, Al, O, S, Se ээлешет. Толук ns^2 жана жарымы толгон np^3 , чоң мезгилдерде d^5 -жана d^{10} -конфигурациялар туруктуулуктарын көрсөтөт.

Газ абалындагы нейтралдуу атом бир электронду кошуп алыш, терс ионго айланганда бөлүнгөн же сиңирген энергиянын саны атомдун электронго тектештиги (жакындыгы) (E) деп аталат.

Иондошуу энергиясы сыяктуу эле атомдун электронго тектештиги атомдун радиусуна жана ядронун эффективдүү зарядына көз каранды, электрон-вольт (эВ) менен туюндурулат.

3.4-таблицада металл эмес элементтердин атомдорунун биринчи электронго тектештигинин (E_1) маанилери келтирилген. Мезгилдерде солдон оңго карай атомдордун радиустары кичирейип, ядронун эффективдүү заряды чоңойгондуктан атомдордун электронго тектештиги да жогорулайт, ал эми

группаларда болсо, атомдордун электронго тектештиги азаят. Бул жалпы закон ченемдүүлүктөрдөн четтөөлөр байкалат.

Туруктуу конфигурацияга ээ болгон атомдордун (ns^2, ns^2np^6 ж.б.) электронду кошуп алышы эндотермалык процесс экендиги 3.5-таблицадагы маалыматтардан көрүнүп турат. Бир терс заряддуу иондун (A^-) экинчи, үчүнчү ж.б. электрондорду кошуп алып эки, үч ж.б. терс заряддуу иондорду (A^{2-}, A^{3-}) пайда кылышы негизинен энергия сиңирүү менен жүрөт.

Кээ бир атомдордун электронго тектештиги, эВ

3.5-таблица

z	Элемент	E_1	z	Элемент	E_1	z	Элемент	E_1
1	Суутек	0,75	18	Аргон	-0,36	50	Калай	1,25
2	Гелий	-0,22	19	Калий	0,5	51	Сурьма	1,7
3	Литий	0,62	20	Кальций	-1,62	52	Теллур	1,97
4	Бериллий	-2,5	21	Хром	0,66	53	Иод	3,06
5	Бор	0,24	28	Никель	1,15	54	Ксенон	-0,42
6	Көмүртек	1,27	29	Жез	1,23	55	Цезий	0,47
7	Азот	0,2	31	Галлий	0,37	56	Барий	-0,54
8	Кычкылтек	1,47	32	Германий	1,20	74	Вольфрам	0,5
9	Фтор	3,45	33	Мышьяк	0,81	75	Рений	0,15
10	Неон	-0,30	34	Селен	2,02	78	Платина	2,13
11	Нарий	0,55	35	Бром	3,36	79	Алтын	2,31
12	Магний	-2,4	36	Криптон	-0,40	81	Таллий	0,5
13	Кремний	0,24	37	Рубидий	0,49	82	Коргошун	1,5
14	Алюминий	0,46	38	Стронций	-1,74	83	Висмут	1
15	Фосфор	0,74	42	Молибден	1,0	84	Полоний	1,8
16	Күкүрг	2,08	74	Күмүш	1,30	85	Астат	2,8
17	Хлор	3,61	49	Индий	0,35	86	Радон	-0,42

Атомдун иондошуу энергиясы менен электронго тектештиги элементтин реакцияга кирүү жөндөмдүүлүгүн мүнөздөйт. Эгерде иондошуу энергиясы аз элемент менен электронго тектештиги көп элемент аракеттенишсе, бири-бири менен өтө жеңил реакциялашып, туруктуу бирикме пайда кылат. Элементтердин касиеттерин мүнөздөө үчүн буларга караганда алда канча кеңири түшүнүк терс электрдүүлүк деп аталган шарттуу шкаланы колдонуу ыңгайлуу.

3.6. Элементтердин терс электрдүүлүгү

Атомдун көлөмү, иондошуу энергиясы, электронго тектештиги, ядронун эффективдүү заряды, катар номери ж.б. факторлор элементтин касиеттерин

алдын ала айтууга мүмкүндүк берерин жогоруда көрдүк, бирок иш жүзүндө аталган бардык факторлорду эске алуу абдан кыйын. Ошондуктан элементтин химиялык касиеттерин алдын ала айтып, аларды түшүндүрүү үчүн *терс электрдүүлүктү* (ТЭ) колдонуу ыңгайлуу.

Элементтин терс электрдүүлүгү (ТЭ) деп, анын атомдорунун электронду өзүнө тартып, кармап туруу жөндөмдүүлүгүн айтабыз. ТЭ так аныкталган физикалык константа эмес. Ал атомдун электронду кармап туруу жөндөмдүүлүгүн көрсөткөн элементтин салыштырма мүнөздөмөсү болуп эсептелет. Демек, берилген элементтин ТЭ, атомдук массанын шкаласы сыяктуу, башка элементтердин ТЭ нө салыштырмалуу аныкталат, анын бир нече шкаласы (Полингдин, Милликендин, Олдред-Роховдун ж.б.) бар.

Милликен боюнча элементтин терс электрдүүлүгүнүн шкаласы атомдун биринчи иондошуу потенциалы (I_1) менен электронго тектештигинин (E_1) жарым суммасына барабар:

$$TЭ_M = 1/2(I_1 + E_1) \quad (3.8)$$

Мындай туюндуруу жөнөкөй элестетүүгө жеңил жана түшүнүктүү.

Милликендин шкаласынан Полингдикине өтүүдө төмөнкү формуланы пайдаланышат: $TЭ_{II} = 0,336 (TЭ_M - 0,615)$ (7-тиркемени карагыла).

Келтирилген маалыматтар элементтердин ТЭ гү мезгилдерде солдон оңго карай көбөйүп, элементтин электронду кошуп алып анионду пайда кылуу жөндөмдүүлүгү, б.а. металлдык касиеттери азайып, металл эместик касиеттери чоңойгондугун баяндайт. Ал эми группаларда (I A-VII A) жогорудан төмөн карай элементтин ТЭ гү азайып, электронун берип, катион пайда кылуу жөндөмдүүлүгү же металлдык касиеттери күчөп, металл эместик касиеттери азайып отурат. ТЭ элементтердин бир катар касиеттерин алдын ала айтууга мүмкүндүк берет. Мисалы, өз ара аракеттенишкен атомдордун (A жана B) ТЭ гүнүн сандык маанилериндеги айырма аз болсо уюлдуу, көп болсо байтаныштын иондук салымы байкалып, айырма абдан чоң болсо иондук бирикмелер пайда болот. Мисалы, O_2 , NO, HgO, BaO молекулаларындагы элементтердин ТЭ гүнүн сандык маанилериндеги айырмалар:

$$TЭ_{(O)} = 3,5 - 3,5 = 0 \text{ эВ};$$

$$TЭ_{(HgO)} = 3,5 - 1,9 = 1,6 \text{ эВ};$$

$$TЭ_{(NO)} = 3,5 - 3,0 = 0,5 \text{ эВ};$$

$$TЭ_{(BaO)} = 3,5 - 0,9 = 2,6 \text{ эВ барабар.}$$

Мындан, O_2 , NO, HgO жана BaO прети боюнча полярсыз молекуладан полярдуу молекулага, андан иондук бирикмеге (BaO) өтүп жаткандыгы көрүнүп турат.

3.7. Элементтин валенттүүлүгү жана окистенүү даражасы

Валенттүүлүктүн (лат. valentia – күч, жөндөмдүүлүк) илмге киришине А. Авагадро, О. Ларан, Ш. Жерар, Э. Франкленд, У. Одлинг, А. Кекуле, А. Купердин иштери негиз болду. К. Вихельхауз валенттүүлүк деген терминди сунуш кылганга чейин “негиздүүлүк” менен “атомдуулук” сыяктуу терминдер колдонулуп келген.

Валентгүүлүк берилген элементтин реакция учурунда белгилүү бир савдагы башка элементтерди кошуп алуу же сүрүп чыгаруу жөндөмдүүлүгү. Химиялык байланыштын саны канча болсо, валентгүлүгү ошончого барабар болот. Классикалык валентгүлүктү аныктоодо стандарттык атом-суутектин атомунун валентгүүлүгү бирге барабар деп алынып, башка бардык элементтердин валентгүүлүктөрү ошого жараша салыштырмалуу аныкталат. Мисалы, HCl , H_2O , NH_3 , CH_4 бирикмелеринде, хлор – бир, кычкылтек – эки, азот – үч, көмүртек – төрт валенттүү. Составында суутеги жок же суутек менен бирикме пайда кылбаган элементтердики валентгүүлүгү белгилүү башка элементтер боюнча табылат. Мисалы, NaI , MgCl_2 , BF_3 , B_2O_3 , CCl_4 , CO_2 , PCl_5 , P_2O_5 , SO_2 , SO_3 , FeO , Fe_2O_3 ж.б. бирикмелерде элементтердин валентгүүлүктөрү галогендер менен кычкылтектин валентгүүлүктөрү боюнча аныкталат: натрий – бир, магний – эки, бор – үч, көмүртек – төрт, фосфор – беш, күкүрт – төрт жана алты, темир эки жана үч валенттүү.

Кийинчерээк химиялык байланыштын теориялары иштелип чыккандан тартып валентгүүлүктүн түшүнүгү кеңейди. Иондук бирикмелерде: электронейтралдуу атом кошуп алган же берген электрондорунун санын туюндурган валентгүүлүктүн түрү *электровалентгүүлүк* келип чыкты. Бул аныктама бирдей эки атомдон турган же металл эместердин атомдорунан пайда болгон коваленттик бирикмелерге туура келбейт. Ошондуктан, мындай бирикмелерде валентгүүлүк элементтин атомунун башка атомдор менен пайда кылган *коваленттик байланыштарынын саны* болуп эсептелет. Коваленттик байланыш берилген атомдун башка атомдор менен бирдикте пайда кылган электрондук жуптарынын санын көрсөткөндүктөн валентгүүлүктүн бул түрү *ковалентгүүлүк* деп аталат.

Элементтер бир нече валенттик абалдарда жүргөн мисалдар да аз эмес. Андай абалдар окстенүү-калыбына келүү реакцияларында ачык байкалат. Мисалы, классикалык валентгүүлүк түшүнүгү боюнча күкүрт 2, 4 жана 6 валентгүүлүктү көрсөтө алат. Ар бир валенттик абал өзүнө пешелүү окстенүү-калыбына келүү реакциялары менен мүнөздөлөт. Күкүрттүн эки валенттүү бирикмелерин алсак, суутек сульфиди H_2S жана анын туздары Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, тиоспирттер CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, тиоэфирлер CH_3SCH_3 ж.б. жеңил окстинин, эркин абалдагы күкүрткө айланышат. Бул бирикмелерде күкүрт калыбына келтиргичтин ролун аткарат. Тескерисинче, валентгүүлүгү 6 га барабар күкүрт ангидридиндеги (SO_3) күкүрт кислотасындагы жана анын туздарындагы күкүрт окстендиргичтин ролун аткарат. Келтирилген бирикмелерде күкүрттүн атому көмүртек, суутек жана кычкылтектин атому менен өз ара коваленттик байланыштар аркылуу бириккендиктен, алар электрондорду кошуп алды же берип жиберди деп айтуу туура эмес. Ошентсе да, электрондордун бир атомдон экинчи атомго өтүүлөрү жөнүндөгү көз караштарды кеңейтип, элементтердин ар түрдүү абалдарын кеңири мүнөздөө

үчүн кийинки мезгилде элементтин окистенүү даражасы (англ. Oxidation number – окистендиргич сан) деген шарттуу түшүнүк кеңири колдонулуп жүрөт. Элементтин окистенүү даражасы атомдун формалдуу зарядын туюндурат, б.а. молекуланы түзгөн эки атомго тең таандык байланыштыруучу жуп электрондорду эки элементтин ТЭ маанисине жараша жайгаштырып көрүп, алардын ТЭ гү көбүрөөк атому электрондорду кошуп алып – терс, ал эми ТЭ гү аз атом электрондорун берип – оң ионго айланат деп шарттуу гана алынат. Негизинен элементтин окистенүү даражасы, атом же молекуланы электронейтралдуу деп эсептеп, оң жана терс заряддардын алгебралык суммасынан келип чыккан шарттуу зарядды эсептесек болот.

Элементтин окистенүү даражасын аныктоодо төмөнкү эрежелерди эске алуу зарыл:

1. Жөнөкөй атом, молекуланын окистенүү даражасы нөлгө барабар.
2. Жөнөкөй иондун окистенүү даражасы, анын зарядына (+ же -) барабар.
3. Татаал иондорду түзгөн атомдордун окистенүү даражаларынын суммасы татаал иондун зарядына барабар.
4. Химиялык бирикмедеги атомдордун окистенүү даражаларынын суммасы нөлгө барабар.
5. Түзүлүшү белгилүү коваленттик молекулаларда жана көп атомдуу иондордо, эки атомду байланыштырган жуп электрондор ТЭ көбүрөөк атомго жакыныраак жайгашкандыктан, ал эки атом формалдуу зарядга $A^{+δ} B^{-δ}$ ээ болуп, анын өлчөмү атомдун окистенүү даражасы болуп эсептелет.
6. Түзүлүшү белгисиз бирикмедеги атомдун окистенүү даражасын молекуладагы башка окистенүү даражалары белгилүү атомдор боюнча таап алууга болот. Мында: а) металлдардын гидриддеринен (Me^+H^-) башка бардык бирикмелерде суутектин окистенүү даражасы +1 деп алынат; б) кычкылтектин окистенүү даражасы: фтордун оксидинде =+2; калганында – 2 барабар.

Келтирилген эрежелерге ылайык, мисал катары кээ бир элементтердин окистенүү даражаларын аныктап көрөлү: Cl_2 , O_2 , N_2 сыяктуу жөнөкөй заттарда элементтердин валенттүүлүгү бир, эки жана үчкө, бирок окистенүү даражалары нөлгө барабар.

Демек валенттүүлүк сан жагынан окистенүү даражасына барабар болуп калышы мүмкүн, бирок оң, терс жана нөл маанилерине ээ болбойт.

Ошентип, мезгилдик системадагы элементтердин алып турган орду алардын мүмкүн болгон окистенүү даражаларын, алардын бирикмелеринин касиеттерин алдын ала айтууга мүмкүндүк берет.

3.8. Элементтердин касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшү

Мезгилдик закон сыяктуу өтө кеңири, көп маңыздуу кубулуштарды ичине камтыган табияттын закондору аз. Мезгилдик системанын эң соңун

өзгөчөлүктөрүнүн бири анын жардамы менен элементтин валенттүүлүгүн, демек, элементти жана анын бирикмелеринин касиеттерин алдын ала айтууга болот. I-IV группалардын элементтери негизинен 1, 2, 3, 4 кө барабар болгон окстенүү даражалары менен мүнөздөлүшөт. Калган бардык элементтер группанын номерине барабар окстенүү даражаларын көрсөткөнү менен андан четөөлөрү көп болот. Мисалы, IV, V, VI, VII, VIII подгруппалардын элементтери *Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni* алган ордуна жооп берген бирикмелерден башка төмөнкү окстенүү даражаны көрсөткөн абалдары кездешет. Лантаноиддер менен актиноиддер III группанын металлдары болгону менен +3 окстенүү даражасынан башка да окстенүү даражаларын көрсөткөн бирикмелерди пайда кылат. Ошондой эле VII группанын элементтери галогендердин окстенүү даражалары +7 ден -1 ге чейин өзгөрөт, VI группанын элементтери *O, S, Se, Te* окстенүү даражалары +6 дан -2 ге чейин өзгөрөт, ал эми IV группанын элементтеринин мүнөздүү окстенүү даражалары +4 кө барабар.

Элементтердин химиялык касиеттеринин ичинен окстендиргич-калыбына келтиргич касиеттерин талдап көрсөк, мезгилдерде солдон оңго карай калыбына келтиргич касиеттери азайып, окстендиргич касиеттери көбөйгөнүн байкайбыз. Канчалык ТЭ өлчөмү аз болсо, ошончолук ал элемент күчтүү калыбына келтиргич (щелочтуу металлдар), тескерисинче ТЭ өлчөмү канчалык чоң болсо (галогендер) ошончолук күчтүү окстендиргич болот.

Химиялык элементтердин оксид, гидроксиддеринин касиеттери да мезгилдик болуп өзгөрөт. Ар бир мезгилдин элементтери кычкылтек менен $\text{Э}_2\text{O}$ дон баштап $\text{Э}_2\text{O}_7$ формуласына жооп берген оксиддерди пайда кылышат. Оксиддерди пайда кылган элементтердин окстенүү даражалары көбөйгөн сайын, алардын мүнөзү да негиздик касиеттерден, амфотердик касиеттерге өтүп, андан ары кислоталык касиеттери көбөйөт. Бул бирикмелердин негиздик, амфотердик же кислоталык мүнөздөрү борбордук пондун зарядынын өлчөмүнө жана радиусуна көз каранды болот.

Оксид	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
Окстенүү даражасы	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Гидроксид жана мүнөзү	NaOH щелочь	Mg(OH)_2 негиз	Al(OH)_3 амфолит	H_4SiO_4 начар кислота	H_3PO_4 орто күчтүү	H_2SO_4 күчтүү кислота	HClO_4 күчтүү кислота

Демек, ар бир мезгил күчтүү негиз пайда кылган элементтен башталып, күчтүү кислота пайда кылган элемент менен аяктайт.

d-элементтердин оксиддеринин жана гидроксиддеринин мүнөзү да элементтин окистенүү даражасына көз каранды болот. Мисалы, MnO , Mn_2O_3 менен $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$ негиздик, MnO_2 менен $Mn(OH)_4$ амфотердик, ал эми MnO_3 менен Mn_2O_7 кислоталык касиеттерди көрсөтүшөт. Бир эле группадагы элементтердин оксиддери менен гидроксиддеринин мүнөзүнүн өзгөрүшү борбордук атомдун радиусуна көз каранды болот. Башкы подгруппаларда (s-, p-элементтер) жогорудан төмөн карай атомдук радиустары чоңойгондуктан элементтин оксиддеринин жана гидроксиддеринин негиздик касиеттери күчөп, кислоталык касиеттери азайып отурат. Жалпы алганда, мезгилдер менен группалар боюнча элементтердин гидроксиддеринин касиеттери төмөнкүдөй өзгөрөт: I A, II A подгруппалардын элементтери негиздер; III A подгруппада радиусу кичинекей бордун гидроксиди начар кислота, алюминий, галлий, индий гидроксиддери амфотердик, таллийдин радиусу чоң болгондуктан гидроксиди негиздик касиеттерге ээ. IV A группасында радиустары кичине көмүртек менен кремний гидроксиддери кислоталык, ал эми германий, калай, коргошун гидроксиддери амфотердик касиетке ээ. Калган V A, VI A, VII A группалардын элементтеринин гидроксиддери кислоталар. Ушул сыяктуу эле касиеттердин мезгилдик өзгөрүшү элементтердин суутек, галогендер ж.б. элементтер менен бирикмелеринде да байкалат.

3.9. Мезгилдик закондун мааниси

Мезгилдик закон жана мезгилдик системанын философиялык чоң мааниси бар, ал бардык элементтерди бирдиктүү материя катары карайт.

Д.И. Менделеев өзүнүн мезгилдик законун ачып, элементтердин мезгилдик системасын түзгөндө атомдун составдык бөлүктөрү жөнүндө маалымат жок эле. Ошондой болсо дагы элементтердин бирдиктүүлүгү жөнүндөгү ойду Д.И. Менделеев элементтерди системага салууга негиз кылып алган. Ар бир химиялык элемент өзүнө таандык физика-химиялык константалар менен мүнөздөлөт. Элементтердин жана алардын бирикмелеринин көп түрдүүлүгүнө карабастан, Д.И. Менделеев окшош элементтерди өзүнчө топтоп, алардын ичинен касиеттери боюнча кескин айырмаланган элементтерди салыштырып (целочтуу металлдар жана галогендер) көрүп, мезгилдик таблицанын биринчи үлгүсүн алган. Касиеттеринин айырмасы азыраак - калган элементтерди бул эки группанын ортосуна жайгаштырган. Д.И. Менделеевдин мезгилдик системасында касиеттери боюнча кескин айырмаланган оң жана терс электрдүү элементтердин орун алышы карама-каршылыктардын (калыбына келтиргич жана окистендиргич) бирдиктүүлүгүн көрсөтөт.

Элементтердин системасында сандан сапатка өтүү закону да ачык-айкын байкалат. Мисалы, элементтин ядросуна улам бир протон кошулганда жаңы элементтин ядросу, аны менен катар бир электрон кошулуп, жаңы элементтин

атому пайда болуп жатат. Эгерде нейтралдуу атом бир электронун жоготуп койсо оң заряддуу ион, же тескерисинче, нейтралдуу атом бир электронду кошуп алса терс заряддуу ион пайда болот. Эгерде ядрога нейтрон кошулса элементтин химиялык касиеттери өзгөрбөстөн ошол эле атомдун изотобу пайда болот. Атомдун ядролорунун туруктуулугу протон менен нейтрондордун катышына көз каранды болгондуктан, бул катыш белгилүү бир чектен ашканда пайда болгон жаңы изотоп туруксуз болуп α же β -ажыроонун натыйжасында жаңы элементтин ядролорун пайда кылат, б.а. радиоактивдүү болуп калат.

XIX кылымдын аягындагы жана XX кылымдын башындагы илимий ачылуулар мезгилдик закондун белгилүү иреттүүлүктү кучагына алган жалпы табигый закон экендигин ырастады, анын негизги принциптерин такталып, тереңдетилип андан ары өрчүдү. Мезгилдик закон ачылгандан кийинки химиядагы, физикадагы чоң илимий жаңылыктар ушул закондун негизинде жаралды десек жаңылышпайбыз, себеби ал бардык жаңы илимий ачылууларга жол көрсөттү. Алсак, Д.И. Менделеев тарабынан касиеттеринин бардыгы алдын ала айтылган элементтердин ачылышы окумуштуунун гениалдуу илимий көрөгөчтүгүн ырастады, алар таблицадан Д.И. Менделеев ачык калтырган орундарды ээледі. Ал түгүл урандан кийинки элементтер синтезделип, азыр белгилүү элементтердин саны 105 элементке жетти. Д.И. Менделеев мезгилдик закондун жалпы табигый закон экендигине көзү жеткендиктен көп элементтердин атомдук массаларын оңдоп, оксиддеринин формулаларын жана элементтердин валенттүүлүктөрүн тактады.

Атомдун түзүлүшүн, молекулалардын пайда болушун түшүндүргөндөн кийинки илимий ачылыштар мезгилдик закондун тууралыгын ырастап, табигый илимдердин андан ары өрчүшү үчүн анын ролу зор экендигин көрсөттү. Мезгилдик системанын негизинде окумуштуулар практиканын талаптарын канааттандыргыдай сапатка ээ болгон жаңы химиялык бирикмелерди жана металлдардын куймаларын алып жатышат. Мезгилдик закон биохимия, геохимия, биогеохимия, геология, радиохимия, ядролук физика, космостук химия ж.б. илимдердин жаңы тармактарынын жаралышын жана андан ары өрчүшүн шарттады.

Ошентип, мезгилдик закон табияттын көп кубулуштарын жана закон ченемдүүлүктөрүн ичине камтыган орчундуу жалпы закондордун бири. Элементтердин мезгилдик системасы химиянын кыскача конспектиси, физиктердин, химиктердин изилдөөлөрүнө жол көрсөтүүчү жылдызы жана жаңы илимий ачылуулардын булагы болуп эсептелет.

4-глава. ХИМИЯЛЫК БАЙЛАНЫШ ЖАНА МОЛЕКУЛАЛАРДЫН ТҮЗҮЛҮШҮ

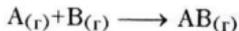
Жаратылышта элементтердин айрымдары гана таза түрүндө кездешпесе, элементтердин көпчүлүгү бирикмелер түрүндө кездешет. Молекуланы түзгөн атомдордун өз ара аракеттенүү шарттарын, негизги себептерин билбей туруп, химиялык бирикмелердин составын, көп түрдүүлүгүн, алардын пайда болуу механизмин, структурасын жана реакцияга жөндөмдүүлүгүн билүү мүмкүн эмес. Атомдор бири-бири менен аракеттенишкенде жараталышы ар түрдүү: уюлсуз, уюлдуу же иондук бирикмелер пайда болот.

Бардык илимий теориялар сыяктуу эле, химиялык байланыштын теориялары дагы өзүнө тиешелүү этаптарды басып, өнүгүп отурду. Сууну, суудагы эритмелерди электролиздөө боюнча илимий иштердин негизинде 1812-жылы Берцелиус химиялык бирикмелердин электрохимиялык теориясын иштеп чыккан, анын көз карашы боюнча ар бир атомдун карама-каршы заряддалган - оң жана терс эки уюлу болот. Атомдордун бир түрү-металлдарда оң уюлу басымдуулук кылса, экинчилеринде - металл эместерде терс уюлу басымдуулук кылат. Оң уюлдуу атом менен терс уюлдуу атом, өз ара аракеттенишкенде пайда болгон бирикме туруктуу болот. Кийин бирдей атомдордон пайда болгон молекулаларды, көмүртектин суутек, кычкылтек ж.б. металл эместер менен бирикмелерин түшүндүрө албагандыктан Берцелиустун электрохимиялык теориясы андан ары өнүгө алган жок.

Валенттүүлүк биз жогоруда көрсөткөндөй элементтин формалдуу сандык мүнөздөмөсү катары элементтердин өз ара аракеттенишинин сырткы формасын гана чагылдырат, анын ички маңызын химиялык байланыштын жаратылышы түшүндүрөт. 1915-жылы Коссель иондук, 1916-жылы Льюис коваленттик байланыштын теориясын иштеп чыгышты. Кийин коваленттик байланышты терең түшүндүргөн валенттик байланыштын жана молекулалык орбиталдардын теориялары жаралды.

4.1. Химиялык байланыш жөнүндө жалпы түшүнүк

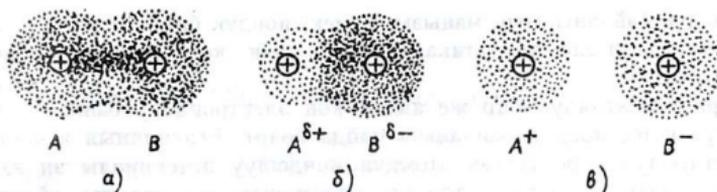
Атомдордун өз ара аракеттенишүүсүнүн натыйжасында молекула пайда болот. Бул молекуланы түзгөн атомдорду байланыштырып турган күчтөр канчалык чоң болсо, молекула ошончолук туруктуу болот. Демек, молекуланын туруктуулугу реакцияга катышкан баштапкы заттардын энергиясынын азайышын талап кылат:



Теңдемеге ылайык, процесс энергия бөлүп чыгаруу менен жүрөт. Процессинин натыйжасында энергиянын бөлүнүшү, баштапкы реагенттердин энергиясынын суммасынан реакциянын продуктулардын энергиясы азайгандыгын туюндурат.

Реакциянын натыйжасында энергия канчалык көп бөлүнсө реакцияда пайда болгон продукту туруктуу болот.

Эки атомдун (А жана В) ортосундагы байланышты пайда кылууга катышкан бир жуп электронду сызыкча (А-В) менен белгилешет. Бул жуп электрон өз ара аракеттенишкен атомдордун терс электрдүүлүктөрүнө жараша уюлдуу жана уюлсуз молекулаларды, иондорду пайда кылышы мүмкүн (4.1-сүрөт).



4.1-сүрөт. Уюлсуз (а), уюлдуу (б), коваленттик жана иондук (в) байланыш

Жуп электрондук булут байланыштын багыты боюнча орун алган эки борбордуу атомдон турса *коваленттик байланыш* деп аталат. Эгерде А менен В бир элементтин атомдору болсо, байланыш пайда кылууга катышкан жуп электрондук булуттуу тыгыздыгы эки ядронун ортосунда максималдуу болот, жуп электрондун мындай симметриялуу жайгашышын туюндурган байланыш - *уюлсуз байланыш* деп аталат.

Эгерде А менен В түрдүү элементтердин атомдору болсо, байланыш пайда кылган жуп электрон терс электрдүүлүгү көбүрөөк атомдун ядросунун тегерегинде көбүрөөк кулондук күч менен тартылып турат. Мындай аракеттенишүүнүн натыйжасында эки атомдун биринде оң уюл (δ^{+}), экинчисинде терс уюл (δ^{-}) келип чыгып, натыйжада *уюлдуу коваленттик байланыш* пайда болот.

Эгерде бирикме пайда кылган элементтердин терс электр дүүлүктөрүнүн айырмасы өтө көп болсо, A^{+} жана B^{-} иондору пайда болот, алардын ортосунда электростатикалык тартылуу күчтөрү аракет кылат. Мындай түрдөгү химиялык байланыш *иондук байланыш* деп аталат.

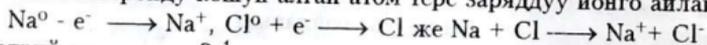
Химиялык байланыштын теориялык көз караштарын тереңирээк түшүнүү үчүн иондук жана коваленттик байланыштардын идеалдык моделдерин талдоо ыңгайлуу. Коваленттик байланыштын модели - өз ара аракеттенишкен атомдордун жалпы электрондоруна пайда болгон жуп электрондорун жалпы пайдаланууга негизделсе, иондук байланыштын модели ТЭ аз атомдон ТЭ көп

атомго электрондун толук өтүп кетишине негизделген. Мезгилдик системадагы 105-элементтин атомдору электрондук түзүлүштөрү боюнча бири-биринен айырмаланышкандыктан, алардын ортосунда болгон химиялык байланыштар өтө көп түрдүү болот. Ошондуктан, өз ара аракеттенишкен атомдордун терс электрдүүлүктөрүн салыштырып, байланыштын пайда болуу процессинде энергиянын өзгөрүшүн өлчөп, кайсы гана болбосун байланышты - иондук, уюлдуу же уюлсуз коваленттик түрлөрүнүн бири менен түшүндүрө алабыз.

4.2. Иондук байланыш

Иондук байланыштын маңызы, демек, иондук бирикмелердин касиеттери жана структурасы электростатикалык теориянын көз караштары менен жеңил түшүндүрүлөт.

Берилген атомдун бир же андан көп электрондору башка бир атомго толук өтүп кетсе иондук байланыш пайда болот. Реакциянын жеңил жүрүшү үчүн электронун бере турган атомдун иондошуу потенциалы эң аз, ал эми электронду кошуп алуучу атомдун электронго жакындыгы абдан жогору болушу керек. Реакциянын натыйжасында электронун берген атом оң заряддуу ионго, ал эми электронду кошуп алган атом терс заряддуу ионго айланат.



Мында натрий эң сырткы $3s^1$ электронун хлорго берип өзүнө чейинки инерттүү газдын (неон), ал эми хлордун атому натрийдин электронун кошуп алып, өзүнөн кийин жайгашкан инерттүү газдын (аргон) конфигурациясына ээ болушту.

Инерттүү газдардын бардыгынын (гелийден башкасы - $1s^2$) эң сырткы кванттык деңгээлдери ns^2np^6 конфигурациясына ээ болгондуктан иондошуу потенциалдары чоң сан, ал эми электронго жакындыгы терс сан, б.а. инерттүү газдар электрондук түзүлүшүнүн абдан туруктуулугу менен мүнөздөлөт. Бир электронун берип, неондун конфигурациясына ээ болгон натрий ионунун экинчи электронун тартып алууга өтө көп энергия жумшалат: $I_1=5,1$ эВ, ал эми $I_2=47,3$ эВ. Ошондуктан, натрий үчүн Na^{+} ионун пайда кылуу мүнөздүү. Электрондорун берип же кошуп алуунун натыйжасында пайда болгон иондор кайсы инерттүү газдын конфигурациясын (КФ) алгандыгы 4.1-таблицада келтирилген.

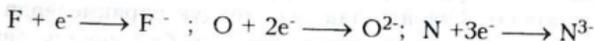
Таблицанын ар бир тик катарынын башында инерттүү газдын атомунун электрондук конфигурациясы, андан кийин ага түзүлүшү боюнча толук окшош оң жана терс иондор келтирилген. Мындай электрондук конфигурациялары бирдей атом менен иондордун катары *изоэлектрондук катарлар* деп аталат.

Эгерде I A группанын элементтери бир электронун берүү менен туруктуу электрондук конфигурацияга жетишсе, II A группанын элементтери 2

электронун, III A группанын элементтери 3 электронун берип ns^2np^6 конфигурацияга жетет. Мисалы:



VII A, VI A менен V A группалардын элементтери 1, 2 жана 3 электрондорду кошуп алып ns^2np^6 электрондук структураны пайда кылат:

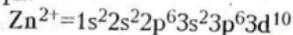


4.1-таблица.

Инерттүү газдар жана аларга окшош иондордун электрондук түзүлүшү

Конфигурациялар			
He $1s^2$	Ne $1s^22s^22p^6$	Ar $1s^22s^22p^63s^23p^6$	Kr $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$
H ⁻	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺
Li ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺
Be ²⁺	Al ³⁺	Sc ³⁺	Y ³⁺
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
	O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁻
	N ³⁻	P ³⁻	As ³⁻

Бардык терс заряддуу иондордун электрондук структуралары инерттүү газдардын конфигурациясындай болсо, оң иондордуку башкача болушу да мүмкүн:



Ошентип, иондук бирикмеде электрондук булут айрым иондун тегерегинде жайгашат жана ар бир иондун тегерегинде бардык багыттары боюнча кулондук күчтөр бирдей таасир кылат, ошондуктан мейкиндикте иондук байланыштын белгилүү бир багыты болбойт, байланыш *багытсыздыгы* менен мүнөздөлөт. Мындай карама-каршы заряддуу эки ион өз ара аракеттенишсе, алар бири-биринин заряддарынын күчтүк талааларын толук канааттандырбайт, ар бири башка багыттары боюнча карама-каршы заряддуу иондор менен аракеттенишүү жөндөмдүүлүгүн сактап, *каныкпастыгы* менен айырмаланат. Кристаллда ар бир ион карама-каршы заряддуу иондордун максималдуу санынын курчоосунда болот, берилген иондун тегерегинде канча ион топтолоору иондордун өлчөмүнө көз каранды. Бирдей заряддуу иондордун түртүлүүсүнүн натыйжасында

иондун белгилүү бир саны топ толгондо (координацияланганда) система туруктуулугун сактайт. Ошентип, ар бир ион өзүнүн өлчөмүнө жараша 3, 4, 6, 8 12 ж. б. иондордун курчоосунда болот. Эреже катары, катиондор кичине, аниондор чоң болушат. Өтө кичинекей литийдин ионунун (радиусу 0,60 Å) тегерегине алда канча көлөмү чоң хлордун ионунун (радиусу 1,81 Å) үчөө гана батат, ал эми иондук радиусу 0,95 Å барабар натрийдин ионунун тегерегине ошол эле хлордун 6 иону жайгашат. *Берилген иондун ага карама-каршы заряддуу канча иондун курчоосунда тургандыгын көрсөткөн сан координациялык сан* деп аталат. Ошондуктан таза иондук бирикмелерди $RbCl$ же $CsCl$ формулалары менен туюндуруу туура эмес. Ар бир иондук бирикме көн сандаган иондордон турган ($Rb_n Cl_m$) же $Cs_n Cl_m$ гиганттык агрегат. Ошондуктан иондук бирикмелерди $NaCl$, $BaBr_2$ ж.б. түрдө жазуу алардын *эмпирикалык формуласы* болуп эсептелет.

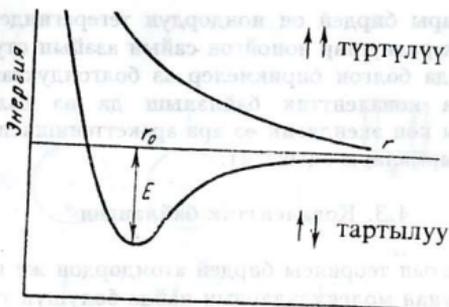
Иондук бирикмелердин бардыгы катуу абалда кристаллдык торчону пайда кылгандыктан, сууда же башка уюлдуу эриткичте эригенде алар сольватталган иондорго чейин ажырайт. Кристаллды мүнөздөгөн ячейкасында жанаша жайгашкан эки иондун борборлорунун ортосундагы эң жакын аралык (I) *иондордун эффективдүү радиустары* ($r_{эфф}$) деп аталат.

$$I = r_{эфф} + r_{эфф}$$

Эгерде иондордун биринин радиусу белгилүү болсо, рентгенографиялык метод менен табылган кристаллдык торчонун константасынан экинчи иондун $r_{эфф}$ табуу жеңил. Эксперименталдык изилдөөлөрдүн негизинде аныкталган O^{2-} жана F^- иондорунун радиустары 1,40 Å жана 1,33 Å ге барабар. Мунун негизинде башка иондордун радиустары кристаллдагы жанаша жайгашкан эки иондун аралыгы катарында аныкталат. Иондордун чыныгы радиустары дайыма эффективдүү радиустарынан кичине болот. Эффективдүү иондук радиустардын өлчөмү химиялык байланыштын тибине, бекемдигине, координациялык санына, зарядынын чоңдугуна ж.б. факторлорго көз каранды.

Кристаллдык торчонун энергиясын эсептөө мүмкүндүгү иондук байланыштын электростатикалык моделинин тууралыгын аныктайт. Муну текшерүү үчүн иондорду кандайдыр бир заряддуучекит деп эсептеп, карама-каршы заряддуу эки ионду чексиз аралыктан бири-бирин көздөй жакындата баштайлы. Улам жакындаган сайын карама-каршы заряддуу эки иондун ортосунда аракет кылган тартылуу күчтөрү көбөйүп отурат, белгилүү бир чекке чейин жакындашканда иондордун ортосунда түртүлүү күчтөрү аракет кыла баштайт, себеби эки иондо тең аздыр-көптүр заряддары бирдей электрондук булуттар бар. Ошентип, тартылуу жана түртүлүү күчтөрү теңдешкен абал келип чыгат. Муну потенциалдык энергиянын ийри сызыгынын графиги менен туюндурууга болот (4.2- сүрөт).

Карама-каршы иондордун өз ара аракеттенишин мүнөздөгөн потенциалдык энергия ($E_{пот.}$) төмөнкү формула менен туюндурулат:



4.2-сүрөт. Потенциалдык энергиянын өзгөрүшү

$$E_{\text{пот.}} = E_{\text{тарт.}} + E_{\text{түрт.}} = \frac{z_i \cdot z_j \cdot e^2}{z_0} + \frac{B}{r^n} \quad (4.1)$$

Мында, $E_{\text{тарт.}}$ жана $E_{\text{түрт.}}$ иондордун ортосунда аракет кылган тартылуу жана түртүлүү күчтөрү; Z_i, Z_j -иондордун заряддары, (бир заряддуу иондор үчүн: $Z_i = Z_j = 1$ болсо, $B = \frac{e^2 \cdot r^{n-1}}{n}$, мында r_0 потенциалдык энергиясы минималдуу кездеги эки иондун ортосундагы аралык); n -даражанын көрсөткүчү, адатта 9 га жакын болот (Борн көрсөткүчү).

$$E_{\text{ном.}} = \left(-\frac{e^2}{r_0} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (4.2)$$

Кристаллдын энергиясын иондордун жалпы санын, алардын тартылуу жана түртүлүү күчтөрүнөн келип чыккан туундуларын кристаллдык торчонун тибин, Маделунг константасын (K) эске алып ($E_{\text{КТ}}$) эсептөө үчүн төмөнкү формуланы алабыз:

$$E_{\text{км.}} = \frac{z_i \cdot z_j \cdot K \cdot N_A \cdot e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (4.3)$$

Мында, K - Маделунг константасы; N_A - Авогадро саны.

Жөнөкөй ион оң же терс заряддуу сфералык симметриялуу тоголок бөлүкчө болгондуктан аны курчаган башка иондор менен өз ара аракеттенишүү күчү анын электр талаасынын интенсивдүүлүгү же *заряддын тыгыздыгы* менен аныкталат.

Иондун радиусу канчалык кичине болсо, анын пайда кылган электр талаасы ошончолук күчтүү, демек, өзүн курчаган иондорго жасаган кулондук таасири көп экендигин баяндайт. Мисалы: Li^+ , Be^{2+} , Al^{3+} иондору тегерегиндеги аниондорго Cs^+ , Ba^{2+} , Tl^{3+} иондоруна караганда алда канча күчтүү таасир

этишет. Демек, заряддары бирдей оң иондордун тегерегиндеги терс иондорго жасаган таасири иондук радиустар чоңойгон сайын азайып отурат. Таза иондук байланыш менен пайда болгон бирикмелер аз болгондуктан жалпы алганда химиялык байланышка коваленттик байланыш да өз салымын кошушат. Кайсынысынын салымы көп экендигин өз ара аракеттенишкен атомдордун терс электрдүүлүгүндөгү айырмалары аныктайт.

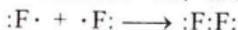
4.3. Коваленттик байланыш

Иондук байланыштын теориясы бирдей атомдордон же касиеттери жакын элементтердин атомдорунан молекулалардын пайда болушун түшүндүгө албайт. Мындай молекулалардын пайда болушун түшүндүрүү үчүн Льюис коваленттик байланыштын теориясын жараткан. Суутек, азот, хлор ж.б. сыяктуу бирдей атомдордон пайда болгон молекулаларда H_2 , O_2 , Cl_2 эки атомдун бири экинчисине электронун бериши же кошуп алышы жөнүндө сөз болушу мүмкүн эмес.

Мындай молекулалардын пайда болушун шарттаган күч молекула пайда кылууга катышкан атомдордун жалпы электрондору жупташып эки атомго тең бирдей тиешелүү, бул жуп электрондордун эсебинен молекулага бириккен эки атом тең инерттүү газдын конфигурациясына ээ болушат. Мисалы:

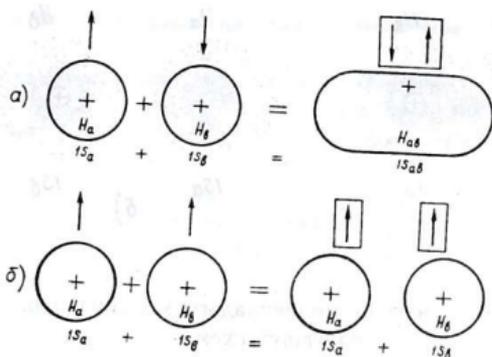


Гелийдин конфигурациясына ээ болуу үчүн суутек атомдоруна бирден электрон жетишпейт. Ошондуктан, эки атом бири-бирине жакындашканда, алардын жалгыздан электрондору жалпы молекулага тиешелүү электрондук жупту пайда кылып коваленттик байланыш келип чыгат. Галогендердин валенттик электрондорунун саны 7, демек “октетти” пайда кылууга бирден электрон жетишпейт, ошондуктан, алардын жалкы электрондору жупташыпкөөнө тең тиешелүү электрондук конфигурацияны пайда кылат:



Кванттык механиканын көз карашына ылайык өз ара аракеттенишүү үчүн суутектин эки атому (H_a жана H_b) жакындашканда, алардын ортосунда эки түрдүү электростатикалык күчтөр таасир этиши мүмкүн. Жакындашкан эки атомдун электрондорунун спиндери карама-каршы багытталган болсо, андай электрондук булуттар ($1s_a$ жана $1s_b$) кайрадан жабылып* коваленттик байланыш ишке ашат (4.3-сүрөт).

Молекула пайда болгондо спиндери карама-каршы эки электрон эки атомго бирдей тиешелүү электрондук жупту пайда кылат. Мындай түрдүү атомдорго таандык эки электрондук булуттан пайда болгон жаңы, тыгыздыгы көбүрөөк электрондук булут (молекулалык булут) - электрондук булуттардын кайрадан жабылуусу деп алынды. Кайрадан жабылуу даражасы канчалык көп болсо жаңы молекулалык булуттун тыгыздыгы ошончолук көп дегенди туюндурат да байланыштын бекемдигин мүнөздөйт.

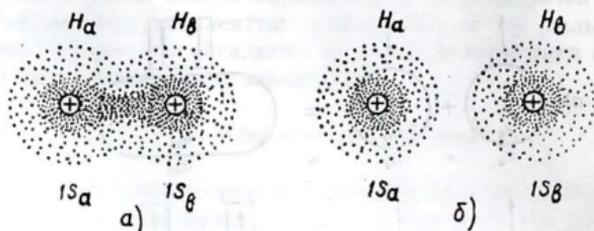


4.3-сүрөт. Коваленттик байланыштын пайда болушу

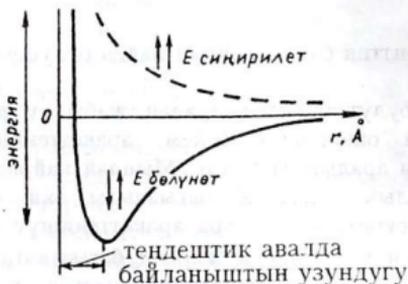
Бул электрондук булуттардын кайрадан жабылуу даражасы канчалык терең болсо, байланыш ошончолук бекем, аракеттенишкен эки атомдун ядролорунун ортосундагы аралык аз болот. Мындай кайрадан жабылыш пайда болгон жаңы молекулалык булуттун тыгыздыгы эки ядронун ортосунда максималдуу болот (4.4-сүрөт, а). Өз ара аракеттенишүү үчүн жакындашкан атомдордун электрондорунун спиндери жарыш багытталган ($\uparrow\uparrow$ же $\downarrow\downarrow$) эки атомдун ортосунда түртүлүү күчтөрү гана аракет кылгандыктан молекула пайда болбойт (4.4-сүрөт, б). Демек, өз ара аракеттенишкен атомдордун электрондорунун абалдарына жараша молекула пайда болушу же атомдор кагылышып эле кайра өзгөрүүсүз ажырап кетиши мүмкүн. Бул процесс ишке ашкандагы энергетикалык өзгөрүүлөр 4.5-сүрөттө көрсөтүлгөндөй, аракеттенишкен атомдордун спиндери карама-каршы багытталган болсо, процесс энергиянын бөлүнүшү менен ишке ашып, пайда болгон молекула туруктуу, ал эми спиндери жарыш болсо энергия сиңирүү менен жүрөт да, молекула туруксуз болот.

Молекуладагы ар бир атомдун электрондук жуптарды пайда кылууга жумшаган электрондорунун саны элементтин коваленттүүлүгүнүн санын аныктайт.

Коваленттик байланышты түшүндүрүү үчүн Шредингердин толкундук теңдемесин чыгаруу керек. Биз мурда көрсөткөндөй, толкундук теңдемени бир электрондук система үчүн гана чыгарууга болот, ал эми көп электрондуу системалар үчүн так чечимдерди алууга мүмкүн эмес. Ошондуктан, молекула сыяктуу көп электрондуу системаларды туюндурган теңдеменин чечимдерин



4.4-сүрөт. Коваленттик молекуладагы молекулалык булуттун жайгашуу схемасы



4.5-сүрөт. Коваленттик байланыш пайда болгондогу энергетикалык өзгөрүүлөр

алуу үчүн ар кандай жакындатылган ыкмалар колдонулат, алар берилген системанын энергиясынын реалдуу чындыкка жакын маанилерин алууга мүмкүндүк берет. Бирок, бул маанилерди алуу үчүн алгач толкундук функцияны туура тандоо зарыл. Толкундук функцияны тандоонун эки методу бар: валенттик байланыш теориясы (ВБТ) жана молекулалык орбиталдардын теориясы (МОТ). Бул эки теория баштапкы толкундук функцияны түзүүгө ар түрдүүчө келгендиктен, молекуланын негизги моделинин түзүлүшүн түрдүүчө чагылдырат. Валенттик байланыш теориясы молекуланын түзүлүшүн ачык-айрым элестетүүгө мүмкүндүк бергендиктен, бир катар маселелерди сапаттык жактан чечүүгө көп колдонулат. ВБТ боюнча молекуланы түзгөн атомдор өздөрүнүн жекечилигин сактап калат, ал эми молекулалык орбиталдардын

теориясы атомдун түзүлүшү жөнүндөгү негизги көз караштарды пайдаланып, молекуланы бирдиктүү бир бүтүндөй бөлүкчө деп карайт.

4.4. Молекулалык орбиталдар теориясы (МОТ)

Молекулалык орбиталдар теориясына ылайык, молекула бирдиктүү бүтүн система. Атомдордо электрондордун атомдук орбиталдары (АО) болгон сыяктуу, молекулада электрондордун молекулалык орбиталдары (МО) болот. Атомдук орбиталдарды s-, p-, d-, f- деп белгилеген сыяктуу, молекулалык орбиталдарды σ -, π -, δ - ж.б. грек тамгалары менен белгилешет.

МО теориясынын милдети молекулалык орбиталдарга электрондордун бөлүнүп жайгашуусунун натыйжасында пайда болгон химиялык байланышты түшүндүрүү.

Атомдук орбиталдар сыяктуу эле молекулалык орбиталдар дагы Паулинин принцибине, Гунддун жана өтө аз энергиянын эрежелерине ылайык электрондор менен толтурулат. Ар бир молекулалык орбиталь өзүнө таандык энергиясынын өлчөмү менен мүнөздөлөт. Молекулалык орбиталдар атомдук орбиталдардан көп борбордуу болушу менен айырмаланат, демек, алардын формалары атомдук орбиталдарга караганда татаал болот. Байланыш пайда кылууга катышкан атомдук орбиталдардын (АО) кайрадан жабылуу даражасы канчалык терең болсо, ошончолук жаңы пайда болгон молекулалык орбиталдардын энергиясы аз болот, б.а. байланыштын энергиясы көп, ал эми молекуланын туруктуулугу жогору болот.

Атомдук орбиталдар өз ара аракеттенишип молекулалык орбиталдарды пайда кылуу үчүн, бирикчиден – аракеттенишкен АО энергиялары жакын, экинчиден – АОдын кайрадан жабылуу даражасы жетишерлик чоң, үчүнчүдөн – кайра жабыла турган орбиталдардын симметриясы салыштырмалуу бирдей болушу керек.

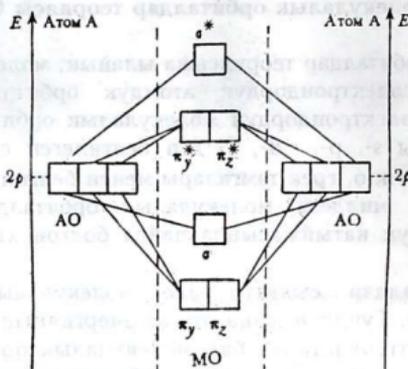
Молекулалык орбиталдардагы электрондун энергиясын жана алардын мейкиндикте жайгашкан абалын туюндуруу үчүн атомдук орбиталдардын сызыктуу комбинациясы (АОСК) деп аталган математикалык эсептөөлөр колдонулат. Айрым алынган эки атомдук орбиталдардын толкундук функцияларынын (ψ_a жана ψ_b) суммасы молекулалык орбиталдын толкундук функциясын (ψ_{MO}) берет:

$$\psi_{MO} = \psi_a + \psi_b \quad (4.4)$$

Симметриялуу функция эки ядронун ортосунда электрондук заряддын тыгыздыгынын көбөйүшүнө, ал эми антисимметриялуу функция эки ядронун ортосундагы электрондук булуттун тыгыздыгынын азайышына алып келет.

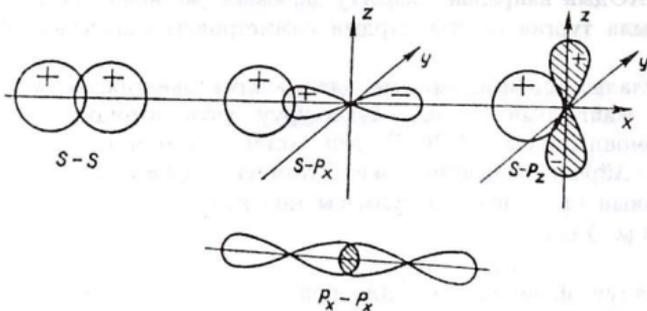
Энергиясы аз молекулалык орбиталь – байланыштыруучу (σ), ал эми энергиясы көп молекулалык орбиталь – бошондотуучу (σ^) орбиталь* деп аталат. Эки орбиталдын ар бирине экиден электрон батат, бирок алгач

энергиясы аз орбиталдар электрон менен толтурулгандыктан, мурда электрондор байланыштыруучу орбиталга жайгашат (4.6-сүрөт).



4.6-сүрөт. Атомдук орбиталдан молекулалык орбиталдын пайда болушу

Туруктуу молекулалык орбиталды пайда кылууда аракеттенишкен эки атомдук орбиталдын энергиялары жакын болуусу, алардын кайрадан жабылуу даражалары жана симметриялары эске алынышы керек, сфералык симметриялуу s -орбиталь дайыма оң болсо, p -орбиталдын оң жана терс областтары болот. Ошондой болсо да, p -орбиталдар p -орбиталдар менен s -орбиталдар менен кайрадан жабылат (4.7-сүрөт).

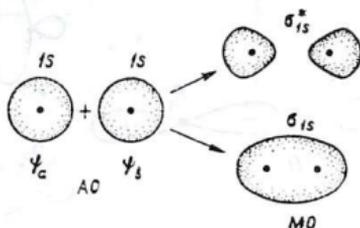


4.7-сүрөт. s - жана p -орбиталдардын кайрадан жабылуусу

p_y жана p_z -орбиталдардын симметриясы, алардын s -орбиталь менен кайрадан жабылуусуна тоскоол кылат. Сүрөттө көрсөтүлгөндөй s -орбиталь p_y -орбиталдын эки областы менен тең азыраак кайрадан жабылып жатат. Мындай

шартта p_y -орбиталдын оң жана терс областтары өз-ара таасирин жок кылгандыктан байланыш ишке ашпайт.

Ошентип, молекулалык орбиталдардын толкундук функцияларын түзүүдө өз ара аракеттенишкен орбиталдардын салыштырмалуу энергиясын, кайрадан жабылуу даражасын жана симметриясын эске алуу керек. Байланыш пайда кылууга катышкан орбиталдарга жараша түрдүү тиштеги молекулалык орбиталдар келип чыгат. Мисалы, эки атомдук s -орбиталдын комбинациясынан эки түрдүү молекулалык орбиталдар пайда болот. Алардын бири байланыштыруучу (σ_{1s} - МО), экинчиси бошондотуучу (σ_{1s}^* - МО) орбиталь болот (4.8-сүрөт).



4.8-сүрөт. s -орбиталдардан σ - МО пайда болушу

Байланыштыруучу молекулалык орбиталда σ_{1s} электрондук булуттун тыгыздыгы эки ядронун ортосунда максималдуу, ал эми бошондотуучу МО (σ_{1s}^*) ал нөлгө барабар. Баштапкы өз ара аракеттенишкен АО менен байланыштыруучу МО (σ_{ns}) ортосундагы энергетикалык айырмалар жаңы пайда болгон МО электрондук булуттарынын кайрадан жабылуу даражасына көз каранды болот, б.а. кайрадан жабылуучу ns -орбиталдардын радиусу чоңойгон сайын байланыштын бекемдиги азаят. Мисалы, $H - H (\sigma_{1s}) \rightarrow Li_2 (\sigma_{2s}) \rightarrow Na_2 (\sigma_{3s}) \rightarrow K_2 (\sigma_{4s})$ молекулаларда байланыштын бекемдиги төмөнкү иретте азаят: $431,9 > 104,6 > 70,84 > 47,61$ кДж·моль⁻¹

p -орбиталдар мейкиндикте координаттык окторго багытталгандыктан, алардын МО пайда кылуу менен кайрадан жабылуу мүмкүндүктөрү да ар түрдүү болот. Алсак, p_x -орбиталдар өз ара аракеттенишкенде, s -орбиталь менен p_x -орбиталдар кайрадан жабылган сыяктуу эле σ - байланыш (σ_{px} жана σ_{px}^*) пайда болот (4.9-сүрөт).

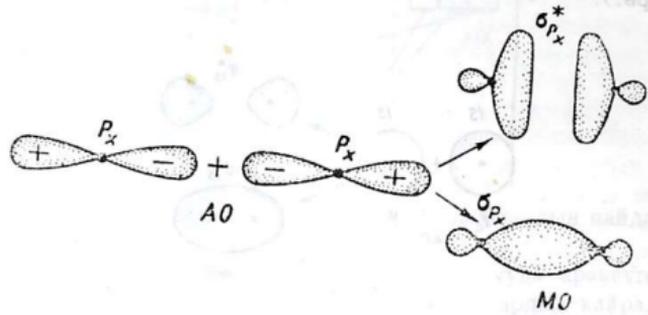
Эми p_y - жана p_z - орбиталдарын карап көрсөк, алар өз ара аракеттенишкен атомдордун ядролорун туташтырган сызыкка перпендикуляр жайгашкан. Демек, бул орбиталдар өз-ара түздөн-түз кайрадан жабыла

алышпайт. Ошондуктан алар σ -байланыш пайда кылууга жараксыз, мындай орбиталдардын кайрадан жабылышынан пайда болгон байланышты

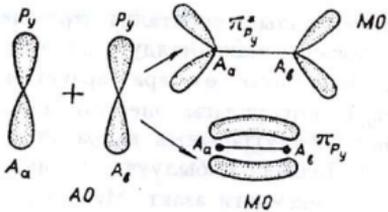
π -байланыш (π - пи) деп аташат. π -байланыш p_y жана p_z -атомдук орбиталдардан пайда болгондуктан π_y же π_z деп белгилешет (4.10-сүрөт).

π -байланыш p_y - жана p_z -орбиталдардын d -орбиталдар менен аракеттенишинен да пайда болот.

d -атомдук орбиталдын d -орбиталь менен кайрадан жабылуусунда пайда болгон байланышты δ -байланыш (δ -дельта) деп аташат.



4.9-сүрөт. p_x -орбиталдардан σ - МО дын пайда болушу

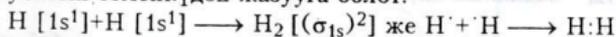


4.10-сүрөт. p_y -орбиталдардан π - МОдын пайда болушу

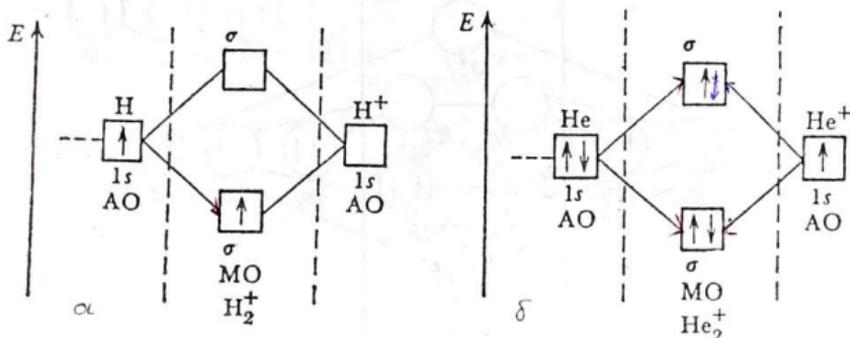
Атомдук орбиталдар сыяктуу эле молекулалык орбиталдардын дагы электрондор менен толугу иретте бар. Спектроскопиялык изилдөөлөрдүн негизинде эки атомдуу бирикмелердин молекулалык орбиталдарынын энергиялары төмөнкү иретте өзгөрөрү аныкталган:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{y2p} = \pi_{z2p} < \sigma_{2p} < \pi_{y2p}^* = \pi_{z2p}^* < \sigma_{2p}^*$$

Келтирилген орбиталдардын электрон менен толуу претинин негизинде бир катар элементтердин эки атомдуу молекулаларын карап көрөлү. Ар бир молекулалык орбиталга эки гана электрон баткандыктан, суутектин молекуласын төмөнкүдөй жазууга болот:



Ошентип, суутектин молекуласындагы эки электрондун экөө тең байланыштыруучу σ_{1s} -орбиталда жайгашкандыктан молекула туруктуу болот

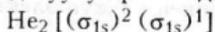


4-11-сүрөт. Суутектин (а) жана гелийдin (б) МО жайгашкан электрондор

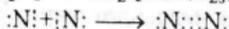
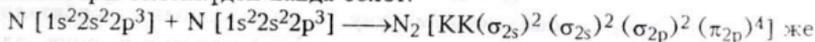
Эки атомдон турган гелийдin молекуласын (He_2) карап көрсөк, анын төрт электрону жаңы молекулалык орбиталдарда төмөнкүдөй жайгашат



Мында гелийдin эки электрону байланыштыруучу жана эки электрону бошондотуучу орбиталдарда жайгашкандыктан эч кандай энергетикалык утуш жок, демек, молекула туруксуз. Бирок, гелийдin молекулалык иону He_2^+ туруктуу, себеби байланыштыруучу орбиталдагы электрондордун саны бошондотуучу орбиталдагы электрондордон көп: (4.11-сүрөт).

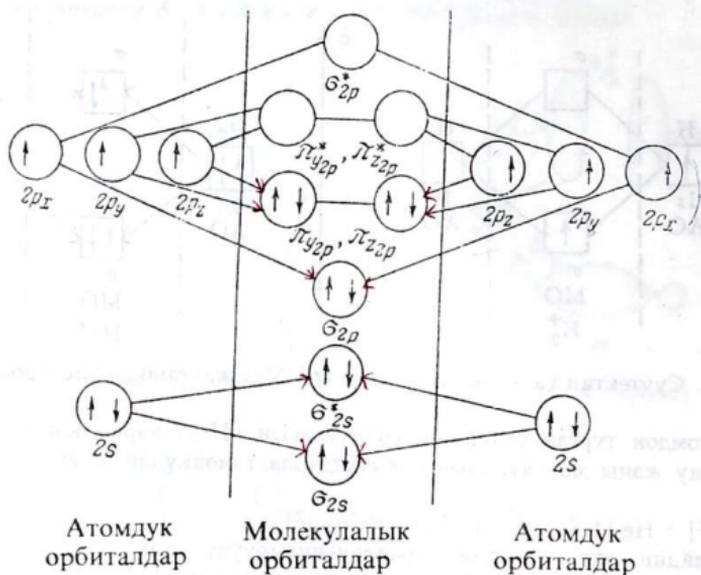


Ошентип, байланыштыруучу молекулалык орбиталдардагы электрондордун санынан канчалык көп болсо, молекуланын туруктуулугу ошончолук жогору болот. Өтө туруктуу молекула азотко таандык, андан онго да, солго да молекулалардын туруктуулугу азаят, себеби байланыштын эселиги төмөндөп жатат. Булардын ичинен азот менен кычкылтектin молекулалары бөтөнчө кызыктуу болгондуктан, аларга токтоло кетели. Азоттун молекуласынын байланыштары төмөнкүдөй пайда болот:



Мында, KK - электрондорго толук толгон $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$ орбиталдар, $(\pi_{2p})^4$ - электрондорго толук толгон π_{y2p} жана π_{z2p} -орбиталдар. Ошентип, азоттун молекуласындагы алты байланыштыруучу электрондор үч молекулалык

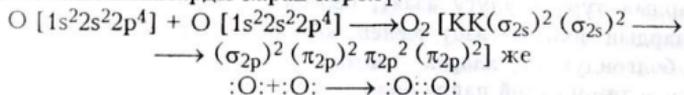
орбиталдарга жайгашып, азоттун эки атому өз ара бир σ - жана эки π -байланыш менен бириккендиктен муну үчтүк байланыш катарында карообуз керек (4.12-сүрөт).



4.12-сүрөт. Азоттун молекуласынын МО электрондордун орун алуу ирети

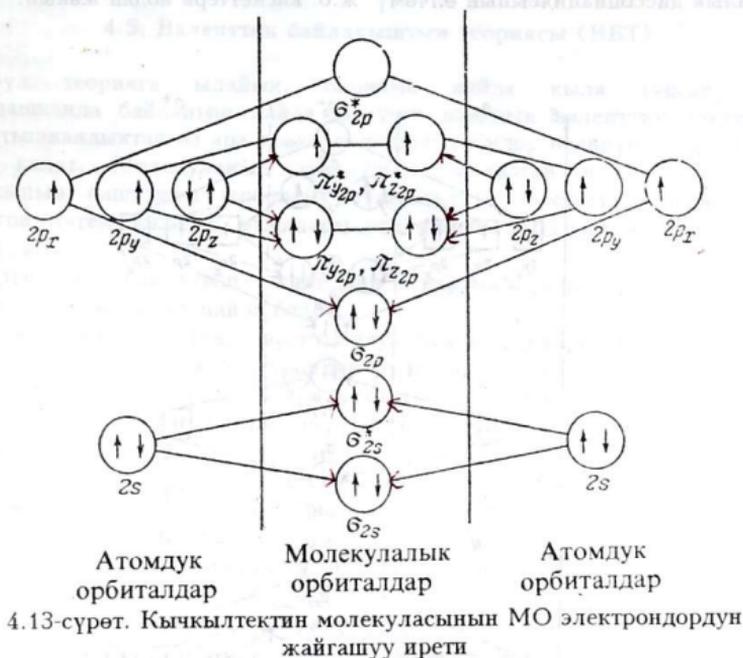
Ошентип, азоттун молекуласындагы байланыш σ_{2p} жана энергиясы бирдей π_{y2p} менен π_{z2p} -молекулалык орбиталдардын эсебинен (3 жуп электрон) пайда болгондугу диаграммадан көрүнүп турат.

Кычкылтектин молекуласынын парамагниттүү касиетин молекулалык орбиталдардын теориясынан башка бир да теория түшүндүрө албайт. Бул молекуладагы байланыштарды карап көрөлү:



Мында электрондор байланыштыруучу молекулалык орбиталдарга батпагандыктан алардын экөө бошондогучу π^* -орбиталдардан орун алууга аргасыз болушат. Чынында эле 4.13-сүрөттө көрсөтүлгөндөй, ал эки электрон

Гунд эрежесине ылайык энергиясы бирдей π_{y2p} жана π_{z2p} орбиталдарга бирден жайгашат.

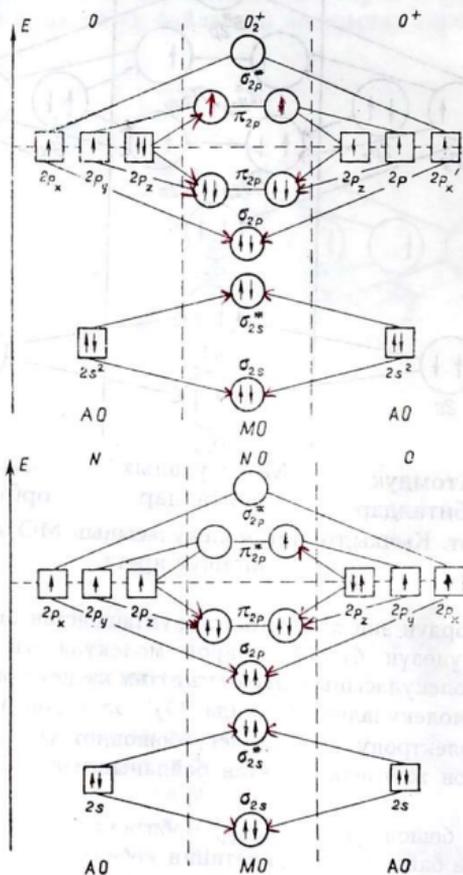


Электрондордун эки π^* -орбиталга жупташпастан бирден орун алышы кош байланыштын мүнөзүн бузбайт, бирок молекуладагы эки жалпы электрон кычкылтектин молекуласынын *парамагниттик* касиеттерин жакшы түшүндүрөт. Кычкылтектин молекулалык ионунда O_2^+ электронейтралдуу молекуласына караганда бир электрону кем. Демек, бошондотуучу эки $\pi_{y,z2p}$ -орбиталдарда бир гана электрон жайгашкандыктан байланыштын эселиги жогорулайт (4.14-сүрөт, а).

Ошентип, бошондотуучу $\pi_{y,z2p}$ орбиталдарда электрондордун азайышы жана ага жараша байланыштын иретинин көбөйүшү молекулалык кычкылтекке караганда, анын молекулалык пону туруктуураак деген корутундуга алып келет. Чынында эле, кычкылтектин молекуласынын атомдорго диссоциациялануу энергиясы $+497 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ болсо, анын молекулалык понунуку $O_2 = +643 \text{ кДж} \cdot \text{молго}^{-1}$ барабар.

Молекулалык орбиталдардын методу изоэлектрондуу системалардын физикалык-химиялык касиеттеринин жакындыгын да жеңил түшүндүрөт.

Мисалы, O_2 менен NO молекулаларында электрондордун жайгашышы бирдей болгондуктан (4.15-сүрөт: а, б), алардын парамагниттик касиеттери, термрикалык диссоциациясынын өлчөмү ж.б. касиеттери абдан жакын.



4.14-сүрөт. O_2^+ (а) менен NO (б) MO электрондордун жайгашуу диаграммасы

Бул фактылар молекулалык орбиталдардын теориясынын башка теориялардан артыкчылыгын баяндайт.

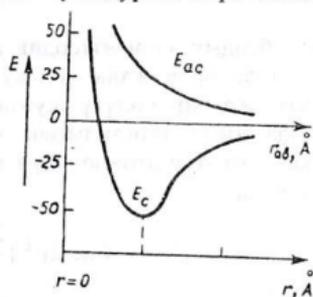
4.5. Валенттик байланыштын теориясы (ВБТ)

Бул теорияга ылайык, бирикме пайда кыла турган атомдор жакындашканда байланыш пайда кылууга алардын валенттик электрондору гана катышкандыктан өз ара аракеттенишкен атомдор өздөрүнүн жетекчилигин сактап калат. Молекуланын түзүлүшүн баяндаган валенттик байланыш теориясынын баштапкы жоболору түшүнүктүү, элестетүүгө жеңил, бирок колдонгон математикалык ыкмалары өтө татаал. ВБТнын негизги жоболору төмөнкүлөр:

1. Коваленттик байланыш спиндери карама-каршы багытталган эки электрондун эсебинен пайда болот.
2. Байланыш пайда болгондо электрондук булуттар кайрадан жабылгандыктан эки ядронун ортосунда электрондук булуттардын тыгыздыгы жогорулайт.
3. Электрондук булуттардын кайра жабылуу даражасы канчалык көп болсо, пайда болгон молекуланын энергиясы ошончо аз, туруктуулугу жогору болот.

1927-жылы Гейтлер менен Лондон биринчилерден болуп суутектин молекуласындагы байланыштын жаратылышын кванттык механиканын көз караштарында түшүндүрүшкөн.

Кванттык механиканын негизги принцибине ылайык, кадимки сызыктуу комбинацияны пайдаланууда жалпы толкундук функцияны алуу үчүн электрондордун айырмасы жок экендигине таянышкан. Алар симметриялуу (E_c) жана антисимметриялуу (E_{ac}) абалдарындагы энергияны изилдөө менен 4.15-сүрөттөгүдөй эле потенциалдык энергиянын ийри сызыктарына алышкан. Антисимметриялуу абалды туюндурган ийри сызыктын минимуму жок, демек,



4.15-сүрөт. Суутектин молекулалык ионунун симметриялуу (E_c) жана антисимметриялуу (E_{ac}) абалдарын мүнөздөгөн потенциалдык энергиянын схемасы

ал туруксуз абалды мүнөздөйт. Симметриялуу абалдын ийри сызыгындагы терең минимуму молекуланын туруктуулугун мүнөздөйт. Суутектин молекуласындагы эки электронду бири-биринен айырмалоо мүмкүн эмес.

Гейтлер менен Лондондун эсептөөлөрү боюнча суутектин молекуласындагы коваленттик байланыштын энергиясы $E=414,0$ к Дж·моль⁻¹, байланыштын узундугу $l=0,086$ нм. Тажрыйба жүзүндө аныкталган суутектин молекуласынын байланыш энергиясы менен байланыштын узундугу $E=457,67$ к Дж·моль⁻¹, $l=0,074$ нм.

Ошентип, тажрыйбада аныкталган жана эсептеп табылган сандардын айырмасы анча деле көп эмес (~10 %) болгондуктан Гейтлер менен Лондондун жүргүзгөн эсептөөлөрү химиялык байланыштын проблемаларын чечүүгө колдонуу мүмкүн экендигин да лилдеди.

Валенттик байланыштын методу жана молекулалык орбиталдардын теориясы кванттык-механикалык принциптерге жакын. Бул теориялардын эки атомдуу молекулалардагы химиялык байланыштарды түшүндүрүүдө бир катар окшоштуктары бар:

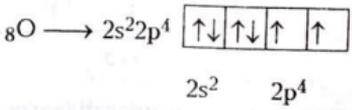
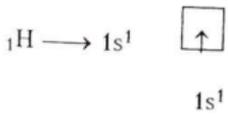
1. Эки ыкма тең жакындатылган теориялар;
2. Электрондордун бөлүнүп орун алышы окшош жыйынтыкка алып келет;
3. Байланыштыруучу жуп электрондук булуттун тыгыздыгынын эки ядронун ортосуна бөлүнүшү окшош;
4. σ - жана π -байланыштар электрондук булуттарынын кайрадан жабылышы жана симметрияларынын касиеттери боюнча айырмаланышат.

Ал эми үч жана андан көп борбордуу байланыштарды валенттик байланыштын теориясы түшүндүрө албайт.

Ошентип, ар бир теориянын өзүнө таандык артыкчылыгы жана кемчилиги болсо да экөө бири-бирин толуктап турат.

4.6. Коваленттик байланыштын каныгуусу

Инертүү газдардан башка бардык элементтердин атомдорунда нормалдуу же дүүлүккөн электрондуу абал болорун жана молекула пайда болгондо бул жалпы электрондордун бардыгы же бир бөлүгү жупташуунун натыйжасында коваленттик байланышты пайда кыла тургандыгын мурда көрсөткөн элек. Мисалы, суутек, кычкылтек жана азоттун атомдорунун нормалдуу абалдарында 1, 2 жана 3 жалкы электрондору бар:

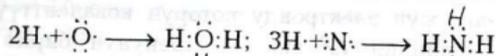


Демек, суутектин ар бир атому бирден, кычкылтектин ар бир атому экиден, ал эми азоттун ар бир атому үчтөн жалкы электрондорун коваленттик байланыш пайда кылууга жумшашат:

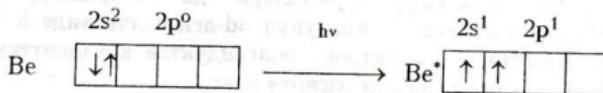


Ошентип, суутек, кычкылтек жана азоттун коваленттүүлүгү 1, 2 жана 3 кө барабар. Бул эки атомдуу молекулаларда байланыш пайда кылууга ар бир атом өзүнүн валенттик орбиталдарын толук пайдаланышты. Мисалы, эгерде суутек кошумча дагы бир коваленттик байланыш пайда кылууга умтулса 2s-орбиталын гана пайдалана алмак. Бирок суутектин атомундагы 2s-орбиталдын энергиясы абдан жогору, анча энергия эч бир химиялык реакцияларда бөлүнбөйт, ошондуктан суутектин 2s-орбиталы байланыш пайда кылууга жараксыз.

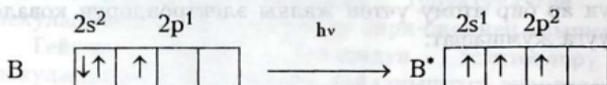
Келтирилген мисалдардагы кычкылтек жана азот суутек менен өз ара аракеттенишип төмөнкү бирикмелерди пайда кылат:



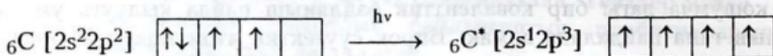
Бул бирикмелерде да ар бир атомдо болгон жалкы электрондор байланыш пайда кылууга толугу менен жумшалды, б.а. келтирилген атомдордун коваленттүүлүгүн көбөйтүүгө мүмкүнчүлүктөрү жок. Кээде элементтин валенттүүлүгү атомдун нормалдуу абалындагы жалкы электрондордун санынан көп болушу мүмкүн, мисалы, нормалдуу абалдагы бериллий атомунда $1s^2 2s^2$ бериллийдин коваленттүүлүгү нөлгө барабар болмок, бирок сырттан бир аз эле энергия таасир этсе атом дүүлүккөн абалга өтөт, б.а. валенттик электрондор бош орбиталдарга ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ -орбиталдар) өтүп, бирден жайгашат:



Мында, Be^* - дүүлүккөн абалдагы атом. Ошентип, бериллий атомунун дүүлүккөн абалындагы эки жалкы электрон ($2s^1 2p^1$) анын эки коваленттүүлүгүн шарттайт. Мында атомду дүүлүктүрүүгө жумшалган энергия эки коваленттик байланыш пайда болгондо бөлүнгөн энергиянын эсебинен ашыгы менен компенсацияланат. Дагы башка мисалды келтирип көрөлү. Бордун бир жалкы электрону ($2p^1$) болгондуктан коваленттүүлүгү бирге барабар болуш керек эле, бирок мындай абал ага мүнөздүү эмес, бор дээрлик бардык бирикмелеринде үч коваленттүүлүктү көрсөтөт:



Көмүртек нормалдуу абалда эки жалкы электрону ($2p^2$) болгондуктан эки коваленттүү боло алат, бирок көпчүлүк бирикмелерде төрткө барабар коваленттүүлүктү көрсөтөт:

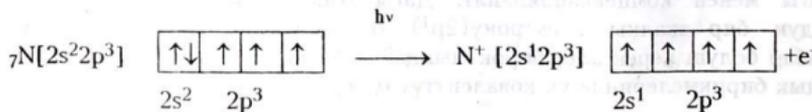


Ошентип, нормалдуу абалдагы атомдорду сырттан энергия берип дүүлүктүрүү менен элементтин коваленттүүлүгүн көбөйтүү атомдун валенттик деңгээлинде бош орбиталдар болгон учурда гана ишке ашат. Ошондуктан, атомду энергия жумшап дүүлүктүрүүнүн натыйжасында валенттик кванттык деңгээлден сырткы ($n+1$) кванттык деңгээлге жуп электронду которуп коваленттүүлүктү көбөйтүүгө болбойт. Мисалы, гелийдин $1s^2$ эки электронунун бирин $2s$ – деңгээлчесине дүүлүктүрүп өткөрүү үчүн 1672 кДж/моль энергия сарп кылынат. Мындай өлчөмдөгү энергия эч бир химиялык процессте байкалбайт, демек, процесс ишке ашпайт.

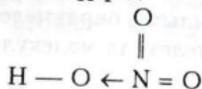
Кычкылтек менен фтордун атомдорунун валенттик электрондору орун ала турган сырткы катмарында бош орбиталдар болбогондуктан алардын коваленттүүлүгү өзгөрбөйт, ал эми күкүрт менен хлордун валенттик электрондору жайгашкан деңгээлдериндеги бош орбиталдарга жайгашып, өзгөрмө валенттүүлүктү көрсөтө алышат.

d - жана f -элементтерде коваленттүүлүктөрдү пайда кылууга атомдордун эң сырткы катмарындагы s -электрондор менен катар d - жана f -электрондор да катышкандыктан, алардын окистенүү даражалары да өзгөрмөлүү болот. Мисалы, нормалдуу абалда марганец атомунун $3d$ -деңгээлчесинде 5 жалкы электрону жана $4s$ -деңгээлчесинде 2 электрону болгондуктан коваленттүүлүгүн нөлдөн жетиге (0, 2, 3, 4, 6 жана 7) чейин өзгөртө алат.

Мындан тышкары, элементтин атомунун сырткы электрондорунун бири, аны менен аракеттенишкен терс электрдүүлүгү көбүрөөк элементтин атомуна өтүп кетсе дагы коваленттүүлүгү көбөйөт. Алсак, азоттун атому реакциянын натыйжасында бир электронун терс электрдүүлүгү өзүнөн көп элементтин атомуна берип, төрт жалкы электронду ионго N^+ айланышы мүмкүн:

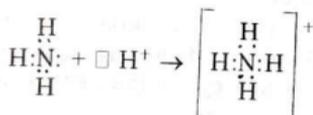


Мында, электронун берген атомдун коваленттүүлүгү көбөйүп, электронду кошуп алган атомдун коваленттүүлүгү азаят. Кычкылтек азоттун бир электронун кошуп алып коваленттүүлүгүн экиден бирге азайтат, ал эми азот электронун берип жиберип, коваленттүүлүгүн үчтөн төрткө чейин көбөйтөт. Мындай айлануу азот кислотасы пайда болгондо байкалат, себеби экинчи мезгилдин элементтеринин сырткы валенттик деңгээлдеринде болгону төрт гана орбиталь (бир s-, үч p-орбиталь) болгондуктан атом төртөн ашык коваленттүүлүктү көрсөтө албайт. Мындай кубулуш нитрат-иондо байкалат. Нитрат-ионду резонанстык системалардын мисалы катарында төмөнкү структура түрүндө жазууга болот:



Бул бирикмеде азоттун валенттүүлүгү төрткө барабар болгону менен окистенүү даражасы +5 ке барабар деп алынат.

Көп убактарда байланыш пайда кылууга катышпаган жуп электрону бар атом бош орбиталдары бар атом же ион менен өз ара аракеттенишкенде коваленттүүлүк көбөйүшү мүмкүн. Мындай учурларда жуп электронун жалпы пайдаланууга берген атом – *донор*, ал жуп электронду кабыл алган бош орбиталы бар атом – *акцептор* деп аталат. Донордун жуп электрону менен акцептордун бош орбиталынын эсебинен пайда болгон байланыш – *донор-акцептордук байланыш* деп аталат. Мисалы:



Аммиактын молекуласы менен суутектин иону жакындашканда азоттун жуп электрону суутектин бош орбиталы менен биригип, азоттун коваленттүүлүгү үчтөн төрткө чейин жогорулайт, азот менен суутектин төрт атомунун ортосундагы байланыштын эч биринин айырмасы болбойт.

Коваленттик байланыштын саны башкы кванттык сандын өлчөмүнө жараша болот. Алсак, 2-мезгилдин элементтеринин валенттик деңгээлдеринде төрт орбиталь (бир 2s-, үч 2p-орбиталь) болгондуктан алардын максималдуу коваленттүүлүгү төрткө барабар. 3-мезгилдин элементтеринин коваленттүүлүгү алтыга барабар, себеби бир 3s-, үч 3p-, ал эми беш 3d-орбиталдардын экөө: $3d_{x^2-y^2}$ менен $3d_{z^2}$ - байланышты пайда кылууга катышат. Мезгилдерде жогорудан төмөн карай сырткы деңгээлдердеги орбиталдардын саны көбөйгөн сайын радиусу чоңоюп, деңгээлчелердин энергетикалык айырмалары азайгандыктан элементтердин коваленттүүлүгү менен бирикмелердин туруктуулугу жогорулап отурат.

Ошентип, коваленттик байланыштын каныгууга умтулуу касиети химиялык бирикмелердин стехиометриясын аныктайт. Ал эми бирикмени түзгөн элементтердин массалык, формулалык катыштарын, составын аныктоо, формулалар жана теңдемелер боюнча эсептөөлөр стехиометриянын негизинде жүргүзүлгөндүктөн коваленттик байланыштын каныгуу жөндөмдүүлүгүнүн мааниси өтө чоң.

4.7. Коваленттик байланыштын багыты жана орбиталдардын гибридешүүсү

Коваленттик байланыштын багытталуусу химиялык бирикмелердин структурасын аныктаган негизги мүнөздөмөсү болуп эсептелет, ал молекуланын мейкиндиктеги структурасына жараша болот.

✓ Валенттик байланыш теориясына ылайык электрондук булуттардын формалары ар түрдүү болгондуктан, коваленттик байланыш пайда болгондо электрондук булуттардын кайрадан жабылуусу мейкиндиктин белгилүү багыттары боюнча гана ишке ашат. ns -орбиталдар сфералык симметриялуу, pr -орбиталдар гантел форма сында, ал эми d - жана f -орбиталдардын формалары татаал болот. Бардык эки атомдон турган молекулалар бир сызыкта жатат, эки ядронун ортосунда жаңы молекулалык булуттун тыгыздыгы максималдуу болот. Мындай молекулалар суутекке, азотко, кычкылтекке, эркин абалдагы галогендерге, галогендердин гидриддерине, щелочтуу металлдарга ж.б. мүнөздүү. Ал эми эки $1s$ -орбиталь менен pr - орбиталдан пайда болгон үч атомдон турган молекулаларда (H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te ж.б.) пайда болгон байланыштын бурчу 90° ка барабар болуш керек эле, бирок ал бурчтар тиешелүү түрдө $104,31^\circ$, $92,2^\circ$, 91° , $89,5^\circ$ ка барабар. Мынчалык чоң айырма кычкылтектин атомундагы $2s^22p^2$ электрондор менен суутектин эки атомунун түртүлүүсүнөн келип чыгышы мүмкүн.

Ушул сыяктуу эле ой жүгүртүүнү NH_3 , PH_3 , AsH_3 жана SbH_3 бирикмелерине да колдонсок болот. Тажрыйбада аныкталган бурчтары $107,3^\circ$; $93, 3^\circ$; $91, 8^\circ$ жана $91, 3^\circ$ барабар. Мындай теориялык эсептөөдөн четтөөлөрдү ВБТ жеңил түшүндүрөт. Жогоруда келтирилгендей 90° тан көбүрөөк четтөөлөр H_2O менен NH_3 кө таандык, себеби кычкылтек менен азоттун атомдорунун радиустары кичине жана электрондук булуттун тыгыздыгы чоң, ал эми суутектин атомдорунун электрондук булуттарынын кайрадан жабылуусунда электрондук булуттардын тыгыздыгы көбөйүп түртүлүүлөр абдан күчөйт. Коваленттик байланыштын мындай багытталуусу валенттик электрондор жайгашкан атомдук орбиталдардын гибридешүүсү менен түшүндүрүлөт. Натыйжада сызыктуу, тик бурчтуу, тетраэдрлүү молекулалар пайда болушу мүмкүн.

✓ Түрдүү орбиталдардын (s -, p - ж. б.) катышуусу менен пайда болгон байланыштардын формалары бирдей экендиги тажрыйбада аныкталган. Бул

эксперименталдык фактылар жаңы пайда болгон байланыш симметриялуу молекуланын жаралашын, электрондук булуттардын кайрадан жабылуу даражасынын тереңдигин, демек, байланыштын туруктуулугун далилдейт. Бул кубулуш орбиталдардын гибриддешүүсү деген ат менен белгилүү.

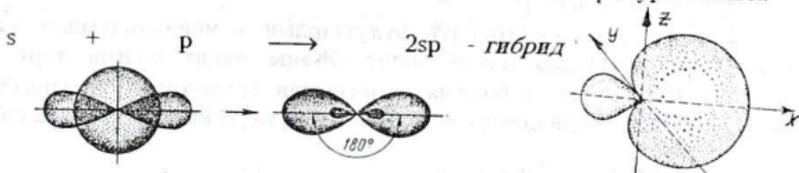
Ар түрдүү формадагы электрондук орбиталдардын өз-ара биригип, баштапкы формаларынан айырмаланган, жаңы геометриялык фигурадагы орбиталды пайда кылышы, орбиталдын гибриддешүүсү деп аталат.

Химиялык байланышка көбүнчө таза атомдук орбиталдар катышпастан, гибриддешкендер катышат. Гибриддешкен орбиталдардын саны алгачкы таза абалдагы атомдук орбиталдын санына барабар.

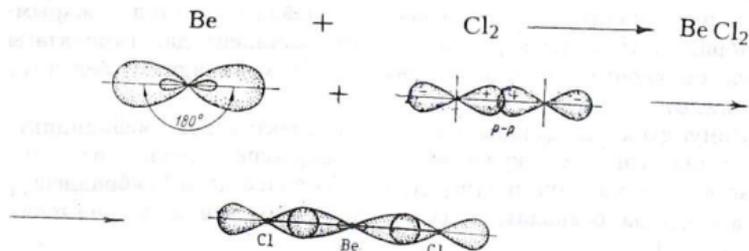
sp-гибриддешүүсү бериллийдин дүүлүккөн атомунда даана байкалат.



Натыйжада бир *s*- жана бир *p*-орбиталдары гибриддешип эки *sp*-гибриддешкен жаңы атомдук орбиталга айланат. Алар өз-ара бир сызыкта 180° бурч боюнча жайгашат.

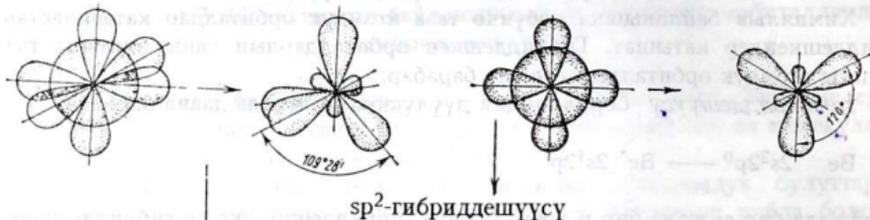
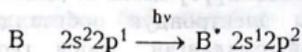


Сүрөттө ядронун бир тарабын көздөй гибриддик булуттун тыгыздыгы көбөйгөндүгү көрүнүп турат. Ошентип, бир эле кванттык деңгээлдеги сфералык симметриялуу *s*-электрондук булут менен гантель формасындагы *p*-электрондук булуттун өз ара аракеттенишинен формалары бирдей симметриялуу жаңы эки гибриддик электрондук булут пайда болду. Мындай типтеги *sp*-гибриддешүү бериллий хлоридинде ишке ашат (4.16-сүрөт).



4.16-сүрөт. *sp*-гибриддүү бериллий хлориди

Бир s - жана эки p -орбиталдардын комбинациясынан үч жаңы гибридик орбиталь пайда болот. Бул гибридик орбиталдар бири-бирине 120° бурч менен жайгашат. Мисалы, бор хлориди sp - гибридешүүнүн натыйжасында үч бурчтуу формадагы молекуланы пайда кылат.



sp^3 -гибридешүүсү.

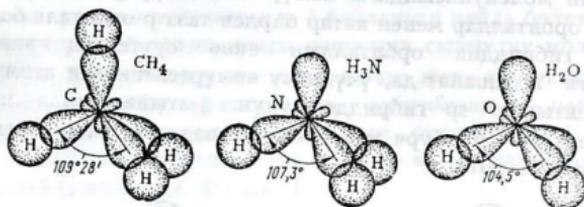
Бир s -, үч p -электрондук булуттардын комбинациясынан жаңы sp^3 - гибридик орбиталдар пайда болот. Жаңы пайда болгон төрт гибридик орбиталь $109^\circ 28'$ бурч боюнча багытталган симметриялуу тетраэдрди пайда кылат. Мындай гибридешүү көмүртектин дүүлүккөн атомунда даана байкалат:



sp^3 -гибридешүү кээ бир аммиак, суу тибиндеги молекулаларда да байкалат. Аммиактын молекуласындагы азотто байланыш пайда кылууга катышпаган бир жуп электрон ($2s^2$) бар. Координаттык октор (x, y, z) боюнча жайгашкан үч p -электрондордун суутектин үч атому менен пайда кылган байланыштарынын бурчу 90° болуу керек эле, бирок аммиакта ал бурч $107^\circ 3'$, ал тетраэдрлик конфигурациянын бурчуна $109^\circ 28'$ жакын. Бул аммиактын молекуласындагы байланыштар таза p -орбиталдар аркылуу, пайда болбостон, жарым-жартылай sp^3 -гибридешүүгө дуушар болгондугун далилдейт да, аммиактагы азоттун атомунун бөлүнбөгөн жуп электрону ($2s^2$) мейкиндикте белгилүү багытты алып турганын көрсөтөт.

Азоттун атомундагы пайдаланылбаган жуп электрондун мейкиндикте багытталуусу аммиактын молекуласынын донор-акцептордук өз ара аракеттенүүгө өзгөчө ийкемдүүлүгүн түшүндүрөт. Аз болсо да sp^3 -гибридешүү суунун молекуласында да байкалат, анда кычкылтектин эки жуп электрону таасир этет (4.17-сүрөт).

d -орбиталдардын катышуусу менен пайда болгон гибридик орбиталдардын конфигурациясы татаал болот. Ошентип, молекуланын



4.17-сүрөт. Аммиактын, суунун, метандын тетраэдр түрүндөгү молекулалары

конфигурациясы борбордук атомдун гибридешүүгө катышкан орбиталдардын тибине жана санына көз каранды болот (4.2-таблица).

4.2-таблица.

Гибриддик орбиталдардын стереохимиялык конфигурациялары

Гибриддешүүнүн тиби	Гибриддик орбиталдардын геометриясы	Валенттик бурчу, град.	Гибриддик орбиталдардын салыштырма бекемдиги
sp	түз сызыктуу	180°	1,93
sp ²	жалпак үч бурчтуу	120°	1,99
sp ³	тетраэдр	109° 28'	2,00
dsp ²	жалпак квадрат		2,69
d ² sp ³	октаэдр	90°	2,93

Таза s – s байланыштын бекемдиги 1,00, ал эми p – p байланышыныкы 1,73 кө барабар деп алынган.

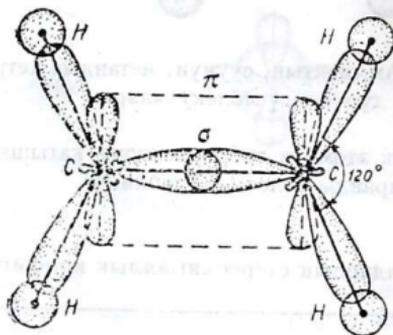
Ошентип, гибридешүү молекулары түзгөн атомдордун ортосундагы аралыктардын азайышына, симметриялуулугунун жогорулашына, демек, молекуларын туруктуулугуна алып келет.

Эселик байланыштар.

Эки атомду байланыштырган жуп электрондордун саны бирден көп болсо эселик байланыштар пайда болорун кычкылтек менен азоттун молекулаларынын мисалдарында көрсөткөн элек. Бардык σ -байланыштар жөнөкөй, ал эми π - жана δ -байланыштар эселик байланыштардан келип чыгат.

Алсак, этилендин молекуласындагы көмүртектин дүүлүккөн ар бир атомунда sp^2 – гибридик орбиталдар менен катар бирден таза p -орбиталь болот.

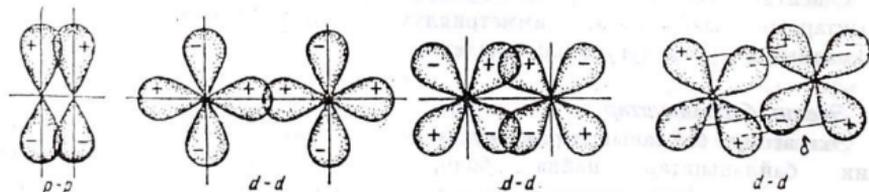
Бул үч гибридик орбиталдын экөө суутектин экиден атомун байланыштырууга жумшалат да, үчүнчүсү көмүртектин эки атомун бири-бири менен байланыштырат. sp^2 -гибридешүүнүн атыйжасында пайда болгон электрондук булуттар 120° бурч менен бир тегиздикте жатышары тажрыйбада да аныкталган (4.18-сүрөт).



4.18-сүрөт. Этилендин молекуласындагы кош байланыш

Көмүртектин ар бир атому sp^2 -гибридешүүнүн эсебинен үч σ -байланышты пайда кылды. Көмүртектин эки атомун байланыштырган σ -байланыш p_z -орбиталдардын бири-бири менен түздөн-түз жабылышына жолтоо кылгандыктан, алар π -байланышты пайда кылууга мажбур болушат.

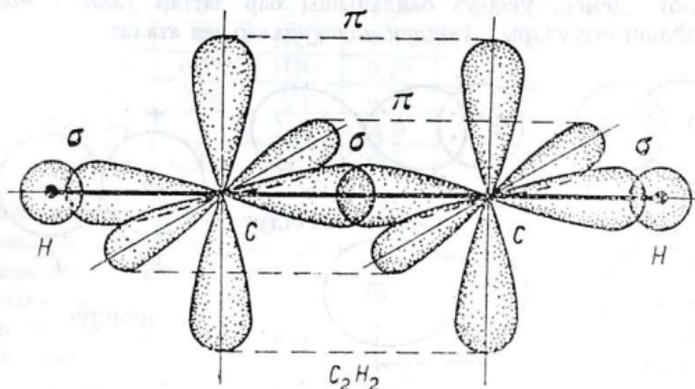
Ошентип, этилендин молекуласында көмүртектин эки атому өз ара бир-эки жана бир π -байланыш менен бириккен. σ -байланыштын зарядынын тыгыздыгы эки ядрону туташтырган огунун багыты боюнча жайгашкан, ал эми π -байланыштын зарядынын тыгыздыгы байланыштын огунун астында жана үстүндө топтошкон. Ошондуктан π -байланыштын электрондук булутунун тыгыздыгы σ -байланыштыкынан аз, туруктуулугу төмөн болот. Жалпы алганда



4.19-сүрөт. π -байланыштын түрлөрү жана δ -байланыш

π -байланышты пайда кылууга $p - p$, $p - d$ -орбиталдар катыша алышат, ал эми d -орбиталдар өз ара аракеттенишкенде δ -байланыш пайда болот (4.19-сүрөт).

Ацетилен үчтүк байланыш менен кошулган сызыктуу молекулары пайда кылат ($HC \equiv CH$). Көмүртектин эки атому өз ара жана суутектин бирден атому менен байланыш кылууга sp -гибриддик орбиталдарын пайдаланат. Эми көмүртектин ар бир атомунда sp -гибриддик орбиталдарга перпендикуляр жайгашкан экиден p -орбиталдары p_y - жана p_z - өз ара кайрадан жабылып эки π -байланышты пайда кылат (4.20-сүрөт).



4.20-сүрөт. Ацетилендин молекуласындагы байланыштар

Байланыштын саны эки же андан көп болгон молекулалар *каныкпаган молекулалар* деп, алар кошул алуу реакциясына жөндөмдүү келишет. Элементтер өз ара аракеттенишкенде экиден ашык π -байланышты пайда кыла алышпайт, демек, байланыштын эселиги үчтөн ашпайт.

Байланыштын санына жараша молекулары түзгөн атомдордун ортосундагы аралыктар азаят, байланыш энергиясы көбөйүп отурат (4.3-таблица).

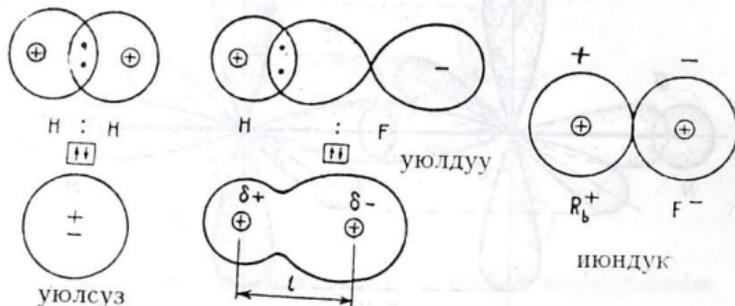
4.3-таблица

Байланыштын узундугу, энергиясы жана санынын байланышы

Молекула	Б а й л а н ы ш			
	саны	узундугу, А°	энергиясы кДж·моль ⁻¹	
C_2H_6	$C - C$	1	1,54	347
C_2H_4	$C = C$	2	1,35	523
C_2H_2	$C \equiv C$	3	1,21	962

4.8. Химиялык байланыштын поляризациясы

Бир эле элементтин эки атомунан пайда болгон молекулалар ядролорунун оң заряды менен электрондордун терс зарядынын "оордук борборлору" дал келишкендиктен *уюлсуз байланыш* аркылуу пайда болот. Түрдүү элементтердин атомдору аракеттенишкенде оң жана терс заряддарынын "оордук борборлору" дал келишпей, алардын заряддары белгилүү бир аралыкта жайгашкандыктан *уюлдуу байланыш* аркылуу диполдуу молекулалар пайда болот. Демек, уюлсуз байланышы бар заттар *уюлсуз молекулалар*, уюлдуу байланыштуулары - *уюлдуу молекулалар* деп аталат.



Полярдуу молекулалардагы оң жана терс заряддардын оордук борборлорунун аралыгы *диполдун узундугу* (l) деп аталат. Мындан молекула пайда кылган элементтердин ТЭ айырмачылыгы канчалык чоң болсо, ошончолук химиялык байланыш уюлдуу деген корутундуга келебиз. Молекулалардын уюлдуулугу алардын диполдук моментинин (μ) өлчөмү менен аныкталат:

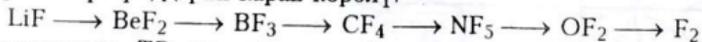
$$\mu = e \cdot l \quad (4.16)$$

Мында, e - элементардык электр заряды; l - диполдун узундугу.

Молекулалардын диполдук моменти дебай (D) менен ($1D = 1 \cdot 10^{-20}$ эл.ст.бирдик) туюндурулат.

Полярсыз молекулаларда $l=0$, демек, $\mu=0$.

Молекуладагы атомдордун ТЭ айырмасынын байланыштын уюлдуулугуна тийгизген таасирин салыштырып көрүү үчүн 2-мезгилдин элементтеринин фториддерин карап көрөлү:



Мында атомдордун ТЭ өлчөмүндөгү айырмачылык мезгилде солдон оңго азайган сайын иондук бирикме - литий фторидинен уюлдуу бирикмелерге, акырында уюлсуз фтордун молекуласына жетип токтойт. Ошентип, молекуладагы байланыштын жаратылышы молекуланы түзгөн атомдордун терс

электрдүүлүктөрүнүн сандык маанилеринин айырмачылыгына көз каранды. Демек, уюлсуз менен иондук байланыш уюлдуу байланыштын четки айрым учурлары болуп эсептелет (4.4-таблица).

4.4-таблица
Кээ бир молекулалардын диполдук моменттери

Формула	μ, D	Формула	μ, D	Формула	μ, D	Формула	μ, D	Формула	μ, D
		CO ₂	0	HF	1,98	KI	6,8	NH ₃	1,46
H ₂	0	CS ₂	0	HCl	1,03	LiClO ₄	7,84	PH ₃	0,55
N ₂	0	CO	0,11	HBr	0,79	H ₂ O	1,84	AsH ₃	0,16
O ₂	0	NO	0,16	HI	0,38	H ₂ S	0,93	AsF ₃	2,6
Cl ₂	0	SiF ₄	0	NaI	4,9	SO ₂	1,61		
CH ₄	0	SiF ₆	0	KCl	6,3	H ₂ O ₂	2,1		

Диполдук момент 0 дөн 10 D га чейинки сандык маанилерди алат. Демек, $\mu=0$ таза уюлсуз коваленттик молекула, $\mu>0$ уюлдуу молекула, $\mu=10 D$ таза иондук бирикме болот. Таза уюлсуз коваленттик жана таза иондук бирикмелердин саны аз эле. Бардык таза иондук жана уюлсуз коваленттик бирикмелер болгону 1000 ге жакын болсо, уюлдуу бирикмелер бир нече миллиондоп саналат.

Полярсыз молекуланы электр талаасына жайгаштырсак аны түзгөн атомдордун оң заряддалган ядролору терс электродго, ал эми электрондору оң электродго тартылышат да, электр талаасынын чыңалуусуна жараша уюлдуу молекулага айланат. Мындай *кубулуш молекуланы уюлдаштыруу* деп аталат, ал эми электр талаасынын таасири менен пайда болгон диполь – *индуцирленген диполь* (μ_i) деп аталат.

Сырткы электр талаасынын таасирин токтотсо индуцирленген диполь жоголуп, молекула кайра уюлсуз болуп калат.

Эгерде уюлдуу молекуланы электр талаасына жайгаштырсак, анын диполу узарып уюлдуулугу жогорулайт.

Эгерде электр талаасынын чыңалуусу жетишерлик чоң болсо молекула иондорго ажырап кетет. Сырткы электр талаасынын таасирин токтотсок молекула баштапкы абалына кайра келет. Иондор да ушул сыяктуу эле поляризацияланышат. Ар бир атом, молекула же иондун өзү электр булагы болгондуктан, берилген молекула башка коңшу молекуланын же иондун электр талаасынын таасири менен поляризацияланат. Натыйжада индуцирленген диполдуу молекула пайда болот. Молекуланын поляризациялануу жөндөмдүүлүгү анын реакцияга жөндөмдүүлүгүн мүнөздөйт. Бир типтүү молекулаларда байланыштыруучу жуп электрондук булуттун тыгыздыгы азайган сайын анын поляризациялануу жөндөмдүүлүгү жогорулайт. Мисалы, HCl → HBr → HI. Атомдун, молекуланын же иондун поляризациялануу

жөндөмдүүлүктөрү алардын атомдук радиустарынын жана заряддарынын өлчөмүнө көз каранды болот.

Иондордун поляризацияланышы – эки жактуу процесс “бир жагынан иондор өздөрү поляризациялоочу таасир көрсөтсө, экинчи жагынан – коңшу иондордун таасиринен өздөрү поляризацияланышат.

Оң иондор электрондорду жоготуунун натыйжасында пайда болгондуктан баштапкы атомго караганда радиусу кичирейет. Мында иондун он заряды канчалык чоң болсо, б.а. канчалык электронун көп жоготсо, ошончолук радиусу кичине болот. Ал эми аниондор электрон кошуп алуунун натыйжасында пайда болгондуктан баштапкы атомго караганда радиусу чоңоёт. Мында атом канчалык электронду көп кошуп алса, радиусу ошончолук чоң болот. Ошондуктан, практикада катиондордун поляризациялоочу таасири менен аниондордун поляризациялануу жөндөмдүүлүгүн эске алуу жетишерлик.

Терс иондордун электрондорунун саны ядронун зарядынан көп болгондуктан, терс заряддарынын өлчөмү бирдей болгон иондордун поляризациялануучу жөндөмдүүлүгү радиустарынын чоңоюшу менен жогорулап отурат. Алсак: $F(1,33 \text{ \AA}) \rightarrow Cl(1,81 \text{ \AA}) \rightarrow Br(1,96 \text{ \AA}) \rightarrow I(2,20 \text{ \AA})$ → претте фтордон иондо карай поляризациялануучу жөндөмдүүлүгү жогорулайт. Буларда фторид-иондон иондун радиусу карай жуп электрондук булуттун тыгыздыгы, демек, байланыштын энергиясы да азаят. Демек, иондук радиустары чоңойсо, демек, поляризациялануучу жөндөмдүүлүктөрү да жогорулайт. Аниондун заряды канчалык көп болсо, поляризациялануучу жөндөмдүүлүгү ошончолук жогору болот. Мисалы, S^{2-} иону Cl^{-} ионуна караганда жеңил поляризацияланат. Ал эми оң заряддуу иондордун он зарядынын өлчөмүнө жараша поляризациялоочу таасири күчөйт. Мисалы: $Na^{+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ претинде иондордун поляризациялоочу күчү көбөйөт.

Бирдей шартта заряддары бирдей иондордун радиусу канчалык кичине болсо, ошончолук поляризациялоочу таасири күчтүү болот: $(Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > Rb^{+} > Cs^{+})$. Радиусу өтө кичинекей, жылаңач протондон турган суутек катионунун поляризациялоочу таасири абдан күчтүү. Анда электрондук катмары жок болгондуктан терс иондор тарабынан түртүлүүгө дуушар болбойт да, анионго өтө жакын келе алат. Натыйжада, терс иондун электрондук булутунун формасын өзгөртүүгө аргасыз кылат.

Туруктуу диполдору болбогондуктан уюлсуз эки молекула өз ара аракеттенишкенде эч кандай электростатикалык тартылуу күчтөрү таасир этпейт. Бирок, H_2 , O_2 , Cl_2 , инерттүү газдар же башка уюлсуз молекулалуу газ абалындагы заттар белгилүү бир температураларда суюк, андан кийин катуу абалга өтөрү белгилүү. Мындан уюлсуз молекулалар менен бир атомдуу инерттүү газдардын молекулаларынын ортосунда кандайдыр бир тартылуу күчтөр таасир этип турабы деген корутунду келип чыгат. Бул күчтөр – *дисперсиялык күчтөр* деп аталат да, ядронун термелүүсүнө жана электрондордун тынымсыз претсиз кыймылдарына байланыштуу болот. Ар бир

атомдо же уюлсуз молекулада киршик кагымда микро-диполдор пайда болуп тургандыктан, уюлсуз молекулалар гана эмес инерттүү газдардын бир атомдуу молекулалары да өз ара бири-бирине таасир кылышат. Бул таасир температуранын төмөндөшү менен жогорулап, тескерисинче, температуранын жогорулашы менен азаят.

Иондук, уюлдуу жана уюлсуз байланыштуу бирикмелердин касиеттери.

Иондук бирикмелерде электростатикалык күчтөр аракет кылгандыктан, алардын байланышы туруктуу жана бекем болот. Аларга төмөнкү касиеттер мүнөздүү:

1. Бардык иондук бирикмелер карама-каршы заряддалган иондордон турган катуу заттар. Иондук бирикмелердин балкыш эрүү температуралары жогору болот.
2. Балкыш эриген абалында бардык иондук бирикмелер электр тогун жакшы өткөрүшөт.
3. Иондук бирикмелер уюлдуу суюктуктарда жакшы эрийт. Алардын суудагы эритмелери да электр тогун жакшы өткөрөт.
4. Иондордун активдүүлүгү жогору болгондуктан химиялык реакция өтө тез жүрөт. Ошондуктан иондук абалды өтө дүүлүккөн абал катарында кароо керек.

Коваленттүү молекулалар жалпысынан уюлдуу жана уюлсуз болуп бөлүнүшөт. Уюлдуу молекулаларга төмөнкүдөй касиеттер мүнөздүү:

1. Уюлдуу заттар молекулаларынын уюлдуулугуна жана массаларына жараша кадимки шартта газ, суюк же катуу абалда болушат. Булардын балкыш эрүү температуралары иондук бирикмелердикинен төмөн болот. Газ абалындагы бир типтүү уюлдук бирикмелердин балкыш эрүү температуралары молекулалык массаларынына жараша жогорулайт.
2. Уюлдук бирикмелер уюлдуу суюктуктарда эригенде диполунун узундугуна жараша эритмелери электр тогун өткөрөт: HF, HCl, HCN, HBr жб.
3. Касиеттери окшош элементтердин уюлдуу бирикмелеринин туруктуулугу, байланыштарынын бекемдиги, атомдук радиустарынын чоңоюшу менен азайып отурат.
4. Уюлдуу молекулалардын ортосунда жүргөн химиялык реакциялар алардын диполунун узундугуна жараша ар түрдүү ылдамдык менен жүрөт.

Уюлсуз молекулаларда электрондук булуттардын бөлүнүшү симметриялуу болгондуктан, алардын молекулаларынын ортосундагы өз ара аракеттенүү күчтөрү аз. Ошондуктан алар негизинен газ абалында болушат. Мындай заттардын балкуу жана кайноо температуралары уюлдуу бирикмелердикинен төмөн болот да, молекулалык массаларына жараша жогорулайт.

Уюлсуз молекулалуу заттар кайсы агрегаттык абалда болбосун электр тогун, жылуулукту начар өткөрүшөт, уюлдуу суюктуктарда начар эрийт.

Реакциялашуу жөндөмдүүлүктөрү өтө начар болот, себеби, алардын химиялык активдүүлүктөрү абдан төмөн. Бирдей атомдор молекула пайда кылса алардын туруктуулугу эки атомдун ортосундагы коваленттик байланыштын эселигине жараша өзгөрөт, б.а. жөнөкөй байланыштан кош, андан үчтүк байланыштары бар молекулалар бекем болушат.

Байланыштын саны көбөйгөн сайын, молекула пайда кылган атомдордун коваленттик радиустары: кош байланышта 0,1 А, үчтүк байланышта 0,2 А азаят. Кээде уюлсуз коваленттик байланыштын натыйжасында полимердик молекулалар пайда болсо, андай заттардын катуулугу да, температурасы да жогору болот, мисалы, алмаз, карборунд ж.б.

4.9. Ван-дер-Ваальс күчтөрү

Коваленттүүлүктөрү каныккан атомдордон пайда болгон молекулалар ($H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, CH_4, CO_2$ ж.б.) менен инерттүү газдардын бир атомдуу молекулаларында эч кандай өз ара аракеттенишүүлөр болбошу керек эле, бирок алар белгилүү бир шарттарда молекулалык кристаллдарды пайда кылгандыгы белгилүү. Мындай молекулалардын ортосунда өтө начар байланыштарды шарттаган *Ван-дер-Ваальс күчтөрү* таасир этет.

Химиялык байланыштын башка түрлөрүнө караганда молекула аралык аракеттенишүү күчтөрү алда канча начар экендигин элестетүү үчүн төмөнкү салыштырууну келтирели: хлордун катуу абалдан газ абалына өтүү (сублимация) жылуулугу $21 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ болсо, хлордун молекуласынын атомдорго ажыроо энергиясы $Cl-Cl \approx 240 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ барабар.

Ван-дер-Ваальс күчтөрүнүн жаратылышы үч түрдүү эффектилер менен түшүндүрүлөт: *ориентациялык, индукциялык жана дисперсиялык күчтөр.*

1. Уюлдуу молекулалардын диполдорунун өз ара аракеттенишинен *ориентациялык эффект* келип чыгат. Диполдор өздөрүнүн карама-каршы уюлдары менен жөнөкөй электростатикалык тартылуунун натыйжасында бири-бирине багытталышат. Бул күчтөр өз ара аракеттенишкен молекулалардын диполунун чоңоюшуна көз каранды болот. Алсак, H_2O, NH_3, HCl ж.б. уюлдуу молекулаларда ориентациялык күчтөр көп, диполдук моменти кичине CO, NO сыяктуу молекулаларда азыраак, ал эми уюлсуз молекулалуу заттарда (инерттүү газдар) алар жокко эсе. Ориентациялык аракеттенишүүлөрдүн энергиясы (E_{op}) төмөнкү катыш менен туюндурулат:

$$E_{op} = \frac{2\mu^2 N_A}{3r^6 RT} = -\frac{A}{r^6} \quad (4.6)$$

Мында, μ – туруктуу диполдук момент; N_A – Авогадро саны; r – диполдордун борборлорунун ортосундагы аралык; R – универсалдык газдык туруктуулук, T – абсолюттук температура. Диполдук моменттин чоңоюшу жана борборлорунун ортосундагы аралыктын узарышы менен ориентациялык күчтөр көбөйөт. Температуранын жогорулашы бул күчтөрдүн азайышына алып келет,

себеби жылуулуктун таасиринен молекулалардын кыймыл-аракетинин күчөшү диполдордун өз ара ориентациясын бузат.

2. Чөйрөнүн диполунун таасиринен молекулалардын поляризацияланышынын натыйжасында индуцирленген диполдун пайда болушу индукциялык эффектке алып келет. Уюлдуу молекуланын таасиринен уюлсуз молекулада индуцирленген диполь пайда болот, эки молекуланын өз ара тартылуусу көбөйөт. Мындан келип чыккан индукциялык күчтөрдүн энергиясы ($E_{ин}$) төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:

$$E_{ин} = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} = -\frac{B}{r^6} \quad (4.7)$$

Мында, α -молекулалардын поляризациялануу жөндөмдүүлүгү.

Теңдемеге ылайык индукциялык аракеттенишүүлөрдүн энергиясы диполдук моменттин чоңоюшу, молекуланын поляризациялануу жөндөмдүүлүгүнө түз пропорциялаш жогорулап, ал эми эки молекуланын ортосундагы аралыктын чоңоюшунан тез азаят, бирок температурага көз каранды эмес. Ориентациялык күчтөргө караганда индукциялык күчтөрдүн энергиясы 10-20 эсе аз болот. Кандай болгондо да ориентациялык жана индукциялык күчтөр уюлсуз молекулалардын: (He, Ne, Ar, Xe, Kr, Rn, H₂, N₂, O₂, F₂, CH₄ ж.б.) суюк жана катуу абалда болушун түшүндүрө албайт. Ван-дер-Ваальс күчтөрүн толук мүнөздөө үчүн дагы бир фактор – Лондондун дисперстик күчтөрүн киргизүү керек.

3. Дисперстик күчтөр уюлсуз атом, молекула бөлүкчөлөрдө көз ирмемде пайда болуп турган микро-диполдорунун өз ара аракеттенишинин натыйжасында келип чыгат. Мындай күчтөр атом, молекулалардын уюлдуулугуна, түзүлүшүнө көз каранды болбогондуктан, кайсы гана болбосун эки бөлүкчөнүн ортосунда аракет кылышы мүмкүн. Мисалы, He, ядросу жана эки электрону бар. Ядро менен анын айланасындагы электрондордун заряддарынын борборлору дал келишпей, система көз ирмемге диполь боло калат. Мындай диполдордун саны системадагы электрондордун санына көз каранды болуп, ар бир диполдун электр талаасы коңшу молекуланын көз ирмемде пайда болгон диполу менен ориентацияланышат. Мейкиндиктин бир жеринде диполь жоюлса, экинчи бир жеринде пайда болуп турат. Бул микро-диполдордун өз ара аракеттениши жана пайда болуп, кайра жоголуп турушу бүтүндөй системада синхрондуу ишке ашат. Мындай процесстин натыйжасында коңшу бөлүкчөлөр бири-бирине тартылышкандыктан системанын жалпы энергиясы азаят. Кванттык механикалык теориянын көз караштарынын негизинде Дж. Лондон 1930- жылы дисперстик аракеттенишүүлөрдүн энергиясын ($E_{дисп.}$) төмөнкү теңдеме менен эсептеген:

$$E_{дисп.} = -\left(\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4r}\right) = -\left(\frac{c}{r^6}\right) \quad (4.8)$$

Мында, $h\nu_0$ – ар бир атом жана молекулага мүнөздүү нормалдуу абалдагы энергия (ОК). Мунун сандык мааниси атомдун иондошуу энергиясына (I) барабар болгондуктан (3.25) теңдемени мындай жазууга болот:

$$E_{\text{орб. а}} = -\left(\frac{3\alpha^2 I}{4r^6}\right) = -\frac{c}{r^6} \quad (4.9)$$

Жогоруда айтылган молекула аралык аракеттенишүүлөрдүн бардык түрлөрүн эске алып, Ван-дер-Ваальс күчтөрүнүн жалпы энергиясын ($E_{\text{ВВ}}$) төмөнкү теңдемеден эсептөөгө болот:

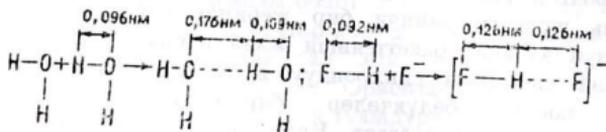
$$E_{\text{ВВ}} = -\frac{2\mu^4 N_A}{3RT r^6} - \frac{3M^2 \alpha}{r^6} - \frac{3\alpha^2 I}{4r^6} = \frac{K}{r^6} \quad (4.10)$$

4.10. Суутектик байланыш

Суутектин протону менен терс электрдүүлүгү жогору (фтор, хлор, кычкылтек) элементтердин өз-ара аракеттенишинен пайда болгон байланышты суутектик байланыш деп айтабыз.

Суутектин молекуласы эки терс электрдүү элементти байланыштырган көпүрөнүн ролун аткара тургандыгы, бирикмелерде суутектин координациялык саны экиге барабар экендиги белгилүү. Мындагы пайда болгон байланыш Ван-дер-Ваальс күчтөрүнөн бир кыйла көп, ал эми коваленттик байланыштан алда канча аз, б.а. ортолук мааниге ээ. Суутектик байланыш заттардын физикалык, химиялык жана структуралык касиеттерине таасир кылып, физиологиялык процесстерде өзгөчө чоң ролду ойнойт.

Жалпы алганда суутектик байланышты төмөнкүдөй элестетүүгө болот: $H^{\delta} - X^{-\delta} + H^{\delta} \rightarrow H^{\delta} \cdots X^{-\delta}$. Мында X менен H – терс электрдүү элементтердин атомдору (Cl, F, O, N ж. б.); δ – уюлдашкан атомдордун заряддарынын белгиси; көп чекит (...) – суутектик байланыш. $H - X$ молекуласындагы коваленттик байланыш деформацияланып узарат да суутектин атому H атомун көздөй жылып, экөөнүн ортосунан орун алат:

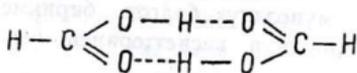
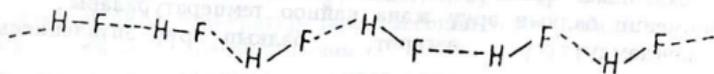


Келтирилген мисалдарда баштапкы молекулалардагы терс электрдүү элемент менен суутектин ортосундагы аралык, жаңы пайда болгон “молекулаларда” чоңойду (сууда 0,096 нм \rightarrow 0,109 нм; суутек фторидинде 0,092 нм \rightarrow 0,126 нм). Ал эми пайда болгон суутектик байланыштын эсебинен суутек менен башка молекулага таандык кычкылтек же

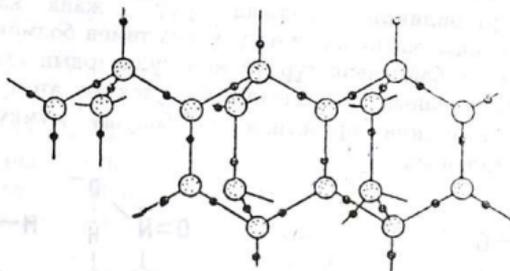
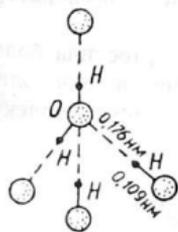
фтордун ортосундагы аралык чексизден алда канча азайгандыгы (сууда $\infty \rightarrow 0,176$ нм, суутектин фторидинде $\infty \rightarrow 0,126$ нм) ачык көрүнүп турат.

Суутектик байланыштын энергиясы ($E_{сб}$) анча деле көп болбойт. Алсак, $H \cdots H$; $H \cdots O$; $H \cdots F$ суутектик байланыштардын энергиялары $E_{сб} = 8,0; 21,0$ жана $42,0$ кДж \times моль $^{-1}$.

Ошентип, суутектик байланыштын энергиясы элементтин ТЭ жана анын атомунун өлчөмүнө көз каранды болот. Элементтердин ТЭ канчалык чоң, ал эми радиусу кичине болсо, ошончолук пайда болгон суутектик байланыштын аралыгы жакын, энергиясы көп, туруктуулугу жогору болот. Суутектик байланыштын эсебинен димер, тример сыяктуу төмөнкү температураларда туруктуу ассоциаттар пайда болот. Мисалы:



Муз кристаллында суунун молекулалары тетраэдрлик конфигурацияда жайгашкан (4.21-сүрөт)



4.21-сүрөт. Муз структурасындагы суутектик байланыштар

4.21-сүрөттө көрсөтүлгөндөй кычкылтектин ар бир атому тетраэдрлик төрт суутектин атомунун борборунда жайгашкан. Ал суутектин төрт атомунун экөө кычкылтектин атомуна уюлдуу коваленттик байланыш ($d=0,109$ нм), калган экөө суутектик байланыш ($d=0,176$ нм) менен бириккен. Өз иретинде суутектин ар бир атому кычкылтектин бир атому менен уюлдуу коваленттик, экинчиси менен суутектик байланыш аркылуу бириккен. Муз эрий баштаганда андагы суутектик байланыштар үзүлө баштагандыктан (15 % ке жакыны үзүлөт), суунун молекулалары жакындашып, анын тыгыздыгы жогорулайт, ошондуктан муз суюк суудан жеңил болот. Акырындык менен температура

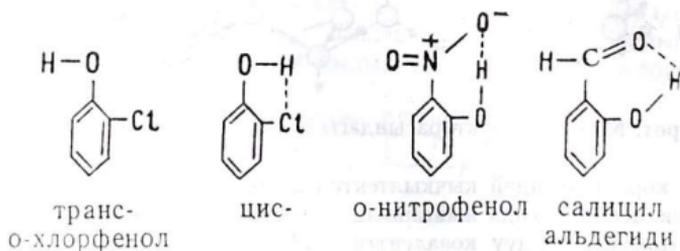
жогорулай баштаганда суунун молекулалары ныкталып отуруп, 4°C суунун тыгыздыгы максималдуу чегине жетет. Ушул шартта суунун молекулалары эки суутектик байланыш менен бириккен димерлерден турат. Температура мындан да жогорулаганда суутектик байланыштар үзүлүп, димерлер азайгандыктан кайра суунун көлөмү чоңоюп, кеңээ баштайт. Суу бууланып газ абалына өткөндө бардык суутектик байланыштары үзүлүп, ал айрым молекулалардан турат. Суутектин фториди менен кээ бир карбон кислоталарынын бууларында суутектик байланыштар толук үзүлбөйт, демек, молекулалары димер түрүндө жүрүшөт. Заттардын суутектик байланыштын эсебинен ассоциациялануу жөндөмдүүлүгү аммиак, спирттер, суутек пероксиди, күкүрт кислотасы, гидразин сыяктуу бирикмелерге да таандык.

Суутектик байланыш аркылуу ассоциацияттар пайда болуп, натыйжада берилген бирикменин балкып эрүү жана кайноо температуралары, эрүү жана эритүү жөндөмдүүлүгү өзгөрөт, балкып эрүү энтальпиясы көбөйөт. ж.б.

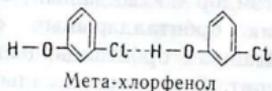
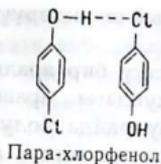
Суутектик байланыш мүнөздүү болгон бирикмелердин физикалык касиеттери, алардын аналогдорунун касиеттеринен кескин айырмаланышы мүмкүн.

Суу менен суутек фторидинин кайноо жана балкып эрүү температураларынын жалпы закон ченемдүүлүктөн кескин четөөлөрү, суутектик байланыш менен түшүндүрүлөт. Эгерде андай болбогондо суу менен суутектин фторидинин балкып эрүү жана кайноо температуралары эксперименталдык маанисинен алда канча төмөн болмок.

Суутектик байланыш түрдүү молекулалардын гана ортосунда болбостон, бир эле молекуланын составындагы суутектин атому менен терс электрдүү элементтин атомунун ортосунда да болушу мүмкүн (ички молекулалык суутектик байланыш):

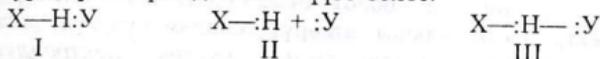


Келтирилген заттардын мета- жана пара-изомерлери ички молекулалык суутектик байланыш пайда кыла алышпайт, бирок молекула аралык суутектик байланыш аркылуу ассоциаттарды пайда кылышат:



Бул фактыларды хлорфенолдуң изомерлеринин кайноо жана балкып эрүү температураларын салыштыруу ачык түшүндүрөт: орто-хлорфенолдордун балкып эрүү температурасы - $T_{\text{бал.}}=280$ К, кайноо температурасы $T_{\text{кай.}}=447,9$ К; мета-хлорфенолдуку - $T_{\text{бал.}}=305,8$ К; $T_{\text{кай.}}=487$ К; пара-хлорфенолдуку: $T_{\text{бал.}}=316$ К, $T_{\text{кай.}}=490$ К. Демек, мономолекулалуу ортохлорфенолдуң балкып эрүү жана кайноо температуралары, ассоциаттарды пайда кылган мета- жана пара-хлорфенолго караганда төмөн.

Суутектик байланышты ориентациялык аракеттенишүүлөрдүн айрым учуру катарында кароого болот, себеби суутектик байланыштын пайда болуу механизми диполь-диполдук байланышка негизделген: валенттик байланыш теориясынын негизинде суутектик байланышты төмөнкү резонанстык структуралар катарында элестетүүгө болот:



Булардын ичинен эң маанилүүсү I структура болуу керек, себеби X - H кадимки уюлдуу байланышка жооп берет. III структурада коваленттик байланыш X - H начарлап H - Y байланышы келип чыккан. Музда X жана Y кычкылтектин атомдору болуп эсептелет да, O ... H байланышынын узундугу нормалдуу O - H байланышынан 0,080 нм узунураак. Эсептөөлөрдүн негизинде музда I, II жана III структуралардын салымы 61,0; 34,0 жана 5,0 % ти түзөрү аныкталган. Мунун негизинде суутектик байланышты электростатикалык мүнөздө деп кароого болот.

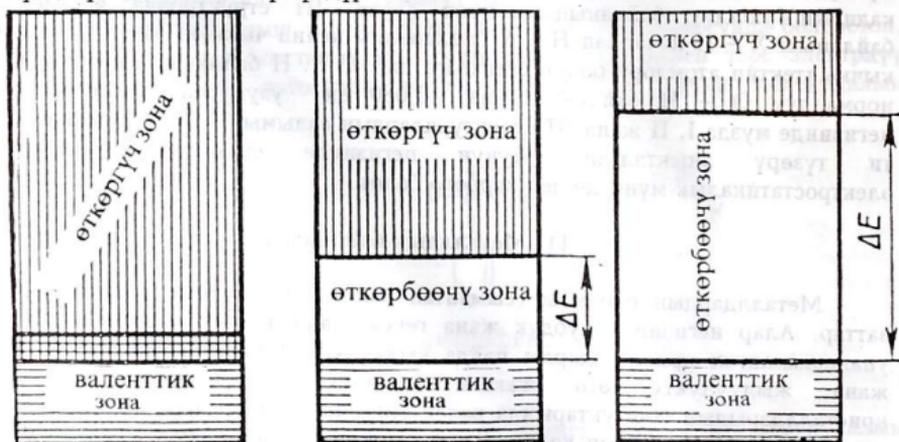
4.11. Металлдык байланыш

Металлдардын бардыгы (сымаптан башкасы) кадимки шарттарда катуу заттар. Алар негизинен кубдук жана гексагоналдык системадагы абдан нык упаковкаланган кристаллдарды пайда кылышат. Металлдардын электр тогун жана жылуулукту өтө жакшы өткөрүү жөндөмдүүлүгү, алардын кристаллдарынын боштуктарында валенттик электрондор эркин жылыш жүрөт деген божомолдоого алып келет. Атомдор бири-бирине жакындашканда өз ара аракеттенишүүнүн натыйжасында металлдар конденсацияланып кристаллды пайда кылат. Адатта, сырткы катмардагы электрондор өз ара аракеттенишкендиктен, так ошол сырткы деңгээлдин деңгээлчелери айрым

алынган атомдордогу абалына караганда бир кыйла өзгөрүүлөргө дуушар болушат.

Жекече турган атомдор жакындашып, белгилүү бир аралыкка жеткенде эки атомдун валенттик орбиталдарынын ортосундагы аракеттенишүүлөрү күчөп, өтө жакын жайгашкан орбиталдардын тобу пайда болуп, үзгүлтүксүз валенттик зонаны түзүшөт. Бул энергетикалык зоналар айрым атомдорго эмес бүтүндөй кристаллга таандык болот. Адатта, металлдардын валенттик зонасындагы орбиталдарынын көпчүлүгү же бир бөлүгү бош калат. Бул зоналар өтө жакын жайгашкандыктан аз гана жылуулук энергиясынын таасиринен электрондор жогорку энергетикалык деңгээлчелерге өтө алышат. Демек, абсолюттук нөлдө гана электрондор зонанын эң төмөнкү деңгээлдерин ээлебесе, кадимки шарттарда алар зонанын бардык деңгээлдерине бөлүнүп жайгаша беришет.

Металлдарда өткөргүч зона валенттик зонанын жогорку бөлүгү менен кайрадан жабылып, ал экөө жакын жайгашкан үзгүлтүксүз энергетикалык деңгээлди пайда кылат. Өткөргүч зонадагы электрондор белгилүү бир энергияга ээ болгон жекече ядролорго тартылуу таасиринен бошонуп, кристаллда эркин жылып жүргөндөрдү туюндурат. Кадимки шарттарда металлдардын валенттик электрондору валенттик зонада гана эмес, өткөргүч зонанын төмөнкү деңгээлдеринде да болот (4.22-сүрөт, а). Металлдардын жылуулукту жана электр тогун жакшы өткөрүү жөндөмдүүлүгүн, алардын кристаллдарынын бошуктарында эркин жылып жүргөн *электрондук газ* жөнүндөгү модель оной түшүндүрөт.



4.22-сүрөт. Өткөргүч (а), жарым өткөргүч (б) жана изоляторлордун (в) энергетикалык деңгээлдеринин зоналык структурасы

Иондук жана коваленттик кристаллдарда өткөргүч зонанын энергиясы валенттик зонадан көп айырмалангандыктан, бул экөөнүн ортосунда өтө чоң тыюу салынган зона келип чыгат. Электрондор толук толгон валенттик зонадан электрону жок өткөргүч зонага сырттан энергия берүү менен электронду которуу мүмкүн эмес, себеби тыюу салынган зона абдан чоң ($E > 4,0$ эВ). Мындай заттар *изоляторлор* деп аталат. Албетте, өтө көп энергия же жогорку чыңалуу берүү менен электрондорду валенттик зонадан өткөргүч зонага которуп, затты электр өткөргүч абалга жеткирүүгө болот, бирок мындай шартта изолятор толук бузулуп, зат иондошуп кетет.

Жарым өткөргүчтөрдө тыюу салынган зона кичине ($E < 4,0$ эВ), валенттик зона менен өткөргүч зонанын энергияларынын айырмасы аз болот. Ошондуктан температураны бир аз эле жогорулатса, зат электр тогун өткөрө баштайт. Кээ бир жарым өткөргүчтөр жарыктын таасиринен да электр тогун өткөрө баштайт. Демек, температура канчалык жогору болсо ошончолук заттын электр өткөргүчтүгү жогору болот. Мындай заттар *жарым өткөргүчтөр* деп аталат. Келтирилген зоналык модель металлдардын мүнөздүү бөтөнчөлүктөрүнүн бири жалтыракты да туура түшүндүрөт. Кристаллга жарык түшкөндө электрондор валенттик же өткөргүч зонадагы деңгээлдердин бири-бирине кезектешип өтүү менен жарык нурун бөлүп чыгарат. Ошентип, энергиясы өтө жакын көп сандаган энергетикалык деңгээлдердин болушу металлга түшкөн жарык нурларынын дээрлик бардыгы кайра чагылдыргандыктан металлдар күмүштөй жалтырак болуп көрүнөт.

Зоналык модель металлдардын ийилгичтигин, чоюлгучтугун жакшы түшүндүрөт. Металлды чаап жалпайтканда же ичке зым кылып чойгондо металлдык байланыш бузулбай бир катмар экинчи катмарга карата жеңил сыйгаланып жылат. Мындай сыйгаланууда эркин жылып жүргөн электрондук газ оң иондордун орун которуштуруусун жакшыртат. Жыйынтыктап айтканда, металлдык байланыш менен коваленттик байланыш окшош, себеби экөө тең валенттик электрондорду жалпылоого негизделген деген корутунду келип чыгат. Айырмасы – металлдарда кристаллдык торчонун боштуктарында топтошкон электрондор электрондук газды пайда кылып, жалпы кристаллга тиешелүү болсо, коваленттик байланышта жуп электрондук булуттар молекуланы түзгөн атомдордун экөөнө гана таандык болот.

5-глава. ХИМИЯЛЫК ПРОЦЕССТЕРДИН НЕГИЗГИ ЗАКОН ЧЕНЕМДҮҮЛҮКТӨРҮ

Жаратылыштын кубулуштарын терең түшүнүү максатында изилдөөнүн ар кандай ыкмаларын пайдаланышат. Буга чейин биз электрон, атом, элемент, молекула, химиялык байланыш сыяктуу заттардын микроструктурасын сүрөттөөгө багытталган маалыматтар менен тааныштык.

Эми молекулалардын коллективдүү касиеттерин баяндаган термодинамикалык закондор жана түшүнүктөр менен таанышабыз. Бизди курчаган дүйнөнүн көп касиеттерине өзүбүздүн сезүү органдарыбыздын же жөнөкөй эле аспаптардын жардамы менен байкоо жүргүзө алабыз. Мисалы, кайнап турган чөөгүнгө кол тийгизип гана анын ысык экендигин сезебиз. Отту өчүрүп белгилүү бир убакыттан кийин чөөгүндүн сууп, муздап калганын байкайбыз. Мындан биз чөөгүн жылуулугун өзүн курчаган айлана-чөйрөсүнө берет деген маанилүү корутундуга келебиз. Ушул эле тажрыйбаны термометрдин жардамы менен ченеп так аткарсак болот.

Эми химиялык кубулуштарга кайрылсак, жаратылышта эркин абалда натрий же фтор кездешпейт, себеби бул элементтер өз ара же башка элементтер менен аракеттенишкенде көп энергия бөлүнөт. Мындай процесстер өз алдынча эле жүрө берет. Ошондуктан, металл түрүндөгү натрий суу менен аракеттенишип щелочту, темирди кадимки шарттарда дат басып темирдин оксидин, жыгач күйүп көмүр кычкыл газы менен сууну пайда кылат.

Химиялык жана физикалык процесстер ишке ашуу учурундагы энергетикалык айланыштардын закон ченемдүүлүктөрү менен тааныштырган илимдин тармагы термодинамика деп аталат.

Термодинамиканын негизги жоболору жогорудагыдай жалпы байкоолорго эмес, так изилденген сандык эсептөөлөргө негизделген. Мисалы, көмүр күйүп көмүр кычкыл газы пайда болгондо көп жылуулук бөлүнөрүн билебиз. Ушул сыяктуу эле дагы толуп жаткан заттарды күйгүзүп көрүп бардык учурда көп өлчөмдөгү жылуулук бөлүнгөнүн аныктаса болот. Алынган маалыматтарды салыштырып көрүп жылуулук энергиясын алуу максатында эмне үчүн кумду, ташты же сууну албай бензин, керосин же көмүрдү пайдаланганыбызды негиздейбиз. Эгерде так изилдөөлөрдү жүргүзсөк берилген химиялык реакциянын натыйжасында канча жылуулук бөлүнөрүн, же берилген процесс ишке ашарын же ашпасын алдын ала айтууга мүмкүндүк берет. Химиялык процесстин динамикасын жана жүрүү мүнөзүн изилдөөнүн натыйжасында практиканын талаптарын канааттандыргандай касиеттерге ээ болгон заттарды алуунун оптималдык ыкмаларын табуу термодинамиканын закондоруна негизделген.

5.1. Термодинамика жөнүндө жалпы түшүнүктөр

Эксперимент жасай турган объектибизди айлана-чөйрөдөн бөлүп изилдөө ыңгайлуу. *Мейкиндиктен, ааламдан бөлүнгөн заттардын тобу система* деп атайбыз. Стаканда эритмелердин ортосунда реакция жүрүп жатат десек, стакандын ичиндеги реакциялаша турган заттар система, ал эми стакан, *аба жана аларды курчаган нерселердин баары чөйрө* деп аталат. Газдардын ортосунда тажрыйба жүргүзүлгөндө так маалыматтарды алуу үчүн өтө бекем жабылган идиштерди колдонуу керек.. *Өзүн курчаган сырткы чөйрө менен жылуулук жана масса алмашуу мүмкүн болбогон система – бөлүнгөн система* деп аталат. *Чөйрө менен масса алмашуу мүмкүн болбой, жылуулугун гана алмаша алган система – жабык, туюк система* деп аталат. *Чөйрө менен массасын, жылуулугун алмашууга мүмкүн болгон система – ачык система* деп аталат.

Система бир нече фазадан турса гетерогендик, бир эле фазадан турса гомогендик система деп аталат. Демек, гетерогендик системада реакция фазалардын бөлүнүү чегинде, ал эми гомогендик системада бүткүл көлөмдө жүрөт. Системанын абалы өзүнө мүнөздүү касиеттер менен аныкталат. Ал касиеттердин тобу термодинамикалык параметрлер – көлөм, басым, температура ж. б. менен мүнөздөлөт.

Системанын абалын туюндурган параметрлер абалдын функциялары деп аталат. Басым, көлөм, температура сыяктуу эле энергия дагы абалдын функциясы болуп эсептелет. Энергиянын формалары көп, мисалы, жылуулук, электр, нурлануу, механикалык ж.б. Температура – жылуулуктун шарттуу чени, жылуулукту ченөөнүн бирдиги *калория* деп аталат. Калория бир грамм суунун температурасын $14,5^{\circ}\text{C}$ дан $15,5^{\circ}\text{C}$ га чейин жогорулатууга кеткен жылуулуктун саны. Механикалык энергия кинетикалык энергияга, потенциалдык энергияга же жумушка айланышы мүмкүн. Жумуш күчүнүн (F) аракет кылган жолуна L көбөйтүндүсү же басымдын (P) көлөмгө (V) көбөйтүндүсү болуп эсептелет. Бул эки учурда тең жумуштун чени бирдей, себеби басым аянт (S) бирдигине туура келген күч менен ченелет: $F \cdot l = P \cdot V = \frac{F}{S} \cdot V$. Ошондуктан газдар үчүн $P \cdot V$ энергияны туюндурат да,

жумуштун чени болуп эсептелет. Мисалы, газдын көлөмүн V_1 ден V_2 ге чейин кеңейтсек, газдын басымы тескерисинче P_1 ден P_2 ге чейин азаят. Мындай кеңейүүдө газдын аткарган жумушу анын сырткы басымга каршы жасаган таасири менен ченелет. Сырткы басымды $P_{\text{сырт}}$ менен белгилесек, газдын кеңейгенде аткарган жумушу $P_{\text{сырт}} \cdot (V_2 - V_1)$ болот. Эгерде 1 л кысылган газ 1 атмосферага барабар сырткы басымды жеңип 10 литрге чейин кеңейсе, анын көлөмүнүн өзгөрүшү $V=10-1=9$ л болот. Демек, чөйрөнүн таасирине карата системанын аткарган жумушу $9 \text{ л} \cdot \text{атм}$ ($1 \text{ л} \cdot \text{атм}=24,206 \text{ кал}$) барабар болот.

Химиялык реакцияларда заттар өзгөрүп, жаңылары пайда болуп турат, бул процесстерде атом, ион же молекулалардын электрондук түзүлүшүндөгү болгон өзгөрүүлөр (байланыштардын үзүлүшү, жаңы байланыштардын пайда болушу ж.б.) сөзсүз энергиянын (жылуулук, электр ж. б.) бөлүнүшү же сиңирилиши менен жүрөт. *Жылуулук бөлүш чыгаруу менен жүргөн реакциялар экзотермалык, ал эми жылуулукту сиңиргендери – эндотермалык реакциялар деп аталат.*

Химиялык процесстердин энергетикалык эффектилерин изилдеген химиянын тармагы термохимия деп аталат. Химиялык реакциялардын энергиясы тууралуу маалыматтар технологиялык процесстердин жылуулук баланстарын эсептөөдө, атомдордун, молекулалардын ортосундагы байланыштардын энергиясын аныктоодо, заттын реакцияга жөндөмдүүлүгүн мүнөздөөдө, процесстин жүрүү багытын аныктоодо ж.б. колдонулат. Реакциялардын учурунда бөлүнгөн же сиңирилген жылуулуктун саны тажрыйба жүзүндө *калориметр* деп аталган аспаптын жардамы менен аныкталат. Химиялык реакциялар туруктуу басымда (мисалы, ачык идиштеги газдардын ортосундагы реакциялар) же туруктуу көлөмдө (мисалы, автоклада же калориметрлик бомбаларда) жүрөт.

Туруктуу басымда жүргөн процесстер – изобардык, ал эми туруктуу көлөмдөгүлөрү – изохордук процесстер деп аталат.

5.2. Ички энергия жана энтальпия

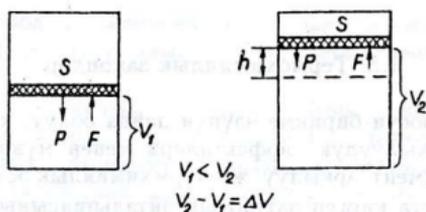
Термодинамиканын биринчи закону.

Системанын ички энергиясы (U) – атом, молекула, ядро жана электрондордун кыймыл энергиялары, молекула аралык өз ара аракеттенишүүлөрү куралган системанын толук энергиясын, б.а. 1 моль заттын бардык формадагы энергияларынын жалпы санын туюндурат. *Энергиянын ар түрдүү формаларынын эквиваленттүүлүгү тажрыйба жүзүндө далилдөөлөр, бардык физикалык жана химиялык айланыштарда энергия бардан жок болбойт, жоктон пайда болбойт* деген корутундуга алып келген.

Кандайдыр бир система жылуулук (Q) сиңирүү менен бир абалдан экинчи абалга өтү дейли. Жалпы учурда система сиңирген жылуулук анын ички энергиясын өзгөртүүгө (ΔU) жана сырткы күчтөргө каршы жумуш (A) аткарууга сарп кылынат:

$$Q = \Delta U + A \quad (5.1)$$

Бул теңдеме энергиянын сакталуу законун – термодинамиканын биринчи законун туюндурат да, системанын аткарган жумушу менен ички энергиянын өзгөрүшүнүн суммасы системага сырттан таасир кылган жылуулукка барабар экендигин туюндурат. Мисалы, поршендүү цилиндрдеги газга сырттан жылуулук берилсе, биринчиден, газдын ички энергиясы көбөйөт, экинчиден, газ кеңейет да поршень көтөрүлүп газ жумуш аткарат (5.1-сүрөт).



5.1-сүрөт. Кеңейүүдө газдын аткарган жумушун баяндаган схема

Ошентип, сырткы күчтөргө каршы аткарган жумуш $A = Fh = PSh$, мында F - поршеньге таасир кылган күч.

Басым туруктуу кезде, системанын көлөмү өзгөргөндүктөн берилген жылуулук (Q_p) реакциянын продуктуларынын молдук көлөмдөрүнүн суммасы ($\sum V_{\text{акыр}}$) менен баштапкы заттардын молдук көлөмдөрүнүн суммасынын ($\sum V_{\text{баш}}$) айырмачылыгын туюндурат.

Кайсы эле изобардык процессти албайлы система канчалык көп жылуулук сиңирсе, ошончолук көп жумуш аткарат. Демек, изобардык процесстин жылуулук эффектиси (Q_p) системанын ички энергиясынын өзгөрүшү (ΔU) менен сырткы күчтөргө каршы аткарган жумуштун ($p\Delta V$) суммасын туюндурат:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (5.2)$$

Термодинамикада эсептөөлөрдү жүргүзүү ыңгайлуу болсун үчүн энтальпия (H) деп аталган функция киргизилген. Энтальпия – абалдын функциясы:

$$H = U + pV \quad (5.3)$$

Ошентип, туруктуу басымда системага берилген жылуулук ($-Q_p$) системанын энтальпиясын өзгөртүүгө жумшалат:

$$-Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (5.4)$$

Мында, H_1 - баштапкы заттардын, ал эми H_2 - продуктулардын энтальпиясы.

Энтальпия – масса, көлөм, басым, температура, ички энергия сыяктуу эле заттын касиети болуп эсептелет. Ошентип изохордук процессте реакциянын жылуулугу системанын ички энергиясынын өзгөрүшүнө $-Q_v = \Delta U$ барабар болсо, изобардык процесстерде реакциянын жылуулук эффектиси системанын энергиясынын өзгөрүшүнө барабар болот: $Q_t = \Delta H$

Реакциялашкан заттар жана алардан пайда болгон продуктулар суюк же катуу заттар болсо, көлөм өтө аз өзгөрөт. Мындай учурларда система чөйрөсүнө карата жумуш аткарабагандыктан изохордук процесстер сыяктуу эле ички энергиянын өзгөрүшүнө гана жумшалат. Ошентип, энтальпия реакцияда

пайда болгон заттардын энергиясынын запасын же пайда болуу жылуулугун туюндурат.

5.3. Термохимиялык закондор

Кайсы гана болбосун бирикме өзүнүн пайда болуу, күйүү, ажыроо, эрүү, кристаллдашуу ж.б. жылуулук, эффектилери менен мүнөздөлөт. Реакциянын энтальпиясын эксперимент аркылуу же термохимиялык эсептөөлөр менен таап алууга болот. Реакцияга кирген заттардын энтальпиясынын суммасын $\sum H_{\text{башт.}}$ реакциянын продуктуларынын энтальпиясынын суммасын $\sum H_{\text{акыр.}}$ менен белгилесек, басым туруктуу ($p = \text{const}$) абалдагы реакциянын энтальпиясы төмөнкү айырма менен аныкталат:

$$\Delta H = \sum H_{\text{акыр.}} - \sum H_{\text{башт.}} \quad (5.5)$$

Ушундай эле туруктуу көлөмдө ($V = \text{const}$) ишке ашкан реакциянын жылуулук эффектиси реакциянын продуктуларынын жана баштапкы заттардын ички энергияларынын суммасынын айырмасы катарында аныкталат:

$$\Delta U = \sum U_{\text{акыр.}} - \sum U_{\text{башт.}} \quad (5.6)$$

Лабораторияларда, өнөр жайларда процесстер негизинен изобардык режимде жүргөндүктөн, биз туруктуу басымда ишке ашкан процесстердин энтальпиясына көбүрөөк көңүл бурабыз.

Кандайдыр бир реакциянын энтальпиясынын өзгөрүшүн аныктоо үчүн реакцияга катышкан жана пайда болгон заттардын энтальпиясынын жана ички энергиясынын абсолюттук маанилерин билүүнүн кажети жок. Процесстин жылуулук эффектисинин термохимиялык эсептөө үчүн системанын ΔH жана ΔU маанилеринин өзгөрүшүн билүү жетишерлик. Экзотермалык реакциялар жылуулук бөлүп чыгаруу менен жүргөндүктөн, пайда болгон продуктулардын энергиясынын запасы, системанын энтальпиясы, ички энергиясы да азаят, демек, ΔH жана ΔU маанилери терс сан ($\Delta H < 0$) болот. Ал эми эндотермиялык реакцияда жылуулук сиңирилет, системанын ΔH менен ΔU өлчөмү көбөйөт, демек, ΔH менен ΔU маанилери оң ($\Delta H > 0$) сандарга туура келет.

Химиялык реакциялардын жылуулук эффектисинин көрсөтүү менен жазылган теңдемелер *термохимиялык теңдемелер* деп аталат.

Термохимиялык теңдемелерде реакцияга катышкан жана пайда болгон заттардын агрегаттык абалдары көрсөтүлүп жазылат: g – газ, s – суюк, k – кристаллдык же катуу, ε – эритме ж. б.

Түрдүү реакциялардын жылуулук эффектисинин же заттардын пайда болуу жылуулуктарын салыштыруу ыңгайлуу болсун үчүн термохимиялык эсептөөлөрдү *стандарттык* абалга келтиришет: *газдар үчүн 298°K жана 1 атм басымдагы идеалдык газдын абалы, катуу жана суюк заттар үчүн 298°K алынган.*

Мындай шартка келтирилген термодинамикалык функцияны стандарттык функция, мисалы, стандарттык энтальпия деп аташат, ΔH_{298} менен белгилешет.

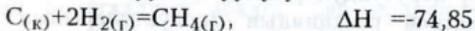
Энтальпиянын чен бирдиги кДж (эски адабияттарда ккал) деп 1 моль затка алынат.

Стандарттык абалда жөнөкөй заттардын (элементтердин) энтальпиясы нөлгө барабар деп шарттуу алынат. Эми термохимиялык закондор менен таанышалы.

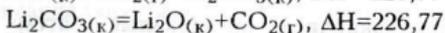
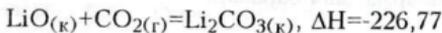
1. *Лавуазье – Лаплас закону.* Көп сандаган тажрыйбалардын негизинде Лавуазье менен Лаплас (1784-ж.) төмөнкүдөй жыйынтыкка келишкен: *химиялык бирикмени баштапкы элементтерге ажыратууга жумшалган жылуулуктун саны анын элементтерден пайда болуу жылуулугуна барабар, бирок белгиси карама каршы.* Мисалы, метандын ажыроо жылуулугу:



ал эми пайда болуу жылуулугу:



Келтирилген реакциялар көмүртек менен суутекке ажыратуу үчүн 74,85 кДж жылуулук сарп кылына, ошончо жылуулук 1 моль метан 1 моль көмүртек менен 2 моль суутектен 1 моль метан пайда болгондо кайра бөлүнөрүн көрсөтүп жатат. Лавуазье-Лаплас закону жөнөкөй бирикмелерден составы татаалыраак бирикмелер пайда болгон учурларды да туура түшүндүрөт. Мисалы:

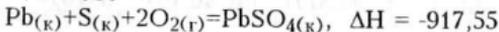


2. *Гесс закону.* Топтолгон эксперименталдык материалдарды жыйынтыктап орус окумуштуусу Г.И. Гесс (1840-ж.) өзү ачкан термохимиянын негизги законуна төмөнкүдөй аныктама берген: *реакциянын суммалык жылуулук эффектин өз ара аракеттенишкен баштапкы заттардын жана пайда болгон продуктулардын жаратылышы менен физикалык абалына гана көз каранды болот да, процесстин аралык баскычтарына көз каранды эмес:*

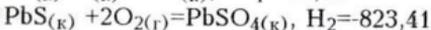
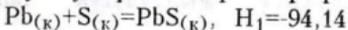
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \dots \quad (5.7)$$

Гесс законунун маңызын бир катар мисалдар менен ырастайлы:

1-мисал. Коргошун сульфатын алууда негизги процесс төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:



Коргошун сульфатын бир катар аралык баскычтар аркылуу да алууга болот:



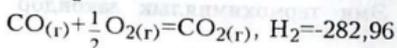
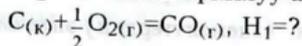
Гесс законуна ылайык коргошун сульфаты баштапкы жөнөкөй заттарга түздөн-түз, же баскычтуу реакциялар аркылуу пайда болсо да жалпы бөлүнгөн жылуулуктун саны бирдей болот:

$$\Delta H = H_1 + H_2 = (-94,14) + (-823,41) = -917,55$$

2-мисал. Көмүр кычкыл газынын жөнөкөй заттардан пайда болуу жылуулугу:



Эми CO_2 ни ис газы аркылуу алсак:



Ис газынан көмүр кычкыл газынын пайда болуу жылуулугу $H_2 = -282,96$ к Дж белгилүү болгондуктан (тажрыйбада жеңил аныкталат), ис газынын пайда болуу жылуулугун H_1 эсептеп таап алуу жеңил:

$$H_1 = \Delta H_{H_2} = (-393,5) - (-282,96) = -110,54$$

Реакцияга жөнөкөй заттар катышса, алардын пайда болуу жылуулуктары нөлгө барабар деп алынгандыктан термохимиялык эсептөөлөргө алар киргизилбейт.

Гессин законунан бир заттар корутундулар келип чыгат:

1. Реакциянын жылуулук эффектиси реакциянын продуктуларынын пайда болуу жылуулуктарынын ($\Delta H_{п.б.}$) суммасынан баштапкы заттардын пайда болуу жылуулуктарынын суммасынын айырмасына барабар.

$$\Delta H_{п.б.} = \Sigma H_{прод.} - \Sigma H_{башт.}$$

2. Реакциянын күйүү жылуулугу баштапкы заттардын күйүү жылуулуктарынын (ΔH_k) суммасынан реакциянын продуктуларынын күйүү жылуулуктарынын суммасынын айырмасына барабар.

$$\Delta H_{күйүү} = \Sigma H_{башт.} - \Sigma H_{прод.}$$

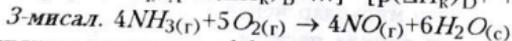
Булардын биринчиси кеңири, экинчиси органикалык заттар үчүн пайдаланылат.

Мисалы: $mA + nB + \dots = pD + qC + \dots$ түрдөгү реакциянын жылуулук эффектиси төмөнкүдөй барабардык менен туюндурулат:

$$\Delta H_{п.б.} = \Sigma H_{прод.} - \Sigma H_{башт.} = [p(\Delta H_{п.б.})_D + q(\Delta H_{п.б.})_C + \dots] - [m(\Delta H_{п.б.})_A + n(\Delta H_{п.б.})_B + \dots]$$

Ал эми күйүү жылуулугу:

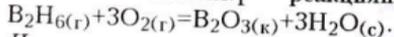
$$\Delta H_k = [m(\Delta H_k)_A + n(\Delta H_k)_B + \dots] - [p(\Delta H_k)_D + q(\Delta H_k)_C + \dots]$$



Реакциянын жылуулук эффектисин тапкыла.

Чыгаруу: $\Delta H^0_{298} = [6 \cdot (-285,84) + 4(-90,37)] - [4(-46,19) + 5 \cdot (0)] = -1167,20$ кДж.

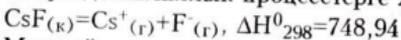
4-мисал. Төмөнкү реакциянын күйүү жылуулугун тапкыла:



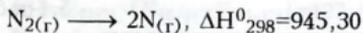
Чыгаруу:

$$\Delta H^0_{298} = [(31) + 3(0)] - [(-1264) + 3(-285,84)] = -2151$$

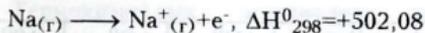
Иондук кристаллдарды бузуп газ абалындагы иондорду пайда кылуу процесстери да химиялык процесстерге жатат:



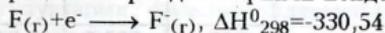
Мындай процесстердин жылуулук эффектилери - кристаллдык торчонун энергиясы деп аталары белгилүү. Ошондой эле молекулалардын атом же иондорго ажыроо жылуулуктары:



Жөнөкөй химиялык процесстерге төмөнкүдөй өзгөрүштөрдү да киргизүүгө болот:

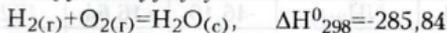


Бул процесс натрийдин биринчи иондошуу потенциалына, ал эми:

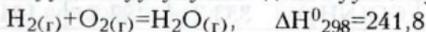


фтордун электронго тектештигинин энергиясына жооп берет.

Агрегаттык абалдардын өзгөрүшү, иондошуу, гидратташуу, буулануу ж.б. толуп жаткан процесстердин жылуулук эффектилери химиялык процесстердикинен алда канча аз болот. Алсак, фазалык айланыштардын энтальпиялары $\Delta\text{H}_{\text{ф.а.}}=40-50$ кДж; балкыш эрүү жылуулугу (ΔH_6) аморфтук абалдан кристаллдык абалга, бир модификациядан экинчи модификацияга өтүүнүн энтальпиялары $=4-20$ кДж иретинде өзгөрөт. Мисалы, суюк суунун пайда болуу жылуулугу:

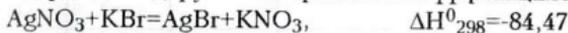


ал эми суу буусунун пайда болуу жылуулугу:

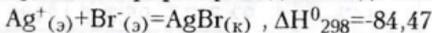


Демек, суюк суу менен суу буусунун пайда болуу жылуулуктарынын айырмасы, б.а. суюк суунун бууга айлануу же буунун суюк сууга конденсациялануу жылуулугу: $\Delta\text{H}^0_{298}=\pm 44,0$

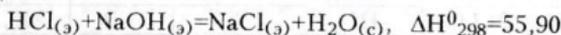
Графиттин алмазга өтүү энтальпиясы: $\Delta\text{H}^0_{298}=1,88$ кДж/моль. Эритмеде жүргөн процесстерден да бир катар мисалдарды келтирели. Күмүш ионунун галогендердин иондору менен аракеттенишүү реакциясы:



Бул реакциянын энтальпиясы күмүш иону менен бром иону кошулуп сууда эрибеген күмүш бромидин пайда кылууга гана байланыштуу:



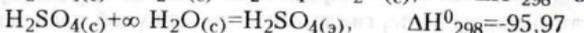
Ушул сыяктуу эле күчтүү кислотаны күчтүү негиз менен нейтралдаштыруу реакциясы:



Бул реакциянын жылуулук эффектиси да H^+ менен OH^- иондорунан суунун молекуласынын пайда болушу менен гана чектелет:



Начар кислота же начар негиздердин реакцияларынын энтальпиясы мындан аз болот, себеби алардын молекулаларынын диссоциациялашына энергия жумшоо керек. Заттын эрүү жылуулугу ($\Delta\text{H}_{\text{э.ж.}}$) эритменин концентрациясына көз каранды. Канчалык эриткичи көп болсо, ошончолук заттын эрүү жылуулугу да көп болот. Мисалы:

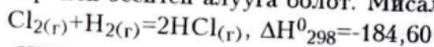


Кээ бир заттардын стандарттык термодинамикалык функциялары

5.1-таблица

Зат	ΔH^0_{298}	ΔG^0_{298}	ΔS^0_{298}	Зат	ΔH^0_{298}	ΔG^0_{298}	ΔS^0_{298}
H _(г)	-217,94	203,24	114,61	SiO _{2(к)} , кварц	-859,4	-805,0	41,84
LiF _(к)	-612,1	-584,1	35,9	PbO _(к) , сары	-217,9	-188,5	69,5
NaF _(к)	-569,0	-541,0	58,6	PbO _{2(к)}	-276,6	-219,0	76,6
NaCl _(к)	-411,0	-384,0	72,4	NO _(г)	90,37	86,71	210,62
NaBr _(к)	-359,9	-347,7	-	NO _{2(г)}	33,85	51,84	240,5
NaI _(к)	-288,0	-237,0	-	N ₂ O _{5(к)}	41,8	134	113
NaHCO ₃	-947,7	-851,8	102,1	NH _{3(г)}	-46,19	-16,64	192,5
Na ₂ CO ₃	-1131	-1048	136	NH ₄ Cl _(к)	-315,4	-203,9	94,6
KCl _(к)	-435,87	-408,32	82,68	CO(NH ₂) ₂	333,2	197,2	104,6
CuSO ₄	-769,86	-661,9	113	PH _{3(г)}	23	25,5	210
AgCl _(к)	-127,03	-109,72	96,11	P ₄ O _{10(к)}	-2940,1	-2675,2	228,9
MgCl ₂ · 6H ₂ O _(к)	-2499,6	-2115,6	366	O _{3(г)}	142	163,4	238
CaCO ₃	-1206,9	-1128,8	92,9	H ₂ O _(г)	-241,83	-229,59	188,72
BaCl ₂ · 2H ₂ O _(к)	-1461,7	-1295	203	H ₂ O _(с)	-285,84	-237,19	69,940
B ₂ O _{3(к)}	-1264	-1184	54,02	SO _{2(г)}	-269,9	-300,4	248,5
B ₂ H _{6(г)}	-31	82,8	231,9	SO _{3(г)}	-395,2	-370,4	256,2
BF _{3(г)}	-1110	-1093	254	HCl _(г)	-92,312	-95,312	186,68
Al ₂ O _{3(к)}	-1669,8	-1576,4	50,986	HCl _(с.э.)	-167,46	-131,17	55,2
C _(г)	-110,523	-137,268	197,91	HBr _(г)	-36,2	-53,22	198,48
CO _{2(г)}	-393,513	-394,383	213,64	HI _(г)	26	1,3	206,32
CH _{4(г)}	-74,848	-50,794	186,2	Fe ₂ O _{3(к)}	-822,1	-773	90

Кээде реакциянын энтальпиясын, байланыш энергияларынын маанилеринен эсептеп алууга болот. Мисалы:



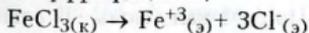
Бул экзотермиялык реакцияда бир H-H байланышы ($E_{\text{байл.}} = 431,79$ кДж/моль) жана бир Cl-Cl байланыш ($E_{\text{байл.}} = 238,49$ кДж/моль) үзүлүп, жаңы эки H-Cl байланышы ($E_{\text{байл.}} = 427,44$ кДж/моль) пайда болду. Энергиянын сакталуу законуна ылайык бул процесстин энтальпиясын үзүлгөн жана пайда болгон байланыштардын энергияларынан төмөнкүдөй таап алууга болот:

$$\Delta H = E_{\text{HCl}} - (E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}) = 427,44 - (431,79 + 238,49) = -92,30$$

Кээ бир заттардын стандарттык термодинамикалык функциялары 5.1-таблицада келтирилген.

Термохимиялык эсептөөлөр химиялык байланыштардын жана кристаллдык торчолордун энергияларын, эрүү жана гидратташуу жылуулуктарын, фазалык айланыштардын жылуулук эффектилерин ж.б. таап алууга мүмкүндүк берет:

а) эрүү процесси:



$$\Delta H_{\text{эрүү}} = [\Delta H_{\text{п.б. Fe}} + 3\Delta H_{\text{п.б. Cl}}] - [\Delta H_{\text{п.б. FeCl}}]$$

б) молекулалардын атомдорго ажыроосу:



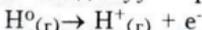
$$\Delta H_{\text{(дис.)}} = 2\Delta H_{\text{п.б. Cl(г)}} - \Delta H_{\text{п.б. Cl}} = 2 \cdot 121,3 - 0 = 242,6$$

в) фазалардын алмашуу процесси:



$$\Delta H_{298} = 2\Delta H_{\text{Na(г)}} - \Delta H_{\text{Na(к)}} = 108,3 - 0 = 108,3$$

в) иондошуу энергиясы:



$$\Delta H_{\text{(ион.)}} = 2\Delta H_{\text{H}^{+}(\text{г})} - \Delta H_{\text{H}^{\circ}(\text{г})} = 1536,2 - 217,98 = 1318,22$$

5.4. Энтропия жана системанын иретсиздиги

Термодинамиканын биринчи закону бардык процесстерде энергиянын сакталышын баяндап, физикалык жана химиялык процесстердин өз алдынча жүрүү жөндөмдүүлүгү жөнүндө корутунду чыгарууга мүмкүндүк бербейт. Ал эми жаратылышта толуп жаткан айланыштар өз алдынча эле жүрө берет: жылуулук ысык нерседен муздакка өтөт, таш тоодон ылдый кулайт, суу дайыма энкейишти көздөй агат, химиялык реакция теңдептик абалына жетет ж.б. Мындай процесстердин өз алдынча жүрүшүн шарттаган кыймылдаткыч күчү болуу керек. Процесстин бул кыймылдаткыч күчүн талдоодон мурун дагы бир абалдын функциясын киргизип, алгач кандайдыр бир системанын макроабалын карап көрөлү.

Системанын макроабалы көлөм жана белгилүү өлчөмдөгү энергиясы, көлөм жана температурасы, же көлөм жана басымы менен аныкталат. Системанын ыктымалдуу абалы, ал максималдуу мультиплеттүүлүккө (W) же максималдуу кванттык макроабалдарга ээ болгондо жетишилет. Эгерде кандайдыр бир чектөөлөр системанын максималдуу мультиплеттүү абалга жетишине тоскоолдук кылып жаткан болсо, ал чектөөлөрдү алгандан кийин система өзү эле мультиплеттүүлүгү абдан көп макроабалына өтөт. Мындай аныктама *термодинамиканын экинчи законун* туюндурат.

Энтропия жөнүндө түшүнүк термодинамикалык чоңдук катарында 1850-жылы илимге кирген. Кийинчерээк Л. Больцман (1877-ж.) энтропияны мультиплеттүүлүктүн логарифмасы менен туюндурган:

$$S = K \ln W \quad (5.8)$$

Мында K - Больцмандын туруктуу саны; W - мультиплеттүүлүктүн саны. Теңдемеге ылайык W нын көбөйүшү энтропиянын көбөйүшүнө алып келет. Системанын макроабалынын өз алдынча өзгөрүшү W нын көбөйүшү, демек, энтропиянын көбөйүшү менен жүрөт. Энтропиянын чен бирдиги катарында кал/моль · град же энтропиялык бирдик (э.б.): $1 \text{ э.б.} = 1 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$ алынган.

Энтропиянын маңызын түшүнүү үчүн системанын микроабалдарынын санын элестетип көрөлү. Алар чоң санга барабар экендиги такталган. Ал сандын болжолдуу өлчөмүн элестетүү үчүн төмөнкү салыштырууларды көрөлү: бар болгону 10 бөлүкчөдөн турган системанын микроабалдарынын саны же мультиплеттүүлүгү $W = 10^4$. Практикада биз эч болбогондо 10^{23} бөлүкчөлөрү бар заттар менен иштейбиз. Ал эми 10^{10} темирдин атомдорунун массасы араң эле 10^{-12} г. барабар. Ушул таразага тартууга мүмкүн болбогон темирдин атомдорунун мультиплеттүүлүгүнүн сандык мааниси кандай өлчөмгө ээ болорун элестетүү чындыгында эле кыйын.

Дайыма система салыштырмалуу иреттүү абалдан иреттүүлүгү аз абалга өтүүгө умтулат. Системанын бул касиетин бөлүкчөлөрдүн өз алдынча эле диффузияланып, аралашып, мүмкүн болушунча көбүрөөк көлөмдү ээлөөгө аракеттениши баяндайт. Ошентип, энтропия иретсиздиктин чени. Заттардын агрегаттык абалдарынын өзгөрүшүн талдоо менен энтропиянын маңызын мындайча түшүнүүгө болот: кристаллдык затты ысытканда температуранын жогорулашы менен энергиясы көбөйүп отуруп, белгилүү бир чекке жеткенде суюк абалга, андан ары температура белгилүү чекке жеткенде кайнап газ абалына өтөт. Мында системанын энергиясы көбөйгөн сайын затты түзгөн бөлүкчөлөрдүн кыймылдамдыктары жогорулап отуруп иреттүүлүгү жайланышы бузулуп, улам шартына жараша иретсиздиги күчөйт. Эми кандайдыр бир $Me + X$ - тибиндеги иондук бирикмени алсак, кристаллдык торчолордун муундарында жайгашкан оң жана терс иондордун термелүү кыймылдарынын тездиги температура төмөндөсө азайып, температура жогоруласа көбөйүп турат. Демек, ар бир иондун кыймыл-аракетинин багыты жана ылдамдыгы үзгүлтүксүз өзгөрүп турат.

Эгерде температураны абсолюттук нөлдү карай төмөндөтүп отурсак, иондордун кыймыл-аракеттери улам азайып отуруп $T = 0^\circ \text{К}$ (-273°C) жеткенде иондор кристаллдык торчолордун муундарында эч кыймылсыз катып калмак э б.а. $W = 1$, демек, $S = K \ln 1 = 0$. Бул абал термодинамиканын үчүнчү законун баяндайт: *температурасы абсолюттук нөлгө барабар кездеги таза заттын идеалдык кристаллынын энтропиясы нөлгө барабар*. Ошентип, $T = 0^\circ \text{К}$ (-273°C) затты түзгөн бөлүкчөлөрдүн жайгашышында толук иреттүүлүк

жетишилсе, тескерисинче температура жогорулаган сайын иретсиздик көбөйүп отурат.

Чынында эле катуу заттын суюлуу, суюктуктун кайноо процесстеринде зат энергиясы аз абалдан энергиясы көп абалга өткөндүктөн энтропия көбөйөт. Тескерисинче, муздоо, конденсациялануу, кысуу, кристаллдашуу ж.б. көлөмдүн азайышы менен жүргөн бардык процесстерде энтропия азаят.

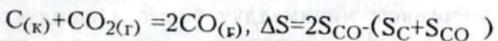
Түрдүү заттардын энтропиясын салыштыруу ыңгайлуу болсун үчүн жана түрдүү процесстерде энтропиянын өзгөрүшүн байкоодо аларды стандарттык абалга ($T=273\text{ K}$ жана $p=1\text{ атм}$) келтиришет. Мындай шарттагы S_{298}^0 абсолюттук же термодинамикалык энтропия деп аталат.

Зат баштапкы абалдан акыркы абалга өткөндүгү энтропиянын өзгөрүшү төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:

$$\Delta S = S_{\text{акыр}} - S_{\text{башт}} = K \ln \left(\frac{W_{\text{(акыр.)}}}{W_{\text{(башт.)}}} \right) \quad (5.9)$$

Энтропияны Гесс закону боюнча энтальпияны эсептеген сыяктуу эле эсептешет.

Берилген процеске катышкан реагенттердин пайда болуу энтропиялары белгилүү болсо, продуктулардын пайда болуу энтропияларын эсептеп алуу жеңил. Мисалы:



Бул процессте көлөм көбөйүп жатат $\Delta V > 0$, демек, $\Delta S > 0$ болот. $P=1\text{ атм}$, $T=1500\text{ K}$ шартта бул процесстин энтропиясынын өзгөрүшү төмөнкүгө барабар:

$$\Delta S_{1500\text{ K}} = (2 \cdot 248,95) - (33,47 + 292,04) = 172,39 \text{ э.б./моль.}$$

Эми ушул процесстин энтропиясынын өзгөрүшүнө температуранын таасирин карап көрөлү:

$$\Delta S_{298}^0 = (2 \cdot 197,57) - (5,73 + 213,63) = 175,77 \text{ э.б./моль.}$$

Мындан, $\Delta S_{1500\text{ K}}^0 = 172,39$, ал эми $\Delta S_{298\text{ K}}^0 = 175,77$ э.б./моль. Бул сандардын бири биринен айырмасы аз эле (3,38 э.б./моль), ал эми температуралык айырма абдан көп 1202 K. Бул температуранын жогорулашы менен заттын энтропиясы өтө аз өзгөрө тургандыгын баяндайт.

Басымдын энтропияга таасирин суутек менен азоттон аммиак пайда болгон процесстен байкайлы: $3H_{2(г)} + N_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$. Процессте көлөм азаят $\Delta V < 0$, демек, $\Delta S < 0$; $T=500\text{ K}$, $p=1\text{ атм}$ кезинде $\Delta S_{500\text{ K}} =$

$= 212,13$ э.б./моль, ал эми ошол эле $T=500\text{ K}$ системанын басымын $p=300\text{ атм}$ чейин көбөйтсөк: $\Delta S_{500\text{ K}} = 146,44$ э.б./моль болот. Бул баштапкы реагенттер менен продуктулардын көлөмүндөгү айырма канчалык көп болсо энтропияга басымдын таасири ошончолук чоң болорун далилдейт.

Заттын молекуласынын составы татаалдаганда энтропия көбөйөт, себеби затты түзгөн бөлүкчөлөрдүн түрү көбөйгөн сайын алардын биринин экинчисине салыштырмалуу мейкиндикте орун алышы, умтулуу, айлануу, термелүү ж.б. кыймылдарынын тизмеги көбөйөт. Мисалы:

S_{298}^0 , э.б./моль

$O_{(r)}$	$O_{2(r)}$	$O_{3(r)}$	
161,0	205,0	238,0	
WCl_2	WCl_4	WCl_5	WCl_6
129,70	209,2	276,14	313,6

Элементтердин катуулугу канчалык жогору болсо энтропиясы ошончолук аз болот: $S_{298}^0 = \text{алмаз}_{(к)} = 2,44$; $S_{(к)} = 23,60$; $S_{(к)} = 27,28$; $S_{(к)} = 33,14$; $S_{(к)} = 64,9$; $S_{(с)} = 77,4$ э.б./моль. Подгруппаларда жогорудан төмөн карай энтропия көбөйөт, себеби атомдун составы татаалдайт. Мисалы, F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 энтропиялары: $S_{298}^0 = 202,67$; $222,96$; $245,39$ жана $260,58$ э.б./моль.

Ошентип, энтальпия (ΔH) затты түзгөн бөлүкчөлөрдүн биригүүгө, системанын энергиясын азайтууга кылган аракетин мүнөздөсө, энтропия (ΔS) тескерисинче агрегаттардын ажырап, системанын претсиздикке умтулушун мүнөздөйт. Чынында эле бөлүкчөлөр бир жагынан бири-бирине жакындап, аракеттенишип, минималдуу көлөмдү ээлеген энергиясы аз агрегаттарды пайда кылууга умтулуша, экинчи жагынан, бөлүкчөлөрдүн жылуулук кыймылы аларды чачып, мүмкүн болушунча көбүрөөк көлөмгө таратууга аракеттенет. Энергиясы нөлгө барабар болгон шартта (бул шарт 0° К же -273° C жетишилет) гана системанын энергиясы минималдуу болот. Ошондуктан өтө жогорку температурада бирикмелер газ абалындагы атомдорго, пондорго ажырагандыктан энтропиясы көбөйсө, тескерисинче температура төмөндөгөн сайын энтальпиянын мааниси чоңоюп отурат.

Бул эки карама-каршы тенденция барабар болгон учуру энтальпиялык (ΔH) жана энтропиялык (ΔS) факторлор бири-бирин компенсациялап турган абалын баяндайт:

$$\Delta H = T\Delta S$$

(5.10)

Бул универсалдык "теңдештик" кайнап жаткан суюктук менен анын үстүндөгү буусунун ортосундагы теңдештикти (373 К жана 1 атм басымдагы буу), каныккан эритме менен чөкмөдөгү кристаллдын ортосундагы теңдештик абалды ж.б. туюндурат. Процесс теңдештик абалда болбогон бардык учурларда теңдеме колдонулбайт. Жалпы алганда, температура абдан жогору болгон шарттарда бирикмелердин бардыгы составдык бөлүкчөлөрүнө (атом, ион ж.б.) ажырашы энтропиялык фактордун ролу чоң экендигин айгинелейт.

5.5. Эркин энергия. Процессин багыты

Механикалык, электрдик потенциалдар сыяктуу эле химиялык процесстердин өзүнө мүнөздүү потенциалы болот. Ал өз алдынча жүргөн процесстерде азайып отуруп минималдуу потенциалга жеткенде заттардын өз ара аракеттенишинин кыймылдаткыч күчү түгөнөт. *Химиялык процесстердин кыймылдаткыч күчүн туюндурган бул потенциал* ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$ жүргөндүктөн) *изобар-изотермалык же изобардык потенциал* же эркин энергия деп аталат. Бул окууну иштеп чыккан америкалык окумуштуу Гиббстин

урматына G менен белгилеп *Гиббстин эркин энергиясы* деп да аташат. Заттын пайда болуу энтальпиясы, энтропиясы сыяктуу эле эркин энергия да абалдын функциясы болуп саналат. Эгерде реакция стандарттык абалда ($p=1$ атм, $T=298^\circ$ К) ишке ашса, заттын пайда болуу энергиясын *заттын стандарттык эркин энергиясы* (изобардык потенциал) ΔG_{298} дешет. Стандарттык абалда элементтердин эркин энергиясы нөлгө барабар. Эркин энергиянын чен бирдиги катарында кДж/моль же ккал/моль алынат.

Энтальпия, энтропия жана изобардык потенциал өз ара төмөнкүдөй көз карандылык менен туюндурулат:

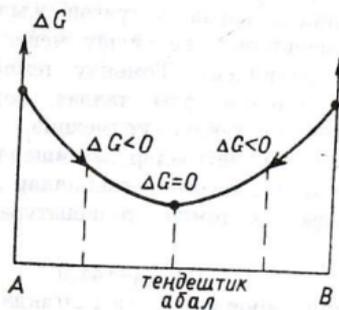
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.11)$$

Бул химиялык термодинамиканын негизги теңдемесинин жардамы менен реакциянын энтальпиясы жана энтропиясы белгилүү болгон бардык процесстердин изобардык потенциалдарын эсептеп табууга болот. Изобардык потенциал химиялык реакциянын жүрүү мүмкүндүгүн аныктайт, б.а. реакциянын кыймылдаткыч күчү болуп эсептелет.

Изобардык потенциалдын азайышы менен жүргөн бардык процесстер өзүнөн-өзү жүрөт (кайталанма, реакцияларда теңдештик абал болгонго чейин), б.а. процесстин ишке ашуусунун принциптүү шарты: $\Delta G < 0$.

Эркин энергиянын азайышы процесстин басып өткөн жолуна көз каранды болбостон, заттардын баштапкы жана акыркы абалдарына гана көз каранды болот. Теңдештик абалда ал энергия нөлгө барабар ($\Delta G=0$), эгерде энергия нөлдөн чоң болсо ($\Delta G > 0$) берилген процесс өз алдынча жүрбөйт.

Ошентип, химиялык процесстин өз алдынча жүрүү ыктымалдыгынын индикатору, б.а. кыймылдаткыч күчү G - потенциалдын азайышы болуп эсептелет (5.2-сүрөт).

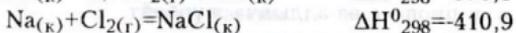
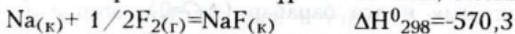


5.2-сүрөт. Туруктуу температура менен басымда эркин энергиянын өзгөрүшү

Ошентип, химиялык аракеттенишүүнүн чени эркин энергиянын азайышы болуп эсептелет, б.а. G -потенциал процесстин жүрүшүн же жүрбөшүн алдын ала айтууга мүмкүндүк берген индикатор. Анын сандык мааниси энтальпия менен энтропияны эсептеген сыяктуу эле табылат.

Биз жогоруда көрсөткөндөй температура $0^\circ \text{K} (-273^\circ \text{C})$ карай төмөндөгөндө бөлүкчөлөрдүн орун алышында ирээттүүлүк көбөйсө, тескерисинче температуранын жогорулашы менен алардын ирээтсиздиги күчөйт. Ушул “ирээттүүлүк” менен “ирээтсиздиктин” ортосундагы катыш реакциянын багытын аныктайт.

Демек, төмөнкү температураларда (0°K жакын) $T\Delta S$ сандык мааниси нөлгө жакын болгондуктан, реакциянын жүрүү ылдамдыгы энтальпиянын терс сандык мааниси менен гана аныкталат. Көпчүлүк реакциялар үчүн кадимки температурада $T\Delta S$ көбөйтүндүсү кичине сан (орточо 8 кДж/моль) болгондуктан, кадимки шарттарда $\Delta H = -50-200 \text{ кДж/моль}$ барабар болгон экзотермалык реакциялар ($\Delta H < 0$) өзүнөн-өзү жүрөт. Мындай реакциялар *Бертло-Томсендин принцибин* ырастайт. Бул принципке ылайык өзүнөн-өзү жүргөн реакциялардын бардыгы экзотермалык болуу керек. Чындыгында эле реакциянын натыйжасында канчалык жылуулук көп бөлүнсө, ошончолук пайда болгон заттын энергиясынын запасы аз болот, же байланыштары бекем болот да процесс акырына чейин жүрөт. Мисалы, төмөнкү процесстер:



Келтирилген реакцияларда жылуулук көп бөлүнгөндүктөн ($\Delta H_{298}^0 < 0$) пайда болгон натрийдин галогениддери туруктуу деген корутундуга келебиз. Натрий фторидинен натрий иодидин карай бөлүнгөн жылуулуктун улам азайышы галогендердин катар номеринин көбөйүшү менен химиялык байланыштын начарлап отургандыгын далилдейт. Төмөнкү температураларда өз алдынча жүргөн экзотермиялык реакцияларды талдап көрсөк *Бертло-Томсендин принциби* туура экен деген корутундуга келмекпиз.

Бирок бул принциптен четтөөлөр жетишерлик көп жана жылуулук сиңирүү менен өз алдынча эле жүргөн реакциялар да аз эмес. Алсак, суунун же башка суюктуктардын кадимки температурада өзүнөн-өзү буулануу жөндөмдүүлүгү:

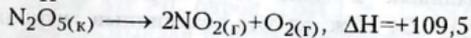


Же кристаллдык аммоний хлоридин сууга салганда эле өзүнөн-өзү жылуулук сиңирүү менен эриши:



Демек, кайра жүргөн процесс жылуулук бөлүп чыгаруу менен жүрүү керек, бирок суюлтулган эритме аммоний хлоридинин кристаллы менен таза сууга өз алдынча ажырабайт.

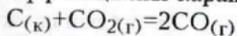
Же азоттун пентаоксиди туруксуз зат. Ал көп жылуулук сиңирүү менен азоттун кош оксидине жана кычкылтекке ажырайт. Бул процесс кээде жарылуу менен жүрөт:



Ошентип, суюк сууга караганда суунун буусунун, кристаллга караганда NH_4^+ жана Cl^- иондордун же N_2O_5 караганда азоттун кош оксиди NO_2 менен кычкылтектин ички претсиздиги жогору болгондуктан келтирилген процесстер өзүнөн-өзү ишке ашты. Бул сыяктуу процесстер Бергло-Томсендин принцибине баш ийбегендигин жана кээде энтропиялык факторлордун өтө чоң мааниге ээ экендигин далилдейт.

Өтө жогору температураларда жүргөн процесстер үчүн $T\Delta S$ мааниси өтө чоң болгондуктан, ΔG менен ΔH сандык маанилери боюнча гана эмес, белгилери боюнча да айырмаланышы мүмкүн. Демек, өтө жогору температураларда ΔG мааниси жана белгиси $T\Delta S$ сандык маанисине багынычтуу болот.

Мелүүн температураларда ΔG сандык маанисине жана белгисине энтальпиялык жана энтропиялык факторлордун экөө тең бирдей таасир кылат. Төмөнкү реакцияны карап көрөлү:



Бул эндотермалык процесс көлөмдүн көбөйүшү менен жүргөндүктөн системанын энтропиясы көбөйүп жатат. Бул реакция үчүн 500 К температурада изобардык потенциалдын өзгөрүшү:

$$\Delta G_{500 \text{ К}} = +83,68$$

Мындай реакция өзүнөн өзү жүрбөйт. Эми ушул эле процесстин эркин энергиясы 1700 К шартта: $\Delta G_{1700 \text{ К}} = -113,8$ кДж/моль. Мында энтропиялык фактор энтальпиялык фактордон алда канча чоң болгондуктан башталган реакция өзүнөн-өзү ишке ашышы мүмкүн.

Бергло-Томсендин принцибинен четтөөлөр төмөнкү учурларда дагы байкалат: 1. $\Delta S < 0$ жана $T >> 0$ барабарсыздык шартта $T\Delta S < 0$ болгон экзотермалык ($\Delta H < 0$) процесстердин эркин энергиясы нөлдөн чоң $\Delta G > 0$ болсо да реакция өз алдынча жүрөт; 2. $\Delta S > 0$ жана $T >> 0$ эндотермалык процесстердин энергиясы нөлдөн кичине ($\Delta G < 0$) болгон реакциялар да өзүнөн өзү жүрө алышат. 5.1-таблицадан пайдаланып стандарттык термодинамикалык функцияларга эсептөөлөр жүргүзүүгө болот. Мисалы, HCl дун пайда болушун талдап көрөлү:

	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{HCl}(\text{г})$		
ΔH	0,0	0,0	$2 \cdot (-92,30)$
ΔS°	130,6	223,0	186,7
ΔG	0,0	0,0	$2 \cdot (-95,27)$

Бул процессте бир моль суутек хлориди пайда болгондо 92,30 кДж жылуулук бөлүнүп, ал эми бош энергия андан да көбүрөөк өлчөмгө -95,27 кДж азайды.

Реакциянын кыймылдаткыч күчүнүн бул ашык энергиясы (~3 кДж) кайдан келип чыкты? деген суроого жооп берип көрөлү.

Реакциянын теңдемесине ылайык 2 моль HCl пайда болду. Анын $\Delta H^0_{298} = -184,60$ кДж жана $\Delta G^0_{298} = -190,54$ кДж, ал эми реакциянын энтропиясы: $\Delta S^0_{298} = (2 \cdot 186,7) - (130,6 + 223) = 19,8$ э.б., демек,

$$T\Delta S = 298 \text{ К} \cdot 19,8 \text{ э.б.} = 5900 \text{ Дж} = 5,9 \text{ кДж.}$$

Эми теңдемеге коюп текшерип көрөлү:

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

$$-190,5 = -184,60 - 5,9 = -190,5$$

Мындан 1 моль суутек менен 1 моль хлорго караганда 2 моль HCl молекуласынын татаалдыгына байланыштуу претсиздиги, демек, энтропиясы көбүрөөк экендиги көрүнүп турат. Ошентип, реакциянын кыймылдаткыч күчүнүн көбү жылуулуктун бөлүнүшү менен шартталса, продуктунун энтропиясынын көбөйүшү да өзүнүн кичине ($\approx 3\%$) салымын кошуп жатат. Процесстин стандарттык эркин энергиясынын өлчөмү (~191 кДж) реакциянын кыймылдаткыч күчүнүн абдан чоң экендигин далилдейт. Мындай өлчөмдөгү кыймылдаткыч күчтөр көп убактарда процесстин жарылуу менен жүрүшүнө алып келет.

Ошентип, туруктуу басым менен температурада өз алдынча жүргөн процессте эркин энергия азаят да процесстин өз алдынча жүрүү ыктымалдыгын аныктоого мүмкүндүк берген критерийи индикатору изобар-изотермалык потенциал болуп эсептелет. Энтальпия менен эркин энергия системанын жалпы энергиясы минималдуу болушуна умтулушун баяндаса, энтропия системанын претсиздиги максималдуу болууга умтулушун баяндайт.

Эми Гиббстин эркин энергиясынын ар кандай маанилеринде химиялык процесстердин жүрүшүн карап көрөлү. Туруктуу басым жана температура кезинде химиялык процесстин өз алдынча жүрүү шарты болуп, $\Delta G < 0$ мааниси эсептелинет. Мындан реакциянын өз алдынча жүрүшү үчүн системанын баштапкы абалынын энергиясы акыркы абалынын энергиясынан чоң болушу керек деген тыянак келип чыгат.

Эгерде $\Delta G > 0$ анда мындай шартта эч кандай химиялык процесстер жүрбөйт. Эми кандай шартта $\Delta G < 0$ болот деген суроого төмөндөгүчө жооп беребиз.

1. $\Delta H < 0$ болгондо (экзотермикалык процесс) анда $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Мындай реакциялар ΔH жана $T\Delta S$ абсолюттук чоңдуктарына карабастан жүрөт.

2. $\Delta H > 0$ (эндотермикалык процесс), анда $\Delta G > 0$ болушу үчүн ΔH абсолюттук чоңдугу ар дайыма $T\Delta S$ чоңдугунан кичине болушу керек $|\Delta H| < |T\Delta S|$. Мындай учурда энтальпиянын жогорулашы энтропиянын көбөйүшү менен компенсацияланат. Бул шарт газ

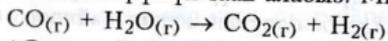
абалындагы заттардын өтө жогорку температурадагы реакцияларында гана аткарылат.

Эгерде $\Delta H > 0$, бирок $|\Delta H| > |\Delta S|$ болсо, анда $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$ калат. Демек, мындай шартта реакциянын жүрүшү мүмкүн эмес.

Стандарттык шартта жөнөкөй заттардан бир моль жаңы заттын пайда болушундагы Гиббстин энергиясынын өзгөрүшү - Гиббстин стандарттык эркин энергиясы деп аталат (ΔG_{f298}). Стандарттык шартта туруктуу болгон бардык жөнөкөй заттар үчүн $\Delta G_{a298} = 0$. Гиббстин эркин энергиясынын өзгөрүшү химиялык процесстин өтүлгөн жолуна көз каранды эмес. Ошондуктан, ΔG_{298} төмөнкү формула менен аныкталынат.

$$\Delta G_{f298} = \sum \Delta G_{f298, \text{прод}} - \sum \Delta G_{f298, \text{башт.}}$$

5.1-таблицаны пайдаланып химиялык реакциянын стандарттык эркин энергиясын өзгөрүшүн таап алабыз. Мисалы,



$$\Delta G_{f298} + [\Delta G_{f298\text{CO}}(r) + \Delta G_{f298\text{H}}(r)] - [\Delta G_{f298\text{CO}_2}(r) + \Delta G_{f298\text{H}_2}(r)] = \\ = (-394,47 + 0) - (-137,18 + (-228,66)) = -28,63$$

Демек, мындай реакцияны иш жүзүнө ашырууга болот. Жыйынтыктап айтканда стандарттык эмес шартта $\Delta G \ll 0$ болсо реакциянын жүрө тургандыгын, ал эми $\Delta G \gg 0$ реакция жүрбөй тургандыгын эске алышыбыз керек.

5.6. Химиялык реакциялардын ылдамдыгы

Ар кандай химиялык процесстерди изилдөөнүн натыйжасында реакциялардын ар башка ылдамдык менен жүрө тургандыгы аныкталган. Кээ бир реакциялар көз ирмемде жүрөт. Мисалы, туздар, кислоталар, щелочтордун суудагы эритмелеринин өз ара аракеттениши, жарылуу менен жүргөн реакциялар ж.б.

Экинчи бир реакциялар өтө жай жүрөт. Мындай реакцияларда аз эле продукту алуу үчүн айлар, жылдар талаш кылынат.

Химиялык реакциялардын ылдамдыгын үйрөткөн химиянын тармагы химиялык кинетика деп аталат. Демек, химиялык кинетика - химиялык реакциялардын жүрүү ылдамдыгы жана алардын ар түрдүү факторлорго көз карандылыгы жөнүндөгү окуу.

Химиялык кинетиканын негизги милдети продуктуларды көп өлчөмдө иштеп чыгаруу максатында реакциялардын ылдамдыгын тездетип, химиялык процесстерди туура башкаруу болуп эсептелет.

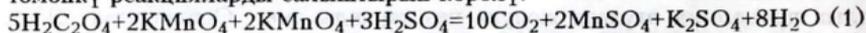
Реакциянын ылдамдыгы убакыт бирдигинде өз ара аракеттенишкен заттардын концентрациясынын өзгөрүшү менен ченелет.

Концентрация - көлөм бирдигиндеги заттын молунун саны болуп эсептелет. Эгерде химиялык реакцияны изилдөө процессинде 5 минутта 0,1

моль зат реакциялашкандыгы аныкталган болсо, реакциянын орточо ылдамдыгы 1 минутта 0,02 моль же 10 минутта 0,2 молго барабар болот.

Көп сандаган химиялык реакцияларды салыштыруу алардын ылдамдыктарын шарттаган себептерди да түшүнүүгө мүмкүндүк берет.

Эреже катары полярсыз байланыштуу заттар өз ара жай реакциялашат. Полярдуу молекулалардын ортосундагы реакциянын ылдамдыгы диполдорунун узундугуна көз каранды болот да, реакция полярсыз молекулаларга караганда тез жүрөт. Иондук бирикмелер өтө тез реакциялашат. Эритмеде жүргөн төмөнкү реакцияларды салыштырып көрөлү:



Биринчи эки реакцияда MnO_4 иону түсүн жоготот 1-реакция жай жүрөт, 2-реакция ылдам, ал эми 3-реакция көз ирмемде жүрөт. Аны эритмелердин түстөрүнүн өзгөрүшүнөн жана чөкмө пайда болушунан жеңил байкоого болот. Химиялык реакциянын натыйжасында көп химиялык байланыштар үзүлүп, көп жаңы байланыштар пайда болсо, реакция жай жүрүшү керек.

Газдардын ортосунда жүргөн эки реакцияны талдап көрөлү:



Бул эки реакциянын биринчиси байкалгыдай ылдамдык менен жүрөт. Реакциянын жүрүп жаткандыгы газдардын түсүнүн өзгөрүшүнөн жеңил байкалат. 2-реакция 1-реакциядан алда канча жай жүрөт. Практикалык жактан 2-реакция жүрбөйт десе да болот, себеби кадимки шарттарда бир нече айлардан кийин дагы бул газдардын аралашмасынан CO_2 жана H_2O пайда болгондугу байкалбайт. Мунун себеби, биринчиден 1-реакцияга катышкан заттардын үзүлгөн жана жаңы пайда болгон байланыштарынын саны, 2-реакциядагы заттардын үзүлгөн жана жаңы пайда болгон байланыштарынын санынан алда канча аз. Мындан тышкары NO аз полярдуу, жалкы электрону бар молекула болсо, CH_4 полярсыз жана бардык электрондору жупташкан. Ошентип, реакциянын ылдамдыгы үзүлгөн жана пайда болгон байланыштардын санына, молекулалардын электрондук абалына жана полярдуулугуна көз каранды болот.

Реакциянын жүрүшүнө өз ара аракеттенишкен заттардын абалы да өз таасирин тийгизет, себеби химиялык реакция өз ара аракеттенишкен заттардын бөлүкчөлөрү бири-бирине тийишкенде гана ишке ашат. Реакцияга катышкан заттардын бири-бири менен тийишүү мүмкүндүгүн көбөйтүү үчүн ар кандай ыкмаларды колдонушат: механикалык майдалоо, эритүү жана бууга - газ абалына айландыруу.

Майдалоонун реакциянын ылдамдыгына таасири төмөнкү тажрыйбада жакшы байкалат: бир кесек көмүр же бир ууч унду күйгүзсөк өтө жай түтөп күйөт, ал эми көмүрдүн же ундун чаңына от койсок алар жарылуу ылдамдыгы менен реакциялашат. Эритмеде жүргөн реакциялардын ылдамдыгы эриткичтин

жана реагенттердин жаратылышына көз каранды болот. Иондук бирикмелер жана молекуласы уюлдуу заттар полярдуу эриткичтерде өтө тез реакцияга кирет, ал эми уюлсуз эриткичтерде реакция жай жүрөт. Газ, буу абалындагы заттар өтө тез реакциялашат. Мисалы, идишке куюлган бензин жай күйөт, ал эми анын аба менен аралашмасы жарылат.

Молекулаларды жана атомдорду дүүлүктүрүү алардын реакцияга жөндөмдүүлүгүн абдан жогорулатат. Буга рентген жана γ -нурларынын же согуу толкунунун таасири менен жетишүүгө болот.

Ар түрдүү химиялык реакциялардын жүрүшүн төмөнкү схема түрүндө кароого болот:



Эгерде ΔH , ΔS , ΔG чоңдуктарын эсептеп чыгуу үчүн реакциянын аралык бирикмелердин жаратылышы, составы эске алынбаса, ал эми химиялык реакциялардын ылдамдыгын окуп-үйрөнүүдө алар чоң ролду ойнойт. Бирок бул бирикмелерди өзүнчө бөлүп алып, физика-химиялык касиеттерин изилдөө бир топ кыйынчылыкка турат. Ошондуктан аралык бирикмелердин пайда болуу механизми чындыкка жакындагандыктан гипотезалардын жыйынтыгы катары каралат. Реакциянын ылдамдыгын билип алуу менен татаал химиялык айланыштардын чыныгы механизмдин түшүнүүгө болот. Бул болсо ар бир химиялык процессти алдын ала жөнгө салууга жана керектүү продуктуларды алууга жакшы шарттарды түзөт.

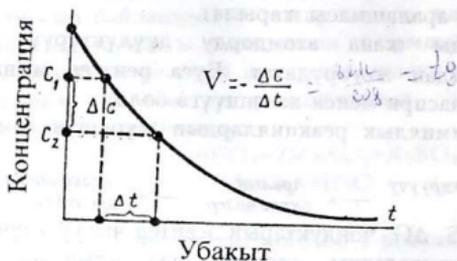
Реакциянын кинетикасын тактап чыгуу менен химиялык реакциялардын механизмдин математикалык моделдөөгө, электрондук эсептеп чыгарууга машиналардын жардамы менен химиялык технологиядагы, көпчүлүк процесстерди автоматташтырууга болот.

Химиялык реакциянын ылдамдыгын реакцияга кирүүчү бир гана заттын же реакциянын продуктусунун концентрацияларынын белгилүү бир убакыттын ичинде өзгөртүүсү аркылуу туюнтууга болот. Ошентип, *реакциянын ылдамдыгы* деп, системанын көлөмү өзгөрбөстөн туруп, реакцияга кирүүчү заттын же реакциянын продуктуларынын биринин концентрациясынын берилген убакыттын ичиндеги өзгөрүшүн айтабыз. Мисалы, туруктуу басым жана температура кезинде жүрүүчү $A + B = AB$ реакциясынын ылдамдыгын аныктайлы. Эгерде убакыттын t_1 кезинде A затынын концентрациясы C_1 , ал эми t_2 кезинде C_2 болсо, анда берилген кичинекей убакыттын ичинде $\Delta t = t_2 - t_1$ заттын концентрациясынын өзгөрүшү $\Delta C = C_1 - C_2$ болот. Аныктамага ылайык реакциянын ылдамдыгын төмөнкү теңдештик аркылуу белгилеп алабыз:

$$V = - \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (5.12)$$

Кандай гана реакцияны албайлы, анын ылдамдыгы дайыма оң болгондуктан, теңдештиктин алдына алуу (-) белгиси коюлат. Реакциянын

орточо ылдамдыгын убакыттын огу менен ага түшүрүлгөн жанымта сызыктын ортосундагы тангенс бурчу аркылуу таап алууга болот (5.3-сүрөттү карагыла).



5.3-сүрөт. Химиялык реакциянын ылдамдыгы.

Реакциянын чыныгы ылдамдыгын өтө кичинекей убакыттын Δt маанисиндеги заттын концентрациясынын өзгөрүшүн ΔC маанислери аркылуу таап алууга болот. Мындан башка реакциянын ылдамдыгын убакытка тескери пропорция аркылуу да таап алууга мүмкүн: $V = 1/t$, сек. Кандай гана болбосун реакциянын ылдамдыгын таап алууда, анын кандай реакциянын түрүнө кирерин эске алуу зарыл.

Гомогендүү, бирдей физикалык абалда жүргөн реакциялар үчүн ушул формулаларды түздөн-түз колдонууга болот. Ал эми гетерогендүү абалда жүргөн химиялык реакциялардын ылдамдыгын аныктоо үчүн көп факторлорду эске алуу зарыл. Бир сөз менен айтканда, реакциянын чыныгы ылдамдыгы убакыттын өтө кичине маанисиндеги заттын концентрациясынын туундусуна барабар.

$$V = (\Delta C / \Delta t)_{\Delta t \rightarrow 0} = \pm dC / dt \quad (5.13)$$

Бардык учурда реакциянын ылдамдыгын ар бир реакцияга тиешелүү болгон белгилеринин (чөкмөнүн түшүшү, өңүнүн өзгөрүшү ж.б.) жардамы менен таап алууга болот. Реакциянын ылдамдыгы реакцияга кирүүчү заттын жаратылышына, концентрациясына, температурага, катализаторго ж.б. көптөгөн факторлорго көз каранды. Ошондуктан бул өндүү факторлордун ар бирине кыскача токтолуп өтөлү.

5.7. Химиялык реакциянын ылдамдыгына таасир этүүчү факторлор

Эксперименталдык изилдөөлөрдүн негизинде реакциянын ылдамдыгына заттардын жаратылышы, физикалык абалынан башка концентрация, температура жана катализатордун таасир эте тургандыгы белгилүү.

1. *Концентрациянын таасири.* Химиялык процесстерде реакцияга кирген баштапкы заттардын концентрациясы көбөйгөндө ага жараша процесстин ылдамдыгы жогорулайт. Бардык заттар молекула, атом же иондордон турушат. Реакциялашуу үчүн эки бөлүкчө жакынылашып кагылышуусу керек. Муну түшүндүргөн модель *кагылышуу теориясы* деп аталат. Көлөм бирдигиндеги реакциялашкан бөлүкчөлөрдүн саны канчалык көп болсо алардын ортосундагы кагылышуулардын саны да ошончо көп болот. Көп сандаган реакцияларды изилдөөнүн натыйжасында ачылган закон ченемдүүлүккө төмөнкүдөй аныктама берилген: *химиялык реакциянын ылдамдыгы реакцияга катышкан заттардын концентрациясынын коэффициенттери даража түрүндө көрсөтүлгөн көбөйтүндүсүнө түз пропорциялаш.* Бул закон *массанын таасир* этүү закону деп аталат. Мисалы,



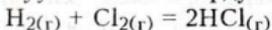
Реакциянын ылдамдыгы (v) реакциялашкан молекулалардын (А жана В) убакыт бирдигиндеги кагылышынын саны менен аныкталат:

$$v = K [A]^m \cdot [B]^n \quad (5.13)$$

Мында, $[A]$ менен $[B]$ берилген убакыт ичинде заттардын концентрациялары, K - ылдамдыктын константасы. Массанын таасир этүү законунун колдонууда фазалар эске алынат.

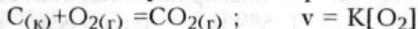
Гомогендик процесс.

Суутек менен хлордун өз ара аракеттенишүү реакциясын карап көрөлү:



Бул реакциянын ылдамдыгы: $v = K[H_2] \cdot [Cl_2]$ менен туюндурулат. Реакция жетишерлик ылдамдык менен $773-863^\circ K$ температурада жүрөт. Мында суутек менен хлордун кайсынысынын концентрациясын көбөйтпөйлү, ал реакцияны ылдамдатууга алып келет, же газдын аралашмасынын басымын жогорулатсак реакция тездейт. Убакыттын өтүшү менен реакцияга катышкан баштапкы заттардын концентрациясы азайып отургандыктан, кайсы гана реакцияны албайлы анын ылдамдыгы да улам азаят.

Гетерогендик системада реакцияга катышкан заттар ар түрдүү фазада болгондуктан алардын ылдамдыгы ал фазалардын бөлүүнү бетинин аянтына жараша өзгөрөт. Катуу заттар тийишүү бети менен гана реакцияга киргендиктен, алардын концентрациясы ылдамдыктын теңдемесине кирбейт:



Демек, бул реакциянын ылдамдыгы кычкылтектин концентрациясына гана түз пропорциялаш болот.

2. *Температуранын таасири.* Эксперименталдык аныктоолор боюнча температура реакциянын жүрүшүнө чоң таасир кыла тургандыгы аныкталган. Дайыма температуранын жогорулашы реакцияны тездетет, себеби мында өз ара

аракеттенишкен бөлүкчөлөрдүн энергиясы жогорулап, натыйжада алардын кыймыл ылдамдыгы тездейт, убакыт бирдигинде кагылышуусу көбөйөт.

Көп сандаган реакциялардын ылдамдыгын изилдөөнүн натыйжасында Вант-Гоффтун эрежеси деп аталган, төмөнкү закон ченемдүүлүк ачылган: *температураны ар бир он градуска жогорулатканда реакциянын ылдамдыгы 2-4 эсе көбөйөт, ал эми температураны төмөндөткөндө ошончо эсе азаят.*

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (5.15)$$

Мында, t_1 жана t_2 реакциянын баштапкы жана акыркы абалдагы температуралары, v_{t_2} жана v_{t_1} берилген температуралардагы реакциялардын ылдамдыгы; γ – температуралык коэффициент.

Температураны 10° жогорулатканда берилген реакциянын ылдамдыгы канча эсе жогорулагандыгын көрсөткөн сан реакциянын температуралык коэффициенти деп аталат. Бул аныктаманы пайдаланып ар түрдүү реакциялардын канча убакытта бүтөрүн болжолдуу эсептеп алууга болот. Мисалы: температуралык коэффициенти 3кө барабар химиялык реакция 273 К температурада 10 минутта бүтсө, 323 К температурада канча убакытта бүтөрүн эсептегиле десе: келтирилген теңдемени ордуна коюп 2,47 секундта бүтөрүн жана реакциянын ылдамдыгы 3⁵ же 243 эсе жогорулайт, же тескерисинче 323 К 10 минутта бүткөн реакция 273 К температурада 40,5 саатка созуларын эсептеп табуу оңой. Мындан төмөнкүдөй корутунду келип чыгат: *температура арифметикалык прогрессияда көтөрүлсө, реакциянын ылдамдыгы геометриялык прогрессияда жогорулайт жана тескерисинче ошол эле тартипте азаят.* Ошондуктан жогору температураларда өтө тез жүргөн көпчүлүк реакциялар кадимки шарттарда өтө жай же такыр жүрбөгөндөй сезилет.

Алсак, $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ бул реакция 773° К өтө ылдам жүрөт, ал эми кадимки шарттарда (293°К) суутек менен кычкылтектин аралашмасынан бир тамчы суу пайда болушу үчүн миллиондогон жылдар өтүшү керек.

Энергиясы белгилүү бир өлчөмдөн аз молекулалар кагылышса, эч өзгөрүүсүз, бильярддын шарлары сыяктуу эле кайра чачырап кетишет. *Кагылышканда байланыш пайда кыла алган молекулаларды активдүү бөлүкчөлөр* деп аташат. Температура жогорулаганда реакцияга жөндөмдүү молекулалардын үлүшү көбөйөт, себеби бөлүкчөлөрдүн кинетикалык энергиясы көбөйүп, кагылышуулардын саны да тездейт.

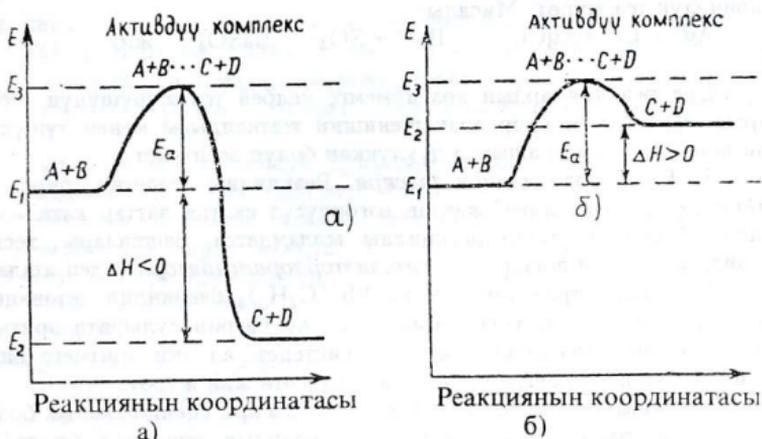
Реакциянын ылдамдыгына температуранын таасирин баяндаган сандык закон ченемдүүлүктөр С. Аррениустун (1889-ж.) теңдемеси менен туюндурулат:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.16)$$

Мында, K – реакциянын ылдамдыгынын константасы; A – пропорционалдуулуктун константасы, же предэкспоненциалдык фактор

(молекулалардын ортосундагы эффективдүү кагылышуулардын үлүшүн көрсөткөн сан).

Адатта энергиясынын запасы E_a барабар, же андан көбүрөөк абалдагы молекулаларды өтмө абалда "же" активдүү комплекстин абалында дешет. Реакциялашкан молекулалардан жаралган мындай абалдагы туруксуз бирикмени активдүү комплекс деп аташат. Түшүнүктүү болсун үчүн экзотермалык жана эндотермалык реакциялардын схемасы менен таанышалы (5.4-сүрөт).



5.4-сүрөт. Экзотермалык (а) жана эндотермалык (б) реакциялардын энергетикалык диаграммалары

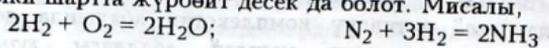
Келтирилген диаграммалардын мүнөзү пайда болгон активдүү комплекс туруксуз, себеби анын энергиясы баштапкы заттардыкынан ($A+B$) менен реакциянын продуктуларын ($C+D$) бир канча эсе экендигин баяндайт. Процесстин активдештирүү энергиясы (E_a) канчалык көп болсо реакция ошончолук жай жүрөт.

Ошентип, реакцияга катышкан молекулалардын бардыгын активдүү кылууга жумшалган энергия активдештирүү энергиясы деп аталат.

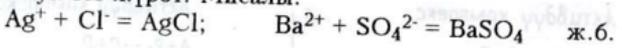
Процеске кирген молекулалардын бардыгынын энергиясынын запасы активдештирүү энергиясынан көбүрөөк болсо, ар бир кагылышуу эффективдүү болот да, продуктуна пайда кылууга алып келет.

Ошондуктан, кадимки шарттарда өтө эле жай жүргөн реакциялардын температура жогорулаганда өтө тез бүткөндүгүн түшүнүү жеңил. Бул факт молекулалардын кагылышуусунун көбөйүшү менен гана эмес, активдүү молекулалардын санынын, демек, эффективдүү кагылышуулардын көбөйүшү менен түшүндүрүлөт.

Эреже катары коваленттүү молекулалардын ортосундагы реакциялардын активдештирүү энергиялары чоң болот да алар өтө жай жүрөт, же көпчүлүгүн кадимки шартта жүрбөйт десек да болот. Мисалы,



сыяктуу реакциялар кадимки шарттарда жүрбөйт десек жаңылбайбыз. Тескерисинче активдештирүү энергиясы канчалык аз болсо реакциялар ошончолук тез жүрөт. Мисалы:



Бул реакциялардын көз ирмемге келбей тез жүрүшүнүн себеби карама-каршы заряддуу иондор аракеттенишип жаткандыгы менен түшүндүрүлөт, ал эми иондук абал өтө ашыкча дүүлүккөн болуп эсептелет.

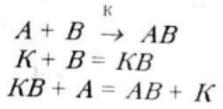
3. *Катализаторлордун таасири.* Реакцияны тездетип, бирок реакциядан кийин өздөрү химиялык жактан өзгөрүүсүз калган заттар *катализаторлор* деп аталат. Кээ бир заттар реакцияны ылдамдатса, башкалары, тескерисинче - басаңдатат. Андай заттар *терс катализаторлорингибиторлор* деп аталат.

Мисалы, тетраэтилкоргошун $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ бензиндин детонациясын басат (жарылуу менен күйүүсүн басаңдатат) же натрий сульфиди эритмеде абанын кычкылтегинин таасиринен жеңил окистенет, ал эми эритмеге бир аз спирт, глицерин же кант кошуп койсо окистенүү өтө жай жүрөт.

Катализаторлордун каталитикалык таасири спецификалык болот. Бир эле катализатор бардык химиялык реакциялардын жүрүшүн бирдей ылдамдата бербейт, б.а. универсалдык катализатор болбойт. Сууну бардык реакциялардын ылдамдыгын өзгөрткөн универсалдык катализатор деп айтууга болор эле, себеби көп сандаган реакциялардын жүрүшү үчүн, эч болбогондо суунун бууларынын болушу зарыл, бирок суу кээ бир реакцияларды акырындатат. Мисалы, кургак CO_2 кызгылт көк нурлардын таасири менен көмүртектин оксидине (CO) жана кычкылтекке (O_2) ажырайт, ал эми нымдуу көмүр кычкыл газы андай ажыроо реакциясына дуушар болбойт.

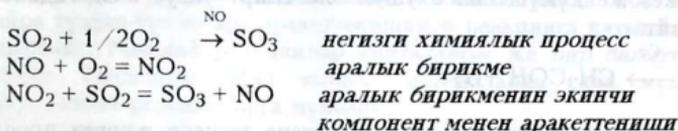
Катализаторлордун катышуусу менен жүргөн химиялык реакциялар гомогендик, же гетерогендик шарттарда ишке ашышы мүмкүн.

Реакцияга кирген заттар менен катализатор бир фазаны түзсө *гомогендик каталитикалык процесс* деп аталат. Гомогендик катализди аралык бирикмелердин теориясы жакшы түшүндүрөт. Мында катализатор баштапкы заттардын бири менен аракеттенишип туруксуз аралык бирикме пайда кылат. Бул аралык бирикме экинчи компонент менен аракеттенишкенде катализатор кайра калыбына келет:



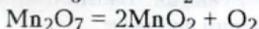
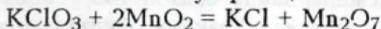
негизги химиялык процесс (а);
туруксуз аралык бирикме (б);
аралык бирикменин экинчи компонент менен өз-ара аракеттениши.

Мисалы:



Күкүрт кислотасын алууда ишке ашкан негизги химиялык процессте катализатор (NO) реакциядан кийин өзгөрүүсүз калды. Көп сандаган суюк эритмелерде (гомогендик системалар) жүргөн реакцияларда суутектин катиону (H⁺) катализатордун ролун аткарат (кислоталардын каталитикалык касиеттери).

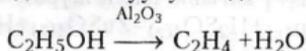
Гетерогендик катализ кубулушун түшүндүргөн жалпы бир теория жок. Алардын айрымдары туруксуз аралык бирикме пайда кылуу менен түшүндүрүлөт. Мисалы, бертолет тузунун ажыроосун тездеткен марганецтин кош оксиди реакциядан кийин кристаллдык формасын жоготуп аморфтук порошокко айланат. Бул реакция эки баскыч менен жүрөт:



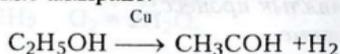
Гетерогендик катализде реакцияга кирген заттардын катализаторлор менен тийишүү бетинин мааниси чоң. Пластинкалык платинага карганда күкүмдөлгөн же борпок түрдөгү платинада реакциянын ылдамдыгы бир кыйла жогору.

Гетерогендик катализдин башка бир учурлары адсорбциялык теория же активдүү борборлордун теориясы менен түшүндүрүлөт. Катализаторлордун сырткы бетине реакцияга кирген заттардын молекулалары адсорбцияланышат, демек, катализаторлордун бетинде өз ара аракеттенишкен заттардын концентрациясы көбөйөт да, реакциянын ылдамдыгы тездейт. Мындан тышкары катализаторлор менен реакцияга кирген заттардын бөлүкчөлөрүнүн ортосундагы өз ара аракеттенишүүнүн натыйжасында, реакцияга кирген заттардын ички молекулалык күчтөрү начарлайт. Натыйжада алардын E_a азаят, реакцияга жөндөмдүүлүгү жогорулайт. Башка сөз менен айтканда, катализатор реакцияга кирген заттарга карызга энергия берет, ал энергияны элементардык процесс ишке ашкандан кийин катализатор кайтарып алат. Кээде гетерогендик катализде катализаторго адсорбцияланган молекулалар химиялык активдүүлүгү өтө жогору болгон айрым атомдорго ажырашат.

Катализатор спецификалык таасир кылат, б.а. бир эле реакцияны катализаторлордун бардыгы эле бирдей тездете бербейт. Тескерисинче, түрдүү катализаторлордун таасири менен бир эле зат ар түрдүү продукцияны пайда кылышы мүмкүн. Мисалы, катализатор катарында Al_2O_3 катышса, этил спирти этиленди жана сууну пайда кылуу менен ажырайт:

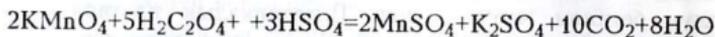


Катализатору жез же күмүш болсо ушул эле спирт уксус альдегидине жана суутекке ажырайт:



Теңдештик абалда катализаторлор түз жана тескери жүргөн процесстин ылдамдыгын бирдей өзгөрткөндүктөн, теңдештик абалдагы системага таасир кылбайт.

Катализаторлорго кээ бир заттарды кошкондо, алардын каталитикалык таасири күчөйт. Мындай заттарды *промоторлор* же *активдештиргичтер* деп аташат. Мисалы, темирге щелочтуу металлдардын же щелочтуу жер металлдарынын оксиддерин кошсо, анын катализдөөчү таасири абдан күчөйт. Кээ бир реакциялардын ылдамдыгы сырттан катализатор кошулбаса деле көбөйөт. Мында катализаторлордун ролун реакциянын натыйжасында пайда болуп жаткан продуктулардын бири аткарат. Каталитикалык процесстин бул түрү *автокатализ* деп аталат. Мисалы, козу кулак кислотасын калий перманганаты менен окистенүү реакциясында пайда болгон Mn^{2+} иону ушул эле реакциянын катализатору болуп эсептелет. Реакция башталганда жай жүрөт, эритмеде Mn^{2+} иондору көбөйгөн сайын реакция тездейт:



Кээ бир заттар катализаторлордун бетине адсорбцияланып, алардын каталитикалык таасирин начарлантат. Булар *каталитикалык уулар* деп аталат. Мисалы, аз өлчөмдөгү көмүртектин оксиди (CO) жез катализаторлорун ууландырат, аз эле мышьяк же селен платинаны ууландырат. Катализаторлордун ууланган себеби, алардын активдүү борборлоруна каталитикалык уулар адсорбцияланат. Химия өнөр жайларында (аммиак, күкүрт жана азот кислоталары, полимердик материалдарды өндүрүү ж.б.) каталитикалык процесстердин мааниси өтө чоң. Ал гана эмес тирүү организмдерде да каталитикалык процесстер чоң роль ойнойт. Мисалы, тамак сиңирүү, организмдеги окистенүү-калыбына келүү процесстери ферменттердин (биокатализаторлордун) катышуусу менен жүрөт.

Химиялык технологияда реакциялардын кинетикасынын мааниси абдан чоң, себеби ашаратулардын проектилерин рационалдуу түзүү; химиялык процесстерди автоматташтыруу, эл чарбачылыгына өтө зарыл продуктуларды көп өндүрүп чыгаруу жана башка иштерди жүзөгө ашыруу мүмкүндүк берет.

5.8. Химиялык теңдештик жана анын константасы

Ачык системадагы реакциялардын көпчүлүгү аягына чейин жүрөт:



Келтирилген реакциялардын натыйжасында пайда болгон продуктулардын кайра түздөн-түз өз ара аракеттенишинен реакцияга катышкан баштапкы заттар алынбайт. Мындай реакциялар *кайталанбас же бир багыттуу реакциялар* деп аталат. Теңдештик абал жабык системаларда гана мүмкүн болгондуктан кайталангыч реакцияларга мүнөздүү.

Кайталангыч реакциялардын мүнөздүү бөтөнчөлүгү – жабык системада аягына чейин жүрбөйт. Реакцияга кирген заттар эквиваленттик өлчөмдө алынса да, реакциянын продуктуларын пайда кылууга толук жумшалбайт да белгилүү бир чекке жеткенде түз жана тескери жүргөн процесстердин ылдамдыгы барабар болуп калат.

Реакцияга кирген жана алардан пайда болгон заттардын концентрацияларынын өзгөрбөй турган абалы б. а. $v_1 = v_2$ химиялык теңдештик деп аталат.

Теңдештик абалда белгилүү бир убакыт бирдигинде баштапкы заттардан канча продукту пайда болсо, ошончо продукту кайра ажырап баштапкы заттарды пайда кылып турат. Системанын теңдештик абалын карама-каршы багытталган стрелкалар менен белгилешет. Бул стрелкалар процесс эки багытка тең бирдей ылдамдык менен жүрүп жаткандыгын көрсөтөт. Мисалы:

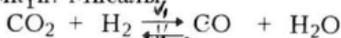
а) *физикалык системалар*; суюктук \rightleftharpoons анын каныккан буусу;
чөкмө \rightleftharpoons анын каныккан эритмеси;

б) *химиялык системалар*:



Химиялык теңдештик бир катар белгилери менен мүнөздөлөт:

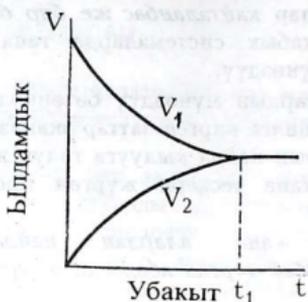
1. Теңдештик абал дайыма динамикалык болот, себеби система сырткы таасирге (концентрация, температура ж.б.) жооп берет, б.а. заттардын теңдештик концентрациялары өзгөрүп, жаңы өзгөргөн шартка жараша теңдештик абал түзүлөт.
2. Теңдештик абалдагы системанын компоненттеринин концентрацияларынын сандык катыштары температура туруктуу болсо өзгөрбөйт.
3. Системанын берилген теңдештик абалы эки тараптан тең пайда болушу мүмкүн. Мисалы:



Кадимки шарттарда CO_2 менен H_2 өз ара аракеттениши байкалбайт. Бир моль CO_2 менен бир моль H_2 аралаштырып 1123°K чейин ысытсак, 0,5 моль CO жана 0,5 моль H_2O пайда болгондо система теңдештик абалга келет.

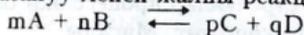
Реакцияга кирүүчү заттарды аралаштырганда биринчи претте түз жүргөн реакциянын ылдамдыгы v_1 жогору болот да ага карама каршы жүргөн реакцияныкы $v_2 = 0$. Ал эми анча-мынча реакциянын продуктулары тошоло баштагандан тартып, тескерисинче ага каршы жүргөн реакциянын ылдамдыгы жогорулай баштайт. Ошентип олтуруп, бир мезгилде түз жүргөн реакциянын ылдамдыгы менен ага карама каршы жүргөн реакциянын ылдамдыктары

барabar болуп калышат. Бул учурда динамикалык химиялык теңдештик пайда болду деп түшүнүшүбүз керек (5.5-сүрөт).



5.5-сүрөт. Химиялык теңдештиктин шарты

Теңдештиктин пайда болуу шартын массалардын таасир этүү законун пайдалануу менен жалпы реакция үчүн математикалык түрдө жазып көрсөтөлү:



$$v_1 = K_1[A]^m \cdot [B]^n ; \quad v_2 = K_2[C]^p \cdot [D]^q$$

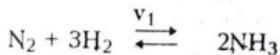
$v_1 = v_2$ болгондуктан

$$K_1[A]^m \cdot [B]^n = K_2[C]^p \cdot [D]^q \text{ болот.}$$

Реакциялардын ылдамдыктарынын константаларын өзүнчө топтоп, теңдештиктин константасы деген чоңдукту алабыз.

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q \text{ (продуктсуу)}}{[A]^m \cdot [B]^n \text{ (башт. заттар)}} \quad (5.17)$$

Аммиактын пайда болуу шартында теңдештиктин константасы төмөнкүчө туюнтулат:



$$v_1 = K_1[N_2] \cdot [H_2]^3 ; \quad v_2 = K_2[NH_3]^2$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Демек, кайталанма реакциялар үчүн массалардын таасир этүү закону төмөндөгүчө окулат:

Реакциянын натыйжасында пайда болгон продуктулардын коэффициенттери даражага көтөрүлгөн концентрацияларынын көбөйтүндүлөрү

4. Эритмени пайда кылган компоненттердин сандык катыштары составдын туруктуулук законуна баш ийбейт, химиялык жаратылышы сакталат. Мисалы, канттын химиялык касиеттери эритмеде да, кристаллда да бирдей.
5. Эритмелердин касиеттери (тыгыздык, илэшкектик, кайноо температурасы, салыштырма жылуулук сыйымдуулугу ж.б.) аддитивдүү өзгөрбөйт, б.а. бул касиеттерин эритмени пайда кылган таза компоненттердин касиеттеринин орточо мааниси катарында эсептөөгө болбойт. Мисалы, 500 мл суу менен 500 мл спирттен эритме даярдасак, анын көлөмү 1000 мл эмес 940 мл болот. Бул эритменин жалпы көлөмүнүн азайуу кубулушу *контракция* деп аталат.

Идеалдык эритмелер.

Молекула аралык күчтөрү окшош суюктуктар бири-бири менен чексиз аралашканда пайда болот. Бул эритмелер пайда болгондо жылуулук бөлүнбөйт жана сиңирилбейт ($\Delta H=0$), баштапкы суюктуктардын көлөмдөрүнүн суммасы эритменин жалпы көлөмүнө барабар ($\Delta V=0$), касиеттери *аддитивдүүлүк законуна* баш ийет. Молекула аралык күчтөрү бирдей эки суюктук болбогондуктан чыныгы эритмелердин касиеттери белгилүү бир даражада гана идеалдык эритмеге жакындайт. Ошондуктан тиешелүү шарттарда гана реалдык эритмелер идеалдык эритмелердин закондордуна баш ийет.

Эреже катары молекулалары полярсыз эриткичтерде полярсыз жана аз полярдуу заттар жакшы эрисе, полярдуу эриткичтерде – иондук жана полярдык байланыштуу бирикмелер жакшы эрийт.

Эритменин концентрациясын билбей туруп ага сандык мүнөздөмө берүү мүмкүн эмес. Эритменин белгилүү бир өлчөмүндөгү (масса, көлөм) эриген заттын санын туюндурган чоңдук, *концентрация* деп аталат.

Концентрацияны туюндуруунун ар түрдүү ыкмалары бар, алардын ичинен лабораториялык практикада көп колдонулгандары төмөнкүлөр:

1. *Массалык процент же проценттик концентрация.* 100 г эритмеде эриген заттын грамм саны, ал эми массалык үлүш 1 г эритмеде эрип жүргөн заттын саны.

$$\% = [m_1 / (m_1 + m_2)] \cdot 100 \quad (6.1)$$

Мында, m_1 -эриген заттын массасы; m_2 -эриткичтин массасы; $m_1 + m_2$ -эритменин жалпы массасы.

Практикада концентрацияны көлөмдүк-массалык % менен да туюндурушат:

$$\% = (m / V \cdot \rho) \cdot 100 \quad (6.2)$$

Мында, V - эритменин көлөмү (мл); ρ - эритменин тыгыздыгы ($\text{г}/\text{см}^3$).

6.1-мисал. 50 г 5% түү натрий хлоридинин эритмесин даярдоого канча туз жана канча суу алуу керек?

Чыгаруу: 100 г – 5 г NaCl

$$50 - x$$

$$50 - 2,5 = 47,5 \text{ г } \text{H}_2\text{O}. \quad x = 50 \cdot 5 / 100 = 2,5 \text{ г NaCl}$$

Демек, 47,5 г H_2O +2,5 г $NaCl$ алуу керек.

6.2-мисал. 100 г сууда 2 г натрий гидроксиди эритилсе, анын үлүштүк (% тик) концентрациясы кандай?

Чыгаруу: 20 г эритмеде – 2 г $NaOH$ болсо,

$$20 \text{ г} - 100 \%$$

$$2 \text{ г} - x \%$$

$$x\% = 2 \cdot 100 / 20 = 10\% \text{ эритме.}$$

6.3-мисал. 25 г эритмени буулантканда 2 г туз алынса, эритменин баштапкы үлүштүк (% тик) концентрациясы кандай?

Чыгаруу: 25 г – 2 г

$$100 \text{ г} - x\%$$

$$x\% = 100 \cdot 2 / 25 = 8\%$$

2. **Молялдуулук (m)** – 1000 г таза эриткичте эритилген заттын молунун саны. Мисалы, 1000 г сууда 1 моль (40 г) жегич натрий эресе, 1 молялдуу эритме (1 m), же 0,1 моль (9,8 г) күкүрт кислотасы эресе 0,1 молялдуу (0,1 m) эритме болот.

$$C_{\text{молял}} = m \cdot 1000 / M \cdot G \quad (6.3)$$

m- эриген заттын массасы; M- эриген заттын молекулалык массасы; G- эритменин массасы.

6.4-мисал. 200 г сууда 9,8 г H_2SO_4 эритилди. Эритменин молялдуу концентрациясын тапкыла.

Чыгаруу: 200 г H_2O + 9,8 г H_2SO_4 = 209,8 г эритме даярдалган.

$$1000 \text{ г } H_2O - x \text{ г } H_2SO_4$$

$$C = 9,8 \cdot 1000 / 98 \cdot 209,8 = 0,48 \text{ M.}$$

3. **Молярдуулук (M)** – 1 л эритмеде эриген заттын молунун саны. Мисалы, 1 литр эритмеде 1 моль эресе бир молярдуу, 0,1 моль - децимолярдуу (0,1 M), 0,01 моль - сантимолярдуу (0,01 M) эритмелерди пайда кылат.

Эритмелердин молярдык концентрациясы төмөнкүдөй катыштан аныкталат:

$$C = m \cdot 1000 / M \cdot V \quad (6.4)$$

Мында, m – эриген заттын массасы, г; M – эриген заттын молекулалык массасы; V – эритменин көлөмү, л.

6.5-мисал. 500 мл натрий гидроксидинин эритмесинде 2 г $NaOH$ бар. Эритменин молярдуулугун тапкыла.

Чыгаруу: 1) 1 л эритмеде эрип жүргөн $NaOH$ массасын та бабыз.

$$500 \text{ мл эритмеде} - 2 \text{ г } NaOH \text{ бар}$$

$$1000 \text{ мл эритмеде} - x \text{ г } NaOH \text{ бар.}$$

$$x = 2 \cdot 1000 / 500 = 4 \text{ г } NaOH.$$

2) эритмедеги молярдык концентрациясын табабыз.

$$40 \text{ г } NaOH - 1 \text{ M}$$

$$4 \text{ г } NaOH - x \text{ M.}$$

$$x = 1 \cdot 4 / 40 = 0,1 \text{ M эритме.}$$

6.6-мисал. 35% түү күкүрт кислотасынын ($\rho=1,26$ г/мл) молярдык концентрациясын эсептегиле.

Чыгаруу: 1) 100 г эритмеде – 35 г H_2SO_4 болсо,

126 г (100 мл) – x г H_2SO_4 бар.

$$x = 35 \cdot 126 / 100 = 44,1 \text{ г. } H_2SO_4$$

2) 100 мл (126 г) эритмеде – 44,1 г H_2SO_4 болсо,

1000 мл (1260 г) эритмеде – x г H_2SO_4 болот.

$$x = 44,1 \cdot 1000 / 100 = 441 \text{ г.}$$

3) 98 г H_2SO_4 – 1 М

441 г H_2SO_4 – x М.

$$x = 441 \cdot 1 / 98 = 4,5 \text{ М.}$$

Же 100 мл (126) эритмеде 44,1 г H_2SO_4 бар экени белгилүү болгондон кийин (6.3) формула боюнча М тапсак болот:

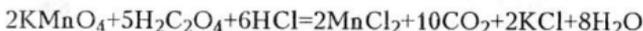
$$M = 44,1 \cdot 1000 / 98 \cdot 100 = 4,5$$

4. Нормалдуулук (n) – 1 л эритмеде эриген заттын эквивалентинин грамм саны. 1 л эритмеде 1 эквивалент зат эресе бир нормалдуу (1 n); 0,1 г-экв.- децинормалдуу (0,1 n) ж.б. болот. Эквивалент, атомдук, молекулалык масса жана валенттүүлүктүн (кислотанын негиздүүлүгү, негиздин кислоталуулугу) ортосундагы байланыш төмөнкү катыштар менен туюнтулат:

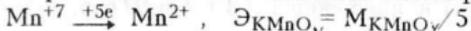
$$\Theta = A/B = M_K/mH^+ = M_n/n(OH^-) = M_T/lK^{m+} \quad (6.5)$$

Мында, A – атомдук масса; B – валенттүүлүк (окистендиргич сан); M_K , M_n , M_T – кислотанын, негиздин, туздун молекулалык массасы; mH^+ – кислотанын негиздүүлүгү; $n(OH^-)$ – гидроксил группасынын саны; l – катиондун саны; K^{m+} – катиондун окистенүү даражасы.

Окистендиргичтин жана калыбына келтиргичтин эквиваленти бирикменин молекулалык массасын окистендиргичтин кошул алган же калыбына келтиргичтин берген электрондорунун санына бөлүү аркылуу аныкталат:



Калий перманганатынын эквиваленти төмөнкү катыштан табылат:



6.7-мисал. 49% түү ($\rho = 1,5$ г/мл) КОН эритмесинен 1 л 1 n эритме даярдоого канча эритме алуу керек?

Чыгаруу: 1) 100 г эритмеде – 49 г КОН болсо,

150 г эритмеде – x г КОН болот.

$$x = 150 \cdot 49 / 100 = 73,5 \text{ г.}$$

2) 1 n кон 1 л эритмесинде $M_{кон} = 39 + 16 + 1 = 56$ г кон

болсо, $\rho = 1,5$ г/см³ 49% кон эритмесинен канча алуу керек экенин төмөнкү катыштан табабыз:

100 мл – 73,5 г кон

x мл – 56 г.

$$x = 100 \cdot 56 / 73,5 = 72,2 \text{ мл } 49\% \text{ КОН}$$

эритмесинин үстүнө 1 л чейин дистирленген суу куюу керек.

6.8-мисал. 40 мл 1 n калий нитратынын эритмесин даярдоого канча KNO_3 алуу керек?

Чыгаруу: 1) Алгач KNO_3 M массасын табабыз: $M_{KNO_3} = 39 + 14 + 3 \cdot 18 = 101$ м.а.б.

2) 1 м эритме даярдоого 101 г тузду 1 л де эритүү керек болсо,

1000 мл - 101 г KNO_3

40 мл - x г KNO_3 $x = 101 \cdot 40 / 1000 = 4,04$

Ошентип, 40 мл 1 м KNO_3 эритмесин даярдоо үчүн 4,04 г KNO_3 тузунун үстүнө 40 мл көлөмгө чейин суу кошуу керек.

6.9-мисал. 200 мл 35% түү күкүрт кислотасынан ($\rho = 1,26$ г/см³) 1 л эритме даярдадык. Эритменин нормалдуу концентрациясын тапкыла.

Чыгаруу: 1) 200 мл эритме канча г күкүрт кислотасы бар экенин табабыз.

100 г эритмеде - 35 г H_2SO_4 болсо,

126 г эритмеде - x г H_2SO_4 бар;

$x = 126 \cdot 35 / 100 = 44,1$ г. H_2SO_4

2) 100 мл (126 г) 35% түү эритмеде 44,1 г H_2SO_4

болсо 200 мл эритмеде $44,1 \cdot 2 = 88,2$ г H_2SO_4 болору түшүнүктүү.

3) жаңы даярдалган 1 л эритмеде 88,2 г H_2SO_4

болсо, эритменин нормалдуулугу төмөнкү катыштан табылат: H_2SO_4 эки негиздүү кислота болгондуктан анын эквиваленти $98 / 2 = 49$. Демек,

49 г H_2SO_4 - 1 эритме

88,2 г H_2SO_4 - x г эритме

$x = 88,2 \cdot 1 / 49 = 1,8$ н.

5. **Титр** (T) - 1 мл эритмедеги эриген заттын грамм саны. Титри белгилүү эритмелерди *титрленген эритмелер* деп аташат. Титр менен нормалдуулуктун ортосунда төмөнкүдөй катыш бар:

$N = 1000 T / \varepsilon$

(6.6)

6.10-мисал. 0,1 нормалдуу натрий гидроксидинин титрин тапкыла.

Чыгаруу: $M_{NaOH} = 40$ м.а.б. 0,1 н эритменин 1 л 4 г $NaOH$ бар. Демек,

$n = 1000 \cdot 0,004 / 40 = 0,1$ н.

1000 мл - 4 г $NaOH$ болсо,

1 мл - x г. $T_{NaOH} = 4 / 1000 = 0,004$ г

$n = 0,1 \cdot \varepsilon = 40$ г молдон $T = 40 \cdot 0,1 / 1000 = 0,004$ г.

Кээде эритменин концентрациясын тыгыздык (ρ) аркылуу да туюндурушат.

Практикада нормалдуу концентрациялуу эритмелер көп колдонулат, себеби бардык заттар бири-бири менен эквивалентине пропорциялаш массалык катышта аракеттенишет. Бирдей нормалдуу концентрациядагы эритмелер бирдей көлөмдө алынса бири-бири менен толук реакциялашат. Эгерде эритмелердин нормалдуулуктары бирдей болсо, көлөмдөрү алардын нормалдуулугуна тескери пропорциялаш болот. Реакцияга кирген заттардын көлөмдөрүнүн V_1 жана V_2 нормалдуулуктарын N_1 жана N_2 менен белгилесек,

алардын ортосундагы көз карандылык төмөнкүдөй катыштар менен туюндурулат:

$$N_1 V_1 = V_2 N_2 \text{ же } V_1 / V_2 = N_2 / N_1 \quad (6.7)$$

6.11-мисал. 150 мл 0,16 н күмүш нитратынын эритмесинен күмүш иондорун толук чөктүрүү үчүн 0,3 н натрий хлоридинин канча мл эритмеси сарп кылынат?

Чыгаруу: $N_1 = 0,16$ $N_2 = 0,3$
 $V_1 = 150$ мл $V_2 = ?$ $V_2 = V_1 N_1 / N_2 = 150 \cdot 0,16 / 0,3 = 80$ мл

6.12-мисал. 40 мл HCl эритмесин нейтралдаштырууга 24 мл 0,2 н $NaOH$ эритмеси жумшалды. HCl дун концентрациясын аныктагыла.

Чыгаруу: $N_1 = ?$ $N_2 = 0,2$
 $V_1 = 40$ мл $V_2 = 24$ мл $V_1 = 0,2 \cdot 24 / 40 = 0,12$ н.

6.2. Эрүү процессиндеги жылуулук эффектилер жана эригичтик

Эрүү процессинде химиялык жаратылышы ар түрдүү эриген зат менен эриткичтин бөлүкчөлөрү өз ара аракеттенишет. Мисалы, натрий хлоридинин кристаллын сууга салсак, натрийдин жана хлордун иондору менен суунун полярдуу молекулаларынын ортосунда гидратташуу процессин шарттаган ион-диполдук байланыш келип чыгат. Натрий хлоридинин сырткы бетинде жайгашкан натрий иондоруна суунун полярдуу молекулалары өздөрүнүн терс уюлу менен, хлор иондоруна оң уюлу менен багытталып тартылышат. Натыйжада, кристаллдын сырткы бетиндеги иондордун кристаллдык торчонун ички иондору менен байланышы начарлап гидратташкан ион түрүндө суунун молекулаларынын тартпсиз кыймылынын таасиринен эриткичтин чөйрөсүнө диффузияланышат. Бул процесс бардык кристалл эрип бүткүчө же туз көп болсо эритме "каныкканга" чейин жүрөт.

Ошентип, туздун кристаллы айрым гидратташкан иондорго ажырап суу менен гомогендик системаны пайда кылат. Эгерде катуу заттын кристаллдары полярдуу молекулалардан турса, ал молекулалар менен суунун молекулаларынын ортосунда диполь-диполдук байланыш аракет кылат. Мисалы, канттын сууда эриши.

Эрүү процесси жылуулук бөлүп чыгаруу же жылуулук сиңирүү менен жүрөт. 1 моль зат эригенде сиңирилген же бөлүнгөн жылуулуктун саны *заттын молдук эрүү жылуулугу* деп аталат. Заттын эрүү жылуулуктарынын сандык өлчөмү эрий турган зат менен эриткичтин жаратылышына жана абалына көз каранды болот. Кристаллдык заттардын эрүүсүнүн жалпы жылуулук эффектиси ($\Delta H_{\text{эфф}}$) эрүү процесстеринен куралган жылуулук эффектисинин алгебралык суммасына барабар. Ал процесстер төмөнкүлөр:

1. Сольватташуу (эриткич суу болсо гидратташуу) энергиясы ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$). Мындагы бөлүнгөн жылуулуктун өлчөмү эритмеде пайда болгон сольваттардын (гидраттардын) ион-диполдук, диполь-диполдук байланыштарынын бекемдигине жараша өзгөрөт. Бул экзотермикалык процесс $\Delta H < 0$ болгондуктан (5.12) теңдемеге ылайык ($\Delta S < 0$) болушу мүмкүн, себеби сольватташуу процесси структуранын иреттүүлүгүнүн өсүшүнө алып келет.

2. Кристаллдык торчонун энергиясы ($\Delta H_{\text{КТ}}$) жылуулук сиңирип алуу менен жүрөт ($\Delta H_{\text{КТ}} > 0$), себеби кристаллды айрым бөлүкчөлөргө (молекула же иондорго) ажыратуу үчүн энергия жумшоо керек. Бул эндотермикалык процесстин энтропиясы көбөйөт. Демек, эрүүнүн шарты $\Delta S > 0$ болуп эсептелет, себеби кристалл эрип, иретсиздик көбөйүп жатат.

3. Диффузиянын энергиясы ($\Delta H_{\text{дифф}}$) аз болсо да жылуулук сиңирүү менен жүрөт ($\Delta H_{\text{дифф}} > 0$). Бул эриген заттын гидратташкан бөлүкчөлөрүн эритменин бардык көлөмүнө тегиз таратууга (диффузиянын натыйжасында эриген зат эритменин көлөмүнө текши таралып жаткандыктан $\Delta S > 0$ болот) жумшалган энергия. Мунун мааниси кичине болгондуктан көп учурларда эске алынбайт. Ошентип, эрүүнүн жалпы жылуулук эффектинен:

$$\Delta H_{\text{эф}} = \Delta H_{\text{сольв}} + \Delta H_{\text{КТ}} + \Delta H_{\text{дифф}} \quad (6.8)$$

формуладагы $\Delta H_{\text{дифф}}$ сандык мааниси $\Delta H_{\text{сольв}}$ менен $\Delta H_{\text{КТ}}$ караганда алда канча кичине сан болгондуктан, эрүүнүн жылуулук эффектиси $\Delta H_{\text{сольв}}$ менен $\Delta H_{\text{КТ}}$ өлчөмүнө көз каранды деп алса болот. Эгерде $\Delta H_{\text{сольв}} > \Delta H_{\text{КТ}}$ болсо, эрүү процесси жылуулук бөлүп чыгаруу менен жүрөт. Мындай кубулуш составында суусу жок кургак көк таш, кальций хлориди, щелочтор ж.б. бирикмелерди эриткенде байкалат.

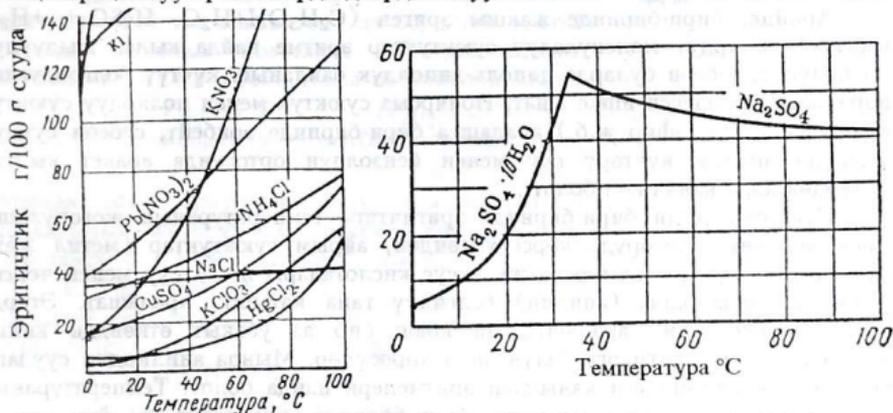
Көп убактарда кристаллдык заттарды эриткенде $\Delta H_{\text{сольв}} < \Delta H_{\text{КТ}}$, демек, $\Delta H_{\text{эф}} > 0$ болгон учурлар да көп кездешет. Мисалы: NH_4Cl , NaCl , NaNO_3 , KNO_3 , NaClO_4 , KClO_4 , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ж.б.

Адетте эрүү процесси эриген заттын агрегаттык абалынын өзгөрүшү (фазалык айланыш $\Delta H_{\text{ф.а.}}$, $\Delta S_{\text{ф.а.}}$) менен жүргөндүктөн $\Delta H_{\text{эф}} = \Delta H_{\text{ф.а.}} + H_{\text{сольв}}$ жана $\Delta S_{\text{эф}} = \Delta S_{\text{ф.а.}} + \Delta S_{\text{сольв}}$ болот. Мында, $\Delta H_{\text{ф.а.}} > 0$, $\Delta S_{\text{ф.а.}} > 0$ себеби кристалл эрип иреттүүлүк бузулуп, система иретсиздикке өтөт.

Арйине, катуу заттардын суюктуктарда эригичтиги түрдүүчө болот: айрымдары (парафин, мом ж.б.) сууда дээрлик эрибейт, башкалары туздар, щелочтор, кант ж.б. тескерисинче жакшы эришет. Заттын негизги касиеттеринин бири эригичтик заттын эрүү жөндөмдүүлүгүн туюндурат.

Белгилүү бир өлчөмдөгү эриткичти каныктырууга кеткен эриген заттын массалык саны эригичтик деп аталат. Такыр эрибеген зат болбойт. Өтө аз эриген заттарды практикалык жактан эрибейт деп аташат. Заттардын эригичтиги алардын жаратылышына көз каранды. Көпчүлүк заттардын эригичтиги температуранын жогорулашы менен көбөйсө, кээ бир заттардын эригичтиги азаят. Эригичтиктин (S) температурага көз карандылыгын

графиктин жардамы менен көрсөтүү ыңгайлуу (6.1-сүрөт). Эригичтикти туюндурган диаграммада абцисс огуна температура, ординат огуна эритменин концентрациясы түшүрүлгөн. Графиктен айрым заттардын эригичтиги температуранын жогорулашы менен кескин көбөйсө (мисалы, нитраттар), айрымдарынын эригичтиги төмөндөгөндүгү, мисалы, кальций хроматы, ал эми натрий сульфатынын эригичтиги $32,4^{\circ}\text{C}$ чейин көбөйүп, температура андан ары жогорулаганда кайра азайгандыгы көрүнүп турат. Эригичтиктин диаграммаларынан алынган маалыматтардын негизинде керектүү концентрациялуу эритмелерди даярдап алууга болот.



6.1-сүрөт. Эригичтиктин температурадан көз карандылыгы

Эрүү процесси чексиз жүрө бербейт. Белгилүү бир өлчөмдөгү эриткичке эрий турган затты улам эриген сайын кошо берсек, белгилүү бир чекке жеткенде заттын эрүүсү токтойт да, кийинки салынган кристаллдар эрибей, каныккан эритменин пайда болгондугун (канча кристаллдар эрип эритмеге өтсө, ошончо - бөлүкчөлөр биригип кайра кристалл түрүндө эритмеден бөлүнөт, б.а. кристалл эритме теңдештик абал байкалат.

Шарттары өзгөрбөсө (Т, Р) каныккан эритмедеги теңдештик абал чексиз убакыт сакталат. Берилген шарттарда (Т, Р) каныгуудан ашыкча эриген заты бар өтө каныккан эритмелер да болот. Мындай эритмелерди температуранын жогорулашы менен эригичтигин көбөйткөн заттардын каныккан эритмелерин кадимки температурага чейин акырындык менен муздатып даярдашат. Мындай ыкма менен алынган өтө каныккан эритме тынч абалда турса өзгөрүүсүз көп убакыт сактала берет. Эгерде бул эритмеге эриген туздун кичинекей кристаллын салса, эритмени катуу силкесе, эритме куюлган идиштин ички капталын айнек түтүкчө менен сүрсө, ошол замат берилген шартта эритмеде ашыкча эрип жүргөн туз кристаллдашып катуу фазага бөлүнөт. Бул процессте

$\Delta H < 0$ жана $\Delta S < 0$ болот, себеби суюктан катуу абалга өтүү, иреттүүлүктүн көбөйүшүнө алып келет. Мындай өтө каныккан эритмелерди, адатта сууда жакшы эриген, глаубер тузу – $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, гипосульфит – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ сыяктуу кристаллогидраттар жеңил пайда кылышат.

Суюктуктардын суюктуктарда эрүү процесси дайыма жылуулук бөлүп чыгаруу менен жүрөт, себеби агрегаттык абалдары бир дей болгондуктан катуу заттар эригендегидей кристаллдык торчону бузууга энергия жумшалбайт:

$$\Delta H_{\text{эф}} = \Delta H_{\text{сольв}} + \Delta H_{\text{дифф}}$$

Арийне, бири-биринде жакшы эриген ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ сыяктуу) полярдуу молекулалуу суюктуктар эритме пайда кылса жылуулук көп бөлүнөт, себеби буларда диполь-диполдук байланыш күчтүү болгондуктан гидратташуу процесси ишке ашат. Полярсыз суюктук менен полярдуу суюктук (суу+бензол, суу+эфир ж.б.) аралашса бири-биринде эрибейт, себеби суунун молекула аралык күчтөрү суу менен бензолдун ортосунда аракет кылган күчтөрдөн алда канча көп болот.

Суюктуктардын бири-биринде эригичтиги температуранын жогорулашы менен көбөйөт. Жогоруда көрсөтүлгөндөй, айрым суюктуктар (метил жана этил спирти, күкүрт, кумурска же уксус кислоталары ж.б.) суу менен чексиз аралашса, айрымдары (анилин) белгилүү гана катышта аралашат. Эгерде анилин менен сууну аралаштырып коюп бир аз убакыт өткөндөн кийин карасаңар, ал эки катмарга бөлүнгөнүн көрөсүңөр. Мында анилиндин суудагы жана суунун анилиндеги каныккан эритмелери пайда болот. Температуранын жогорулашы менен эки суюктуктун бири-биринде эригичтиги көбөйүп отуруп 168°C жеткенде бул эки суюктуктун бөлүнүү бети биротоло жоюлуп, гомогендик система пайда болгонун байкайсыңар. Ошентип 168°C дан жогору температурада суу менен анилин толук аралашат. Эгерде бири-биринде эрибеген эки суюктуктун үстүнө. алар менен бирикме пайда кылбай турган үчүнчү затты кошуп аралаштырсак, бул заттын эки суюктукта эригичтиги бирдей болгондуктан, ал зат эки суюктукта бөлүнөт. Бул заттын эки суюктуктагы концентрацияларынын катышы температура өзгөрбөсө туруктуу чоңдук болот:

$$C_1 / C_2 = K \quad (6.9)$$

Мында, C_1 жана C_2 - биринчи жана экинчи эриткичте эриген заттын концентрациялары; K - эриген заттын бөлүнүү коэффициенти. Бул закон ченемдүүлүк химияда бөлүнүү закону (Бертло жана Юнгфлейт) деген ат менен белгилүү. Мисалы, көмүртек дисульфиди (CS_2) менен суу бири-биринде эрибейт. Бул эки суюктуктун аралашмасына иодду эритсек иоддун суудагы концентрациясы менен көмүртектин дисульфидиндеги концентрациясынын катыштары туруктуу сан болот:

$$K = C_{\text{CS}_2} / C_{\text{H}_2\text{O}} = 410$$

төмөндөтүп, кайноо чекитин бирдей жогорулагат. Мисалы: 0,1 М карбамид (6,006 г); 0,1М глюкоза (18 г.) суунун тоңуу температурасын $-0,186^{\circ}\text{C}$ га төмөндөтөт. 1М зат 1000 г эриткичте эригенде тоңуу температурасынын төмөндөшү (молярдык төмөндөө) берилген эриткич үчүн туруктуу сан болот да криоскопиялык константа (K) деп аталат. Түрдүү эриткичтердин криоскопиялык константасы бирдей болбойт. Мисалы, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86^{\circ}\text{C}$; $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,9^{\circ}\text{C}$; $K_{\text{C}_2\text{H}_2} = 5,0^{\circ}\text{C}$ ж.б.

Эритменин кайноо температурасынын молекулалык жогорулашы (1000 г эриткичте 1М зат эритилген) да берилген эриткич үчүн туруктуу сан болуп, эбуллиоскопиялык константа (E) деп аталат. Кээ бир эриткичтердин эбуллиоскопиялык константасы төмөнкүдөй болот:

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52^{\circ}\text{C}; \quad E_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2,57^{\circ}\text{C}; \quad E_{\text{CHCl}_3} = 3,88^{\circ}\text{C}$$

Раульдун закондорунун математикалык туюндурмасы:

$$\Delta t_{\text{T}} = K \cdot C \quad \text{жана} \quad \Delta t_{\text{K}} = E \cdot C \quad (6.11)$$

Мында, Δt_{T} - эритменин тоңуу температурасынын төмөндөшү, Δt_{K} кайноо точкасынын жогорулашы; K -криоскопиялык константа; E -эбуллиоскопиялык константа; C - 1000 г эриткичте эриген заттын молунун саны.

$$C = m \cdot 1000 / M \cdot G$$

Тендемедеги концентрациянын маанисин ордуна койсок, тендеме төмөнкүдөй түргө келет:

$$\Delta t_{\text{K}} = E \cdot m \cdot 1000 / M \cdot G; \quad \Delta t_{\text{T}} = K \cdot m \cdot 1000 / M \cdot G \quad (6.12)$$

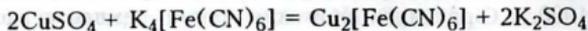
Мында m - эриген заттын массасы, M - эриген заттын молекулалык массасы, G - эриткичтин массасы.

6.4. Осмос кубулушу жана осмостук басым

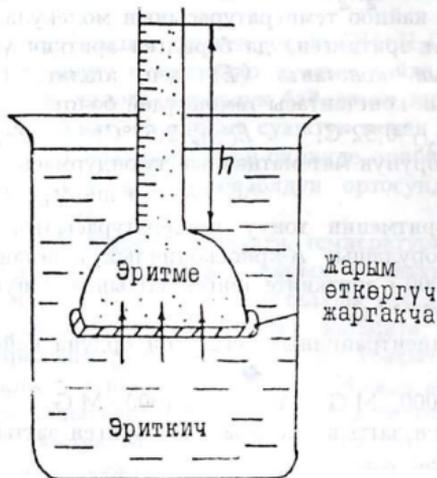
Суюк эритмелерде газдар сыяктуу эле диффузия кубулушу мүнөздүү. Суюктуктарда диффузиянын натыйжасында эриген заттын бөлүкчөлөрү эриткичтин массасына тегиз таралат. Мисалы, таза суунун түбүнө чейин матырылган айнек түтүк аркылуу калий перманганатынын эритмесин куйсак, ал сыя түстүү эритме суунун катмарына, ал эми суунун молекулалары эритмеге диффузияланышат. Бул процесс эритменин бардык жеринде концентрация теңелгенге чейин жүрөт.

Эгерде эритме менен эриткичти жарым өткөргүч жаргакчалар (ичеги, табарсык, пергамент кагазы, целлофан ж.б.) менен бөлүп койсок, диффузия бир багыттуу жүрөт. Бул жарым өткөргүч жаргакчалардан эриткичтин молекулалары (суу, спирт, ж.б.) жеңил өтөт да, эриген заттын молекулалары (кант, целлюлоза, карбамид ж.б.) өтпөйт. Мындай жарым өткөргүч жаргакчаларды химиялык ыкма менен да даярдап алууга болот. Өтө майда тешиктери бар фарфор идишти мурун көк таштын, андан кийин калий ферроцианидинин эритмесине матырсак, орун алмашуу реакциясынын

натыйжасында майда тешиктерге жез ферроцианид чөгөт да, идиш жарым өткөргүч жаргакчанын касиеттерине ээ болот:



Мындай ыкма менен даярдалган идиш же жарым өткөргүч жаргакча менен жабылган идиш осмос кубулуштарын байкоого колдонулат. Осмостук басымды ченеген аспапты *осмометр* деп аташат (6.4-сүрөт).



6.4-сүрөт. Осмометрдин схемасы

Канттын эритмеси куюлган осмометрди суу куюлган идишке эритме менен суунун деңгээли бирдей болгудай кылып жайгаштырат. Мындай шартта суунун молекулалары жарым өткөргүч жаргакча аркылуу эритмеге диффузияланышат. Натыйжада эритменин көлөмү көбөйүп, айнек түтүкчө менен көтөрүлө баштайт. Ушул *эриткичтин молекулаларынын бир багыттуу диффузиясы осмос* деп, ал эми *осмосту токтоткон күч осмотикалык басым* деп аталат.

Суунун молекулаларынын диффузияланышынан түтүктөгү эритменин деңгээли көтөрүлгөн сайын осмостун ылдамдыгы улам азайып отуруп, белгилүү чекке жеткенде осмос токтойт. Бул абалда эритмеден сууга жаңа суудан эритмеге өткөн суунун молекулаларынын саны барабар болуп, динамикалык теңдештик абал жетишилет. Ошентип, диффузиянын натыйжасында эритменин деңгээли көтөрүлгөн сайын түтүктө гидростатикалык басым (түтүктөгү суюктуктун массасынын жаргакчага жасаган басымы) көбөйүп, анын таасири менен эритмеде таза сууну көздөй диффузияланган молекулалардын саны улам көбөйө баштайт. Качан гана гидростатикалык

басым белгилүү бир чекке жетип осмотикалык басымга теңелгенде осмос токтойт.

В. Пфейффер (1876-ж.) осмотикалык басымга так ченөөлөрдү жүргүзүп, төмөнкү корутундуларга келген:

1.Эритменин осмотикалык басымы эриген заттын молярдык концентрациясына пропорциялаш.

Осмотикалык басым эритменин абсолюттук температурасына пропорциялаш. Кийин Вант-Гофф (1886-ж.) осмотикалык басым менен концентрация жана температуранын ортосундагы көз карандылыкты туура түшүндүрдү.

Пфейффердин жана өзүнүн эксперименталдык материалдарынын негизинде Вант-Гофф суюлтулган электролит эмес эритмелердин касиеттерин идеалдык газдардын абалынын теңдемеси менен туюндурууга боло тургандыгына көңүл бурган: андагы $P = \pi_{\text{осм}}$. деп алынган.

$$\pi_{\text{осм}} \cdot V = nRT \quad (6.13)$$

Мында, $\pi_{\text{осм}}$ - осмостук басым; T - абсолюттук температура; R - газдык турактуулук; V - молярдык көлөм; n - эриген заттын молунун саны.

Теңдеме молярдык концентрациялары бирдей эритмелер бирдей температурада бирдей осмотикалык басымды көрсөтөт же эквимолекулалык эритмелер бирдей температурада бирдей көлөмдө изотоникалык болорун көрсөтөт. Мындан, нормалдуу шарттарда 1 молярдуу эритменин осмотикалык басымы 1 атм барабар деген корутунду келип чыгат:

$$\pi_{\text{осм}} = (1 \cdot 0,082 \cdot 273) / 22,4 = 1 \text{ атм}$$

Демек, осмотикалык басым эриген зат менен эритки чтин жаратылышына көз каранды болбостон, көлөм бирдигиндеги эриген заттын молекулаларынын санына багынычтуу. Ошондуктан (6.13) теңдемени төмөнкүдөй түргө келтирүү ыңгайлуу:

$$\pi_{\text{осм}} = CRT \quad (6.14)$$

Мында, C - эритменин молярдык концентрациясы.

(6.14) теңдемеге ылайык $T=273 \text{ К}$ же 0°C 1 молярдуу 1 литр эритменин осмотикалык басымы 22,4 атм барабар $\pi_{\text{осм}} = 1 \cdot 0,082 \cdot 273 = 22,4 \text{ атм}$).

Жогоруда келтирилген маалыматтарды жыйынтыктап Вант-Гоффтун законуна төмөнкүдөй аныктама берүүгө болот: *эриген зат газ абалында болуп (температурасы бирдей шартта) эритменин көлөмүнө барабар көлөмдү ээлеп тургандагы көрсөткөн басымы осмотикалык басымга барабар.*

Сандык көз карандылыктарынын окшоштугуна карабастан газдын басымы менен осмотикалык басымдын механизмдери таптакыр башка экендиги түшүнүктүү. Бул законго Раульдун закондору сыяктуу эле өтө суюлтулган электролит эмес заттардын эритмелери гана баш ийет. себеби мындай эритмелерде эриген заттын молекулаларынын ортосундагы өз ара аракеттенишүү аз болот. Осмотикалык басымды эсептөөгө мисал келтире кетели.

6.15-мисал. 7,2 г глюкоза эритилген 0,2 л эритменин температурасы 27°C га барабар. Эритменин осмотикалык басымын аныктагыла.

Чыгаруу: Берилди $T=300\text{ K}$; $V=0,2\text{ л}$; $\pi_{\text{осм.}} - ?$

$$\pi_{\text{осм.}} = mRT/VM = 7,2 \cdot 0,082 \cdot 300 / 0,2 \cdot 180 = 4,92 \text{ атм.}$$

же төмөнкү иретте ой жүгүртүүлөр менен табууга болот:

$$0,2 \text{ л} - 7,2 \text{ г глюкоза} \quad 180 \text{ г} - 1 \text{ л моль глюкоза}$$

$$1 \text{ л} - x \text{ г. глюкоза} \quad 36 \text{ г} - x \text{ моль глюкоза}$$

$$x = 7,2 \cdot 1 / 0,2 = 36 \text{ г.} \quad x = 1 \cdot 36 / 0,2 \cdot 180 = 0,2 \text{ моль глюкоза}$$

Мындан, $\pi_{\text{осм.}} = 0,2 \text{ моль} \cdot 0,082 \cdot 300 = 4,92 \text{ атм.}$

Осмос кубулушунун турмушта мааниси абдан чоң. Адамдын денесиндеги температурасы нормалдуу болгондугу (37°C) осмотикалык басымы $\pi_{\text{осм.}} = 7,7-8$ атм. Ошондуктан дарылоо максатында канга суюктук куйганда, сөзсүз анын басымы $\pi_{\text{осм.}} = 7,7-8$ атм барабар болушу керек, б.а. эритме изотоникалык болууга тийиш. Эгерде канга гипертоникалык эритме куюлса, кызыл кан денечелеринин чел кабыкчасы аркылуу суу чыгат да, алардын көлөмдөрү кичирейип, бырышат. Тескерисинче, гипотоникалык эритме канга куюлса, кызыл кан денечелерине суу кирип көлөмү чоңоюп, анын чел кабыкчасы жарылып кетиши мүмкүн.

Чөлдүү же шорлуу жерлерде өскөн өсүмдүктөрдүн клеткаларынын ичиндеги суюктуктарынын осмотикалык басымы 100 атм чейин жетиши мүмкүн. Мындай кубаттуу басым тамыр системалары аркылуу жер кыртышынын терең жана нык катмарларынан өсүмдүктөргө керектүү азык заттарды тартып алып сиңирүүгө, б.а. өсүмдүктөрдүн өсүп-өнүгүшүнө мүмкүндүк берет. Клеткалардын чел кабыкчалары азык заттары менен сууну өткөрүп өзүнүн суюктугундагы заттарды кайра өткөрбөө касиетине ээ. Туздуу тамактан кийин суусоо, көпкө чейин суу ичпесе өсүмдүктөрдүн солугу, тамак сиңирүү ж.б. процесстер осмос кубулушуна байланыштуу ишке ашат.

6.5. Электролит эритмелеринин касиеттери

Биз жогоруда көрсөткөндөй электролит эмес заттардын эритмелеринин осмотикалык басымы, буусунун басымынын азайышы, тоңуу температурасынын төмөндөшү, кайноо температурасынын жогорулашы, аларды ченөө аркылуу заттардын молекулалык массаларын аныктоо мүмкүнчүлүктөрү эриген заттардын эритмедеги абалы тууралуу көп маалыматтарды берет. Бул идеалдык эритмелердин закондору электролит эмес заттардын суюлтулган эритмелеринин касиеттерин жакшы түшүндүрөт, ал эми электролиттердин (кислоталар, туздар, негиздердин) эритмелери бул закондорго баш ийбейт. Электролиттердин эритмелеринин осмотикалык басымдары же башка касиеттери теория боюнча эсептеп табылган маанилеринен дайыма чоң болот. Тескерисинче, ошол эле касиеттерин ченөөнүн негизинде аныкталган электролиттин молекулалык массасы анын чыныгы молекулалык массасынан аз болот.

6.16-мисал. 100 г сууда 8,7 г литий бромиди эритилген эритменин тоңуу точкасы $-0,340^{\circ}\text{C}$. Литий бромидинин молекулалык массасын аныктагыла.

Чыгаруу: $M=1,86 \cdot 8,7 / 0,34 = 47,6$ м.а.б.

Литий бромидинин молекулалык массасы мындай сан болушу мүмкүн эмес, себеби анын составында литийдин бир катионуна бромдун бир аниону туура келет. Демек, анын молекулалык массасы $M_{\text{LiBr}}=6,939+79,904=86,843$ м.а.б. болмок. Бул сан криоскопиялык ыкма менен табылган молекулалык массасынан $86,843/47,6 = 1,83$ эсе аз. Литий бромидинин молекулалык массасы боюнча эсептелген тоңуу температурасы $= -0,186^{\circ}\text{C}$ га барабар.

Ошентип, тажрыйбада табылган литий бромидинин молекулалык массасы анын чыныгы молекулалык массасынан 2 эсеге жа кын (1,83 эсе) аз экен. Мындай аз болушунун себеби эмнеде?

Биз мурда электролит эмес заттардын суюлтулган эритмелеринде эриген бөлүкчөлөрдүн саны аз болгондуктан өз ара аракеттенишүү күчтөрү өтө аз, ал эми эриткичке тийгизген таасири алардын молекулаларынын саны менен гана аныкталарын көрсөткөнбүз. Ошондуктан, концентрациялары бирдей эритмелердин осмотикалык басымы, буусунун басымы, тоңуу жана кайноо температураларынын бирдейлиги да түшүнүктүү болучу.

Жогоруда көрсөтүлгөн литий бромидинин тоңуу температурасынын көп өлчөмгө төмөндөп кетиши эритмеде бөлүкчөлөрдүн санынын көбөйүшүнө байланыштуу болуу керек деген болжолдоо келип чыгат. Тажрыйбада аныкталган эритменин тоңуу температурасынын 1,83 эсе көбөйүп кеткендиги 1 моль литий бромидин эриткенде $6,02 \cdot 10^{23}$ бөлүкчөнүн ордуна, андан 1,83 эсе көбүрөөк бөлүкчөлөрдүн пайда болгондугу менен түшүндүрүлөт. Ушул себептүү закондон четтөөлөр башка туздардын, кислоталардын, негиздердин эритмелеринде да байкалды. Мындай электролиттердин эритмелерине (6.14) теңдемени колдонуу үчүн, Вант-Гофф түзөтүү коэффициентин (изотоникалык коэффициент i) киргизген. Изотоникалык коэффициент i берилген эритменин осмотикалык басымы, буусунун басымы, тоңуу жана кайноо температуралары электролит эмес эритмелердин нормалдуу касиеттеринен (ΔK , K_K , K_E , $\pi_{\text{осм}}$) канча эсе көп экендигин көрсөтөт:

$$\pi_{\text{осм}} = i \cdot CRT \quad (6.15)$$

Изотоникалык коэффициент (i) ар бир электролит үчүн анын буусунун басымынын азайышы, тоңуу температурасынын төмөндөшү же кайноосунун чекитинин жогорулашы же осмотикалык басымы боюнча тажрыйба жүзүндө аныкталат.

Эгерде электролиттин эритмесинин осмотикалык басымын ($\pi'_{\text{осм}}$) буусунун басымынын азайышын ($\Delta P'$), тоңуу температурасын $\Delta t'_T$, кайноо температурасын ($\Delta t'_K$) менен, ал эми ошол эле касиеттеринин электролит эмес эритмелерге жооп берген нормалдуу маанилерин ΔP , Δt_T , Δt_K жана $\pi_{\text{осм}}$ менен белгилесек i төмөнкү катыштар аркылуу туюндурулат:

$$i = \Delta P' / \Delta P = \Delta t'_T / \Delta t_T = \Delta t'_K / \Delta t_K = \pi'_{\text{осм}} / \pi_{\text{осм}} \quad (6.16)$$

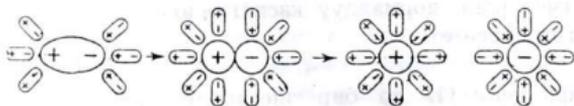
Мындай табылган изотоникалык коэффициенттин мааниси түрдүү электролиттер үчүн түрдүүчө болуп, эритмени суюлткан сайын көбөйтүп бүтүн сандарга (2, 3, 4) жакындап олтурат. МХ типтеги туздардын эритмелерин чексиз суюлтканда $i=2$; МХ₂ типтеги туздарды чексиз суюлтканда $i=3$ ж.б. болуп, б.а. i сандык мааниси иондордун жалпы санын туюндурган бүтүн сандарга жакындап отурат. Ошентип, i сандык мааниси кайсы бүтүн санга жакындары берилген электролиттин канча ионго ажырашына байланыштуу. Эритменин буусунун басымы, тоңуу жана кайноо температуралары, осмотикалык басымы көлөм бирдигиндеги бөлүкчөлөрдүн санына гана көз каранды болушу эритмелердин электр тогун өткөргүчтүгүн изилдөөлөрдүн натыйжасында түшүндүрүлдү. 1800-жылы Никольсон, Карлейль сууну электр тогунун жардамы менен ажыратышкан. Берцелиус менен Гизингер (1803-ж.) сууда эриген туздар электр тогунун таасиринен кислота жана щелочь пайда кыларын аныкташкан. Гроттус (1804-ж.) эритмелердин электр өткөргүчтүгүн түшүндүргөн илимий теорияны иштеп чыгып, кийин 1830-жылы Фарадей электролиз закондорун ачкан.

Суусуз кислоталар, кургак туздар, негиздер жана таза дистиллирленген суу электр тогун өткөрбөйт. Эгерде сууга бир аз туз же башка электролит салып эритсек, ошол замат лампочка күйөт, ал эми кайра электроддорду канттын же башка электролит эмес заттын эритмесине салсак, лампочка күйбөйт. Ошентип, бул тажрыйбалардын негизинде туздардын, кислоталардын, негиздердин суудагы эритмелери электр тогун өткөрөрү аныкталган.

Эритмелери электр тогун өткөргөн заттар *электролиттер*, ал эми электр тогун өткөрбөгөндөр *электролит эместер* деп аталышат.

6.6. Электролиттик диссоциация теориясы

Электролиттер сууда эригенде иондорду пайда кылары жөнүндөгү ойду швед химиги С. Аррениус (1887-ж.) өзүнүн электролиттик диссоциация теориясына негизги жобо кылып алган.



Аррениус эритмелердин электр өткөргүчтүгүн ченеп анын негизинде осмотикалык басымын жана i сандык маанисин да эсептөө мүмкүн экендигин көрсөткөн. Эритмелердин электр өткөргүчтүгүнөн эсептеп чыгарылган i сандык маанисине өтө жакын болуп чыккан. Электролиттердин осмотикалык басымынын көп болушунун себеби, алардын молекулалары иондор деп аталган заряддуу бөлүкчөлөргө диссоциацияланышында деп көрсөткөн.

Аррениустун электролиттик же иондук теориясынын негизги жоболору төмөнкүлөр:

1. Электролиттердин молекулалары сууда эригенде иондорго ажырайт. Ар бир электролит оң жана терс заряддуу ион пайда кылат. Мисалы: KOH $\text{K}^+ + \text{OH}^-$; HNO_3 $\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ ж.б. Иондор жөнөкөй K^+ , H^+ , O^{2-} , Cl^- , татаал OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ болушу мүмкүн. Иондордун оң заряды менен терс зарядынын суммасы барабар болгондуктан эритме электронейтралдуу болот.

2. Иондордун касиеттери молекула же атомдордун касиеттерине такыр окшошпойт. Мисалы, молекулалык суутек (H_2) сууда эрибейт, ал эми суутектин иондору (H^+) сууда өтө көп болушу мүмкүн. Калий иондору (K^+) сууга таасир кылбайт, ал эми металл түрүндөгү калий (K) суудан суутекти сүрүп чыгарып калий жегичин пайда кылат. F^- , Cl^- , Br^- , I^- иондору түссүз, жытсыз бөлүкчөлөр, ал эми эркин абалдагы Cl_2 сары түстүү, кескин жыттуу; Br_2 күрөң, кескин жыттуу же башка касиеттери боюнча да кескин айырмаланышат. OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} иондор эритмелерде гана болот, эркин абалда кездешпейт.

3. Эритме аркылуу ток өткөндө иондор карама-каршы эки багытка: оң иондор катодго (катиондор), терс иондор анодго (аниондор) багытталып жылат. Электроддорго жетиш иондор зарядын, аны менен бирге өзүнө мүнөздүү касиеттерин да жоготушат. Бул теориянын орчундуу маңызы электролиттердин иондорго ажырашы токту таасири менен жүрбөстөн электролит зат сууда эригенде эле, эриткичтин молекулаларынын таасири менен иондошконун көрсөткөндүгүндө. Эритмеге токту тийгизген таасири иондордун электроддорго багытталып жылып, ал эми электроддорго жеткенде заряддарын жоготуп бөлүнгөндүгүндө.

Эриткичтин таасири менен электролиттердин иондорго ажырашы электролиттик диссоциация же иондошуу деп аталат да, кадимки эле химиялык теңдемелер менен туюндурулат. Мисалы:



Электролиттердин көпчүлүгүнүн кристаллдык торчолорунда карама каршы заряддуу иондор жайгашкандыктан эритмелерде да иондордун болушу табигый нерсе.

Иондук бирикмелер гана эмес, көп сандаган полярдуу молекулалар да сууда эригенде диссоциацияланышат. Мисалы. HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 . Полярдуу бирикмелердин иондошуу жөндөмдүүлүгү, алардын молекулаларынын диполунун узундугуна (полярдүүлүгүна) көз каранды болот: HCl , H_2SO_4 толук диссоциацияланышса, HCN , CH_3COOH , NH_4OH аз иондошушат.

Аррениус иондорду эриткичтин молекулалары менен өз ара аракеттенишпестен эркин жүргөн бөлүкчөлөр деп эсептеп, эритмеде жүрүп жаткан татаал процесстерди эске алган эмес. И. А. Каблуков (1890-ж.) өзүнүн

“Химиялык теңдештик жөнүндөгү окууга байланыштуу азыркы мезгилдеги эритмелердин (Вант-Гофф менен Аррениустун) теориясы” деген эмгегинде эриген заттын иондору эриткичтин полярдуу молекулалары менен туруксуз бирикмелерди (сольваттарды) пайда кылышы жөнүндөгү көз карашын жарыялаган. Кийин бул ойлор көп сандаган тажрыйбалык материалдар менен бекемделди. Эритмелерде диссоциация кубулушу менен катар ассоциация (лат. associatio - биригүү, кошулуу) процесстери да жүрөрү далилденди.

Эриткичтин молекулалары менен эриген заттын бөлүкчөлөрүнүн өз ара аракеттенишүү процесси сольватташуу (гидратташуу) деп, ал эми мунун натыйжасында пайда болгон ассоциацияланган агрегаттар сольваттар (гидраттар) деп аталат.

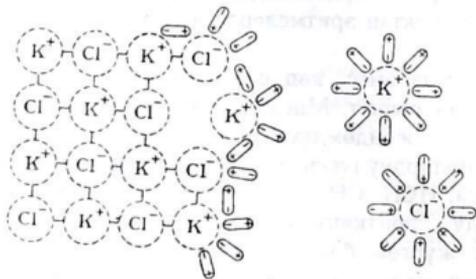
Ион менен түздөн-түз байланышып сольваттык катмарды түзгөн эриткичтин молекулаларынын саны *сольватташуунун координациялык саны* деп аталат.

Сольваттардын салыштырма туруктуулугу, координациялык сыйымдуулугу аларды пайда кылган иондун радиусуна жана зарядынын чоңдугуна көз каранды. Алсак, заряддары бирдей щелочтуу металлдардын катиондорунун ичинен өтө күчтүү сольваттоо литий ионуна (0.68 Å) таандык, себеби анын радиусу башка щелочтуу металлдардын катиондорунукунан

$$r_{\text{Na}^+}=0,97; r_{\text{K}^+}=1,33; r_{\text{Rb}^+}=1,47; r_{\text{Cs}^+}=1,67 \text{ \AA}$$

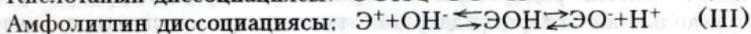
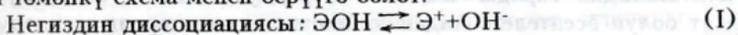
алда канча кичине. Радиусу литий катионуна канча да кичине ($r_{\text{Be}^{2+}}=0,35 \text{ \AA}$), бирок заряды андан эки эсе чоң бериллий иону сууда туруктуу тетрагидратты $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, ал эми заряды бериллий катионуна барабар, бирок ионунун радиусу андан чоң магний катиону гексагидратты $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ пайда кылат. Бул сыяктуу иондордун гидратташуу процесстери башка полярдуу эриткичтерде да жүрөт: спирт, уксус кислотасы ж.б. Суу сыяктуу эриген затты иондоштурган эриткичтер иондоштургуч эриткичтер деп аталат.

Аз полярдуу же полярсиз суюктуктарда эриген электролит заттар иондорго ажырабайт. Мисалы, суутек хлориди сууда жана спиртке иондошот, ал эми бензолдо же эфирде диссоциацияланбайт.



Гидрооксиддер диссоциациясы. Гидрооксид элементтин оксидинин суу менен бирикмеси. Азыркы мезгилде көпчүлүк элементтердин гидрооксиддери белгилүү: $\text{Э}^{\text{m}+}(\text{OH})_{\text{n}}$. Мында, Э – гидрооксидди пайда кылган элемент, m – элементтин окстенүү даражасы; n – гидрооксид группаларынын саны.

Берилген гидрооксиддин кислота же негизге таандык экендиги, анын диссоциациялануу мүнөзүнөн аныкталат. Эгерде берилген гидроксид OH^- – ионду пайда кылуу менен диссоциацияланса – негиз; шартына жараша OH^- – иондорун да, H^+ – иондорун да пайда кылса, амфолит болот; диссоциациянын тибин төмөнкү схема менен берүүгө болот:



Гидрооксиддин диссоциациялануу мүнөзү элементтин атомунун радиусуна жана зарядынын өлчөмүнө, демек, полярдаштыруучу таасирине жараша өзгөрөт.

Гидрооксидди пайда кылган элементтин $\text{Э}^{\text{m}+}$ заряды кичине, радиусу чоң болсо, анын полярдаштыруучу таасири аз болгондуктан гидрооксид I тип боюнча диссоциацияланат. Ошондуктан мезгилдик системанын IA, IIA подгруппаларынын элементтери типтүү негиздер болуп эсептелет.

Эгерде элементтин окстенүү даражасы чоң, радиусу кичине (металлоиддерге мүнөздүү) болсо, анын полярдаштыруучу таасири күчтүү болот да, гидроксид II тип боюнча диссоциацияланат. IVA подгруппасындагы көмүртек менен кремний гидроксиддери начар кислоталар, ал эми VA, VIA, VIIA подгруппалардын элементтеринин гидроксиддеринин көпчүлүгү күчтүү кислоталар.

Эгерде элемент бир нече гидрооксид пайда кылса, алардын окстенүү даражасынын жогорулашы негиздик касиеттеринин азайып, кислоталык касиеттеринин күчөшүнө алып келет. Алсак, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ нин негиздик касиеттери $\text{Fe}(\text{OH})_3$ түкүнө караганда күчтүү; күкүрттүү кислотага (H_2SO_3) караганда күкүрт кислотасы (H_2SO_4) күчтүү.

Мезгилдерде элементтердин атомдорунун радиустары кичирейип, заряддары көбөйүп отургандыктан типтүү негиздер менен типтүү кислоталардын ортосунда амфотердик гидрооксиддер жайгашкан. Амфолиттерде Э менен кычкылтектин (Э–O) жана кычкылтек менен суутектин (O–H) ортолорундагы байланыштардын бекемдигиндеги айырма аз болгондуктан шартына жараша же H^+ же OH^- бөлүп чыгаруу менен иондошот (III тип). Мисалы, II группадагы Be менен Zn, III группадагы Al, Ga, IV группанын элементтеринин көбү амфолиттер болуп эсептелет. Ошентип гидроксиддердин диссоциациясынын мүнөзү $\text{Э}^{\text{m}+}$ ионунун зарядынын чоңдугуна жана анын радиусуна багынычтуу болот. Мисалга 3-мезгилдин элементтеринин гидроксиддерин талдап көрөлү.

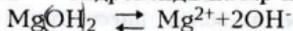
Ион заряды. Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} , Cl^{7+}

Ион радиусу, Å: 0,97 0,78 0,57 0,39 0,34 0,29 0,26

Келтирилген претте натрий ионунун заряды кичине, радиусу чоң болгондуктан NaOH күчтүү негиз:



Натрийге караганда Mg^{2+} заряды эки эсе чоң, радиусу кичирээк болгондуктан магний гидроксиди начар негиз, сууда начар эрийт:



Магнийден алюминийдин заряды чоң (Al^{3+}), радиусу кичине болгондуктан тиштүү амфолит болуп эсептелет. Андан кийинки эле менттердин иондорунун заряддары улам чоңоюп радиустары кичирейип, полярдаштыруучу күчтөрү көбөйүп отургандыктан гидроксиддердин кислоталык касиеттери күчөйт. H_2SiO_3 – начар кислота, H_3PO_4 – орто күчтүү кислота, H_2SO_4 – күчтүү, HClO_4 – абдан күчтүү кислота.

Негиздик же кислоталык касиеттерди ачык көрсөткөн гидроксиддер сууда жакшы эрийт, ал эми начар негиздер жана амфолиттер сууда эрибейт же өтө аз эрийт.

Кислота - негиздик теориялар жөнүндө жалпы түшүнүктөр.

Кислота жөнүндөгү алгачкы көз караштар практикалык байкоолорго негизделген. Мындай байкоолордун негизинде заттарды мүнөздүү касиеттеринин окшоштугуна жараша бөлүштүрүп, айрым топторго бириктиришкен. Алсак, акиташ таштары кээ бир уксус сыяктуу даамы кычкыл суюктуктардын таасиринен кайнаган. Кычкыл даамына жараша мындай заттарды *кислоталар* (лат. *acid* – уксус, ачык суу, кычкыл) деп аташкан. Бул заттар менен катар касиеттери кислоталарга карама-каршы заттар да белгилүү болгон. Мындай заттарды алгачкы убактарда өсүмдүктөр күйгөндөн калган күлүнөн алышкан. Ошондуктан аларды *щелочтор* (араб. *alkali* – өсүмдүктөрдүн күлү) деп аташкан. Щелочторду кислоталар сыяктуу эле мүнөздүү касиеттери: күкүрттү жана майларды эритүү жөндөмдүүлүгү, кээ бир өсүмдүктөрдөн алынган боөктордун түсүн кызылдан көккө өзгөртүү жана эң негизгиси, кислоталардын кычкыл касиеттерин жоготуп нейтралдаштыруусу боюнча аныкташат.

Берилген зат кислота же щелочь экендигин ажыратып билүү үчүн бири-биринен кескин айырмаланган касиеттерин изилдөө керек эле. Р. Бойль кислотанын мүнөздүү касиеттери катарында заттарды эритүү жөндөмдүүлүгү, щелочто эриген күкүрттү чөгөрүү жана өсүмдүктөрдөн алынган боөктордун түсүн көктөн-кызылга өзгөртүү жөндөмдүүлүктөрүн алган.

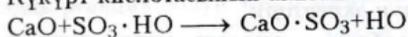
Кийин 1744-жылы Руэлл щелочтор жөнүндөгү көз караштарды бир кыйла кеңейтип, азыр *негиздер* деп аталган бирикмелердин кеңири классын изилдеген. Руэлл кислота менен негиз өз ара аракеттенишкенде туз пайда

болорун көрсөткөн. Ошондуктан ал *кислота менен өз ара аракеттенишкенде туз пайда кылган зат негиз* деп аныктама берген.

Руэлл негиздерге щелочторду, щелочтуу жер металлдарынын оксиддерин, металлдардын баарын, кээ бир майларды киргизип туздарды-кычкыл, орто жана негиздик туздар деп бөлгөн. Кийин Лавуазьенин окстенүү боюнча иштеринин натыйжасында кислотанын аныктамасын өзгөртүүгө туура келди. Лавуазье кадимки кислоталардын көбү кычкылтектин металл эместер (күкүрт, фосфор ж.б.) менен кошулушунан пайда болгондуктан кислоталарга мүнөздүү касиеттер берилген заттын составындагы кычкылтекке таандык деген корутундуга келген. Лавуазьенин эксперименталдык байкоолоруна негизделген бул көз караш кислоталардын жалпы касиеттерин түшүнүүгө багытталган биринчи демилге эле. Ал убактарда кислота металл эместин оксиди деп эсептелип, күкүрт кислотасынын составында гидратталган суусу бар күкүрттүн оксиди, б.а. $\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$ катарында каралган. Буга окшоштуруп туз кислотасын $\text{XO} \cdot \text{HO}$ деп жазышкан. Мында, XO – суусуз кислотанын HO – гидратталган суунун (ал убакта сууну бир атом суутек менен бир атом кычкылтектен турат деп эсептешкен) формуласын туюндурат.

Кислоталардын касиеттеринин окшоштугун көрсөткөн нейтралдаштыруу реакцияларына мисал катарында төмөнкү реакцияларды келтиришкен.

Күкүрт кислотасынын акиташ менен өз ара аракеттенүү реакциясы:



Ал эми туз кислотасынын ошол эле акиташ менен реакциясынын теңдемеси:



Эки реакцияда тең туз жана суу пайда болду. Бирок, көптөгөн тажрыйбалардын негизинде суусуз күкүрт кислотасы (SO_3) сыяктуу суусуз туз кислотасын алуу мүмкүн болбоду. Ошентип, туз кислотасынын (*acidum muriaticum* – HCl) составында кычкылтектин жок экендиги аныкталгандан кийин Лавуазьенин теориясы туура эмес деп табылды. Г. Дэви көп сандаган тажрыйбаларды жүргүзүп көрүп туз кислотасынын составында кычкылтек жок экендигин аныктап, анын составындагы газ абалындагы затты бөлүп алып, аны хлор деп атаган. Кийин Г. Дэви, (1816-ж.) туз кислотасына кислоталык касиеттерди берген суутек болуу керек деген ойду айткан. Гей-Люссак HI менен HCN составында да кычкылтек жок экендигин аныктап, андай кислоталарды *кычкылтексиз кислоталар* деген ат менен бирикмелердин жаңы классын киргизүүнү сунуш кылган. Либих кислоталарды составында металл менен орун алмашууга жөндөмдүү суутеги бар бирикмелер катарында кароо жөнөкөй жана түшүнүктүү экендигин далилдегенден кийин гана мурунку көз караштар четтетилип, ошол убакта белгилүү болгон бардык кислоталар бир топко бириктирилди. Эми кислота – негиздик теорияларга токтолуп кетели:

С. Аррениустун теориясы боюнча: кислота – сууда эригенде суутектин иондорун, негиз – сууда эригенде гидроксил иондорун пайда кылган бирикме: H^+ – кислота, OH^- – негиз.

Көп кечикпей эле жаңы эксперименталдык материалдар бул теориянын кемчиликтерин ашкереледи. Алардын негизгилери төмөнкүлөр:

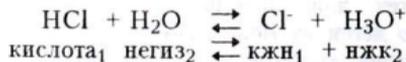
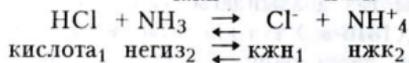
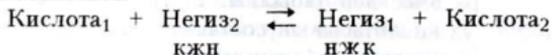
1. Теория суудагы эритмелерге гана колдонулгандыктан, кислота негиздик жана башка толуп жаткан катуу, газ абалындагы же суу эмес эриткичтерде жүргөн реакцияларды түшүндүрбөйт.
2. “Негиздер” деген түшүнүк составында гидроксил группасы бар заттар менен гана чектелет, чындыгында толуп жаткан органикалык заттар, аммиак жана аминдер составында гидроксил группасы болбосо деле негиздик касиетти көрсөтөт.
3. Эриген зат менен эриткичтин молекулаларынын ортосундагы өз ара аракеттенишүүлөрдү эске албайт.

Ошондуктан, илимдин андан ары өрчүшү бул сыяктуу көп маселелерди ичине камтып түшүндүргөн кеңири теориянын жаратылышын талап кылды.

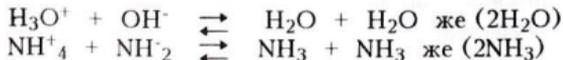
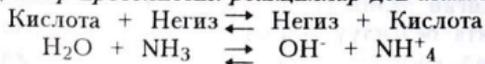
Протондук теориянын 1923-жылы Данияда Бренстед жана Англияда Лоури экөө бир убакытта сунуш кылышкан. Булардын көз карашы боюнча: *кислота – протонун берүүгө умтулган зат протондун донору; негиз – протонду кошуп алууга аракеттенген зат – протондун акцептору.*

Протондук теориянын негизги жобосу – кислота менен негиздердин ортосунда жүргөн реакцияларды протонду ээлеп алуу үчүн жүргөн эки негиздин ортосундагы талаш катарында кароо керек.

HCl иондошкондо пайда болгон хлордун иондору негиз болуп эсептелет, себеби алар протонду кошуп алууга умтулушат. Мындай кислота-негиздик жупту *жалгашкан жуп* деп аташат, б.а. хлор иондору – кислотага жалгашкан негиз (кжн), суутектин иондору негизге жалгашкан кислота (нжк) болуп эсептелет.



Кислота жана негиздер протолиттер, ал эми алардын ортосундагы реакциялар протолиттик реакциялар деп аталат.

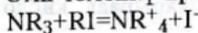


Ошентип, молекулалар, иондор эриткич шартына жараша кислотанын же негиздин ролун аткара алышат. Суу шартына жараша кислотанын да, негиздин да ролун аткара алгандыктан амфотердик эриткич болуп эсептелет.

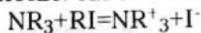
Берилген заттын кислоталуулугу, негиздүүлүгү чөйрөнүн кислоталуулугуна же негиздүүлүгүнө жараша өзгөрөт. Суу азот кислотасына (күчтүү кислота) салыштырмалуу негиз, ал эми аммиак гидразинге (күчтүү негиз) салыштырмалуу кислотанын, күчтүү азот кислотасы өтө күчтүү хлор кислотасына HClO_4 салыштырмалуу негиздин ролун аткарат.

Теориянын негизги жоболору тажрыйба жүзүндө далилденди. Ошентсе да көп убакыт өтпөй эле протолиттик теориянын төмөнкүдөй бир катар кемчиликтери бар экендиги аныкталды:

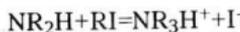
1. Теория кислотадан негизге протондун өтүү кинетикасын эмес, протолиттик реакциялардын термодинамикасын гана карайт.
2. Көп сандаган реакцияларды катализдеген апротондуу кислоталарды (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 ж.б.) карабайт.
3. Кислота-негиздик реакциянын маңызын протондун бир бөлүкчөдөн экинчи бөлүкчөгө өтүшү туюндурат. Эми төмөнкү процессти карап көрөлү:



Бул реакцияда протон катышпайт, демек, Бренстед-Лоури боюнча кислота - негиздик реакция болуп эсептелбейт. Ал эми төмөнкү реакция:



Бренстед-Лоури боюнча кислота-негиздик реакция болуп эсептелет, себеби реакцияда протон катышып жатат. Бул эки реакциянын механизмдинде эч айырма жок экендиги тендемелерден көрүнүп турбайбы. Же дагы бир реакцияны алып көрөлү:

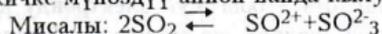


Бул реакциянын натыйжасында Бренстед-Лоури боюнча негиз менен жалгашкан кислота - NR_3H^+ жана кислота менен жалгашкан негиз I^- пайда болду. Келтирилген маалыматтар протондук теориянын шарттуулугун ачык далилдеп жатат. Ошентип, бул теория дагы көп эксперименталдык фактыларды түшүндүрө албады.

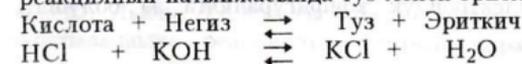
Кэди жана Элсей (1928) иштеп чыккан сольвосистемалар теориясы боюнча:

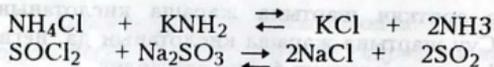
Кислота - диссоциацияланганда же эриткич менен реакциялашканда эриткичке мүнөздүү катион пайда кылууга жөндөмдүү зат.

Негиз - диссоциацияланганда же эриткич менен реакциялашканда эриткичке мүнөздүү анион пайда кылууга жөндөмдүү зат.



Сольвосистемаларда Аррениустун теориясындагыдай эле нейтралдашуу реакциянын натыйжасында туз менен эриткич пайда болот:





Сольвосистемалардын теориясы Аррениустун теориясынан эриткичтеринин ар түрдүүлүгү менен айырмаланат.

Бул теория ар бир эриткичтин өзүнө таандык кислотасы жана негизи болушун талап кылат да, иондошпогон эриткичтерде кислота-негиздик реакциялардын жүрүү мүмкүндүгүн жокко чыгарат. Чындыгында аммиак менен туз кислотасы сууда гана эмес бензолдо, башка эриткичте эритилсе да, же эриткичи жок эле газ абалында өз ара аракеттенишсе да бир эле зат – аммоний хлоридин пайда кылары шексиз.

Льюис теориясы. Алгач 1923-жылы Льюис жуп электрондор менен түшүндүрүлгөн кислота менен негиздердин биринчи системасын сунуш кылган. Бул жуп электронго негизделген теориянын негизги жоболору төмөнкүлөр:

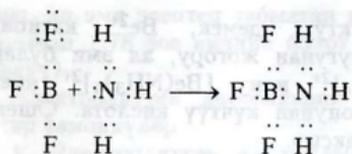
1. Кислота менен негиз өз ара аракеттенишкенде нейтралдашуу же өз ара аракеттенишүү процесси тез жүрөт;
2. Кислота же негиз өзүнөн начарыраак кислота же негизди бирикмелерден сүрүп чыгарат;
3. Кислота жана негиздерди индикаторлордун катышуусунда бирин экинчиси менен титрлөөгө болот;
4. Кислота жана негиздердин каталирикалык касиеттери көп процесстерди тездетүүдө чоң роль ойношот.

Льюис кислота, негиздердин бул мүнөздүү бөтөнчөлүктөрүн, алардын электрондук структурасы, координациялык байланыштарынын жаратылышы менен негиздеди.

Льюистин аныктоосу боюнча: *кислота – коваленттик байланышты пайда кылууда жуп электронду кабыл алган зат - жуп электрондун акцептору; негиз – коваленттик байланышты пайда кылууда өзүнүн жуп электронун берген зат - жуп электрондун донору.*

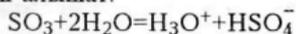
Мисалы: $\text{H}^+ + \text{O}:\text{H}=\text{H}:\text{O}:\text{H}$

Реакциянын жыйынтыгына ылайык гидроксил ионундагы кычкылтектин атомунун үчү жуп электронунун бирөө суутектин иону менен бирге жалпы пайдаланууга өтөт. Мында коваленттик байланыш пайда кылууга бош жуп электронун берген гидроксилдин иону негиз, ал эми жуп электронду жалпы пайдаланууга кабыл алган суутектин иону кислота болуп эсептелет. Демек, негиз – коваленттик байланыш пайда кылууга жарактуу бош жуп электрондору бар ион, радикал же молекула, ал эми кислота – бош жуп электронду кошуп алууга жарактуу бош орбиталдары бар ион, радиал же молекула. Кислота – негиздик реакцияларда донор – акцептордук аракеттенишүүнүн натыйжасында кислота да, негиз да туруктуу электрондук конфигурацияга ээ болушат. Мисалы:

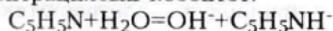


Льюис боюнча аниондор менен коваленттик байланыш пайда кыла алган катиондордун бардыгы (M^+ , M^{2+} , M^{m+}) кислота болуп эсептелет. Координациялык бирикмелердин пайда болушу да Льюис боюнча кислота-негиздик реакциялар болуп эсептелет. Алсак, $[Cu(NH_3)_4]_2^+$ комплексинде жездин понуна аммиактын ар бир молекуласы бирден жуп электронду жалпы пайдаланууга берди, ал эми жездин пону аммиактын төрт молекуласынын төрт жуп электронун өзүнүн бош орбиталдарына кабыл алды. Ошондуктан жез - кислота, аммиак - негиз болуп эсептелет.

Иондоштуруучу эриткичтерде Льюистин кислоталары эриткичтин катиондорунун концентрациясын көбөйтөт, себеби алар эриткичтин аниондорун кошуп алышат:



Эгерде эриткичте негиз эритилсе, ал эриткичтин аниондорунун концентрациясын көбөйтөт:



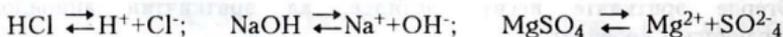
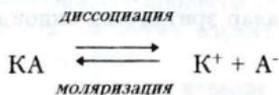
Льюистин кислоталарын индикаторлордун катышуусунда титрлөөгө болот. Алсак, $SnCl_4$, BCl_3 сыяктуу заттардын бензол, толуол, хлорбензолдогу эритмелери үч метиламин, пиридин менен (индикаторлор - тимолблау же цианин) жакшы титрленишет. Металлдардын мындай галогениддери кислота-негиздик катализде кеңири пайдаланылат. Бул теориянын өтө кеңдиги, анын негизги кечиликтеринин бири болуп эсептелет да, H_2SO_4 , HCl сыяктуу протондуу кислоталарды бул теория жеткиликтүү түшүндүрө албайт. Льюис теориясына ылайык кислота жуп электронду кошуп алуу керек, ал эми протондуу кислоталарда мындай процесс ишке ашпайт. Муну Льюис төмөнкүдөй кыйыр ыкма менен түшүндүрүүгө аракеттенет. HX кислотасы менен B негизинин ортосундагы реакцияда алгач суутектик байланыштын натыйжасында аралык бирикме ($B...HX$) пайда болот. Андан кийин ал аралык бирикме ($B...HX$) ажырап, нейтралдашуу реакциясынын продуктулары ($HB+X$) пайда болот. Минтип баштапкы кабыл алган жоболордон четтеп көп баскычтуу божомолдордун жардамы менен кислоталарды, негиздерди түшүндүрүү түп тамырынан бери туура эмес экендиги түшүнүктүү. Теориянын дагы бир орчундуу кемчилиги, кислоталардын күчүн аныктоого мүмкүндүк бербейт. Льюис боюнча кислота же негиздин күчү реакциялашкан заттардын жаратылышына, реакциянын шартына жараша өзгөрө берет. Алсак, $[BeF_4]^{2-}$

комплекс $[\text{CuF}_4]^{2-}$ комплексинен туруктуу, демек, Be^{2+} катионунун кислоталуулугу Cu^{2+} ионунун кислоталуулугунан жогору, ал эми булардын тетраминдеринде, тескери синче $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ иону $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ионунан туруктуу, демек, мында Cu^{2+} иону Be^{2+} ионунан күчтүү кислота. Ошентип, теория кислоталардын күчүн аныктоого жараксыз.

6.7. Күчтүү жана начар электролиттер

Электролиттик диссоциациянын кайталангыч процесс экендиги жөнүндөгү окуу С. Аррениус теориясынын эң маанилүү жоболорунун бири болуп эсептелет.

Ошондуктан заттын иондорго ажырашы диссоциация деп аталса, иондордун кайра молекулага биригиши *моляризация* деп аталат.



Моляризация карама-каршы заряддалган иондордун элетростатикалык тартылуу күчтөрү менен шартталат.

Ошентип, берилген ар бир моментте электролиттин эритмесинде эриген заттын иондору менен катар “молекулалары” да болот. Иондук бирикмелер үчүн моляризация шарттуу түшүнүк.

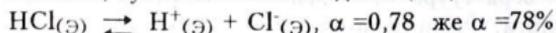
Электролиттердин эритмесинде теңдештик көз ачып жумганча эле жетишилет. Мында поляризацияланган бөлүкчөлөр менен гидратташкан иондордун концентрацияларынын ортосунда убакыттын ар бир моментине жооп берген сандык катышы болот. Бул катыш *диссоциация даражасын* туюндурат да α менен белгиленет.

Иондорго ажыраган молекулалардын санынын эритүүгө алынган заттын молекулаларынын жалпы санына болгон катышы диссоциация даражасы деп аталат. Адатта бирдин үлүштөрү же процент менен туюндурулат:

$$\alpha = (n/N)100 \quad (6.17)$$

Мында, N - эриген бөлүкчөлөрдүн саны; n - иондорго ажыраган бөлүкчөлөрдүн саны.

Мисалы, туз кислотасынын диссоциациясынын даражасы (18°C):



Демек, эритмедеги бөлүкчөлөрдүн жалпы саны ($22+78+78=178$) баштапкы эритүүгө алынган бөлүкчөлөрдүн санынан 1,78 эсе көп экен. Ошондуктан эритменин осмотикалык басымы да нормалдуу басымдан ошончо

эсе көп, ал эми эсептеп табылган молекулалык массасы чыныгы молекулалык массасынан 1,78 эсе кичине болот (бул эритмелердин башка касиеттерине да тиешелүү).

Электрлиттик диссоциация даражасына таасир кылуучу негизги шарттар төмөнкүлөр:

1. *Электрлиттин жаратылышы.* Концентрациялары бирдей эки заттын эритмелерин албасак, алардын диссоциациясынын даражасы түрдүү болот. Мисалы: 0,1 н туз жана уксус кислоталарын алсак: $\alpha_{\text{HCl}} = 92\%$, ал эми $\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,3\%$. Электрлиттерди диссоциация даражасына жараша күчтүү ($\alpha > 30\%$), орто күчтүү ($\alpha = 2 \div 30\%$) жана күчсүз (начар) ($\alpha < 2\%$) электрлиттер деп шарттуу бөлүшөт. Электрлит эмес заттар иондошпогондуктан $\alpha = 0$ болот.

2. *Эриткичтин жаратылышы.* Эриткичтин молекулаларынын полярдуулугу канчалык чоң болсо, ошончолук иондоштуруучу жөндөмдүүлүгү жогору болот. Эриткичтердин ичинен суу көбүрөөк иондоштуруучу касиетке ээ, себеби диэлектрик турактуулугу чоң сан болгондуктан аны терс полюсу радиусу кичине оң иондор менен бекем ион-диполдук байланышты пайда кылат. Эгерде электрлит уюлсуз суюктукта эритилсе диссоциацияланбайт. Мисалы, суутек хлориди бензолдо, толуолдо же башка полярсыз эриткичте эрийт, бирок иондорго ажырабайт, ал эми сууда жакшы иондошот.

3. *Эритменин концентрациясы.* Электрлиттин эритмесинин концентрациясын өзгөртүү диссоциация даражасына абдан чоң таасир кылат. Концентрациялуу эритмелерди суюлтуу диссоциация даражасын көбөйтөт. Мисалы, күкүрт кислотасынын концентрациялуу эритмесинин диссоциация даражасы кичине сан. Мындай эритмеде суутек иондору (H^+) жокко эсе болгондуктан, ал темир менен реакциялашпайт, демек, суутек бөлүнбөйт, ал эми күкүрт кислотасынын суюлтулган эритмеси менен темир тийишсе суутекти сүрүп чыгарат. Ошондуктан концентрациясы жогору күкүрт кислотасын темир цистерналарда сакташат. Туз кислотасынын 1 н эритмесинин диссоциация даражасы $\alpha = 78\%$, ал эми 0,1 н эритмесиники $\alpha = 92\%$.

4. *Температура.* Диссоциация процессинде бир жагынан химиялык байланыштарды үзүүгө энергия (ΔH_1) жумшалса, экинчи жагынан иондордун гидратташуусунда жылуулук (ΔH_2) бөлүнөт. Бул эки процесс диссоциациянын жылуулук эффектисин баяндайт: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Көпчүлүк учурда $\Delta H_2 < \Delta H_1$ ($\Delta H > 0$) диссоциация жылуулук сиңирүү менен жүргөндүктөн Ле-Шательенин принцибине ылайык, эритменин температурасын жогорулатуу диссоциациянын даражасын көбөйтөт. Муну менен катар иондордун гидратташуусу жана эритменин илээшкектиги азаят, бул процесстер эритменин электр өткөргүчтүгүн жогорулатат.

5. Бир түрдүү иондорду эритмеге кошуу. Эритмедеги иондордун биринин концентрациясын көбөйтүү электрлиттин диссоциация даражасын азайтат. Мисалы, аммоний гидроксидинин эритмесине

$\text{NH}_4\text{OH}(\text{э}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{э}) + \text{OH}^-(\text{э})$
 аммоний хлоридинин эритмесин куйсак, NH_4^+ концентрациясы көбөйөт. Ле-Шателье принцибине ылайык теңдештик солго жылгандыктан аммоний гидроксидинин диссоциациясынын даражасы азаят.

Эритмелердин касиеттери андагы бөлүкчөлөрдүн санына гана көз каранды болгондуктан i эритмелерде жүргөн молекула менен иондордун жалпы санынын эритүүгө алынган молекулалардын санына болгон катышына барабар. Демек, i менен α нын ортосундагы байланышка төмөндөгүдөй математикалык туюндурма берүүгө болот. Сууда электролиттин N молекуласы эритилген дейли. Анын ар бири n ионго ажыраса: иондошкон молекулалардын саны N_{α} , пайда болгон иондордун саны $N_{\text{ион}}$, ал эми диссоциацияланбаган молекулалардын саны $N(1-\alpha)$ болгондуктан, эритмедеги бөлүкчөлөрдүн (молекула, ион) жалпы саны $N(1-\alpha) + N_{\text{ион}}$ же $N[(n-1)(\alpha+1)]$ болот. Эми эритилген молекулалардын жалпы саны N болгондуктан изотоникалык коэффициент үчүн төмөнкүдөй туюндурманы алабыз:

$$i = N[(n-1)(\alpha+1)]/N = (n-1)(\alpha+1) \text{ же } \alpha = i-1/n-1 \quad (6.18)$$

Ошентип, диссоциация даражасын аныктоо үчүн i нин сандык мааниси белгилүү болсо жетишерлик, ал эми i сандык мааниси криоскопиялык ыкма менен жеңил аныкталат. Тескерисинче, эритменин диссоциация даражасы белгилүү болсо изотоникалык коэффициентти, демек, $\pi_{\text{осм}}$, ΔP , $\Delta t_{\text{к}}$, $\Delta t_{\text{т}}$ эсептеп таап алуу да жеңил.

6.17-мисал. 1000 г эриткичте 5,85 г натрий хлориди эритилген эритме $-0,348^{\circ}\text{C}$ да тоют. Натрий хлоридинин диссоциация даражасын аныктагыла.

Чыгаруу: Алгач эритме даярдоого алынган туз теория боюнча канча градуска температураны төмөндөтөрүн табабыз: $\Delta t_{\text{т}} = (1,86 \cdot 5,85) / 58,5 = -0,186^{\circ}\text{C}$, ал эми тажрыйбада табылган $\Delta t' = -0,348^{\circ}\text{C}$ болгондуктан $i = 0,348 / 0,186 = 1,87^{\circ}\text{C}$. Демек, натрий хлоридинин диссоциация даражасы: $\alpha = (1,87-1) / (2-1)$ же 87%.

Диссоциация даражасын эритмелердин электр өткөргүчтүгүн ченөөнүн негизинде да аныкташат. Молдук концентрациялары бирдей электролит эритмелердин электр өткөргүчтүгү диссоциация даражасына гана көз каранды болот. Эгерде бири-биринен 1 см аралыкта жайгашкан эки электроддун ортосуна 1 эквивалент электролит эритилген эритмени жайгаштырып, аны канча суюлтпайлы, андагы болгон иондордун бардыгы тең электр зарядын ташууга катышат. Мындай эритменин электр өткөргүчтүгү эквиваленттик электр өткөргүчтүк λ , ал эми 1 см³ эритменин электр өткөргүчтүгү салыштырма электр өткөргүчтүк χ деп аталат. Эквиваленттик электр өткөргүчтүк төмөнкү теңдемеден аныкталат:

$$\lambda = \chi \cdot V \quad (6.19)$$

Эритмени суюлткан сайын, анын салыштырма электр өткөргүчтүгү (χ) азайып, эквиваленттик электр өткөргүчтүгү (λ) көбөйүп отурат.

Эквиваленттик электр өткөргүчтүк эриген заттын бардык молекулалары иондорго ажыраган абалында максималдуу чегине жетет, б.а. эритмени канча суюлтуулай, ал электр өткөргүчтүгүн өзгөртпөй калат. Бул абал *чексиз суюлтуудагы электр өткөргүчтүк* (λ_{∞}) деп аталат. Электролиттин берилген суюлтуудагы электр өткөргүчтүгүнүн (λ_V) чексиз суюлткадагы электр өткөргүчтүгүнө (λ_{∞}) катышы, берилген суюлтуудагы иондордун санынын чексиз суюлтуудагы иондордун санына катышына барабар:

$$\lambda_V/\lambda_{\infty} = N_{ан}/N_{и} = \lambda_V/\lambda_{\infty} = \alpha \quad (6.20)$$

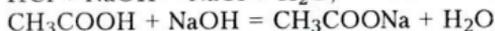
6.18-мисал. 0,01 н жана 0,1 н натрий хлоридинин эритмелеринин эквиваленттик электр өткөргүчтүгү $\lambda_V=122$ жана $\lambda_V=112$. Бул туздун чексиз суюлтуудагы электр өткөргүчтүгү $\lambda_{\infty}=130,1$ экенин билши, эки эритменин диссоциация даражасын аныктагыла.

Чыгаруу. $\alpha = 122/130,1 = 0,938$ же 93,8%

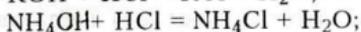
$$\alpha = 112/130,1 = 0,86 \text{ же } 86\%$$

Берилген эритменин электр өткөргүчтүгү менен тоңуу температурасынын төмөндөшү боюнча табылган диссоциация даражаларынын сандык маанилеринин өтө жакын болушу өз учурунда Аррениустун электролиттик диссоциация теориясынын тез эле таанылышына негиз болгон.

Эгерде, HCl жана CH₃COOH касиеттерин сатыштырсаңар экөөндө тең бирдей сандагы металл менен орун алмашууга жөндөмдүү H⁺ бар экендигин алардын нейтралдашуу реакциясы көрсөтөт:

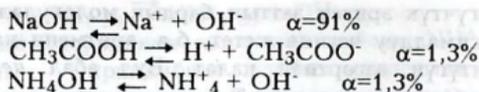


Бул кислоталарды нейтралдаштырууга бирдей сандагы натрий гидроксиди жумшалат. Ушундай эле кубулушту аммоний менен калийдin гидроксиддерин салыштыруудан да көрөбүз.

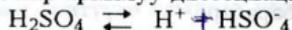


Ошентип, концентрациясы бирдей туз кислотасы менен уксус кислотасындагы H⁺ саны, калий менен аммоний гидроксиддериндеги OH⁻ саны бирдей экендиги реакциялардын теңдемелеринен ачык көрүнүп турат. Бирок уксус кислотасы менен аммоний гидроксидинин химиялык активдүүлүгү туз кислотасы менен калий гидроксидине караганда алда канча төмөн жана электр тогун да абдан начар өткөрүшөт. Булардын касиеттериндеги мындай айырмачылыктын себебин алардын диссоциация даражаларын салыштыруу түшүндүрөт:





Көп негиздүү кислоталар жана көп кислоталуу негиздер удаалаш баскычтар аркылуу диссоциацияланат:

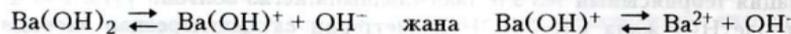


Эми суутектин экинчи ионунун бөлүнүшү кыйындык менен жүрөт, себеби эки терс заряддуу SO_4^{2-} иону HSO_4^- ионуна караганда көбүрөөк кулондук күч менен H^+ тартып турат:



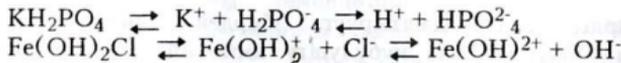
Ошондуктан күкүрт кислотасынын эритмесинде SO_4^{2-} иондорунун саны аз болот. Ушул сыяктуу эле фосфор кислотасы да бир нече баскычтар аркылуу диссоциацияланат.

Көп кислоталуу негиздер да баскычтуу диссоциацияланат:



Туздар катуу абалда да иондордон тургандыктан сууда металлдын жана кислоталык калдыктын иондоруна толук ажырашат.

Кычкыл жана негиздик туздар да бир нече баскыч менен диссоциацияланат:

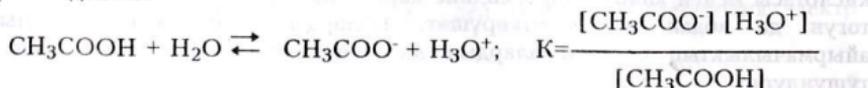


Ошентип, улам кийинки баскычында диссоциациянын константасы, кислотанын кислоталык күчү, негиздин негиздик күчү кескин азайып олтурат.

Диссоциация константасы. Электродиттик диссоциация кайталангыч процесс болгондуктан, начар электролиттердин эритмелерин мүнөздөө үчүн массанын таасир кылуу законун колдонуу ыңгайлуу.

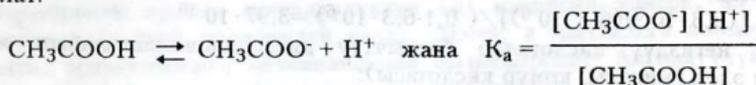
Суюлтулган эритмелерде суунун концентрациясы туруктуу чоңдук болгондуктан, аны теңдештиктин константасына киргизүү керек.

Мисалы, уксус кислотасынын диссоциациясына массанын таасир кылуу законун колдонсок:



Келтирилген теңдештиктин константасы кислотанын *иондошуу константасы* (K_a) (англ. *acid* – кислота) деп аталат.

Теңдемелерди жөнөкөйлөтүү үчүн гидроксоний ионунун (H_3O^+) ордуна H^+ гана көрсөтүп жазсак, уксус кислотасынын диссоциациясы төмөнкүдөй жазылат:



Эритилген заттын жалпы санын C , диссоциациясынын даражасын α менен белгилесек, $\text{KA} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{A}^-$ реакциясы үчүн $[\text{K}^+] = C\alpha$, $[\text{A}^-] = C\alpha$ жана $[\text{KA}] = C(1-\alpha)$ болот.

$$\text{Мындай шарттарда: } K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)} \quad (6.21)$$

Бул теңдеме Оствальддын *суюлтуу закону* деп аталат.

Начар электролиттер үчүн α өтө кичине сан болгондуктан ($\alpha \ll 1$): $K_a \approx \alpha^2 C$. Мындан $\alpha = K_a(1/C)$. Диссоциациянын константасы эриген заттын концентрациясына көз каранды эмес экендигин төмөнкү мисалдар ырастайт.

6.19-мисал. 0,1 М уксус кислотасынын $\alpha = 0,0133$. Кислотанын иондошуу константасын тапкыла?

$$\text{Чыгаруу: } K_a = (\alpha^2 C) / (1-\alpha) = [(0,0133)^2 \cdot 0,1] / (1-0,0133) = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

Эми $1 - \alpha$ бирге барабар деп алсак: $K_a = (0,0133)^2 \cdot 0,1 = 1,77 \cdot 10^{-5}$. Эми $\alpha = 0,041$ болгон 0,01 М уксус кислотасынын эритмесинин $K_{\text{дисс}}$ эсептесек:

$$K_a = (0,041)^2 \cdot 0,01 / (1-0,041) = 1,75 \cdot 10^{-5} \quad \text{же} \quad K_a = (0,041)^2 \cdot 0,01 = 1,68 \cdot 10^{-5}$$

Демек, 0,1 М жана 0,01 М уксус кислотасынын ($\alpha = 1,33\%$ жана $4,1\%$ барабар болсо дагы) K_a сандык маанилери өтө жакын экен.

Начар негиздин суюлтулган эритмесинин диссоциациясы:



Мындай негиздин иондошуу константасы K_b (англ. base – негиз) төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Аммиактын суудагы эритмелеринин иондошуу константасынын K_b сандык маанилери уксус кислотасынын K_a сандык маанилерине абдан жакын болушу ($K_b \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$), бул эки заттын иондошуу жөндөмдүүлүгү демек, кислота-негиздик күчтөрү жакын экендигин көрсөтөт.

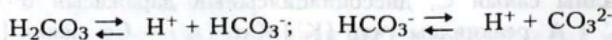
6.20-мисал. $\alpha = 0,0063\%$ 0,1 М HCN эритменин иондошуу константасын аныктагыла?

$$\text{Чыгаруу: } \text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

HCN 0,1 М эритмеси 0,0063% же 0,000063 үлүшүнө ийдишкон болсо, $[H^+] = [CN^-] = 0,1 \cdot 0,000063$ же $6,3 \cdot 10^{-6}$; ал эми $[HCN] = 0,1 - 6,3 \cdot 10^{-6}$ болгондуктан:

$$K_a = \frac{(6,3 \cdot 10^{-6})(6,3 \cdot 10^{-6})}{(0,1 - 6,3 \cdot 10^{-6})} = 3,97 \cdot 10^{-10}$$

Көп негиздүү кислоталар баскычтуу диссоциацияланышарын мурда көрсөткөн элек (мисалы, көмүр кислотасы):



Ар бир баскычына төмөнкү катыштар жооп берет:

$$K = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,4 \cdot 10^{-7}; \quad K_a = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

К менен K_a ни салыштырып көрүп K сандык мааниси K_a дин өлчөмүнөн орточо 10^4 эсе кичине болгондуктан CO_3^{2-} негиздик күчү HCO_3^- караганда 10^4 эсе күчтүү экен деген корутундуга келебиз. Келтирилген K менен K_a топтоштурсак:

$$K \cdot K_a = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \cdot \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

$$= (4,4 \cdot 10^{-7}) \cdot (5,6 \cdot 10^{-11}) = 2,46 \cdot 10^{-17} \text{ же } K_a = 2,46 \cdot 10^{-17}$$

Начар электролиттердин эритмелеринде иондор аз болгондуктан алардын ортосундагы өз ара аракеттенишүү күчүн эске албаса да болот. Ал эми күчтүү электролиттерде иондор көп болгондуктан алардын өз ара аракеттенишүү күчтөрүн эске албай коюуга болбойт. Мисалы, кайнатма туздун каныккан эритмесиндеги иондордун ортосундагы орточо аралыгы кристаллындагы аралыгына караганда эки эсе гана чоң. Мындай шартта иондордун ортосундагы тартылуу жана түртүлүү күчтөр абдан чоң болгондуктан күчтүү электролиттер массанын таасир кылуу законуна баш ийбейт. Бардык күчтүү электролиттер толук иондошкондуктан, ар бир ион карама-каршы заряддуу иондор менен курчалган ("иондук атмосфера" MeX_2 , MeX_3 ж.б.) болот. Эритме токтуу булагына туташтырылганда ар бир ион өзүнүн иондук атмосферасынан бошонуп карама-каршы заряддуу электродду көздөй жылууга аракеттенет, ал эми иондук атмосфера аны кайра тартат. Бул талаш-тартыштардын натыйжасында иондордун электроддорго карай жылышы акырындайт. Натыйжада күчтүү электролиттердеги иондордун чыныгы концентрациясы көп болсо дагы эритмедеги иондордун саны андан алда канча аз болгондой сезилет.

Ошентип, иш жүзүндө күчтүү электролиттер толук иондошкону менен электр өткөргүчтүгүнүн сандык маанилери алардын эффективдүү концентрацияларын баяндайт. Эффективдүү концентрация чыныгы концентрацияны чагылдырбагандыктан күчтүү электролиттин диссоциациясы

массанын таасир кылуу законуна баш ийбейт. Бул абалды оңдоо үчүн Льюис (1907-ж.) байкалган концентрация-активдүүлүк (a) жөнүндө түшүнүк киргизген. Массанын таасир кылуу законунун туюндурмасына концентрациянын ордуна активдүүлүктүн (a) маанисин койсок, ал бардык концентрациялар үчүн колдонулуш калат. Демек, a эритмедеги иондор менен эриткичтин аракеттенишүү механизмдерин чагылдырбайт. Активдүүлүктүн (a) концентрация (C) менен байланышын төмөнкү теңдеме туюндурат:

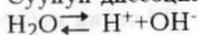
$$a = C\gamma \quad (6.22)$$

Мында, γ – активдүүлүктүн коэффициенти, идеалдык эритмелерден реалдык эритмелердин касиеттеринин айырмасын баяндайт. Чексиз суюлтулган эритмелер үчүн $\gamma = 1$, демек, $a = C$.

6.8. Суунун диссоциациясы жана суутектик көрсөткүч

Өтө тыкандык менен жүргүзүлгөн изилдөөлөрдүн негизинде таза суу өтө начар болсо да ченөөгө мүмкүн болгудай электр тогун өткөрөрү аныкталган. Суунун диссоциациясынын даражасы $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-8} (22^\circ \text{C})$.

Суунун диссоциациясынын механизми төмөнкү теңдеме менен туюнтулат:



Суу өтө начар электролит болгондуктан анын диссоциациясына массанын таасир кылуу законун колдонууга болот:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} (22^\circ \text{C})$$

Таза сууда $[\text{H}^+]$ менен $[\text{OH}^-]$ иондордун концентрациясы өтө аз болгондуктан суунун диссоциацияланбаган молекулаларынын молярдык концентрациясы $[\text{H}_2\text{O}]$ туруктуу сан: $[\text{H}_2\text{O}] = 1000 / 18 = 55,56$ моль/л болгондуктан:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = (1,8 \cdot 10^{-16}) \cdot (55,56) = 10^{-14}$$

Демек, $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (6.23)$

Бул сан кислота, щелочь жана туздардын суудагы эритмелери үчүн да туруктуу болуп эсептелет да, суунун иондук көбөйтүндүсү деп аталат. K температурага гана көз каранды болуп температуранын жогорулашы менен көбөйөт. H^+ жана OH^- иондорунун концентрациялары бири бирине жалгашкан чоңдуктар болгондуктан эритмеге кислота кошкондо H^+ иондорунун концентрациясы канчага көбөйсө OH^- иондорунун концентрациясы ошончого азаят, же щелочь кошуу менен OH^- иондорунун концентрациясын көбөйтсөк, ага жараша H^+ иондорунун концентрациясы азаят. H^+ же OH^- иондорунун биринин концентрациясы белгилүү болсо, экинчисинин концентрациясын таап алуу жеңил:

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-]; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}^+]$$

Ошентип, эритменин реакциясы кандай өзгөрбөсүн, суутек менен гидроксил иондорунун көбөйтүндүсү туруктуу сан болуп кала берет. Эгерде сууга кислота

куюп, суутек иондорунун концентрациясын 10^{-4} моль/л чейин көбөйтсөк, OH^- иондорунун концентрациясы $[\text{OH}^-]=10^{-10}$ моль/л чейин азаят. Ал эми $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]=10^{-4}\cdot 10^{-10}=10^{-14}$. Таза сууда суутек менен гидроксил иондорунун концентрациялары бирдей болгондуктан:

$$[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]=\sqrt{10^{-14}}=10^{-7} \text{ моль/л (25}^\circ\text{C)}$$

болот.

6.21-мисал. 0,01 М HCl суудагы эритмесинен суутектин концентрациясын аныктагыла.

Чыгаруу: $[\text{H}^+]$ табуу үчүн төмөнкү үч катышты пайдаланабыз:

1. Суунун иондук көбөйтүндүсү:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

2. Эритменин электронейтралдуулугунун шарты:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Иондордун концентрацияларын аныктоочу шарты:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ моль/л (HCl толук иондошот)}$$

Мындан, $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12}$ моль/л.

Ошентип, 0,01 М HCl суудагы эритмесиндеги $[\text{H}^+] = 10^{-2}$, ал эми $[\text{OH}^-] = 10^{-12}$ моль/л. Тескерисинче, эгерде сууга жегич куюуп, $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ чейин көбөйтсөк, $[\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12}$ чейин азаят, ал эми алардын көбөйтүндүсү $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-12} \cdot 10^{-2} = 10^{-14}$.

6.22-мисал. 0,01 м кальций гидроксидинин эритмесиндеги суутектин иондорунун концентрациясын аныктагыла.

Чыгаруу: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ар бир моль 2 моль OH^- иондорун пайда кыларын эскерип, берилген эритмеге төмөнкү үч катышты колдонуу керек:

1. Суунун иондук көбөйтүндүсү:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

2. Эритменин нейтралдуулугунун шарты:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Ca}^{2+}]$$

3. Иондордун концентрацияларын аныктоочу шарты:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,01 \text{ моль/л, ал эми } 2[\text{OH}^-] = 0,02 \text{ моль/л, себеби } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ толук иондошот.}$$

Мындай шартта: $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-14} / 2,0 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Демек, $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

Ошентип, суунун иондук көбөйтүндүсүнөн пайдаланып, кайсы гана болбосун чөйрөнүн реакциясын (нейтралдуу, кычкыл, щелочтуу) суутектин иондорунун концентрациясынын сандык мааниси менен туюндурууга болот. Нейтралдуу чөйрөдө $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль; ал эми щелочтуу чөйрөдө $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Эсептөөлөргө жана жазууга ыңгайлуу болсун үчүн эритмедеги суутек иондорунун концентрациясын, анын иондук логарифмасынын терс мааниси менен туюндуруп, pH символу менен белгилешет. Эритменин pH мааниси

суутектик көрсөткүч деп аталат. Ошондой эле гидроксилдик көрсөткүчтүн туюндурмасы да окшош. Суунун иондук көбөйтүндүсү $[H^+][OH^-]=10^{-14}$ же $pH + pOH=14$ болгондуктан таза сууда $pH=7$, кычкыл чөйрөдө $pH < 7$, щелочтуу чөйрөдө $pH > 7$.

$$pH = -\lg[H^+] \quad \text{жана} \quad pOH = -\lg[OH^-] \quad (6.24)$$

6.1-таблица

Эритменин чөйрөсүнүн кислоталуулугунун шкаласы

$K_{HO} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$		$pH + pOH = 14$		Чөйрөнүн	
Чөйрөнүн кислоталуулугунун көбөйүшү	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	реакциясы
	10^0	10^{-14}	0	14	өтө кычкыл
	10^{-1}	10^{-13}	1	13	
	10^{-2}	10^{-12}	2	12	
	10^{-3}	10^{-11}	3	11	
	10^{-4}	10^{-10}	4	10	
	10^{-5}	10^{-9}	5	9	
10^{-6}	10^{-8}	6	8	аз кычкылдуу	
10^{-7}	10^{-7}	7	7	нейтралдуу	
Чөйрөнүн щелочтуулугунун көбөйүшү	10^{-8}	10^{-6}	8	6	аз щелочтуу
	10^{-9}	10^{-5}	9	5	
	10^{-10}	10^{-4}	10	4	
	10^{-11}	10^{-3}	11	3	
	10^{-12}	10^{-2}	12	2	
	10^{-13}	10^{-1}	13	1	
	10^{-14}	10^0	14	0	

Таблицада келтирилген $[H^+]$ менен $[OH^-]$, pH тын маанилерин талдап көрсөк төмөнкү корутундулар келип чыгат:

1. Эритмеде суутек ионунун концентрациясы $[H^+]$ канчалык көп болсо, чөйрөнүн кислоталуулугу ошончо жогору, pH тын сандык мааниси кичине, ал эми pOH тыкы чоң болот.
2. Эритмеде гидроксил ионунун концентрациясы $[OH^-]$ канчалык көп болсо, чөйрөнүн щелочтуулугу ошончо жогору, pH тын сандык мааниси чоң, ал эми pOH тыкы кичине болот.
3. Суутек ионунун концентрациясы 10 эсе көбөйсө, pH тын сандык мааниси бирге гана өзгөрөт.

Демек, $[H^+]$ геометриялык прогрессияда көбөйсө, pH тын сандык мааниси арифметикалык прогрессияда азаят. Ушундай закон ченемдүүлүк $[OH^-]$ менен pH тын ортосунда да сакталат.

6.23-мисал. $pH=4,25$ ке барабар болгон эритмедеги $[H^+]$ тапкыла.

Чыгаруу: Эгерде $pH = -\lg[H^+]$ болсо, анда $[H^+] = 10^{-pH}$ болот. (6.25)

Демек, $pH=10^{-4,25}$

6.24-мисал. Суутектин иондорунун концентрациясы $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л болгон эритменин pH аныктагыла.

Чыгаруу: Келтирилген $[H^+]$ концентрациясынын тескери логарифмасын табуу жетишерлик:

$$pH = -\lg 3,5 \cdot 10^{-4} = -\lg 3,5 - \lg 10^{-4} = 0,54 - (-4) = 3,46$$

Суутектин же гидроксил иондорунун концентрациялары гана эмес кайсы гана болбосун теңдиктин константасын K_p аркылуу белгилесек, ал берилген чоңдуктун терс логарифмасы экендигин туюндурат. Алсак, K_a кислоталык диссоциациянын константасын pK_a ; K_b негиздик иондошуунун константасын pK_b деп туюндуруу ыңгайлуу.

Чөйрөнүн pH маанисин аныктоонун ар түрдүү методдору бар. Көпчүлүк убактарда эритменин реакциясынын кандай экендигин билүү жетишерлик болот. Мындай учурларда чөйрөнүн' реакциясы индикаторлор деп аталган заттардын жардамы менен аныкталат. Алардын түсү эритменин pH жараша өзгөрүп турат (6.2-таблица).

Химиялык изилдөөлөр, эритмелер менен иштеген бардык химиялык өндүрүштөрдө тирүү организмде жүрүүчү кубулуштарды изилдөөдө чөйрөнүн реакциясын билүүнүн (pH) мааниси абдан чон.

6.2-таблица

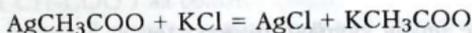
Индикаторлордун чөйрөнүн pH жараша түсүнүн өзгөрүшү

Индикаторлор, pH тын өзгөрүү чегі	Эритменин чөйрөсү		
	нейтралдуу	кислоталуу	щелочтуу
1. Метилоранж 3,1-4,4	саргыч-кызыл	кочкул-кызыл	сары
2. Лакмус 6,0-8,0	сыя-көк	кызыл	көк
3. Фенолфталеин 8,2-10,0	түссүз	түссүз	күлгүн-кызыл

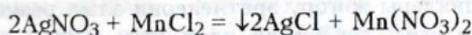
6.9. Иондук теңдемелер

Бардык эритмелер өзүнө мүнөздүү касиеттерге ээ. Мисалы, щелочто OH^- иону болгондуктан, ал кызыл лакмушту көгөрттөт, эритмеге самындын даамын берет. Кислотада H^+ иону болгондуктан, ал көк лакмушту кызартып, эритмеге

кычкыл даам берет. Эки күчтүү электролиттин эритмелерин куюштурсак, реакция андагы повдордун ортосунда гана жүрөт.



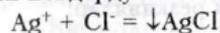
Келтирилген реакцияда Ag^+ жана Cl^- иондору аракеттенишип AgCl пайда болду. Эми ошол эле күмүштүн эриген тузун бертолет тузуна (KClO_3) же хлороформго (CHCl_3) же көмүртек (IV) хлоридине (CCl_4) таасир этсек AgCl чөкмөсү пайда болбойт. Мындан биз бул бирикмелер хлор ионун пайда кылуу менен диссоциацияланышпайт, ошондуктан күмүш хлориди эритмеде чөкпөйт деген жыйынтыкка келебиз. Келтирилген эксперименталдык маалыматтарды анализдеп, электролиттердин өз ара аракеттенишүүлөрү алардын повдорунун ортосунда гана жүргөн реакциялар деп түшүнөбүз. Адатта химиялык теңдемелерди жазганда молекулалардын иондорго ажырашы эске алынбайт. Мисалы:



Бул реакциянын теңдемеси электролиттердин ортосундагы жүргөн реакциялардын реалдуу маңызын түшүндүрбөйт. Бул процессти алардын иондук теңдемелери туура түшүндүрөт:



Реакциянын теңдемесин мындай жазганда кайсы иондор кошулуп, кайсы иондор эритмеде өзгөрүүсүз жүргөнү көрүнүп турат. Реакцияга Mn^{2+} менен NO_3^- катышпагандыктан, аларды теңдемеден чыгарып таштап, реакцияга кирген иондорду гана жазсак:



Мындай теңдемелер *кыскартылган иондук теңдемелер* деп аталат. Теңдеме сууда эриген хлорид менен күмүштүн сууда эриген тузу өз ара аракеттенишип, бир гана химиялык процесс ($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \downarrow \text{AgCl}$) жүрөрүн баяндайт.

Иондук теңдемелердин орчундуу мааниси молекулалык теңдемелер сыяктуу бир гана процессти туюндурбастан механизми окшош көп сандаган реакцияларды ичине камтыгандыгында. Реакциялардын бир нече тибин карап көрөлү:

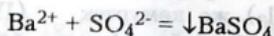
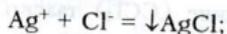
1. Кайталанма реакциялар: эки күчтүү электролит аракеттенишип эки күчтүү электролит пайда кылган реакциялар:



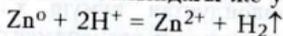
Ошентип, реакцияга чейинки иондор, реакциядан кийин да өзгөргөн жок. Иондук теориянын көз карашы боюнча мындай учурларда реакция жүрбөйт деп эсептелет.

2. Иондук реакциялар ишке ашкан учурлар төмөнкүлөр:

а) Сууда эрибеген же өтө начар эриген заттарды пайда кылуу менен жүргөн реакциялар:



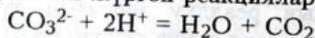
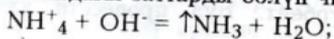
б) Газ абалындагы же учма заттарды пайда кылуу менен жүргөндөр:



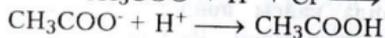
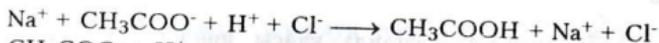
Эки күчтүү электролиттен эки күчтүү электролит пайда болсо, системада теңдештик абал түзүлөт:



Эгерде бул заттардын концентрациялары жогору эритмелерин алып реакцияны ачык идиште ысытуу менен жүргүзсөк, теңдештик улам оңго жылат, себеби продуктулардын бири күчтүү электролит, бирок учма зат экендигин байкайбыз. Газ абалындагы заттарды бөлүп чыгаруу менен жүргөн реакциялар:

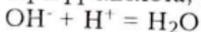


в) Химиялык реакциянын продуктуларынын бири начар электролит болгон процесстер:



Бул типтеги реакцияларга нейтралдаштыруу реакциясы да кирет.

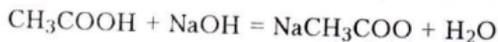
Күчтүү кислота, күчтүү щелочтордун ортосундагы реакциялар:



Бардык күчтүү кислота менен күчтүү негиздин ортосунда жүргөн реакциялардын жылуулук эффектилери да бирдей болот деген корутундуга келебиз ($\Delta H^\circ = 111,8 \text{ к Дж/моль}$).

Эгерде реакцияга кирген заттардын бири начар электролит болуп, реакциядан кийин пайда болгон заттардын бири же экөө тең андан да начар электролит болсо реакция аягына чейин жүрөт.

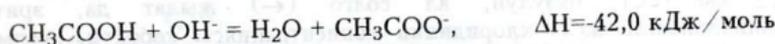
Начар кислотаны күчтүү щелочь менен нейтралдаштыруу реакциясын талдап көрөлү:



Реакцияга чейинки эритмелерде: күчтүү электролиттин иондору (Na^+ менен OH^-) көп, ал эми начар электролит уксус кислотасынын эритмесинде (H^+ менен CH_3COO^-) аз болот.

Мындай шартта эритмедеги көп сандаган OH^- иондору менен эритмедеги өтө аз болсо да H^+ иондору кездешип уксус кислотасынан алда канча начар электролит суунун молекулаларын пайда кылат. Натыйжада теңдештик бузулуп, уксус кислотасынын улам жаңы молекулалары диссоциацияланып отурат. Нейтралдашуу уксус кислотасынын бардык молекулалары иондошуп натрий жегичи менен толук реакциялашканга чейин жүрөт.

Ошондуктан бул процессти теңдемеде чагылдыруу үчүн уксус кислотасын теңдемеге толук жазуу керек:



Ошентип, бул реакция эки процесстен – уксус кислотасынын молекулаларынын иондошуусунан жана суунун пайда болушунан тургандыктан, реакцияда бөлүнгөн жылуулуктун өлчөмү аз.

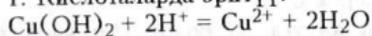
Реакциялашкан негиз же кислотанын күчү канчалык начар болсо, жылуулук ошончолук аз бөлүнөт, себеби начар электролиттин жаңы молекулаларын иондоштуруу үчүн энергия жумшалат.

Жогоруда айтылгандан төмөнкү корутундуларды жасоого болот:

1. Эгерде иондор өз ара аракеттенишкенде пайда болгон продуктулар күчтүү электролит болсо, алардын ортосунда реакция жүрбөйт.
2. Эгерде иондор өз ара аракеттенишкенде начар электролиттер, сууда эрибеген заттар, газ абалындагы заттар пайда болсо реакция бир багыттуу жүрөт.

Көпчүлүк эрибеген заттарга кандайдыр бир реактив менен таасир кылып эритип алууга болот. Алардын иондук теңдемелерин жазганда эрибеген заттар, начар электролиттер, газдар молекула түрүндө жазылат.

1. Кислоталарда эритүү:



Мында жез гидроксидинин эришин өтө начар электролит суунун пайда болушу шарттап жатат.

2. Комплекстик пайда кылуу менен чөкмөнү эритүү. Кээ бир сууда эрибеген заттар сууда эриген комплекстик бирикмелерди пайда кылуу менен эрип кетишет. Алсак, темир цианиди сууда эрибейт, бирок калий цианидинин эритмесин куйсак ал толугу менен эрип кетет, себеби пайда болгон комплекстик бирикме сууда жакшы эрийт: $\text{Fe}(\text{CN})_3 + 3\text{KCN} = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

6.10. Бир тектүү иондордун таасири. Буфердик эритмелер

Жогоруда электролиттердин эритмесиндеги диссоциация процесстерин, начар электролиттердин теңдештиктеринин константасын карап көрдүк.

Эритмедеги электролиттин иондорунун бирине толук окшош иону бар экинчи электролитти кошкондо баштапкы электролиттин диссоциациясы азаят. Муну төмөндөгүдөй жөнөкөй тажрыйбалардан байкоого болот: кургак жездин хлоридинин түсү сары, эритмедеги Cu^{+2} иондорунуку – көк, ал эми Cl^- иону түссүз болот. CuCl_2 нин 0,1н суудагы көгүлтүр түстөгү эритмесине Cl^- иону бар HCl же CaCl_2 эритмелерин коштук дейли. Эритмеге кошулган Cl^- ионунун концентрациясы көбөйгөн сайын эритменин түсү көгүлтүрдөн жашыл сымалга, андан кийин сарыга өтөт. Мунун себебин төмөндөгүчө түшүндүрүүгө болот: баштапкы 0,1 н эритмеде диссоциацияланбаган CuCl_2 нин молекулалары болгон эмес, анда көк түстөгү Cu^{+2} жана түссүз Cl^- иондору гана болгон. Эми эритмеге хлорид Cl^- иону бар электролитти кошкондо баштапкы теңдештик $\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2} + 2\text{Cl}^-$ бузулуп, ал солго (\leftarrow) жылат да, эритмеде диссоциацияланбаган жез хлоридинин концентрациясы көбөйүп, эритменин өңү саргая баштайт.

Ушундай эле кубулуш уксус кислотасынын эритмесине кургак натрий ацетатын кошкондо да байкалат: фенолфталеин куюлган уксус кислотасынын кызгылт түсү, натрий ацетаты кошулган сайын аз-аздан жоголо баштайт. Жыйынтыктап айтканда электролиттердин эритмелерине тектеш иондорду кошкондо диссоциациянын теңдештиги солго жылат да, баштапкы электролиттин диссоциациясы азаят. Ушул окшош иондордун таасири буфердик эритмелерди даярдоодо кеңири пайдаланылат.

Буфердик эритме деп щелочь же кислота кошкондо pH ын өзгөртпөстөн кармап турууга жөндөмдүү болгон эритмелердин системасын айтабыз. Буфердик эритмелерге жаныбарлардын каны, ашказан жана ширеси, кыртыштагы эритмелер ж.б. кирет. Алар негизинен начар кислота менен анын тузуван пайда болушат. Мисалы:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ – ацетаттык буфер;

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – аммиактык буфер;

$\text{Me}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$ – карбонаттык буфер ж.б.

Буфердик эритмелерди атайылап даярдап алууга да болот. Ал үчүн начар электролит үчүн теңдештиктин константасын жана бирдей иондордун таасирин пайдаланып, эритмени даярдоочу формуланы таап алышыбыз керек.

Мисалы, ацетаттык буфердин эритменин мисалында кислоталык буферди даярдоочу формуланын келип чыгышын талдап көрөлү:

$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ – начар кислота;

$\text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ – анын тузу.

Демек, уксус кислотасынын эритмесине тузду кошкондо ацетат ионунун $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ жалпы концентрациясы көбөйөт дагы, кислотанын диссоциациясындагы теңдештик солду (\leftarrow) көздөй жылат. Натыйжада $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{туз}]$ барабар деп алууга шарт түзүлөт. Ал эми

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{кислота}]$ деп алып, теңдештиктин константасын биз азыраак өзгөртсөк болот:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{туз}]}{[\text{кислота}]}$$

Ал эми туз менен кислотанын концентрациялары $[\text{кислота}] = V_K \cdot N_K$, $[\text{туз}] = V_T \cdot N_T$ болгондуктан, кислоталык буфердик эритмени даярдоочу формула келип чыгат:

$$[\text{H}^+] = K = \frac{V_K \cdot N_K}{V_T \cdot N_T} \quad (6.26)$$

Ушундай эле талдоо жүргүзүп, щелочтуу буфердик эритмени даярдоочу формуланы чыгарып алууга болот:

$$[\text{OH}^-] = K = \frac{V_N \cdot N_N}{V_T \cdot N_T} \quad (6.27)$$

6.25-мисал. Суутек көрсөткүчү $\text{pH}=5$ болгон ацетаттык буфердик эритмени даярдоо үчүн $0,1\text{M}$ CH_3COOH жана $0,1\text{M}$ CH_3COONa көлөмдүк катыштары кандай болушу керек?

Чыгаруу: а) 6.26 формуланы жана $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ пайдаланып, кислота менен туздун көлөмдөрүнүн катышын табабыз.

$[\text{H}^+] = K$, $N_K = 0,1\text{M}$, $N_T = 0,1\text{M}$ болгондуктан, формуладан $V_K/V_T = [\text{H}^+]/K$ келип чыгат.

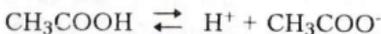
б) Эгерде, $\text{pH}=5$ болсо, $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ болмок, анда $V_K/V_T = 10^{-5}/1,8 \cdot 10^{-5} = 1/1,8$

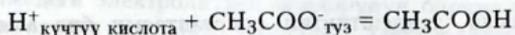
Кислота менен туздун ушундай катыштагы көлөмдөрүн кошуп, каалаган өлчөмдөгү буфердик эритмени даярдоого болот. Мисалы:

$$V_K/V_T = 10^{-5}/1,8 \cdot 10^{-5} = 1/1,8 = 10/18 = 100/180 \quad \text{ж.б.}$$

Эми эмне үчүн буфердик эримега кислотаны же щелочту куйганда анын pH өзгөрбөгөндүгүн анализдеп көрөлү:

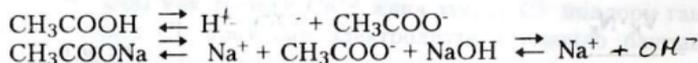
а) **Кислотанын таасири.** Эгерде буфердик эритмеге туз кислотасынын эритмесин кошсок, анда кислотанын H^+ иону буфердин составындагы туздун CH_3COO^- менен гана аракеттенишет, натыйжада жаңы уксус кислотасынын молекуласы пайда болот. Ал өз кезегинде диссоциацияланып, эритмедеги $[\text{H}^+]$ ионун толуктайт да, pH өзгөрбөйт:





Демек, мындай процесс баштапкы алынган натрий ацетаты түтөнүп калмайынча сакталат. Ал эми туз түтөнүп, ал толук кислота менен нейтралдашып кеткенде гана буфердик эритменин рН өзгөрүп кетет.

б) Щелочтун таасири. Эгерде буфердик эритмеге щелочту куйсак, анда OH^- иондору уксус кислотасынын $[\text{H}^+]$ менен нейтралдашат да, баштапкы алынган кислота түтөндөндөн кийин буфердик эритменин рН өзгөрөт.



Эгерде буфердик эритмеге суу кошсок, анда бир жагынан начар кислотанын диссоциация даражасы жогорулайт, ал эми экинчи жагынан туздун жана кислотанын концентрациялары төмөндөйт. Натыйжада буфердик эритменин рН бир топко чейин сакталат.

6.11. Эригичтик көбөйтүндүсү

Сууда же башка суюктуктарда такыр эрибеген зат болбойт. Аз эриген заттарды эрибейт деп шарттуу айтабыз. Сууда начар эриген туздун кристаллдары пондордон тургандыктан алар эритмеде да пондор түрүндө жүрөт. Чөкмөнүн эриши менен катар, анын кайра кристалдашуу процесси да жүргөндүктөн эритмеде дайыма динамикалык теңдештик абал сакталат:

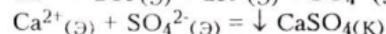
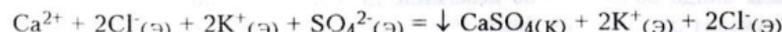


Бул гетерогендик система болгондуктан, теңдемени теңдештиктин константасы (K_r) менен туюндурганда теңдемеге молярдык концентрациялары өзгөрмөлүү чоңдук болгон заттарды гана киргизүү керек.

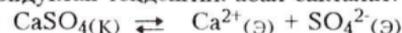
Мындай тиштеги *теңдештиктин константасы эригичтик көбөйтүндүсү* (ЭК) деп аталат:

$$K[\text{MX}] = \text{ЭК} = [\text{M}^+][\text{X}^-] \quad (6.28)$$

Мисалы, эквиваленттик өлчөмдө алынган кальций хлориди менен калий сульфатынын эримелерин аралаштырсак алар төмөнкүдөй реакциялашат:



CaSO_4 сууда аз эрийт, бирок эритмеде аз болсо да Ca^{2+} жана SO_4^{2-} иондору болгондуктан теңдештик абал сакталат:



Бул кайталанма процесстин теңдештик константасы (K_T) төмөнкү катыш менен туундурулат:

$$K[\text{CaSO}_4] = \text{ЭК}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Ошентип, ЭК аз эриген электролиттин каныккан эритмесиндеги иондордун концентрациясынын көбөйтүндүсү болуп эсептелет. ЭК өтө аз эриген электролиттин эрүү жөндөмдүүлүгүн көрсөтөт. Канчалык ЭК сандык өлчөмү чоң болсо, ошончолук заттын эригичтиги көп болот (6.3-таблица).

6.3-таблица

Кээ бир туздардын (25°C) эригичтигинин көбөйтүндүсү (ЭК)

Туз	ЭК	Туз	ЭК	Туз	ЭК
MgF_2	$8 \cdot 10^{-8}$	BaSO_4	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	CaCO_3	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$4,5 \cdot 10^{-17}$
SrF_2	$7,9 \cdot 10^{-10}$	SrCO_3	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$5,0 \cdot 10^{-33}$
BaF_2	$2,4 \cdot 10^{-5}$	BaCO_3	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$6,0 \cdot 10^{-38}$
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	CdCO_3	$5,2 \cdot 10^{-12}$	CuS	$8,0 \cdot 10^{-37}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$8,9 \cdot 10^{-12}$	ZnS	$5,0 \cdot 10^{-22}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	CdS	$1,0 \cdot 10^{-28}$
CaSO_4	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$2,5 \cdot 10^{-16}$	Ag_2S	$5,5 \cdot 10^{-51}$
SrSO_4	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-54}$
				PbS	$7,0 \cdot 10^{-29}$
				Ag_3PO_4	$1,8 \cdot 10^{-18}$
				$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$	$1,3 \cdot 10^{-32}$

Таблицада келтирилген маалыматтардан CaSO_4 түзүгүрөөк, ал эми HgS өтө аз эрий тургандыгы көрүнүп турат.

Эгерде кандайдыр бир химиялык реакциянын жүрүшүндө аз эриген электролиттин иондорунун концентрациясынын көбөйтүндүсү анын ЭК көп болуп калса, анда эриген зат чөкмөгө түшөт.

$[\text{M}^+][\text{X}^-] > \text{ЭК}$ чөкмө түшөт

$[\text{M}^+][\text{X}^-] < \text{ЭК}$ чөкмө эрийт

$[\text{M}^+][\text{X}^-] = \text{ЭК}$ теңдештик абал

Мисалы, 25°C эритмедеги Ca^{2+} менен SO_4^{2-} концентрацияларынын көбөйтүндүсү $6,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л ден көп болуп калса кальций сульфаты чөкмөгө түшөт. Тескерисинче, $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] < 6,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л болуп калса, кайра теңдештик абал жетилгенге чейин чөкмө эрийт.

Кальций сульфатынын чөгүшү же чөкмөнүн эриши 25°C Ca^{2+} менен SO_4^{2-} иондорунун концентрацияларынын көбөйтүндүсү $6,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л теңелгиче жүрөт.

Эритмеге начар эриген иондордун бирин кошуп концентрациясын көбөйтсө, Ле-Шателье принцибине ылайык системадагы теңдештик бузулуп, ал чөкмө пайда кылган багытка жылат. Мисалы, кальций сульфатынын каныккан эритмесине кальций хлоридинин эритмесин куюп кальций катиондорунун концентрациясын көбөйтсөк: $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] < K_{CaSO_4}$ $CaSO_4$ чөкмөгө түшөт. Натыйжада эритмедеги кальций сульфатынын концентрациясы азаят. Ал эми иондордун концентрациясынын көбөйтүндүсү K_{CaSO_4} барабар болгондо системада кайрадан теңдештик абал түзүлөт. Ошентип, аз эриген электролиттин эритмесине бир түрдүү иондорду кошуу анын эригичтигин азайтат.

Электролиттин ЭК белгилүү болсо ал боюнча анын эригичтигин же тажрыйбада аныкталган заттын эригичтиги боюнча анын ЭК таап алууга болот.

6.26-мисал. $25^\circ C$ да күмүш иодидинин эригичтиги $1,22 \cdot 10^{-8}$ моль/л барабар. K_{AgI} тапкыла.

Чыгаруу: Күмүш иоди күмүштүн катиону менен иоддун анионуна диссоциацияланат: $AgI_{(K)} \rightleftharpoons Ag^+_{(Э)} + I^-_{(Э)}$. Эритмедеги иондордун концентрациялары өз ара сан жагынан барабар: $[Ag^+] = [I^-] = 1,22 \cdot 10^{-8}$ моль/л болгондуктан $K_{AgI} = [Ag^+][I^-] = (1,22 \cdot 10^{-8})^2 = 1,49 \cdot 10^{-16}$ моль/л.

6.27-мисал. 100 мл сууда 0,00168 г кальций фториди эригенде каныккан эритме пайда болот. Бул маалыматтардын негизинде кальций фторидинин ЭК тапкыла.

Чыгаруу: Мурда кальций фторидинин 1 л эриген молунун санын (M) табуу керек:

$$100 \text{ мл} - 0,00168 \text{ г}$$

$$1000 \text{ мл} - x \quad x = 1000 \cdot 0,00168 / 100 = 0,0168$$

$$78 \text{ г} - 1 \text{ M}$$

$$0,0168 - x \text{ M} \quad x = 1 \cdot 0,00168 / 78 = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Эми кальций фторидинин молдук концентрациясы белгилүү болгондон кийин $CaF_{2(K)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(Э)} + 2F^-_{(Э)}$ теңдемесине ылайык эритмеде $2,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л Ca^{2+} иондору жана $2 \cdot (2,15 \cdot 10^{-4})$ моль/л F^- иондору бар экендиги түшүнүктүү. Бул сандарды ЭК ордуна койсок:

$$K_{CaF_2} = (2,15 \cdot 10^{-4}) \cdot (4,30 \cdot 10^{-4})^2 = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

6.28-мисал. 6.2-таблицадагы маалыматтарга ылайык кадмий менен күмүш карбонаттарынын ЭК сандык маанилери абдан жакын. Алардын суудагы молярдык эригичтиктерин таап салыштырып көргүлөчү.

Чыгаруу: Кадмий карбонатынын ЭК үчүн: $K = [Cd^{2+}][CO_3^{2-}] = 5,2 \cdot 10^{-12}$ болгондуктан, анын эригичтиги $2,6 \cdot 10^{-6}$ барабар, себеби $[Cd^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л экендиги түшүнүктүү. Ал эми күмүш карбонатынын ЭК туюндурмасы башкачараак болот. Эгерде бул туздун эригичтигин S менен белгилеп, карбонат ионунун бир мону, туздун ар бир молунан күмүш иондорунун эки мону пайда болорун эске алсак, төмөнкү туюндурмаларды алабыз:

$$[Ag^+] = 2S; \quad [CO_3^{2-}] = S;$$

$$\text{ЭК}_{Ag_2CO_3} = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3 = 8,2 \cdot 10^{-12}$$

Мындай $S = 1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Ошентип, келтирилген эки туздун ЭК сандык маанилери өтө жакын болсо да, алардын молярдык эригичтиктери 100 эсе айырмаланыша тургандыгы байкалат.

6.12. Туздардын гидролизи

Суунун молекулаларынын аз болсо да суутек катиону менен гидроксил иондоруна ажырашы өтө маанилүү кубулуш, ал туздардын гидролизин түшүндүрө мүмкүндүк берет. Эриген заттын эриткичи менен өз ара аракеттенишүү реакциясы сольволиз, эриткичи суу болсо *гидролиз* деп аталат. Бул процесстер ишке ашканда эриген заттын составдык бөлүкчөлөрү эриткичтин составдык бөлүктөрү менен реакциялашып жаңы бирикмелерди пайда кылат.

Мисалы, фосфор (III) хлориди сууда толук гидролизденет:



Туздар кислота менен негиздердин нейтралдашуу реакциясынын натыйжасында пайда болору белгилүү. Күчтүү негиз менен күчтүү кислотадан пайда болгон туздун эритмесинин реакциясы *нейтралдуу болот*, ал эми күчтүү кислота менен начар негиз же начар кислота менен күчтүү негиз же начар кислота менен начар негизден пайда болгон туздардын NH_4Cl , $FeCl_3$, $NaCH_3COO$, KCN , Na_2CO_3 , $CuCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$ ж.б. суудагы эритмелеринин чөйрөсү нейтралдуу болбойт.

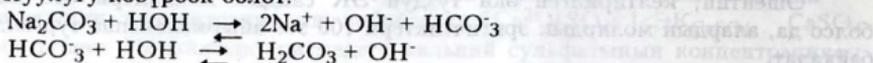
Гидролиз процессин аз иондошкон начар электролит заттардын пайда болушу шарттайт. Гидролиздин продуктулары сууда эресе процесс кайталанма болот. Кээде газ абалындагы же учма же сууда эрибеген заттар пайда болсо реакция бир багыттуу жүрөт. Эми гидролиздин келтирилген учурларын талдап көрөлү:

1. Начар кислота менен күчтүү щелочтон пайда болгон туздардын гидролизи. Алсак, $NaC_2H_3O_2$, Na_2CO_3 , KCN , K_3PO_4 ж.б.

Мындай туздар сууда эригенде туздун составындагы катиондор күчтүү негиздин катиондору болгондуктан гидроксил иондорун байланыштырбайт. Ал эми аниондор начар кислотанын калдыгы болгондуктан, эритмедеги суутек катиондорун байланыштырып, начар кислотанын молекулаларын пайда кылган сайын суунун жаңы молекулалары иондошуп отурат. Натыйжада эритмеде OH^- иондорунун концентрациясы көбөйүп, эритменин $pH > 7$, демек чөйрө щелочтуу болот. Ошол эле убакытта H^+ иондорунун концентрациясы азайып отуруп белгилүү бир чекке жеткенде системада теңдештик абал түзүлөт. Мисалы:

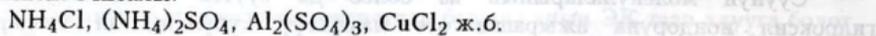


Эгерде туз көп негиздүү начар кислотадан пайда болсо, гидролиз жогоркуга караганда бир кыйла теренирээк жүргөндүктөн чөйрөнүн щелочтуулугу көбүрөөк болот:

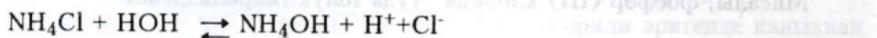


Соданын эритмесинде гидролиздин экинчи баскычы жүрбөгөнгө эсе болгондуктан анын теңдемесин келтирбей койсо деле болот.

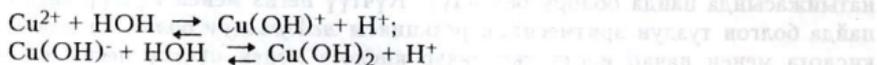
2. Күчтүү кислота менен начар негизден пайда болгон туздардын гидролизи. Мисалы:



Мындай туздарды сууда эриткенде гидролиздин жүрүшүн туздун катиону шарттайт. Туздун аниону күчтүү кислотанын калдыгы болгондуктан, ал суутектин катиондорун байланыштырбайт. Натыйжада туздун катиондору OH^- иондорун байланыштырып, ал эми H^+ иондор эркин жүргөндүктөн чөйрө кычкыл реакция көрсөтөт:

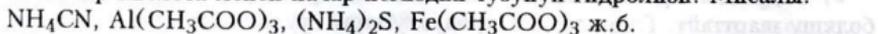


Жездин галогенидин, нитратын же сульфатын сууда эритсек гидролиз эки баскыч менен жүрөт:

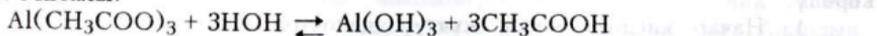


Мында жүргөн гидролиз реакцияларында да H^+ иондору нун концентрациясы көбөйгөндүктөн чөйрө кычкыл ($\text{pH} < 7$) болот.

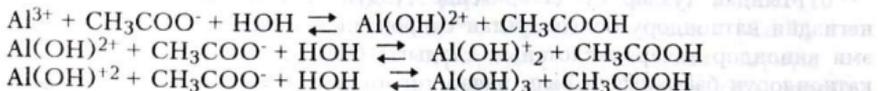
3. Начар кислота менен начар негиздин тузунун гидролизи. Мисалы:



Мындай туздарды сууда эриткенде туздун катиону да, аниону да суу менен өз ара аракеттенишет. Гидролиздин продуктулары начар кислота, начар негиз болот. Мисалы:



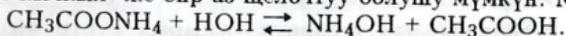
Бул туздун гидролизи бир нече баскыч менен жүрөт:



Реакциянын үчүнчү баскычы дээрлик ишке ашпайт, себеби $\text{Al}(\text{OH})^+$ иондору эритмеде өтө аз. Гидролиз процесси реакциянын продуктуларынын

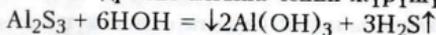
концентрациясы белгилүү бир чекке жеткенде токтойт, себеби бул шартта динамикалык теңдештик абал түзүлөт.

Начар кислота менен начар негизден пайда болгон туздардын эритмесиндеги чөйрө алардын салыштырмалуу күчүнө жараша нейтралдуу же бир аз кычкыл же бир аз щелочтуу болушу мүмкүн. Мисалы:



Мында, уксус кислотасынын $K_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$, ал эми аммоний гидроксидинин $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Экөөнүн сандык маанилери абдан жакын болгондуктан, алардан пайда болгон эритменин реакциясы дагы нейтралдуу чөйрөгө ($\text{pH} \approx 7$) жакын болот.

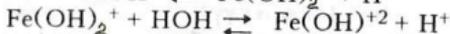
Эгерде гидролиздин натыйжасында пайда болгон кислота менен негиздин күчү өтө начар болуп, анын үстүнө алар сууда өтө аз эресе же газ абалына жеңил өтсө гидролиз аягына чейин жүрүшү мүмкүн:



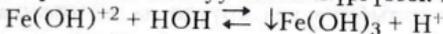
Гидролиз процессиндеги теңдештикти мүнөздөгөн негизги түшүнүктөр: гидролиздин даражасы α_r менен гидролиздин константасы K_r болуп эсептелет. Гидролиздин даражасы төмөнкү катыштан аныкталат: $\alpha_r = C_r / C$. Мында, C_r – гидролизденген молекулалардын концентрациясы; C – эритүүгө алынган заттын жалпы концентрациясы. Гидролиздин даражасы α_r туздун концентрациясына, жаратылышына, температурага көз каранды болот да, канчалык кислота же негиздин күчү начар болсо α_r сандык мааниси да ошончолук чоң болот. Алсак: CH_3COONa $\alpha_r = 0,008\%$; KCN $\alpha_r = 1,2\%$; Na_2CO_3 $\alpha_r = 2,9\%$. Гидролиз кайталанма процесс болгондуктан массанын таасир этүү законуна баш ийет. Суунун концентрациясы туруктуу ($K_r[\text{HON}] = K_r$) болгондуктан гидролиздин I, II жана III схемаларына төмөнкү катыштар жооп берет:

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{HX}]}{[\text{X}^-]} \quad K_r = \frac{[\text{MON}][\text{H}^+]}{[\text{M}^+]} \quad K_r = \frac{[\text{MON}][\text{HX}]}{[\text{MX}]}$$

Гидролиздин константасы (K_r) заттын жаратылышына жана температурага гана көз каранды. Ошондуктан эритмеге суу кошуу, гидролиздин продуктуларынын бирин реакциялык чөйрөдөн улам чыгарып туруу, же ысытуу теңдештик абалды бузуп онго жылдырат (гидролизди тереңдетет). Мисалы, темир (III) хлоридинин гидролизи төмөнкүдөй баскычтар аркылуу жүрөт:



Эгерде процессти ысытуу менен жүргүзсөк гидролиз күчөйт:



натыйжада $\text{Fe}(\text{OH})_3$ пайда болот. Ушул эле натыйжага эритмени суюлтуу аркылуу да жетишүүгө болот.

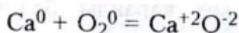
7-глава. ОКИСТЕНҮҮ-КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ РЕАКЦИЯЛАРЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

7.1. Жалпы түшүнүктөр

Бардык химиялык реакциялардын түрлөрүн (ажыроо, сүрүп чыгаруу, орун алмашуу, кошулуу) топтоштуруп негизинен эки топко бөлүүгө болот.

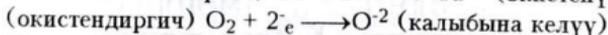
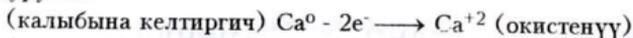
1. Реакцияга катышкан элементтердин окистенүү даражалары өзгөрүүсүз жүргөн реакциялар.
2. Реакцияга катышкан элементтердин бардыгынын же бир бөлүгүнүн окистенүү даражалары өзгөрүү менен жүргөндөр. Мындай окистенүү даражалары өзгөрүү менен жүргөн процесстерди *окистенүү-калыбына келүү реакциялары* (ОКР) деп аташат.

Азыркы мезгилдеги көз караштарга ылайык бардык окистенүү-калыбына келүү реакцияларда өз ара аракеттенишкен заттардын составындагы атом, иондордун валенттик электрондорунун бир бөлүгү же бардыгы ТЭ аз элементтен ТЭ көбүрөөгүнө толук өтүп кетет же ага жакын жайгашат. Натыйжада жаңы пайда болгон молекуланын симметриясына жараша полярсыз, полярдуу жана байланышы иондук мүнөздөгү бирикмелер пайда болот. Мисалы:

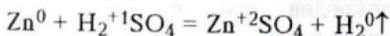


кальцийдин валенттик эки электронун кычкылтек атому кошуп алып, иондук бирикмени пайда кылат.

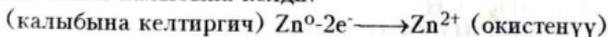
Бул реакция электрон-иондук формада төмөнкүдөй теңдемелер менен туюндурулат:



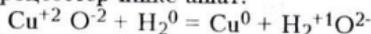
Мындан окистенүү-электронду берүү, ал эми калыбына келүү-электронду кошуп алуу процесстери экендиги ачык көрүнүп турат. Цинктин күкүрт кислотасы менен өз ара аракеттенишүү процессинде:



цинк окистенип оң иондорду пайда кылса, суутектин иондору элементардык суутекке чейин калыбына келди:



Кээ бир металлдарды оксиддеринен калыбына келтирүүдө да жогоркулардай эле процесстер ишке ашат:



же электрон-иондук формада:

(окисендиргич) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ (калыбына келүү)

(калыбына келтиргич) $\text{H}_2^0 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+$ (окисенүү)

Жездин ар бир оң иону экиден электронду кошуп алып калыбына келсе, суутек электрондорун берип окисенди. Демек, жездин иондору окисендиргичтин, ал эми суутек калыбына келтиргичтин ролун аткарды.

Жалпы алганда окисенүү-калыбына келүү процесси төмөнкүдөй аныктама менен туюнтулат:

химиялык реакциянын жүрүү процессинде атому же иону электрондорун берген заттар калыбына келтиргичтер, ал эми электрондорду кошуп алган заттар окисендиргичтер деп аталат.

Бул карама-каршы эки процесс бири-биринен ажырагыс жалгашкан процесс, себеби алардын ар бири өз алдынча химиялык процессте ишке ашпайт, б.а. окисенүүчү зат электрондорун берет, калыбына келүүчү зат электрондорду кошуп алат. Ошентип, калыбына келтиргичтер электрондорун берип, өздөрү окисенишет, ал эми окисендиргичтер электрондорду кошуп алып калыбына келишет. Окисенүү калыбына келүү кубулуштарын талдоону жеңилдетүү үчүн элементтердин окисенүү даражасы же окисендиргич сан жөнүндөгү түшүнүктөрдү пайдалануу абдан ыңгайлуу.

Химиялык реакцияларда бардык атомдордун окисенүү даражаларынын алгебралык суммасынын сакталуу эрежеси ишке ашуу керек. Эгерде реакциянын натыйжасында атомдун окисенүү даражасы жогоруласа, ал окисенип, атомдун кычкылдануу даражасы азайса, ал калыбына келип жатат деп түшүнүү керек.

7.2. Окисенүү жана калыбына келүү реакциялары

Окисенүү-калыбына келүү реакцияларынын жүрүү мүмкүндүгү реакциялашкан заттардын жаратылышына жана алардын терс электрдүүлүктөрүнүн сандык маанилеринин айырмасына көз каранды. Жалпы алганда, металлдар менен металл эместердин ортосунда жүргөн реакцияларда металлдар электрондорун берип оң иондорду, ал эми металл эместер электронду кошуп алып терс иондорду пайда кылат. Демек, металлдар калыбына келтиргичтин, ал эми металл эместер окисендиргичтин ролун аткарышат. Мындай реакциялардын кинетикасы реакциялашкан металлдар менен металл эместердин химиялык активдүүлүктөрүнө багынычтуу болот.

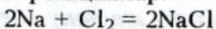
Металлдын терс электрдүүлүгү канчалык аз болсо электронду берүү жөндөмдүүлүгү ошончолук жогору, күчтүү калыбына келтиргич болот, ал эми металл эместин терс электрдүүлүгү канчалык көп болсо, ошончолук электронду кошуп алуу жөндөмдүүлүгү жогору, күчтүү окисендиргич болот.

Эритмелерде жүргөн реакциялардын ылдамдыгы реакциялашкан заттардын окисендиргич-калыбына келтиргич потенциалдарынын сандык

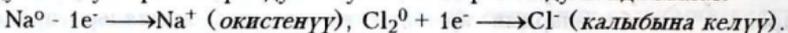
өлчөмүнүн айырмасына көз каранды болот. Демек, бул айырма канчалык чоң болсо, ошончолук процесс жеңил жана тез жүрөт.

Окистенүү-калыбына келүү реакциялары бир нече түргө бөлүнөт: молекула аралык, ачык молекулалык, диспропорциялашуу реакциялары.

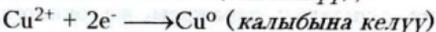
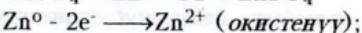
1. *Молекула аралык реакциялар.* Реакцияга катышкан түрдүү заттардын составына кирген атомдордун окистенүү даражаларынын өзгөрүшү менен жүргөн реакциялар:



Мында натрийдин атому жалгыз валенттик электронун электронго тектешиги чоң хлордун атомуна берип, оң заряддуу ионду, ал эми хлордун атому бир электронду кошуп алып терс ионду пайда кылат:



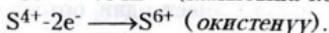
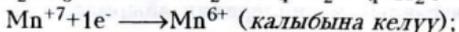
Сүрүш чыгаруу реакциялары:



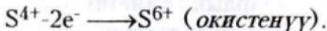
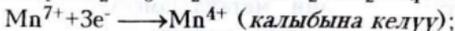
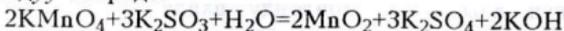
Мындай процесстер (кайталанбаган реакциялар) карама-каршы багытта жүрбөйт. Цинктин тузунун эритмесине жезди салсак, жез цинктин иондорун окистендире албайт.

Окистенүү даражалары өзгөрмөлүү элементтердин окистенүү же калыбына келүү процессинин тереңдиги чөйрөсүнө жараша өзгөрөт. Мисалы, марганецтин жогорку окистенүү абалынан төмөнкү окистенүү даражаларынын бирине өтүү процесси чөйрөсүнө жараша жүрөт: Mn^{7+} щелочтуу чөйрөдө Mn^{6+} , нейтралдык чөйрөдө Mn^{4+} , кычкыл чөйрөдө Mn^{2+} чейин калыбына келет.

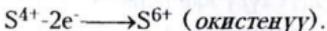
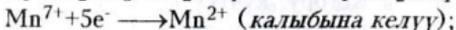
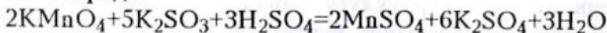
а) *Щелочтуу чөйрөдө:*



б) *Нейтралдуу чөйрөдө:*

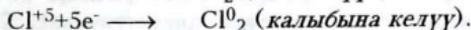
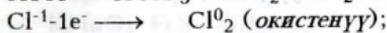
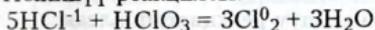


в) *Кычкыл чөйрөдө:*

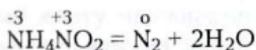


Эгерде Mn^{2+} ионуна күчтүү окистендиргичтер менен таасир кылсак, жогорудагы реакциялар толугу менен тескери претте (чөйрөсүнө жараша) $\text{Mn}^{2+} \longrightarrow \text{Mn}^{4+} \longrightarrow \text{Mn}^{6+} \longrightarrow \text{Mn}^{7+}$ кайталанат.

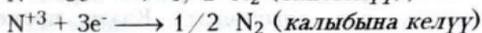
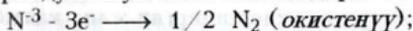
Окистенүү-калыбына келүү процесстери түрдүү элементтердин атомдорунун ортосунда гана жүрбөстөн, бир эле элементтин окистенүү даражалары түрдүү болгон молекулаларынын ортосунда да жүрөт. Мисалы, концентрилген туз кислотасы менен хлорат кислотасынын өз ара аракеттенишүү реакциясы:



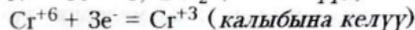
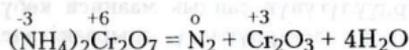
2. Ички молекулалык реакциялар. Заттын молекуласынын составындагы элементтердин биринин же бир нечесинин атомдорунун окистенүү даражалары өзгөрүү менен жүргөн процесстер. Мисалы: аммоний нитритинин ажыроо реакциясы.



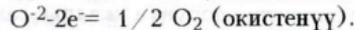
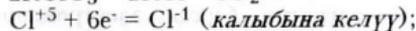
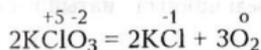
Мында, N^{-3} үч электронун берип калыбына келтиргичтин, ал эми N^{+3} үч электронду кошуп алып окистендиргичтин ролун аткарышты:



же аммоний бихроматынын ажыроо реакциясы:



же бертолет тузунун ажыроо реакциясы:

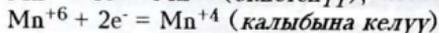
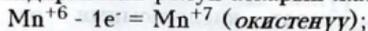


3. Диспропорциялашуу реакциялары. Бир эле химиялык бирикменин составына кирген элементтердин бирөөнүн бир бөлүгүнүн окистенүү даражасынын көбөйүшү жана экинчи бөлүгүнүн окистенүү даражасынын азайышы менен жүргөн реакциялар. Диспропорциялашуу реакцияларында баштапкы бир заттан химиялык составы боюнча кескин айырмаланган эки жаңы зат пайда болот. Алардын биринде диспропорциялашкан атомдун окистенүү даражасы баштапкы заттагы атомдун окистенүү даражасынан чоң, экинчисинде кичине болот. Мисалы:

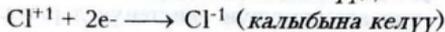
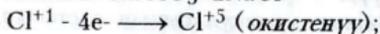
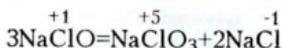


Бул реакцияда калий манганатындагы окистенүү даражасы +6 га барабар марганецтин эки атому бирден электронун берип, Mn^{+7} ге чейин окистенүү

даражасын көбөйтүп калыбына келтиргичтин, ал эми марганецтин бир атому эки электронду кошуп алып Mn^{+4} чейин окистенүү даражасын азайтып окистендиргичтин ролун аткарып жатат:



же натрий гипохлоритинин диспропорциялашуу реакциясын алсак:



Ошентип, диспропорциялашуу реакциялары берилген бирикменин составындагы элементтердин биринин окистенүү даражасы аралык сандык мааниге ээ болгон заттарда гана ишке ашат.

7.3. Окистенүү-калыбына келтирүү реакцияларынын теңдемелерин түзүүнүн методдору

Химиялык реакцияга катышкан заттардын окистендиргич жана калыбына келтиргич касиеттерин тажрыйба жүзүндө аныкташат. Кээде процесске катышкан элементтердин терс электрдүүлүктөрүнүн сандык маанилери боюнча да аныктоого болот. Мында терс электрдүүлүгүнүн сандык мааниси көбүрөөк элемент окистендиргичтин, ал эми терс электрдүүлүгү азыраак элемент калыбына келтиргичтин функциясын аткарат.

Окистенүү-калыбына келтирүү реакцияларынын теңдемелерин түзүүдө төмөнкү жалпы эрежелерди колдонуу ыңгайлуу:

1. Реакцияга катышкан атомдордун саны реакциянын натыйжасында пайда болгон атомдордун санына барабар.

2. Бардык учурда калыбына келтиргичтин берген электрондорунун жалпы саны окистендиргичтин кошуп алган электрондорунун жалпы санына барабар (электрондук баланс).

3. Окистенүү-калыбына келүү реакциясынын натыйжасында O^{2-} – иону пайда болсо, кычкыл эритмелерде H^+ иондору менен суунун молекуласын ($O^{2-} + 2H^+ = H_2O$), ал эми нейтралдуу же щелочтуу чөйрөдө гидроксил иондорун ($HOH + O^{2-} = 2OH^-$) пайда кылат. $KMnO_4$ менен $FeSO_4$ катышкан төмөнкү реакциянын теңдемесин түзүүнү талдап көрөлү:

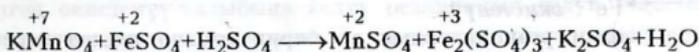


Окистенүү-калыбына келүү реакцияларынын толук теңдемелерин түзүүдө эки метод колдонулат: электрондук баланс жана жарым реакциялардын методу.

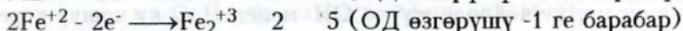
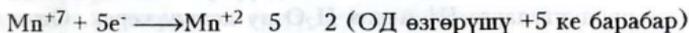
Электрондук баланс ыкмасы. Химиялык реакциядагы окистендиргич процесстердин жалпы электрондун саны, калыбына келтиргич процесстердин

жалпы электрондоруна барабар болуу керек деген ойлор бул ыкманын негизи катары алынат. Теңдеме түзүүдө төмөнкү ирет сакталуу керек:

1. Реакциядагы элементтердин кайсыларынын окистенүү даражалары өзгөргөндүгүн аныктап, андан кийин элементтердин символдорунун үстүнө окистенүү даражаларын жазышат.

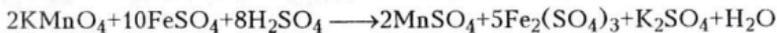


2. Элементтердин окистенүү даражаларынын (ОД) өзгөрүшүн төмөндө келтирилген электрондук баланстын теңдемеси түрүндө жазуу керек:



Мындай жазуу марганецтин ар бир атому кошуп алган 5 электронду темирдин 5 ионунан алары, ал эми темирдин ар бир иону бирден электронун марганецке берерин ачык көрсөтүп жатат. Ошентип, реакцияда марганецтен 5 эсе көп темир реакцияга катышат.

3. Теңдемедеги ОКК процессине катышпаган катиондорду теңдөө керек, биздин мисалда реакцияга чейинки жана реакциядан кийинки калийдин саны бирдей.
4. Окистенүү даражаларын өзгөртпөгөн аниондорду теңдөө керек:



5. Акырында суутек атомдорунун саны теңделип, кычкылтек атомдорунун санынын тууралыгы текшерилет:



ОКК реакцияларынын толук теңдемесин окистенүү даражаларынын өзгөрүшүн эске алуу менен түзүүдө төмөнкү ирет сакталат:

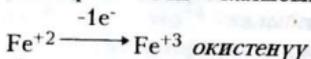
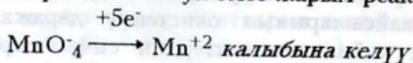
окистенүү даражалары → катиондор → аниондор → суутектин → кычкылтектин атомдору.

2. *Жарым реакциялар методу.* Кээде бул методду ионэлектрондук метод деп да аташат. Кычкылдануу-калыбына келүү бири-биринен ажырагыс бир эле убакта жүрүп жаткан процесс болсо дагы, кээде аларды өз алдынча жүргөн айрым процесстер түрүндө жазып, андан кийин ал теңдемелерди бириктирип, толук теңдемени жазуу ыңгайлуу болот. Биз жогоруда келтирген реакциянын теңдемесин түзүүнүн иретин карап көрөлү:

а) Баарынан мурда реакцияда окистенүү даражаларын өзгөртпөгөн (реакцияга катышпаган байкоочу иондор мисалы, K^+ , SO_4^{2-}) иондорду теңдемеге киргизбей жөнөкөйлөтүп жазабыз:

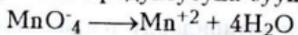


б) Эми бирине окистендиргичти экинчисине калыбына келтиргичти катыштырып эки толук эмес жарым реакцияны жазабыз:



в) Бул жарым реакциялардын ар бирин өзүнчө теңдөө керек. Алгач окистенген жана калыбына келген атомдордун, андан кийин башка атомдордун, акырында заряддардын санын теңдешет. Эгерде, реакция кычкыл чөйрөдө жүрсө, суутек менен кычкылтектин атомдорунун санын теңдөө үчүн реагенттерге же продуктуларга H^+ менен H_2O ну кошуу керек. Ошондой эле, эгерде реакция щелочтуу чөйрөдө жүрсө OH^- менен H_2O ну кошуу керек.

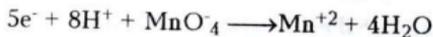
Перманганат-ион катышкан реакциянын эки тарабында тең бирден марганец бар. Бирок реакциянын сол жагында кычкылтектин төрт атому бар, ал эми оң жагында бирөө да жок. Ошондуктан кычкылтекти теңдөө үчүн реакциянын продуктусуна суунун төрт молекуласын киргизүү керек:



Эми реакциянын продуктусундагы суутектин сегиз атомун теңдөө үчүн баштапкы реагенттерге 8H^+ кошобуз:



Элементтердин сандары теңелди, эми заряддарын теңдөө керек. Реагенттердин жалпы заряды: $+8-1=+7$, ал эми продуктулардын жалпы заряды: $+2+4(0)=+2$. Ошентип, заряддарын теңдөө үчүн теңдеменин сол жагына беш электрон кошуу керек:

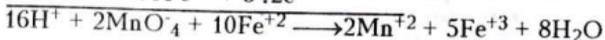
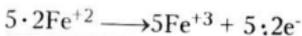


Темир ионун да ушул эле иретте теңдейбиз: $2\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}_2^{+3}$. Эми заряддарын теңдөө үчүн реакциянын продуктусуна эки электрон кошуу керек: $2\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}_2^{+3} + 2e^-$. Эгерде жарым реакциялар туура түзүлсө, андагы электрондордун саны окистенүү даражаларынын өзгөрүшүн так көрсөтөт.

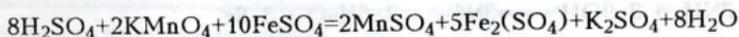
г) Жарым реакциянын биринде кошуп алган электрондордун саны, жарым реакцияда берген электрондордун санына барабар болгудай коэффициентке көбөйтүү керек. Биздин мисалда перманганат-ион катышкан жарым реакцияны экиге, ал эми темир катышкан жарым реакцияны бешке көбөйтүү керек:



+



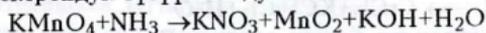
д) Эми реакцияга байкоочу иондорду кошуп толук стехиометриялык теңдемесин жазабыз:



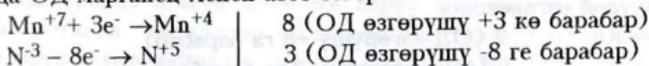
Келтирилген окистенүү-калыбына келүү реакциянын толук теңдемесин түзүү төмөнкү ыретте жүрөт: жарым реакциялар → толук иондук реакция → байкоочу иондор кошулган толук реакция.

7.1. *мисал.* $\text{KMnO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ реакциясынын толук теңдемесин түзгүлө?

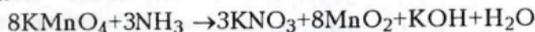
Чыгаруу. Электрондук түзүү методу боюнча:



Мында ОД марганец менен азот өзгөртөт:



ОД барабардыгы сакталуу үчүн азоттун үч атомуна марганецтин 8 атомун алуу керек:



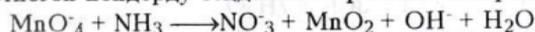
ОД өзгөртпөгөн K^+ теңдештиребиз:



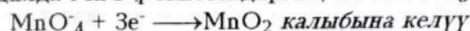
Эми суутек атомдорун теңдесек эле кычкылтектин атомдору да теңелип калат:



2. *Жарым реакциялардын методу.* Реакциянын натыйжасында ОД өзгөртпөгөн иондорду теңдемеге киргизбей чыгарып коёбуз:



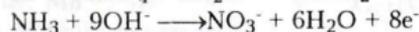
Реакцияда MnO_4^- окистендиргич, ал эми NH_3 калыбына келтиргич:



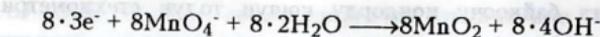
Реакцияда OH^- иондору катышып жаткандыктан жарым реакциялардын теңдемелерине H_2O менен OH^- кошуп жазабыз:



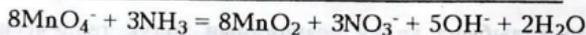
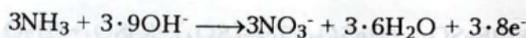
Эми жарым реакциянын теңдемелериндеги заряддарды теңдөө үчүн электрондорду киргизип жазуу керек:



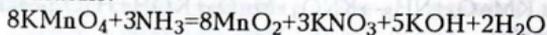
Андан кийин реакциялардын биринчисин 8 ге, экинчисин 3 кө көбөйтүп, анан эки теңдемени кошобуз:



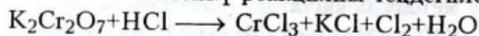
+



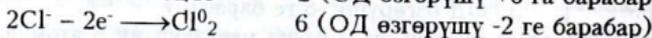
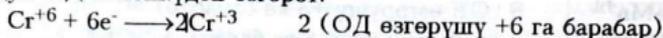
Эми ОКК реакциясына катышпаган байкоочу иондорду теңдемеге киргизип толук теңдемени жазабыз:



7.2-мисал. Төмөнкү реакцияны теңдегиле:



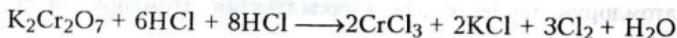
Чыгаруу: Электрондук баланс методу. Реакцияга катышкан хром менен хлордун ОД төмөнкүдөй өзгөрөт:



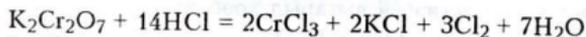
ОД барабардыгы сакталуу үчүн хромдун эки атомуна хлордун алты атомун алуу керек.



ОД өзгөртпөгөн K^+ менен Cl^- теңдештиребиз:



Эми суутек атомдорун теңдештирсек, кычкылтек атомдору да теңделет.



2. *Жарым реакциялардын методу.*

Реакциянын теңдемесин жазабыз:



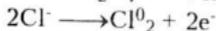
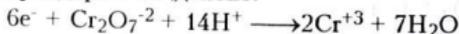
Бул реакцияда хром калыбына келип, хлор окистенип жаткандыктан:



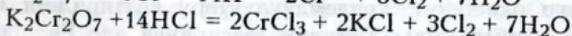
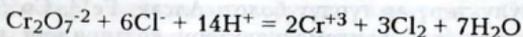
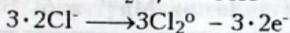
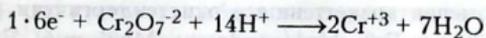
Жарым реакциядагы атомдордун санын теңдөө үчүн H^+ менен H_2O теңдемеге киргизүү керек:



Эми заряддарын теңдейбиз:



Бул эки жарым реакцияны электрондордун санын теңдегендей коэффициенттерге (биринчисин $2:2=1$; экинчисин $6:2=3$) көбөйтүп, анан эки реакцияны кошуп жалпы иондук теңдемени алабыз:



7.4. Негизги окистендиргичтер жана калыбына келтиргичтер

Элементтин окистендиргич же калыбына келтиргич касиеттери алардын терс электрдүүлүгүнүн сандык маанисине, элементтин окистенүү даражасына жана өз ара аракеттенишкен заттардын жараталышына көз каранды болот.

Элементтердин окистендиргич жана калыбына келтиргич функциялары, анын электронду кошуп алуу же берүү жөндөмдүүлүгүн туюндургандыктан, жалпы алганда, металлдар калыбына келтиргичтер, ал эми металл эместер металлрга салыштырмалуу окистендиргичтер болушат.

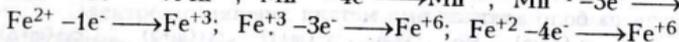
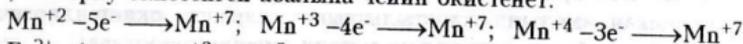
Металлдардын калыбына келтиргич функциялары, алардын агрегаттык абалына, чөйрөсүнө, атомдорунун радиусуна, валенттик электрондорунун санына жараша өзгөрөт. Металлдын атомдук радиусу канчалык чоң, валенттик электрондорунун саны канчалык аз болсо ошончолук калыбына келтиргич касиети күчтүү болот. Демек, s-элементтер (щелочтуу жана щелочтуу жер металлдары) күчтүү калыбына келтиргичтер болуп эсептелишет.

Жалпы алганда башкы подгруппалардагы элементтердин атомдук радиусу жогорудан төмөн карай чоңоюп, ал эми терс электрдүүлүгү азайгандыктан калыбына келтиргич касиеттери көбөйүп, окистендиргич касиеттери азаят.

Металл эместер өз ара аракеттенишип бирикме пайда кылганда, алардын ТЭ көбүрөөгү окистендиргич, азыраагы калыбына келтиргичтин ролун аткарат. Эң күчтүү окистендиргичтер фтор, кычкылтек, галогендер, азот ж.б.

Иондордун окистендиргич же калыбына келтиргич жөндөм дүүлүктөрү алардын зарядына жана радиусуна көз каранды болот. Окистенүү даражасы максималдуу иондор окистендиргичтин касиетин гана көрсөтүшөт, себеби алардын валенттик электрондору толук пайдаланылган. Алсак, K^+ , Ca^{2+} сыяктуу активдүү металлдардын иондору окистендиргич касиетти дээрлик көрсөтүшпөйт (электронду кошуп алып нейтралдуу атомго өтүү тенденциясы өтө аз), ал эми активдүүлүгү аз Cu^{+3} , Au^{+3} , Sn^{4+} , Pb^{4+} сыяктуу металлдардын иондору күчтүү окистендиргичтер болот.

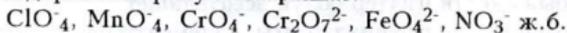
Валенттик электронд ору толук пайдаланылбаган металлдардын иондору (мисалы, Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} , Fe^{+2} , Fe^{+3} ж.б.) күчтүү окистендиргичтер таасир кылса, жогорку окистенген абалына чейин окистенет:



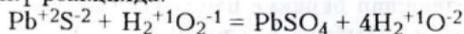
ал эми калыбына келтиргичтер менен аракеттенишсе окистендиргичтин ролун аткарат: $Fe^{3+} + 1e^{-} \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe^0$; $Mn^{+7} + 1e^{-} \rightarrow Mn^{6+}$ ж.б. Бирдей шарттарда элементтердин бирдей заряддуу оң иондорунун окистендиргич-калыбына келтиргич активдүүлүктөрү ар түрдүү болот. Алсак, Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} иондорунун Me^{+3} чейинки окистенүү жөндөмдүүлүктөрү келтирилген претте азайып отурат, б.а. Fe^{+2} абанын кычкылтегинин таасиринен эле Fe^{+3} ионуна жеңил окистенсе, ал эми Ni^{+2} иону Ni^{+3} ионуна окистениши өтө кыйын. Тескерисинче, окистендиргич саны +3 кө барабар болгон ошол эле иондордун окистендиргич активдүүлүгү никелден темирге карата азаят. Бул фактылар темирге +3, ал эми никелге +2 окистенүү даражалары мүнөздүү экен деген корутундуга алып келет. Ошондуктан Fe^{+2} иону бар эритмеге Ni^{+3} ионун куйсак төмөнкү реакция жүрөт: $Fe^{2+} + Ni^{+3} \rightarrow Fe^{+3} + Ni^{+2}$. Мында, Ni^{+3} окистендиргич, Fe^{+2} калыбына келтиргичтин ролун аткарды. Тескери багытка реакция жүрбөйт.

Валенттик электрондор жайгашкан тышкы р-орбиталь толук толгон терс иондор калыбына келтиргич функцияны гана көрсөтөт. Аниондордун калыбына келтиргич касиеттери элементтин терс электрдүүлүгүнүн сандык маанисине жараша өзгөрөт. Мисалы: F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} иондорунун ичинен күчтүү калыбына келтиргичи иод аниону, начары – фтор аниону.

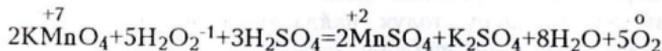
Элементтин максималдуу окистенген абалындагы татаал иондор окистендиргичтин ролун аткарышат:



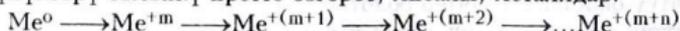
Аралык окистенүү даражасына ээ болгон көпчүлүк заттар реакциянын шартына, аракеттенишкен заттын жаратылышына жараша окистендиргичтин да, калыбына келтиргичтин да ролун аткара алат. Мисалы, суутек пероксиди төмөнкү реакцияда:



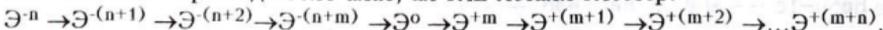
окистендиргичтин ролун аткарып коргошун сульфидин коргошун сульфатына чейин окистендирди, ал эми кычкыл чөйрөдө перманганат менен реакцияга кирсе калыбына келтиргичтин ролун аткарат:



Жалпы алганда элементтердин окистендиргич жана калыбына келтиргич жөндөмдүүлүктөрү төмөнкү претте өзгөрөт, мисалы, металлдар:

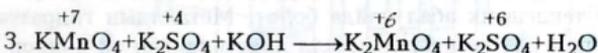
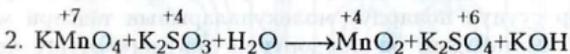
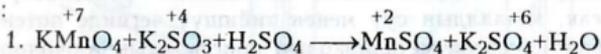


башташкы абалында Me^0 калыбына келтиргич, акыркы абалында $Me^{+(m+n)}$ окистендиргич, ал эми аралык окистенүү абалдарында реакциянын шартына жана реакциялашкан заттын жаратылышына жараша окистендиргич да калыбына келтиргич да боло алат, ал эми металл эместер:



Э^n абалда күчтүү калыбына келтиргичтин максималдуу окистенген абалында ($\text{Э}^{+(m+n)}$) күчтүү окистендиргичтин, ал эми калган окистенүү даражаларында окистендиргичтин да калыбына келтиргичтин да ролун аткарат. Калыбына келтиргичтер: металлдар, суутек, көмүртек, CO, H₂S, SnCl₂, спирттер, альдегиддер, аминдер, терс электрод (катод) ж.б. Окистендиргичтер: O₃, O⁰₂, O₂⁻², ClO⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, галогендер, MnO₄⁻, PbO₂, хроматтар, бихроматтар, оң электрод (анод) ж.б.

Бардык башка реакциялар сыяктуу эле ОККР дагы эквиваленттердин законуна баш иет. Окистендиргич же калыбына келтиргичтин эквиваленти алардын молекулалык массасын кошуп алган же берген электрондорунун санына бөлгөнгө барабар. Төмөнкү ар кандай чөйрөдө жүргөн реакцияларды алсак:



Келтирилген үч реакцияда тең K₂SO₃ түн эквиваленти туруктуу:

$$M_{\text{K}_2\text{SO}_3} = 39 \cdot 2 + 32 + 48 = 158 \text{ м.а.б.}$$

$$\text{Э}_{\text{K}_2\text{SO}_3} = 158 / 2 = 79$$

Ал эми KMnO₄ эквиваленти чөйрөнүн рН жараша калыбына келүү даражасы өзгөрүп жаткандыктан эквиваленти да өзгөрөт:

$$M_{\text{KMnO}_4} = 39 + 55 + 64 = 158 \text{ м.а.б.}$$

$$\text{Биринчи реакцияда: } \text{Э}_{\text{KMnO}_4} = 158 / 5 = 31,6$$

$$\text{Экинчи реакцияда: } \text{Э}_{\text{KMnO}_4} = 158 / 3 = 52,7$$

$$\text{Үчүнчү реакцияда: } \text{Э}_{\text{KMnO}_4} = 158 / 1 = 158$$

Көп сандаган окистенүү-калыбына келүү процесстери тизмектүү же жалгашкан реакциялардын механизми боюнча ишке ашат. Окистенүү-калыбына келүү реакцияларынын техникада, өнөр жайларда, табийгатта, тамак сиңирүү, дем алуу, күйүү ж.б. процесстерде мааниси өтө чоң. Кендерден металлдарды алуу, коррозия, толуп жаткан химиялык продуктуларды алуу жана электрохимиялык процесстердин бардыгы окистенүү жана калыбына келүү реакцияларына негизделген.

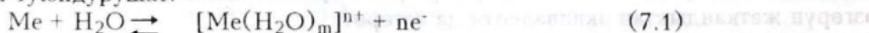
7.5. Электрохимиянын негиздери. Электроддук потенциал

Электрохимия бизге химиялык реакциялардын бир катар маанилүү мүнөздөмөсүн ченөөнүн эксперименталдык методун берет. Электрохимия маңызы боюнча экиге бөлүнөт: электролиз жана электрохимиялык элемент. Электролиз электр тогунун таасири менен химиялык айланыштарды ишке ашыруу. Электрохимиялык же гальваникалык элемент – химиялык айланыштардын натыйжасында электр тогун алуу. Бул карама-каршы

түшүнүктөрдүн экөө тең электролиттик кубулуштардын жалпы закондоруна баш иет. Бир металл экинчи бир металлды тузунан сүрүп чыгаруу реакцияларын изилдөөнүн негизинде өткөн кылымдын 60-жылдарында Н. Н. Бекетов металлдарды активдүүлүктөрүнүн азайышы боюнча катарга жайгаштырган. Бул катар *металлдардын электрохимиялык чыңалуу катары* деп аталат:

$\text{Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Sn, Pb (H) Cu, Hg, Ag, Pt, Au}$.

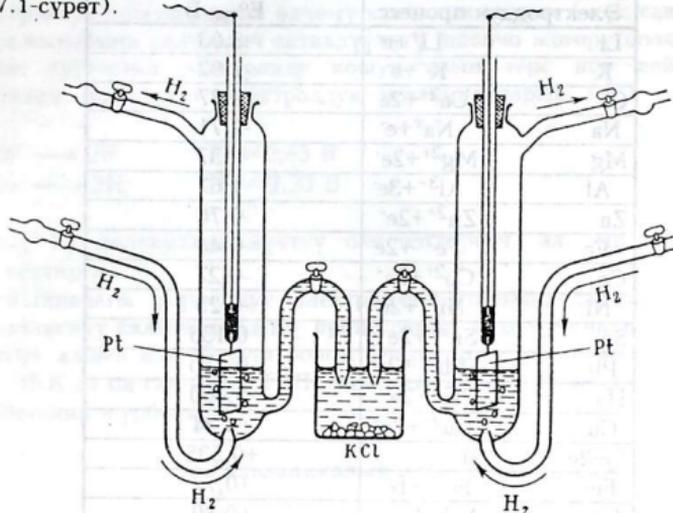
Сүрүп чыгаруу реакциялары суутектин катышуусу менен да жүрөт. Мындай реакцияларды гальваникалык элементтерде ишке ашырып, электр тогун алууга болот. Электрохимиялык элементтердин иштөө принцибин түшүнүү үчүн электроддук потенциал менен таанышалы. Кандайдыр бир металлды сууга матырсак, металлдын суу менен тийишүү чегинде потенциал айырмачылыгы пайда болот, себеби металлдардын кристаллдык торчолорунун муундарындагы оң иондор суунун полярдуу молекулаларынын таасири менен гидратталып сууда эрийт. Металлдын оң иондорунун эритмеге өтүшү чексиз жүрө бербестен тез эле теңдештик абал пайда болот. Металлдын гидратталган оң иондору сууга тегиз таралып кетпестен металл пластинкадан оң иондор эрип сууга өткөндө, пластинкада калган ашыкча электрондордун эсебинен пластинка терс заряддалат. Натыйжада металл – суунун чегинде кош электр катмары пайда болот. Металл – суу системасындагы теңдештикти төмөнкү теңдеме менен туюндурушат:



Мында, Me – металлдын атомдору; $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_m]^{n+}$ металлдын суудагы гидратталган иондору; e^- – металл пластинкасындагы электрондордун саны. Металлды өзүнүн тузунун эритмесине (C=1 моль/л) матырса да ушундай эле кубулуш байкалат, металлдын активдүүлүгүнө жараша металл пластинкасынын заряды эритмеге салыштырмалуу түрдүү болот. Активдүү металлдар өздөрүнүн туздарынын эритмелеринде терс, ал эми металлдык активдүүлүгү өтө аз металлдар оң заряддалышы мүмкүн.

Металл менен анын тузунун ортосундагы пайда болгон заряддардын айырмачылыгы электроддук потенциал деп аталат. Демек, электроддук потенциал металлдын электрондорун берүү жөндөмдүүлүгүнүн же анын химиялык активдүүлүгүнүн чени болуп эсептелет. Металлдын тузунун ар бир концентрациясына ылайык теңдештик абалга өзүнүн теңдештик потенциалы жооп берет. Канчалык металлдын активдүүлүгү жогору болуп тузунун концентрациясы аз болсо, ошончолук металл пластинкасынын терс зарядынын өлчөмү чоң болот. Тескерисинче металлдын активдүүлүгү канчалык төмөн болсо, ошончолук пластинканын оң зарядынын өлчөмү кичине болот. *Өзүнүн тузунун эритмесине матырылган металлдан турган система электрод же гальваникалык жарым элемент* деп аталат, аларды Zn/Zn^{+2} , Fe/Fe^{+2} , Cu/Cu^{+2} ж.б. белгилешет. Тик сызык эритме менен металлдын тийишүү чегин туюндурат. Айрым алынган электроддун потенциалы *абсолюттук потенциал* деп

аталат да, аны так аныктоо мүмкүн эмес. Адатта металлдардын салыштырма потенциалдарын аныкташат. Мындай стандарттык электрод (эталон) катарында потенциалы нөлгө барабар делип стандарттык суутектик электрод кабыл алынган (7.1-сүрөт).



7.1-сүрөт. Стандарттык суутектик электрод

Айнек идишке суутек иондорунун (H^+) концентрациясы 1 моль/л барабар болгудай күкүрт кислотасынын эритмесин куюп, ага көшөк платина менен капталган платина электродун матырышат. Айнек идиштин түбүнөн басымы 1 атм барабар газ абалындагы суутек жиберилип турат. Суутекке каныккан платина (H_2 платинада жакшы эрийт да атомардык абалга өтөт) менен күкүрт кислотасынын эритмесинин чегинде $H^+ + e^-$ теңдештик келип чыгат. Суутектик электродду $H_2/2H^+$ деп шарттуу белгилешет. Бардык элементтердин электрохимиялык потенциалдарын суутектик электродго салыштырмалуу аныкташат. Мындай ыкма менен ченелген металлдардын электроддук потенциалы нормалдуу же стандарттык электроддук потенциал (E°) деп аталат. Демек, элементтин стандарттык электроддук потенциалы (E°) суутектик электроддун потенциалы менен берилген элементтин электроддук потенциалынын айырмачылыгына, б.а. гальваникалык элементтин электр кыймылдаткыч күчүнө барабар:

$$E_{ЭКК} = E_{Э/Э^{m+}} - E_{ФН/Н^+} \quad (7.2)$$

$E^\circ_{H^+/H^+} = 0$ болгондуктан, берилген элементтин $E_{ЭКК} = E^\circ_{Э/Э^{m+}}$. Активдүү металлдардын стандарттык электроддук потенциалдары терс, ал эми активдүүлүгү аз металлдардыкы оң сан (7.1-таблица).

Элементтердин стандарттык электроддук потенциалдары
(E°_{298} , В)

Электроддук процесс	E°_{298} , В
Li $\text{Li}^{+} + e^{-}$	-3,03
K $\text{K}^{+} + e^{-}$	-2,92
Ca $\text{Ca}^{2+} + 2e^{-}$	-2,87
Na $\text{Na}^{+} + e^{-}$	-2,71
Mg $\text{Mg}^{2+} + 2e^{-}$	-2,37
Al $\text{Al}^{3+} + 3e^{-}$	-1,67
Zn $\text{Zn}^{2+} + 2e^{-}$	-0,76
Fe $\text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$	-0,44
Co $\text{Co}^{2+} + 2e^{-}$	-0,27
Ni $\text{Ni}^{2+} + 2e^{-}$	-0,25
Sn $\text{Sn}^{2+} + 2e^{-}$	-0,136
Pb $\text{Pb}^{2+} + 2e^{-}$	-0,126
H_2 $2\text{H}^{+} + 2e^{-}$	-0,000
Cu $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-}$	+0,34
$\text{I}_2 + 2e^{-}$ 2I^{-}	+0,535
Fe^{2+} $\text{Fe}^{3+} + e^{-}$	+0,77
Ag $\text{Ag}^{+} + e^{-}$	+0,80
Hg $\text{Hg}^{2+} + 2e^{-}$	+0,840
$\text{Br}_2 + 2e^{-}$ 2Br^{-}	+1,065
Pt $\text{Pt}^{2+} + 2e^{-}$	+1,20
Au $\text{Au}^{+} + e^{-}$	+1,29
$\text{Cl}_2 + 2e^{-}$ 2Cl^{-}	+1,36
$\text{F}_2 + 2e^{-}$ 2F^{-}	+2,35

7.1-таблицада суутекке чейин металлдардын терс потенциалдары азайып, андан кийинки элементтердин оң потенциалдарынын сандык маанилери көбөйүп жатат. Элементтердин мындай претте жайгаштырылган стандарттык электроддук потенциалдарынын катарын элементтердин чыңалуу же активдүүлүк катары деп аташат. Ошентип, Бекетовдун түзгөн катары эксперименталдык негизде далилденди. Мындагы металлдардын ар бири өзүнөн кийин турган металлдарды эритмедеги бирикмелеринен сүрүп чыгарып калыбына келтирет. Суутекке чейинки турган металлдардын бардыгы кислоталардан суутекти сүрүп чыгарат, ал эми суутектен кийинки металлдар суутекти кислоталардан сүрүп чыгарбайт. Алдыкы металл өзүнөн кийинкиге салыштырмалуу калыбына келтиргич болуп эсептелинет.

Заттардын окистендиргич-калыбына келтиргич активдүүлүктөрүнө сандык мүнөздөмө берүү үчүн электроддук (окистендиргич-калыбына келтиргич) потенциалдардын сандык маанилерин пайдаланышат.

Электроддук потенциалдын өлчөмү канчалык кичине (терс сан) болсо, ал бөлүкчөнүн калыбына келтиргич активдүүлүгү ошончо жогору болот. Мисалга фтор менен суутектин электронду кошуп алып, терс ион пайда кылган процесстеринин нормалдуу электроддук потенциалдарын (E^0) салыштырып көрөлү:

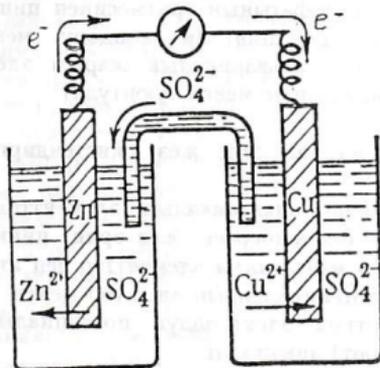


Демек, F_2 молекуласы күчтүү окистендиргич, ал эми H^- - күчтүү калыбына келтиргич.

7.1-таблицадагы нормалдуу электроддук потенциалдардан пайдаланып берилген окистенүү-калыбына келүү процессинин жүрүү мүмкүндүгүн жана ал ОКР багытын алдын ала айтууга болот. Эгерде потенциал айырмачылыгы оң сан, демек ЭКК да оң сан болсо ОКР берилген багытта ишке ашат, ал эми терс сан болсо реакция жүрбөйт.

7.6. Гальваникалык элементтер

Химиялык энергияны электр энергиясына айландыруучу жарым элементтен (эки электроддон) турган система *гальваникалык же электрохимиялык элемент* деп аталат. Эки электродду туюк чынжырга туташтырганда ар биринде биз жогоруда талдаган химиялык реакциялар жүрөт да анда бөлүнгөн энергия электр энергиясына айланат. Мындай



7.2-сүрөт. Даниэл-Якобинин гальваникалык элементинин схемасы

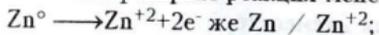
электрохимиялык элементтеги химиялык реакциянын толук теңдемеси эки электроддогу реакциялардын суммасынан турат. Гальваникалык элементте сырткы жана ички чынжыр болот. Сырткы чынжыр электроддорду туташтырган зым өткөргүч, ал эми ички чынжыр электролиттин эритмеси. Мисал катарында өздөрүнүн туздарынын эритмесине матырылган жез менен цинктен даярдалган гальваникалык элементти (Даниэл-Якобинин элементи) карап көрөлү (7.2-сүрөт).

Бир стаканда өзүнүн тузунун эритмесине матырылган цинк, экинчи стаканда өзүнүн тузунун эритмесине матырылган жез электроддору жайгаштырылган. Эки эритме туздук көпүрө менен туташтырылган (ички чынжыр). Сырткы чынжыр туташтырылбаса бул гальваникалык элементтин электроддоруна реакция жүрбөйт. Электроддорду туташтырар замат эле цинк пластинкасы эрип, цинк иондору ($Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$) эритмеге өтөт, жез иондору жез пластинкасына бөлүнүп ($Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$) чөгө баштайт. Цинк-жезден куралган гальваникалык элементти төмөнкү түрдө жазышат:

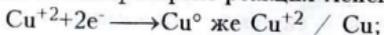


Мындай жазуунун маңызын төмөнкүдөй түшүнүү керек:

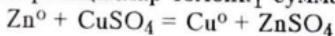
а) цинк тузунун эритмесине матырылган гальваникалык жарым элементтеги процесс төмөнкү жарым реакция менен туюндурулат:



б) жез тузунун эритмесине матырылган гальваникалык жарым элементтеги процесс төмөнкү жарым реакция менен туюндурулат:



в) гальваникалык элементтин ортосундагы эки тик сызык (||) цинк менен жез жарым элементтери бири-бири менен электролити бар айнек түтүк (ички чынжыр) менен туташтырылганын баяндайт. Бул реакциянын жүрүшү менен ички чынжыр боюнча жез сульфатынын эритмесинен цинкти карай сульфат иондор диффузияланышат да, цинктин иондору менен цинк сульфатынын эритмесин пайда кылат. Гальваникалык жарым элементтерде жүргөн реакциялар төмөнкү суммалык теңдеме менен туюнтулат:

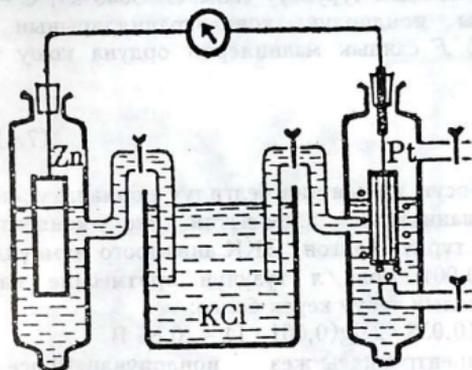


Реакцияда цинк калыбына келтиргич, ал эми жез окистендиргич ролду аткаргандыгы айкын көрүнүп турат.

Эгерде сырткы чынжыр боюнча гальваникалык элементтин тогунун багытына карама-каршы багытталган ток жиберсек, жез эрип, цинк бөлүнөт. Мындай электрохимиялык элементтер *кайталанма элементтер* деп аталат. Эми кээ бир металлдардын электроддук потенциалдарын аныктоо менен таанышып көрөлү. Мисалы, цинктин стандарттык электроддук потенциалы төмөнкү электрохимиялык элементтен (7.3-сүрөт) аныкталат:

Мындай элементтин электр кыймылдаткыч күчү (ЭКК) $E^0_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76$ В. Ушул эле ыкма менен аныкталган жездин стандарттык электроддук

потенциалы: $E^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{+2}} = +0,34 \text{ В}$. 7.1-таблицадагы стандарттык электроддук потенциалдарды гальваникалык элементтин чыңалуусун ЭКК аныктоого пайдаланууга болот.



7.3-сурет. Цинктин стандарттык электроддук потенциалын аныктоочу гальваникалык элементтин схемасы

Ыңгайына жараша стандарттык суутектик электроддон башка электроддор да колдонулат. Алсак, каломелдик электрод, кадмий-сымап электроду ж.б. Буларды *салыштырма электроддор* деп аташат. Мындай электроддун чыңалуусу стандарттык суутектик электродго салыштырмалуу аныкталат. Мисалы, каломель $+0,24 \text{ В}$ стандарттык суутектик электроддун чыңалуусунан көбүрөөк болот.

Гальваникалык элементтердин чыңалуусу электролиттин концентрациясына жараша да өзгөрүшү мүмкүн. Мисалы, цинк жарым элементинин эритмесиндеги цинк тузунун концентрациясын өзгөртсөк, Лешательенин принцибине ылайык цинк менен цинктин иондорунун ортосундагы теңдештик бузулат. Мунун натыйжасында цинк электроддук потенциалы өзгөрөт. Жогоруда көрсөткөндөй $[\text{Zn}^{+2}] = 1 \text{ моль/л}$ болгондогу цинктин стандарттык электроддук потенциалы $-0,76 \text{ В}$, бирок Zn^{+2} концентрациясын азайтсак теңдештик ($\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2e^-$) оң тарапка жылат, б.а. концентрация азайганда цинк электродунун терс зарядынын өлчөмү көбөйөт, демек, потенциал айырмачылыгы да өсөт. Мындай элементтерди *концентрациялык элементтер* деп аташат. Электроддук потенциалга температура менен концентрациянын таасирин көрсөткөн закон ченемдүүлүктөр Нернсттин теңдемеси менен туюндурулат:

$$\varphi = \varphi^0 - \ln C \quad (7.3)$$

Мында, φ – берилген эксперименталдык шартта ченелүүчү элементтин чыңалуусу, φ° – металлдын стандарттык потенциалы; R – универсалдык газдык турактуулук ($R=8,314$ Дж/град.); T – абсолюттук температура (298 К); n – иондун заряды; F – Фарадейдин туруктуу саны ($F=9649$ к); C – берилген эксперименталдык шарттагы иондордун концентрацияларынын катышы, моль/л. Теңдемедеги R , T , F сандык маанилерин ордуна коюу төмөндөгү туюндурманы берет:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + (0,058/n)\lg C \quad (7.4)$$

Бул теңдеме кайсы гана болбосун элементтин белгилүү нормалдуу электроддук потенциалы боюнча гальваникалык элементтин же концентрациялык элементтин (концентрациясы түрдүү болгон) ЭКК аныктоого мүмкүндүк берет. Мисалы, концентрациясы 0,001 моль/л тузунун эритмесине матырылган цинктин электроддук потенциалын табуу керек болсо:

$$E = -0,76 - (0,058/2)\lg(0,001/1) = -0,85 \text{ В}$$

Эми цинк иондорунун концентрациясы жез иондорунан 10 эсе аз болгон электрохимиялык элементтин (-) Zn/Zn^{2+} , 0,1 М || Cu^{2+} , 1 М/ Cu (+) чыңалуусун эсептесек:

$$E = 1,10 - (0,058/2)\lg(0,01/1) = 1,1295 \text{ В}$$

Демек, эки металлдын биринин иондорунун концентрациясын азайтуу гальваникалык элементтин ЭКК көбөйтөт.

$$E = \varphi^{(+)} + \varphi^{(-)}$$

Стандарттык шарттарда эркин энергия менен гальваникалык элементтин ортосунда төмөнкүдөй байланыш бар: бир жагынан, 1 моль зат реакциялашканда гальваникалык элементтин аткарган максималдуу электрлик жумушу ($A_{э.ж.}$) төмөнкү теңдеме менен аныкталат:

$$A_{э.ж.} = nFE \quad (7.5)$$

экинчи жагынан, максималдуу пайдалуу жумуш бош энергияга барабар:

$$A_{п.ж.} = -\Delta G$$

$A_{э.ж.} = A_{п.ж.}$ болгондуктан:

$$-\Delta G = nFE \quad (7.6)$$

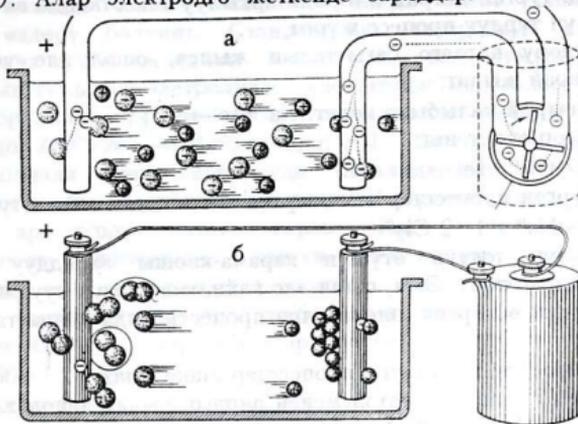
Теңдеме химиялык энергиянын электр энергиясына жана электр энергиясынын химиялык энергияга айлануу мүмкүндүгүн туюндурат. Гальваникалык элементтин ЭКК өтө так ченеп алуу мүмкүн болгондуктан, бул эркин энергияны аныктоонун эн сезгич ыкмасы болуп эсептелет.

7.7. Электролиз

Электролит аркылуу электр тогу өткөндө электроддордо жүргөн окистенүү жана калыбына келүү химиялык процесстери электролиз

деп аталат. Электролизди электролизер деп аталган аспапта жүргүзүшөт (7.4-сүрөт).

Электролиттин эритмесине матырылган электроддорду токту булагы менен туташтырганда андагы оң иондор катодго, терс иондор анодго жылышат (7.4-сүрөт, а). Алар электродго жеткенде заряддарын жоготуп, эритмеден



7.4-сүрөт. Электролизер схемасы

бөлүнүшөт же өз ара аракеттенишип электролиздин экинчилик продуктуларын пайда кылышат. Электроддор көпчүлүк убактарда маталдардан даярдалат, кээде ток өткөргүч металл эместерден да жасашат (көмүр, графит). Мисалы, суутек хлоридинин суудагы эритмесине платина электроддорду матырып электр тогун жиберсек, төмөнкү процесстер жүрөт:

1. Катодто – ашыкча электрондор болгондуктан, ага суутек иондору тартылып, жетпеген электронун кошуп алат да электронейтралдуу атомго ($H^+ + 1e^- \rightarrow H^0$) айланат. Ал суутектин атомдору биригип ($H^0 + H^0 \rightarrow H_2 \uparrow$) молекуласын пайда кылгандыктан катоддо газ абалындагы суутек бөлүнөт ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$) калыбына келүү).

2. Аноддо – электрондор жетпегендиктен ага терс зардуу хлор иондору тартылат. Электроддо хлор иондору электрондорун бериш зарядын жоготот ($Cl^- \rightarrow Cl + e^-$). Хлор атомдору молекулага биригип ($Cl^0 + Cl^0 = Cl_2 \uparrow$) газ абалындагы хлор бөлүнөт ($2Cl^- \rightarrow 2e^- + Cl_2^0$ - окистенүү).

Туздардын суудагы эритмелери аркылуу электр тогу өткөндө сууда өтө аз санда болсо дагы суутек менен гидроксил иондору болгондуктан, ар бир электродго заряддары окшош эки ион тартылат: катодго – металл менен суутек иондору, анодго – кислоталык калдык менен гидроксил иондору. Электроддо кайсы иондор зарядын жоготору алардын стандарттык электроддук потенциалдарына, концентрациясына, электроддун формасына жана

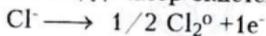
жаратылышына багынычтуу болот. Бирдей шарттарда суутектен кийин жайгашкан металлдардын иондору жеңил, ал эми суутекке чейин турган металлдардын иондору зарядын кыйындык менен жоготушат. Мисалга натрий хлоридинин электролизин талдап көрөлү.

Балкып эрип турган натрий хлориди аркылуу ток өткөндө электроддордо бир эле убакытта үч түрдүү процесс жүрөт,

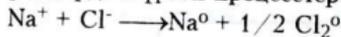
1. Na^+ иондору катодго багытталып жылса, ошол эле убакытта Cl^- иондору анодду карай жылат;

2. Катоддо натрий калыбына келет: $\text{Na}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Na}^0$;

3. Аноддо хлор окистенет:



Электроддордо жүргөн процесстер төмөнкү жалпы теңдеме менен туюндурулат:

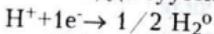


Электролит аркылуу токту өтүшүн карама-каршы заряддуу иондордун багыттуу жылышы шарттайт. Эми, ошол эле кайнатма туздун суудагы эритмеси аркылуу электр тогун өткөрсөк, электролиз процесси алда канча татаал жүрөт (№ 8 - тиркеме).

Мында электроддордо төмөнкү процесстер ишке ашат:

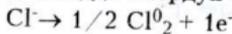
1. Na^+ менен Cl^- иондору катод менен анодго жылат; ошол эле убакытта эритмеде аз болсо да H^+ жана OH^- иондору болгондуктан алар да катод менен анодго тартылат.

2. Катоддо суутектин калыбына келүү процесси жүрөт да



бөлүнөт, Na^+ өзгөрүүсүз эритмеде калат.

3. Аноддо хлордун окистенүү процесси:



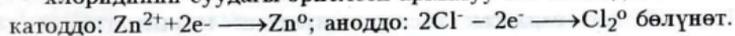
ишке ашып, OH^- концентрациясы өзгөрүүсүз калат.

Электродго тартылган иондордун кайсынысы калыбына келерин же окистенерин, алардын электроддук потенциалдарынын сандык маанилери аныктайт. Жалпы алганда, кайсы процесстин кыймылдаткыч күчү азыраак болсо, ошол реакция ишке ашат. Жогорудагы мисалга суутек иону натрий ионунан алда канча жеңил калыбына келет, ал эми хлор иону гидроксил ионунан жеңил окистенет. Ошондуктан, убакыт өткөн сайын улам суунун жаңы молекулалары иондошуп отуруп электролизерде гидроксил иондору менен натрий катиондору топтоло берет. NaOH ты техникада алуу ушул процеске негизделген.

Ошондуктан натрий, калий, кальций, магний ж.б. активдүү металлдардын туздарынын суудагы эритмелерин электролиздегенде катоддо металлдар эмес суутек бөлүнөт, аноддо иод, бром, күкүрт же хлордун иондору бөлүнүп, гидроксил өзгөрүүсүз калат, ал эми нитрат, сульфат, перхлорат, фосфат сыяктуу татаал аниондор эритмеде болсо, алар өзгөрүүсүз калып аноддо гидроксил-иондору зарядын жоготуп кычкылтек бөлүнөт:



Эгерде эритмеде активдүүлүгү азыраак темир, никель, калай ж.б. иондор болсо, теория боюнча катоддо суутек бөлүнүү керек эле, бирок ал бөлүнбөйт, себеби: биринчиден, сууда суутектин иондорунун концентрациясы өтө аз жана экинчиден катоддо ашыкча чыңалуу пайда болот, ошондуктан аталган металлдар өздөрү бөлүнөт. Стандарттык электроддук потенциалдарынын өлчөмү боюнча суутектен кийин жайгашкан жез, күмүш, платина сыяктуу металлдардын туздарын элетролиздегенде катоддо металлдар бөлүнөт. Мисалы: цинк хлоридинин суудагы эритмеси аркылуу ток өткөндө:



Элетролизди ишке ашырууда металлдардын активдүүлүгү түрдүү болгондуктан ар бир металлдын эритмеден бөлүнүшү үчүн жиберилген токту чыңалуусу ар түрдүү болуу керек. Ток булагынан электролитти электролиздөөгө жиберилген токту эң кичине чыңалуусу берилген электролиттин ажыроо чыңалуусу деп аталат. Демек, жогоруда көрсөтүлгөн туз кислотасын электролиздөө үчүн жиберилген токту чыңалуусу 1,36 В кем болбоо керек. Цинк хлоридинин эритмесин элетролиздөө үчүн:

$$\varphi = 1,36 - (-0,76) = 2,12 \text{ В}$$

кем эмес чыңалуудагы ток жиберүү керек.

Эгерде эритмеде бир нече иондор (мисалы, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pt^{2+}) болсо, катоддо барынан мурда платинанын $\varphi_{\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}}^0 = +1,20 \text{ В}$, андан кийин жездин ($\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34 \text{ В}$) иондору толук бөлүнүп бүткөндөн кийин гана цинк бөлүнө баштайт ($\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}$). Металлдарды бири-биринен электролиттик бөлүү, тазалоо, жабуу ушул процесстерге негизделген.

Күкүрт кислотасын коргошундан даярдалган катод жана платинадан жасалган анодду колдонуп электролиздегенде анын ажыроо чыңалуусу 1,60 В барабар, ал эми платина – катоддун, коргошун – аноддун ролун аткарса, анын ажыроо чыңалуусу 2,25 В болуп көбөйүп калат. Мындай кубулуштар газ абалындагы заттар бөлүнгөн бардык электроддордо байкалат.

Эксперименталдык ажыроо потенциалы менен теория боюнча эсептеп табылган ажыроо потенциалдардын ортосундагы айырмачылык ашыкча чыңалуу деп аталат. Электроддордогу ашыкча чыңалуу туруктуу өлчөмгө ээ болбойт, себеби ал электроддун материалына, формасына, үстүңкү бетинин абалына, электролиттин жаратылышына, токту тыгыздыгына жараша өзгөрөт. Мисалы, суутектин ашыкча чыңалуусу: көпшөк платинада – 0,00; жалтырак платинада – 0,09 В; никелде – 0,21 В; коргошунда – 0,64 В; цинкте – 0,70 В га барабар. Ушул металлдардан даярдалган аноддогу кычкылтектин ашыкча чыңалуусу: 0,25; 0,45; 0,06; 0,31 В га барабар.

Жалтырак платинадан жасалган катоддогу суутектин ашыкча чыңалуусу 0,90 В, кычкылтектики 0,45 В. Экөөнүн суммасы 0,54 В. Суунун ажыроо чыңалуусу ($E=1,21 \text{ В}$) $1,21+0,54=1,75 \text{ В}$ го барабар болуу керек, чынында эле

ушул 1,75 В претиндеги чыңалуудагы ток сууну электролиздөөгө жумшалары тажрыйбада аныкталган.

Электр тогу кубаттуу окистендиргич жана калыбына-келтиргич болуп эсептелет. Ошондуктан көпчүлүк активдүү металлдарды (щелочтуу жана щелочтуу жер металлдары, активдүү металл эместерди фтор, кычкылтек ж.б.) алуу электролиз кубулуштарына негизделген.

7.8. Электролиз закондору

М. Фарадей көп сандаган эксперименталдык маалыматтарды талдап отуруп электролиз учурунда электролит аркылуу өткөн электр тогунун өлчөмү менен электроддордо бөлүнгөн заттардын ортосундагы көз карандылыкты аныктаган. Ал өзүнүн ачкан закондоруна төмөнкүдөй аныктама берген:

1. Электроддордо эриген же бөлүнгөн заттардын өлчөмү эритмеден өткөн электр тогуна түз пропорциялаш.

2. Бирдей сандагы электр тогу өткөндө электроддордо эквиваленттери бирдей заттар эрийт же бөлүнөт. Фарадей закондорунун тууралыгын төмөнкү тажрыйбадан эле көрүүгө болот. Төрт стакандын биринчисине – күмүш нитратынын, экинчисине – жез хлоридинин, үчүнчүсүнө – суюлтулган күкүрт кислотасынын, төртүнчүсүнө – алтын (III) хлоридинин эритмелери куюлган. Бул стакандар өз ара электролит толтурулган (ички чынжыр) айнек түтүктөр менен кошулган. Булардын биринчи жана төртүнчү стакандарына электроддор матырылып, токтуң булагына туташтырылган. Мындай шартта бардык эритмелерден бирдей сандагы электр тогу өтөт. Эгерде 1 г же 11,2 л суутек бөлүнгөнгө чейин ток жиберип, анан ток жиберүүнү токтогуп койсок, ар бир стаканда төмөнкүдөй өлчөмдөгү заттар бөлүнөт: күмүш – 107,87 г; жез – 31,77 г; алтын – 65,66 г; кычкылтек – 8 г. Бул бөлүнүп чыккан заттардын ар биринин массалары, алардын ар биринин эквивалентине барабар. Ошентип: заттын бир эквиваленти бөлүнүп чыгышы үчүн эритме аркылуу 26,8 ампер-саат электр тогу өтүү керек. $26,8 \text{ саат} = 96494 \text{ а} \cdot \text{сек}$ Фарадей константасы (F) деп аталат.

Эритме аркылуу 1 кулон же 1 а·сек электр тогу өткөндө электроддордо бөлүнгөн элементтин массалык сандары электрохимиялык эквивалент деп аталат.

Электрохимиялык эквиваленттин ($\mathcal{E}_{\text{ХЭ}}$), химиялык эквиваленттин ($\mathcal{E}_{\text{Х}}$) жана Фарадей санынын (F) ортосунда төмөнкүдөй катыш бар:

$$\mathcal{E}_{\text{ХЭ}} = \mathcal{E}_{\text{Х}} / F \quad (7.7)$$

Демек, электроддо 1 эквивалент зат бөлүнүшү үчүн эритме аркылуу 1F электр тогу өтүү керек. Фарадей закондору электрдин элементардык зарядын ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ кулон) жана Фарадейдин туруктуу санын (96494 кулон) абдан так аныктоого мүмкүндүк берет. Элементардык электр заряды (e) менен

Фарадей константасынан (F) Авогадро санын (N) аныктап алууга болот:

$$N = F / e$$

Фарадей константасы (F) электролиз убагында белгилүү өлчөмдөгү затты бөлүп алуу үчүн канча электр тогу зарыл экендигин, же тескерисинче, белгилүү бир убакытта (t) өткөн токтун күчүн (I) ченеп алып, электроддордо канча зат бөлүнө тургандыгын эсептеп алууга мүмүндүк берет:

$$m = (It \cdot \mathcal{A}_x) / F \quad (7.8)$$

Мында, m-электроддо бөлүнгөн заттын массасы (г); I-токтун күчү (ампер); t-убакыт (секунд); \mathcal{A}_x -заттын эквиваленти. Металлдарды чөктүрүү процесстери электролиз кубулуштарына негизделген. Эритме аркылуу электр тогу өткөндө катоддун үстүнкү бетине зарядын жоготуп металл бөлүнөт. Катоддо бөлүнгөн металлдардын структурасы жана касиеттери металлдын кристаллдашкан шарттарына көз каранды болот. Ал шарттар: электролиттин составы, электролиздин режими (токтун тыгыздыгы, электролиттин температурасы), электроддун жаратылышы ж.б. Гальванотехника колдонуу максатына жараша эки топко бөлүнөт: гальваностегия жана гальванопластика.

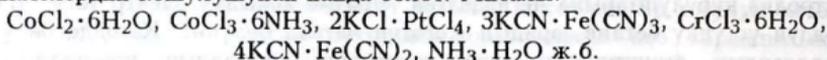
Гальваностегия - металлдарды коррозиядан сактоо, аларга кооз түс берүү, механизмдердин сүрүлүүгө дуушар болуучу бетин бекемдөө, тетиктердин үстүнкү бетинин өткөргүчтүгүн жогорулатуу, каңдоо процесстерин жеңилдетүү максатында тетиктин бетине металлдын өтө нык катмарын чөгөрүү процесстери. Тетиктерге жакшынакай тунарбаган жалтырак түс берүү үчүн аларды жез - никель - хром схемасы боюнча жабуу жүргүзүлөт. Жез менен никелдин нык катмары металлды коррозиядан сактайт, ал эми үстүнкү бетине капталган хромдун өтө жука катмары тетиктердин көп убакыт кооз жалтырак түсүн сактоосун камсыз кылат.

Гальванопластика - металл менен металл эмес формасы ар түрдүү тетиктердин, буюмдардын так металлдык көчүрмөлөрүн, металл эместер аркылуу формалоо процесси.

8-глава. КОМПЛЕКСТИК БИРИКМЕЛЕР

Валенттүүлүк жана заттардын структурасы жөнүндөгү көз караштар илимде пайда болгондон кийин жалпы химиялык бирикмелерди эки топко бөлүшкөн: а) Жөнөкөй бирикмелер, булар элементтердин түздөн-түз аракеттенишинен пайда болот. Мисалы: H_2O , NH_3 , CoCl_2 , CoCl_3 , PtCl_2 , PtCl_4 , KCl , $\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$ ж.б. Бул бирикмелердин пайда болушу валенттүүлүк жөнүндөгү окуунун негизинде жеңил түшүндүрүлөт.

б) Молекулалык же комплекстик бирикмелер, булар жөнөкөй бирикмелердин кошулушунан пайда болот. Мисалы:



Комплекстик бирикмелердин пайда болушун валенттүүлүк жөнүндөгү окуунун негизинде түшүндүрүү мүмкүн эмес. Комплекстик бирикмелер атомдук бирикмелерден алда канча көп түрдүү болуу менен бирге пайда болуу шарттары, составы, жаратылышы, түзүлүшү жана туруктуулугу боюнча беккин айырмаланышат, алардын көбү ысытууда составдык бөлүктөрүнө ажырап кетсе, башкалары суюктукта эригенде эле иондорго ажырап кетет, кээ бирлери электр тогун өткөрсө, кээси өткөрбөйт. Комплекстик бирикмелер өтө көп түрдүү болгондуктан, ага берилген формулировкалардын (Вернер, Пфейффер, Чугаев, Черняев, Некрасов, Файль, Гринберг ж.б.) бири дагы алардын бардык түрлөрүн толук мүнөздөй албайт.

Бул аныктамалардын ичинен А. А. Гринбергдин аныктамасы комплекстик бирикмелердин көпчүлүгүн кучагына алат:

Эритмеде да, кристаллда да өз алдынча жашоого жөндөмдүү оң жана терс заряддуу татаал ионду пайда кылган молекулалык заттар *комплекстик бирикмелер* деп аталат. Айрым учурда мындай татаал иондун заряды нөлгө барабар болот.

Зарядынын тибин боюнча комплекстик ион комплекстик катион же анион болушу мүмкүн. Алсак, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ - комплекстик катиондор; $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - комплекстик аниондор.

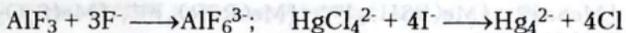
Иондошпогон, демек, электр тогун өткөрбөгөн электронейтралдуу комплекстер да болот. Мисалы:



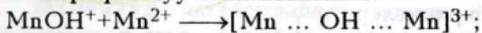
Жогоруда келтирилген формулировка көп ядролуу жана электронейтралдуу атомдор менен электронейтралдуу молекулалардан пайда болгон комплекстерди ичине камтыбайт. Ошентип, комплекстик бирикмелер өтө көп түрдүү болгондуктан алардын жаратылышын, пайда болуу механизмн так бир аныктама менен туюндуруу өтө кыйын.

Комплекстик бирикмелер кошуп алуу, сүрүп чыгаруу, орун алмашуу, көпүрөчө пайда кылуу ж.б. процесстерде пайда болушат:

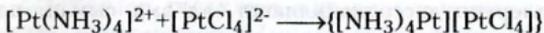




Көп ядролуу комплекстик бирикмелердеги борбордук иондор көпүрөчөлөр аркылуу байланышышат:



Комплекстик бирикмелер өз ара аракеттенишип артыкча комплекстерди (димер, тример ж.б.) пайда кылышы мүмкүн:



Жогоруда айтылгандарды эске алып, комплекстик бирикмелерди төмөнкүдөй формулировкалоого болот:

Кристаллдык абалда туруктуу, эритмеде оң жана терс иондорго ажыраган же электронейтралдуу молекулалар түрүндө жүргөн составы татаал заттар комплекстик бирикмелер деп аталат.

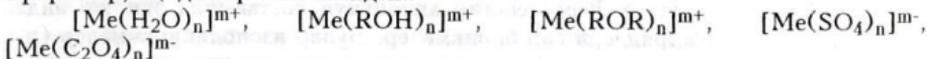
8.1. Комплекстик бирикмелердин классификациясы

Комплекстик бирикмелер өтө көп түрдүү болгондуктан аларды белгилүү бир системага келтирип окуп үйрөнүү ыңгайлуу. Бирок мындай системага салуу өтө татаал иш, себеби комплекстик бирикмелерди заряддары, химиялык байланыштарынын түрү, координациялык сандары, борбордук атомдордун окстенүү даражалары, лигандардын жаратылышы, касиеттеринин окшоштуктары боюнча классификациялоолор. Алардын ичинен И. И. Черняев менен А. А. Гринбердин комплекстик бирикмелерди классификациялоосу кеңири белгилүү. Комплекстик бирикмелердин пайда болуу механизмдерин лигандардын донордук атомдору, комплекстердин иондошуу жөндөмдүүлүктөрүн ж.б. касиеттери менен белгилери боюнча төмөнкү класстарга ажыратышат:

1. *Молекуласынын составында азоту бар компоненттер* менен туздардан пайда болгон продуктулар. Буларга аммиактар, амминаттар, амиддер ж.б. кирет:



2. *Молекуласынын составында кычкылтеги бар компоненттер* менен туздардын продуктулары. Буларга кристаллогидраттар, алкоголяттар, эфираттар, ацидаттар ж.б. таандык:



3. *Составында күкүрттүн атому бар молекулалар менен туздардан пайда болгон комплекстер.* Буларга сульфиддер, гидросульфиддер, тиоалкоголяттар, тиоэфираттар, тиоамиддер, тиоацидаттар ж.б. кирет:

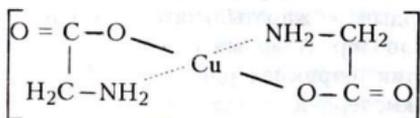
$[Me(HS)_n]^{m-}$, $[MeSn]^{m-}$, $[Me(RSH)_n]^{m+}$, $[Me(RSR)_n]^{m+}$, $[Me(S_2O_3)_n]^{m-}$, $[Me(CS_3)_n]^{m-}$, $[Me(CSN_2H_4)_n]^{m+}$

4. Кош туздар тибиндеги комплекстик бирикмелер – эки туздун өз ара аракеттенишинен пайда болгон бирикмелер:

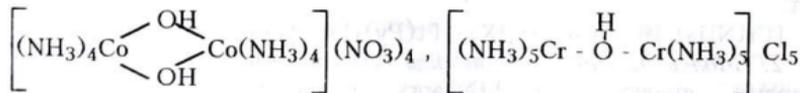
$3KCN \cdot Fe(CN)_3$, $4KCN \cdot Fe(CN)_2$, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ж.б.д.у.с.

Келтирилген бирикмелердин жаратылышы, пайда болуу механизмдери бирдей, бирок суудагы эритмеде булардын туруктуулуктары ар башка. Алсак, магнийдин, алюминийдин, кадмийдин комплекстик бирикмелери толугу менен бардык составдык бөлүкчөлөрүнө диссоциацияланат, ал эми сымап, платина жана темирдин кош туздары калий иондору менен комплекстик иондорго гана диссоциацияланышкандыктан эритмеде платина, темир, хлор, циандын иондору болбойт. Демек, кош туздардын салыштырма туруктуулугу кеңири чекте өзгөрмөлүү, ал эми касиеттери эриткичтин жаратылышына көз каранды болот.

5. Ички комплекстик (хелаттык) бирикмелер, электролит эмес типтеги циклдүү комплекстер. Мындай бирикмелерди башкы валенттүүлүгү жана кошумча валенттүүлүгү менен борбордук ионго координацияланган заттар – аминокислоталар, аминоспирттер ж.б. пайда кылат. Алсак, аминокислоталардын өкүлү болгон аминоуксус кислотасы (гликокол же глицин) жез иону менен аракеттенишкенде анын суутеги жез менен орун алмашып башкы валенттүүлүгү боюнча, ал эми аминогруппасынын азоту жез менен кошумча валенттүүлүгүнүн эсебинен байланышат да глицин эки координациялык орунду ээлейт:

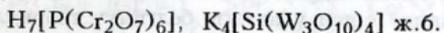


6. Көп ядролуу комплекстер – ички координациялык сферасында металлдардын эки же андан көп атомдору бар бирикмелер. Ал борбордук атомдор өз ара “көпүрөчө” деп аталган атомдордун группалары же атомдор аркылуу байланышат. Мисалы:



7. Полибирикмелер. Комплекстик анионунун составында эки же андан көп кислоталык ангидриддери бар бирикмелер. Булар изополибирикмелер (изо – бирдей, поли – көп), комплекстик аниондору бир түрдүү ангидриддерден $K_2Cr_2O_7$, $K_2W_2O_7$, $K_2Cr_3O_{10}$ ж.б., ал эми гетерополибирикмелерде (гетеро –

түрдүү) комплекстин аниондору эки же андан көп кислоталык ангидриддерден турат:



8. *Полигалид, полисульфид тиштеги комплекстер* – галогенид же сульфид-иондор борбордук атомдун ролун аткарыш, алардын тегерегинде лиганддардын ролун галогендердин молекулалары, же күкүрт, селен ж.б. атомдор аткарган бирикмелер. Мисалы: $\text{K}[\text{ICl}_2]$, $\text{Cs}[\text{I}_5]$, $\text{K}[\text{I}_3]$, $\text{NaH}[\text{S}_8]$, $\text{Rb}[\text{ICl}_4]$ ж.б.

9. *Олефиндер тибиндеги каныкпаган молекулалар менен металлдардын комплекстик бирикмелери*. Мындай бирикмелер металдын электронейтралдуу атому менен лиганддын ролун этилен, ацетилен жана алардын аналогдору, карбонилдер, нитрозилдер ж.б. аткарышат. Мисалы: $\text{Mn}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ж.б.

10. *Комплекстик гидриддер*. Мисалы: $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.

11. *Металлорганикалык бирикмелерден пайда болгон комплекстер*. Мисалы: $\text{Na}[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$, $\text{Li}_3[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ ж.б. бирикмелердеги металлдардын окстенүү даражалары: Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Булардын ичинен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ – дициклопентадиенил “ферроцен” деген ат менен белгилүү комплекстерде металл көпүрөөчүнүн ролун аткарат, сандвич тибиндеги бирикмелер (сандвич – бутерброд).

12. *Артыкча комплекстик бирикмелер* – комплекстик бирикмелердин бири-бири менен, жөнөкөй бирикмелер менен аракеттенишинен пайда болгон бирикмелер. Буларга көп сандаган кристаллогидраттар, аммиактар, аминаттар ж.б. кирет. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\epsilon\text{n})_2]\text{Cl}_2 \cdot [\text{PtCl}_4]$

Биздин негизги максат химияны окуп үйрөнүүдө өтө керектүү комплекстик бирикмелердин бөтөнчөлүктөрүн, пайда болуу механизми менен шарттарын, түзүлүштөрүн, стереохимиясын, туруктуулугун, составын жана касиеттерин мүнөздөгөн жалпы закон ченемдүүлүктөр менен тааныштыруу. Азыр органикалык эмес химиянын өрчүп өнүгүшүндө өтө чоң ролду ойногон координациялык теория менен таанышып көрөлү.

8.2. Координациялык теория

Теория комплекстик бирикмелердин жаратылышын чагылдыруу үчүн төмөнкүдөй суроолорго жооп берет.

– Комплекстик бирикмелер эмне үчүн пайда болот? – Алардын составы кайсы эрежелерге негизделген? – Кислоталык калдыктар борбордук ион менен эмне себептен бирде ионогендик, башка учурда ионогендик эмес байланыштарды пайда кылат? – Комплекстик бирикменин составы менен лиганддын функциясында кандай байланыш бар? – Изомерия кубулуштары эмнеге негизделген ж.б.? Биринчи теориялар жаралган мезгилдерде көп маселелер – валенттүүлүк, мезгилдик закон, химиялык түзүлүш, электролиттик

диссоциация теориялары ж. б. чечиле элек болчу, ошондуктан жогоруда коюлган суроолорду так түшүндүрүү мүмкүн болбогондугу табигый иш.

1893-жылы А. Вернер (Германия) ошол убактагы белгилүү теорияларды талдап, топтолгон эксперименталдык материалдарды жана өзүнүн тажрыйбаларын жыйынтыктап, координациялык теориянын негизги жоболорун иштеп чыкты:

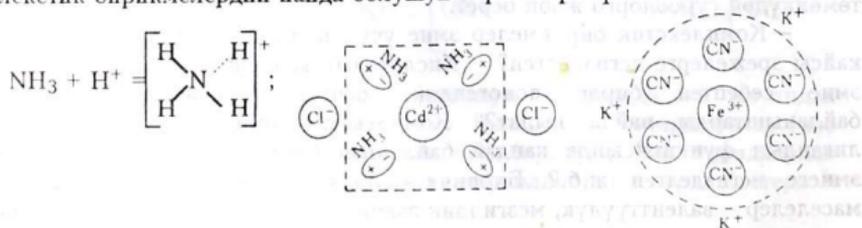
1. Валенттүүлүк жөнүндөгү классикалык окууну толук кайрадан карап чыгуу керек.
2. Башкы жана кошумча валенттүүлүк.
3. Борборго координациялануу: а) борбордук атом же ион (комплекс пайда кылуучу); б) лиганд; в) координациялык сан; г) комплекстик бирикменин ички сферасы; д) комплекстик бирикменин тышкы сферасы.
4. Комплекстик бирикмелердин изомериясы (стереохимиялык көз караштар).

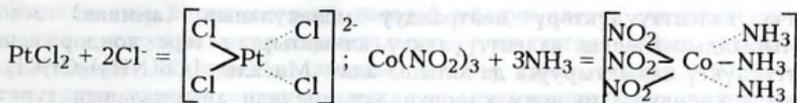
А. Вернер өзүнүн координациялык теориясын жогоруда келтирилген жоболордун негизинде абдан түшүнүктүү чечкендиктен, бул теория жарыяланары менен окумуштуулардын кызыгуусуна татыктуу болуп, органикалык эмес химияга стереохимиялык көз караштарды киргизип, анын өтө тез таанылып өрчүшүнө түрткү болду.

Башкы валенттүүлүк бирикме пайда болгондо элементтердин көрсөткөн классикалык валенттүүлүктөрүнө жооп берет. Мисалы: NaCl , H_2O , NH_3 , CH_4 , C_4H_{10} , MnCl_2 , CdS , MgO ж. б. Бул бирикмелерде натрий, суутек +1 валенттүү; хлор, бром -1 валенттүү; кадмий, магний +2, кычкылтек, күкүрт -2; азот -3; көмүртек +4 валенттүү.

Кошумча валенттүүлүктүн эсебинен жөнөкөй бирикмелердин молекулалары өз ара аракеттенишип комплекстик бирикмелерди пайда кылышат. Комплекстик бирикме пайда болгондо борбордук атомдун жогорку валенттик абалдарын да, төмөнкү валенттик абалдарын да стабилдештирет (туруктуу кылат). Алсак, эки валенттүү абал күмүшкө мүнөздүү эмес, ал туруксуз, жеңил эле ажырап кетет, бирок анын комплекстери туруктуу; темирдин эки валенттүү бирикмелери туруксуз, ал жеңил окистенип үч валенттүү темирдин туздарына айланып кетет, бирок анын комплекстери стабилдүү же Co^{3+} туруксуз, ал эми комплекстери абдан туруктуу.

Адатта башкы валенттүүлүктү сызыкча, ал эми кошумча валенттүүлүктү пунктир менен белгилөө ыңгайлуу жана түшүнүктүү. Мисалга бир катар комплекстик бирикмелердин пайда болушун карап көрөлү:



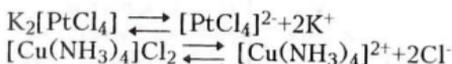


Келтирилген мисалдарда аммиактагы азоттун атому суутектин бир катионун, жез катиону аммиактын төрт молекуласын, платина хлориди хлордун эки ионун, кобальт нитрити аммиактын үч молекуласын кошумча валенттүүлүктүн эсебинен кошуп алышты. Бул комплекстик иондордо азот, жез, платина, кобальт борбордук орунду ээлеп, алардын тегерегинде H^+ , NH_3 , Cl^- сыяктуу иондор жана молекулалар жайгашкандыгы көрүнүп турат. Мындай борбордук орунду ээлеген атомдорду жана иондорду *комплекс пайда кылуучу же борбордук атом же борбордук ион* деп аташат.

Демек, ар бир борбордук атомдун же иондун тегерегине белгилүү сандагы иондор же нейтралдык молекулалар топтолушат. Алар *лиганддар* деп аталат.

Комплекс пайда кылуучунун милдетин көпчүлүгү жогоруда көрсөтүлгөндөй металлдардын катиондору, кээде металлдын нейтралдуу атомдору: $[\text{Mn}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ же терс электрдүү элементтердин атомдору: $[\text{NH}_4]^+$, $[\text{H}_3\text{O}]^+$, $[\text{ICl}_2]^-$, $[\text{I}_3]^-$, $[\text{HS}_8]^-$ да аткарышы мүмкүн.

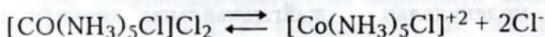
Борбордук ион өзүнүн тегерегинде жайгашкан лиганддары менен бирге комплекстик бирикменин *ички координациялык сферасын* түзөт. Комплекстик бирикменин формуласын жазганда борбордук ион менен байланышкан комплекстин ички сферасындагы лиганддарды чогуу чарчы кашаага алып жазышат: $[\text{NH}_4]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$. Комплекстик бирикменин сырткы сферасы негизинен жөнөкөй иондордон турат, ички сфераны түзгөн борбордук ион менен лиганддардын ортосунда ионогендик эмес байланыш блогондуктан, алар составдык бөлүктөрүнө ажырап иондошпойт, ал эми сырткы сферадагы иондордун борбордук ион менен байланышы ионогендик болгондуктан алар эритмеде эркин иондор түрүндө жүрүшөт. Ошентип, комплекстик бирикмелер эритмеде комплекстик ионго (ички сфера) жана сырткы сферанын жөнөкөй иондоруна диссоциацияланышат:



Ал эми лиганддардын бардыгы ички сферага жайгашып, сырткы сфералары бош калган комплекстик бирикмелер, мисалы, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$ иондошпойт, демек, электр тогун өткөрүшпөйт.

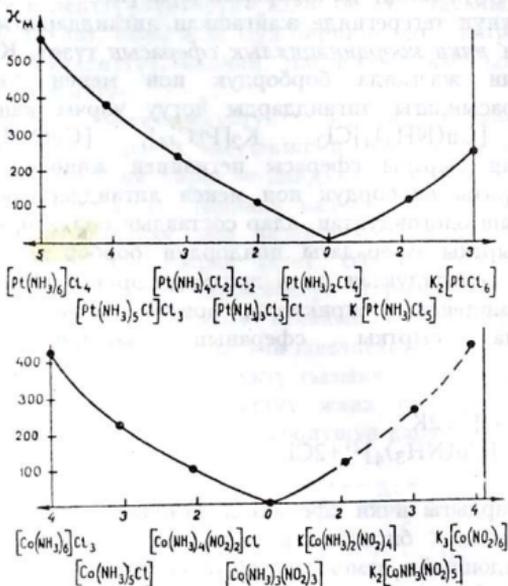
Борбордук иондун башкы валенттүүлүктөрү терс иондор менен гана каныктырылса, кошумча валенттүүлүктөрү терс иондор менен да нейтралдык молекулалар менен да каныктырыла алат. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ кобальттын бардык

кошумча валенттүүлүктөрү нейтралдуу молекуланын (аммиак) эсебинен каныктырылды. Башкы валенттүүлүктү каныктырган терс иондор кошумча валенттүүлүктү каныктырууга да катыша алат. Мисалы, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Бул бирикмеде хлордун бир иону хлордун эки ионунан айырмаланып турат. Ал хлордун иону калган эки хлордун ионуна караганда кобальтка жакын жайгашкан. Ошондуктан кобальт менен хлордун бир ионунун ортосунда ионогендик эмес, ал эми сырткы сферадагы хлордун эки иону менен ионогендик байланыш ишке ашат. Эритмеде бул бирикме комплекстик ионго жана эки хлор ионуна диссоциацияланат:



А. Вернер лиганддардын кайсынысы ички, кайсынысы сырткы сферада жайгашкандыгын иондордун саны боюнча аныктоонун методун сунуш кылган. Ал метод эритмедеги комплекстерге жасаган түрдүү химиялык жана физикалык факторлордун таасирин изилдөөгө негизделген.

Вернер менен Миолати комплекстик бирикмелердин молдук электр өткөргүчтүгүн ченеп, комплекстин составы менен анын электр өткөргүчтүгүнүн көз карандылыгын баяндаган диаграммаларды түзүшкөн (8.1-сүрөт).



8.1-сүрөт. Комплекстик бирикмелердин молекулалык электр өткөргүчтүгүнүн диаграммалары

Комплекстик бирикмелердин мындай молдук электр өткөргүчтүгү менен составынын ортосундагы көз карандылыкты туюндурган сандык катыштардын диаграммаларын Вернер-Миолатинин катары деп аташат. Комплекстик бирикмелердин иондук составын химиялык ыкма менен да далилдөөгө болот. 8.1-сүрөттө келтирилген платинанын комплекстик бирикмелерине күмүш нитратынын эритмесин куйсак, акыркы үч комплекстен чөкмө пайда болбойт, ал эми биринчи төрт комплекстин ар биринин бир молунан 1, 2, 3, 4 моль күмүш хлориди чөгөт. Кобальттын комплекстик бирикмелеринде да ушундай эле кубулуштар байкалат, б.а. биринчи үч комплекстен 1, 2 жана 3 моль хлордун иону чөгөт, ал эми калган төрт бирикмеде чөкмө пайда болбойт. Бул бирикмелердеги аммиактын молекулалары платинанын, кобальттын иондору менен бекем байланышкандыктан эритмеде аммиактын молекулалары болбойт. Аммиактын молекулалары эритмеде жок экендигин эритмеге щелочь куйганда аммиактын бөлүнбөгөндүгү далилдейт. Ошондой эле, эритмеде платина менен кобальттын иондору да ачылбайт.

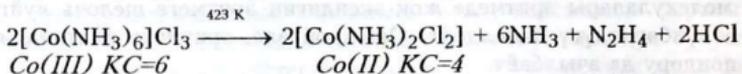
Борбордук атом менен түздөн-түз байланышып, ички сферага кирген лиганддардын саны координациялык сан (КС) деп аталат.

Элементтин координациялык саны жөнүндө жалпы сөз кылуу туура эмес, себеби элемент түрдүү валенттик абалда болсо ага жараша координациялык саны да өзгөрөт. Мында элементтин окистенүү даражасы канчалык жогору болсо, координациялык саны да ошончолук чоң жана туруктуулугу жогору болот. Мисалы: Pt (II) КС=4, Pt (IV) КС=6, Cu (I) КС=2, Cu (II) КС=4, Au (I) КС=2, Au (III) КС=4 же окистенүү даражалары түрдүү болсо да бирдей координациялык санды көрсөткөн бирикмелер да кездешет: Fe(II), Fe (III) КС= 6, Co (II), Co (III) КС=6, Ir (III), Ir (IV) КС=6, бирок мындай учурларда эреже катарында борбордук иондун окистенүү даражасы көбүрөөк абалдагы комплекстик бирикменин туруктуулугу жогорураак болот. Элементтер туруктуу же өзгөрмө окистенүү даражаларды көрсөткөн сыяктуу эле, борбордук иондордун да координациялык сандары туруктуу же өзгөрмөлүү болушу мүмкүн. Туруктуу координациялык санга ээ болгон комплекс пайда кылуучулар анча деле көп эмес. Мисалы: Pt (II), Pd (II), Au (III), Be (II), Ni (II) ж.б. КС=4; Pt (IV), Ir (III), Ir (IV), Co (III), Fe (III), Cr (III) ж.б. КС=6; ал эми Cu (II), Co (II), Fe (II), Mn (II) ж.б. толуп жаткан иондордун КС өзгөрмөлүү болот. Лиганддарды кошумча валенттүүлүгүнөн эсебинен кошуп алып жаткандыктан, эреже катарында борбордук иондун координациялык саны анын окистенүү даражасынан жогору болот.

Кээде элементтин валенттүүлүгүнөн координациялык саны аз болушу мүмкүн. Мындай учурлар кычкылтектүү кислоталарда байкалат. Алсак, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ClO_4^- ж.б. Көмүртектин окистенүү даражасы төрткө барабар, ал эми КС=3; күкүрттүн окистенүү даражасы +6 га барабар, ал эми КС=4; хлордун окистенүү даражасы +7 ге барабар, ал эми КС=4.

Координация эки багыттуу процесс. Бир жагынан борбордук атом өзүнүн тегерегине лиганддардын максималдуу санын (n) топтоштуруп, координациялык санын каныктырууга умтулса, экинчи жагынан лиганд өзүнүн координациялык санын толуктап канааттандырууга аракеттенет. Алсак: аммиакаттарда $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ ж.б. борбордук иондор (Co^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+}) кошумча валенттүүлүктүн эсебинен өзүнүн координациялык санын каныктырып жатса, аммиактын азоту да кошумча валенттүүлүктүн эсебинен координациялык санын үчтөн төрткө көбөйтүп, каныктырып жатат.

Температуранын жогрулашы менен координациялык сан азаят, температура төмөндөгөндө тескерисинче көбөйөт. Мисалы, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ысытсак, температурага жараша төмөнкү бирикмелер болот:



Жалпы алганда координациялык сандары 4 же 6 га барабар болгон комплекстик бирикмелер өтө көп, ал эми калган координациялык сандар (2, 3, 5, 7, 8 ж.б.) алардан алда канча аз кездешет: $[\text{Me}(\text{CN})_2]^-$, мында Me=Cu (I), Ag (I), Au (I) ж.б. KC=2.

$[\text{Me}(\text{R}_3\text{P})_3]^+$, $[\text{Me}(\text{R}_2\text{S})_3]^+$: мында, Me=Cu⁺, Au⁺, Ag⁺; KC=3.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}(\text{CO})_5$ ж.б. KC=5.

$[\text{IrF}_7]^{3-}$, $[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$, $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$, $[\text{UF}_7]^{3-}$ ж.б. KC=7.

$[\text{Me}(\text{CN})_8]^{4-}$: мында, Me=Mo (IV), W (IV); $[\text{TaF}_8]^{3-}$ ж.б. KC=8.

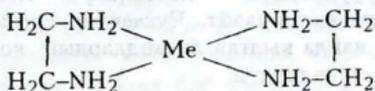
$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. KC=9; $[\text{Me}(\text{CN})_8\text{L}_2]$, мында, Me=Mo (IV), W (IV); L=H₂O, NH₃, KC=10.

Лиганд борбордук атом менен бир же андан көп байланыш пайда кылышы мүмкүн. Аммиак, пиридин ички координациялык сферада бир валенттүү кислоталык калдыктардын F⁻, Cl⁻, Br⁻, CN⁻ ж.б. бирин гана алмаштыра алат. Булар *монодентаттуу лиганддар* деп аталат, борбордук атомдун тегерегинде бир координациялык орунду ээлейт. Ушундай эле бир координациялык орунду O²⁻, S²⁻, N³⁻ иондору ээлейт. Мисалы, $[\text{VO}_2\text{F}_4]^{3-}$, $[\text{VOF}_5]^{2-}$ же $[\text{OsNCl}_5]$. Бул бирикмелерде ванадий менен осмийдин KC=6, демек, O²⁻ менен N³⁻ бир гана координациялык орунду ээлейт.

Лиганд борбордук атомдун тегерегинде өзүнүн молекуласынын составындагы эки же андан көп атомдору аркылуу координацияланышы мүмкүн. Мындай лиганддарды молекулаларынын составындагы донордук атомдорунун санына жараша: би-, три-, тетра-, полидентаттуу (эки- же поликоординациялык лиганддар) деп аташат.

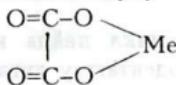
Борбордук атомдун тегерегинде берилген лиганддын ээлеген координациялык орундарынын максималдуу саны лиганддын координациялык сыйымдуулугу деп аталат.

Демек, монодентаттуу лиганддар бир, бидентаттуу лиганддар эки, тридентаттуу лиганддар үч, тетрадентаттуу лиганддар төрт ж.б. координациялык орунду ээлейт. Мисалы, NH_3 , H_2O , F^- , Cl^- , CN^- , O^{2-} , N^{3-} ж.б. монодентаттуу лиганддардын координациялык сыйымдуулугу бирге барабар. Этилендиамин ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) аминогруппасындагы эки азоттун атомунун эсебинен эки координациялык орунду ээлесе:

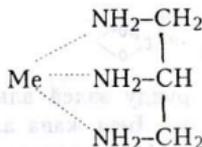


оксалат – ион ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) эки кычкылтектин атомунун эсебинен эки

координациялык орунду ээлейт:

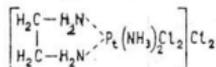


Буллар бидентаттуу лиганддар; үч аминопропан ($\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_3$) азоттун үч атомунун эсебинен үч координациялык орунду ээлейт:

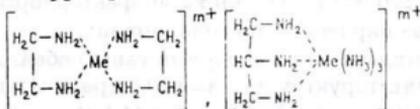


Борбордук атом менен полидентаттык лиганддар аракеттенишкенде пайда болгон бирикмелерди циклдүү комплекстик бирикмелер (чет элдик адабияттарда аларды хелаттык же кыпчуур сымал комплекстер) деп аташат.

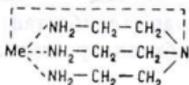
Берилген комплекстеги циклдердин саны ар түрдүү болушу мүмкүн. Мисалы, беш мүчөлүү, бир циклдүү бирикме:



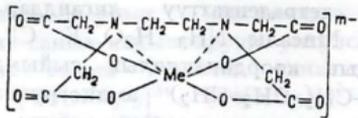
беш мүчөлүү, эки циклдүү бирикмелер:



беш мүчөлүү, үч циклдүү бирикме:



беш мүчөлүү, беш циклдүү бирикме:

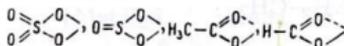


Лиганддын дентатуулугунун көбөйүшү менен комплекстик бирикмелердин туруктуулугу жогорулайт. Чугаевдин эрежесине ылайык, беш жана алты мүчөлүү циклди пайда кылган лиганддардын комплекстери бөтөнчө туруктуу болот. Циклдеги мүчөлөрдүн

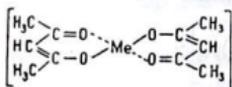
минималдуу саны үчкө барабар. Мисалы, гидразин:



Мындай үч мүчөлүү цикл пайда кылган системалар абдан туруксуз болгондуктан гидразин монодентаттуу лиганддын ролун аткарат $[Me(N_2H_4)_n]$. Эгерде гидразин көп ядролуу комплекстерди пайда кылууга катышса, ал көпүрөчөнүн ролун аткарып, ар бир молекуласы эки дентаттуу лиганддын ролун аткарат: $[Me \dots NH_2-NH_2 \dots Me]^{m+}$. Төрт мүчөлүү цикл пайда кылган лиганддар көп кездешет, бирок алардын туруктуулугу аз болот. Алсак:



ж.б. бир же эки координациялык орунду ээлей алышат, бирок бидентаттык ролду аткарган комплекстери туруксуз. Беш жана алты мүчөлүү цикл пайда кылган лиганддардын комплекстери абдан туруктуу. Алсак, биз жогоруда келтирген этилендиамин, үч аминпропан, үч аминоэтиламин, этилендиамин, тетрацетат-ион ж.б. беш мүчөлүү циклдерди пайда кылышат. Эки кош байланышы бар лиганддар алты мүчөлүү цикл пайда кылышат. Алсак, ацетилацетондон, салицильальдегидден өндүрүлгөн заттар:



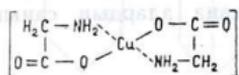
Циклдүү системалардын туруктуулугу бир катар факторлорго көз каранды болгондуктан алардын кээ бирлерине токтоло кетели:

1. Лиганддын молекуласындагы радикалдардын саны көбөйгөн сайын комплекстик бирикменин туруктуулугу азаят (стеритикалык фактор).
Мисалы, $NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 \rightarrow C_2H_5NH_2 \rightarrow C_3H_7NH_2 \rightarrow C_2H_9NH_2 \rightarrow \dots$
2. Эгерде борбордук атом менен лиганд байланыш пайда кылган жуп электрондук булуттары деформацияланбастан, кайра жабылса байланыш бекем болот, тескерисинче, орбиталдар канчалык көп деформацияланса байланыш ошончо начарлайт.

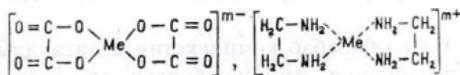
3. Лиганддын жаратылышы – лиганддын молекуласынын полярдуу лугу, атомдун электрон – донордук активдүүлүгү ж.б. Алсак, Pt – O байланышынан Pt – N байланышы бекем, Pt – N байланышынан Pt – S бекем ж.б.

Циклдүү комплекстерге ички комплекстик бирикмелер да кирет. Лиганддын молекуласы борбордук ионго координацияланганда башкы валенттүүлүгү аркылуу да, кошумча валенттүүлүгү аркылуу да байланыш пайда кылган бирикмелер *ички комплекстик бирикмелер* деп аталат.

Мындай лиганддардын молекуласында борбордук атом менен орун алмаша алгыдай суутектин катиону бар функционалдык группалары: –COOH, –OH, –HSO₃ менен катар электрон-донордук функцияга ээ болгон атомдук группалары: –NH₂, =NH, =C=O, =C=S ж.б. болот. Мисалы, жез глицинаты:

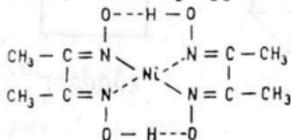


Бул ички комплекстик бирикме электролит эмес. Пайда кылуу механизмдери окшош бул типтеги көп сандаган циклдүү комплекстердин баарын эле ички комплекстик бирикмелердин тобуна киргизе беришпейт. Мисалы:

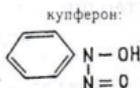
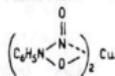


Ошондуктан ички комплекстик бирикмелерди циклдүү бирикмелердин айрым учуру катары кароо керек. Ички комплекстик бирикмелер жаратылышта көп кездешет: хлорофилл, гемоглобин ж.б.

Ички комплекстик бирикмелер аналитикалык химияда кеңири колдонулат: мисалы, кызыл түстүү диоксиминдер:



бозомук түстөгү купферон:



КС=6 ички комплекстик бирикмелердин бардыгы октаэдр, ал эми КС=4 болгондору квадрат же тетраэдр түзүлүшкө ээ.

Комплекстик иондун зарядын комплекс пайда кылуучу борбордук ион менен лиганддардын заряддарын кошуп табышат. Мында, лиганддар электронейтралдык молекулалар болсо, борбордук иондун зарядына таасирин тийгизбегендиктен комплекстик иондун заряды борбордук иондун зарядына барабар болот. Мисалы, төмөнкү бирикмелердеги:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Co}(\text{Py})_6]\text{Br}_3$, $[\text{Ag}(\text{RNH}_2)_2]\text{NO}_3$
 комплекстик иондордун заряддары: Cu^{2+} , Pt^{4+} , Co^{3+} , Ag^+ болот.

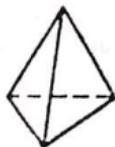
Эгерде координацияланган лиганддар кислоталык калдыктар болсо, комплекстик иондун зарядын сырткы сферадагы иондордун заряды боюнча да аныктоого болот. Мисалы, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ менен $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Буларда комплекстик иондордун заряддары -3 кө жана -4 кө барабар, себеби сырткы сферада калийдин 3 жана 4 иондору жүрөт.

А. Вернердин теориясындагы эң маанилүү моменттердин бири анын органикалык эмес химияга стереохимиялык көз караштарды киргизип изомерия кубулуштарын жеткиликтүү түшүндүрүшү жана алардын санын алдын ала айткандыгында.

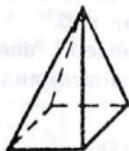
8.3. Комплекстик бирикмелердин изомериясы

Вернер комплекстик бирикмелердин стереохимиясын координациялык сандары 4 жана 6 га барабар бирикмелердин мүмкүн болгон моделдерин талдап отуруп, алардын ички түзүлүшүн толук жана так мүнөздөгөн негиздүү корутундуларга келген.

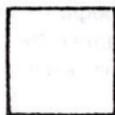
Координациялык саны 4 кө барабар комплекстин 4 лиганддын борбордук атомдун тегерегине жайгаштыруунун мүмкүн болгон ыкмалары үч түрдүү геометриялык фигурага (тетраэдр, пирамида, квадрат) алып келет (8.2-сүрөт).



тетраэдр



пирамида



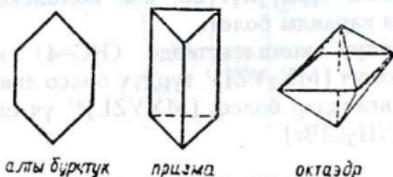
квадрат

8.2-сүрөт. КС-4 комплекстердин лиганддарын жайгаштыруунун мүмкүн болгон моделдери

Составы ML_4 , ML_3X (MLX_3), ML_2X_2 , ML_2XY , MLXYZ жооп берген комплекстик бирикмелердин лиганддарын 8.2-сүрөттөгү фигураларга жайгаштырып көрөлү: составы ML_4 , ML_3X , MLX_3 комплекстер үчүн үч модель тең изомер бербейт; составы ML_2X_2 , ML_2XY комплекстер үчүн тетраэдр изомер

пайда кылбайт, пирамида менен квадрат цис- жана транс-изомерге алып келет. Составы $MLXYZ$ сыяктуу комплекстер үчүн тетраэдр эки оптикалык изомерге, квадрат менен пирамида үч изомерге алып келет, бирок пирамиданын модели көрсөткөн оптикалык антиподдор тажрыйба жүзүндө алынган жок. Бул фактыларды ошол убактагы белгилүү комплекстик бирикмелер менен салыштырып көрүп А. Вернер бардык төрт координациялуу бирикмелер ($КС=4$) тетраэдр жана квадрат түрүндө кездешет деген корутундуга келген.

Ушундай эле ой жүгүртүүлөр алты координациялык бирикменин 6 лигандын борбордук пондун тегерегине жайгаштыруунун мүмкүн болгон ыкмаларын талдоо алты бурчтук, призма жана октаэдрлик фигурага алып келген (8.3-сүрөт).

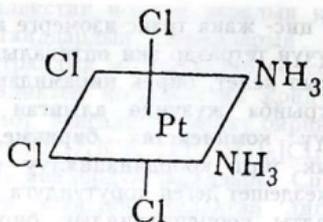


8.3-сүрөт. $КС=6$ комплекстердин 6 лигандын жайгаштыруунун мүмкүн болгон моделдери

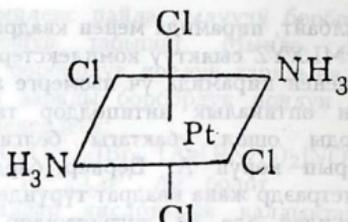
Составы ML_6 , ML_5X , MLX_5 комплекстер үчүн үч модель тең изомер бербейт; ML_4X_2 , ML_4XY үчүн алты бурчтук менен призма үч изомерге (орто-, мета-, пара-) алып келсе, октаэдр эки гана изомер (цис- жана транс-) пайда болорун көрсөтөт. Ошентип, түрдүү моделдерди кылдат анализдөө төрт координациялык комплекстер үчүн тетраэдр менен квадрат, алты координациялык бирикмелер үчүн октаэдр моделине алып келди. Бул моделдердин кабыл алынышынын тууралыгын кийинки рентгенструктуралык изилдөөлөр толук ырастады.

Ошентип, составы бирдей, бирок ички координациялык сферадагы лиганддарынын орундары башкача болгон заттар түрдүү касиеттерге ээ болушат. Бул кубулуш илимде *изомерия* деп аталат. Эми изомериянын кээ бир түрлөрүнө токтолуп кетели.

1. *Геометриялык изомерия* (цис-, транс-изомерия). Изомериянын бул түрү борбордук пондун тегерегинде лиганддардын түрдүүчө орун алышы менен шартталат. Геометриялык изомерияны октаэдрлик ($КС=6$) жана квадраттык ($КС=4$) түзүлүштөгү комплекстер пайда кылышат. Мында бирдей эки лиганд жанаша болсо, цис-, ал эми карама-каршы жайгашса транс-изомер деп аталат. Мисалы: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ жана $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ экиден изомер пайда кылышат:



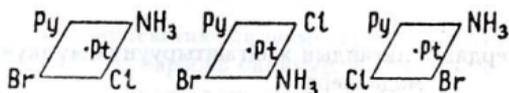
Цис-форма



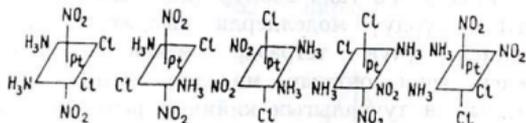
Транс-форма

Берилген комплекстин геометриялык изомерлеринин саны анын составына кирген лиганддардын түрдүүлүгүнө, б.а. комплекстик бирикменин составынын татаалдыгына көз каранды болот.

Жалпак конфигурациялуу комплекстерде ($КС=4$) ички сферадагы лиганддары эки $[MX_2Y_2]^{n+}$ же үч $[MX_2YZ]^{n+}$ түрдүү болсо эки изомер, ал эми төрт түрдүү монодентаттуу лиганддар болсо: $[MXYZL]^{n+}$ үч оптикалык изомер пайда кылат. Мисалы, $[PtPyNH_3ClBr]$



Составы $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$ жооп берген комплекстин мүмкүн болгон 5 изомеринин бардыгы алынган:



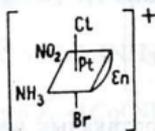
Геометриялык изомерияны ички координациялык сферада түрдүү тиштеги лиганддардын болушу шарттайт. Мында ички сферадагы лиганддар канчалык көп түрдүү болсо, ошончолук мүмкүн болгон изомерлердин саны да көп болот. Алсак, комплекстик бирикменин ички сферасында 6 түрдүү лиганддар болсо, андан пайда боло турган геометриялык изомерлердин саны 15 ке жетет.

Составы бирдей комплекстин изомерлери физикалык-химиялык касиеттери (диполдук моменти, эригичтиги, температурага туруктуулугу, рН, молекулалык электр өткөргүчтүгү, сиңирүү спектрлери ж.б.) боюнча бири-биринен айырмаланышат.

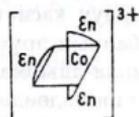
2. *Оптикалык изомерия.* Изомериянын бул түрү молекулаларынын симметриясынын борбору, тегиздиги жана огу дал келишпеген комплекстик

бирикмелерде байкалат. Түрдүү оптикалык изомерлер поляризацияланган жарыктын тегиздигин оңго (d), же солго (l) айландырат да, бири экинчисинин күзүгө чагылган сүрөтү болуп эсептелет, б.а. оптикалык активдүү болушат. Мындай заттар оптикалык антиподдор деп аталат. Көпчүлүк оптикалык изомерлер физикалык-химиялык касиеттери боюнча кескин айырмаланышпайт. Оптикалык активдүүлүк төмөнкү учурларда болушу мүмкүн:

а) Борбордук иондун тегерегинде түрдүү монодентаттык лиганддар координацияланганда молекула ассиметриялуу болуп калат (борбордук иондун ассиметриясы). Мисалы, $[Pt\epsilon_n NH_3 NO_2 Cl Br]^+$:



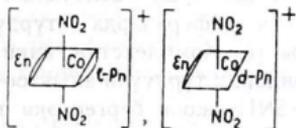
б) Полидентаттык бир түрдүү лиганддар координацияланганда молекула ассиметриялуу болот. Мисалы, $[Co\epsilon_n]^3+$:



в) Оптикалык активдүү лиганддар координацияланганда жалпы комплекстин симметриясы азайып, оптикалык активдүүлүгү көбөйөт. Мисалы, Вернер изилдеген $[Co\epsilon_n Pn(NO_2)_2]^+$ (мында, Pn – пропилендиамин $H_2N - CH_2 - CH - CH_3$

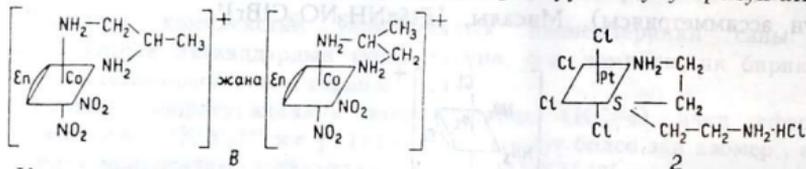


комплекстин эки геометриялык изомери (цис-, транс-) бар. Бул комплекстин транс-изомеринин оптикалык активдүү эки изомери болуу керек (d- жана l- пропилендиамин боюнча):



Пропилендиаминдин молекуласы комплекстеги башка лиганддарга түрдүүчө багытталышы мүмкүн, себеби андагы эки аминогруппа эквиваленттүү эмес, алардын бири - CH_2 - группа, экинчиси $\text{CH}_3 - \text{CH}$ -группа менен байланышкандыктан цис-изомери да оптикалык изомерлерди пайда кылат:

г) Баштапкы лиганддын молекуласы симметриялуу (оптикалык активдүү эмес), бирок борбордук атомдун тегерегине координацияланганда анын молекуласындагы атомдордун бири асимметриялуу болуп калат. Мисалы, $\text{S}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ молекуласы эркин абалда асимметриялуу эмес, бирок координацияланганда күкүрттүн асимметриялуу атомунун ролун аткарат:



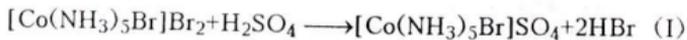
Көп ядролуу комплекстерде да оптикалык изомерия кубулушу байкалат. Оптикалык активдүү комплекстерди синтезтегенде көп убакта алардын рацематтары же рацемикалык бирикмелери - эквимолекулалык өлчөмдөгү оптикалык антиподдордон пайда болгон оптикалык активдүүлүгү жок бирикмелер (бирдей көлөмдүү d жана l формалардын аралашмасы) алынат. Эгерде d- жана l-оптикалык антиподдордун касиеттери окшош болсо, алардын рацематынын физикалык касиеттери (балкып эрүү температурасы, тыгыздыгы, эригичтиги ж.б.) баштапкы заттардыкынан айырмалуу болот.

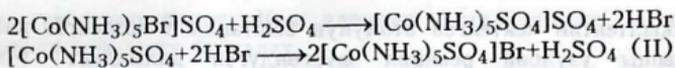
Комплекстик бирикмелерди синтездөөдө алынган рацематтарды: асимметриялык синтез, кристаллдаштыруу, оптикалык активдүү кварцта адсорбциялоо, реакцияга жөндөмдүүлүгүнүн түрдүүлүгү ж.б. ыкмалар менен оптикалык активдүү формаларга бөлүшөт.

3. *Сольваттык изомерия.* Изомериянын бул түрү суунун же башка эриткичтин молекулаларынын комплекстин ички жана сырткы координациялык сфераларында түрдүүчө бөлүнүшүнөн келип чыгат. Мисалы, хром хлоридинин гексагидраты $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ үч изомерди пайда кылат: кызгылт-көк түстөгү $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; кочкул жашыл түстөгү $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; жашыл түстөгү $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ же $[\text{PtPy}_4]\text{Cl}_2$ жана $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{Py}$, мында Py - пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

4. *Ионизациялык метамерия.* Бул изомерия кислоталык калдыктардын ички жана сырткы координациялык сфераларда түрдүүчө бөлүнүп жайгашынын натыйжасында келип чыгат. Комплекстин ички жана сырткы координациялык сфераларындагы аниондорду түрдүүчө аныктоого болот.

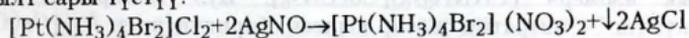
а) Жалпы формуласы $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ жооп берген эки түрдүү метамер төмөнкүчө алынат:



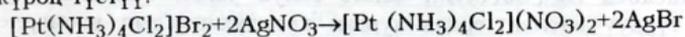


(I) реакциядан $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$, ал эми (II) реакциянын натыйжасында $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ алынды. Бул бирикмелер ионизациялык метамерлер болуп эсептелет.

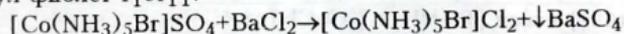
б) ионизациялык метамерлердин реакцияларын изилдегенибизде: кызгылт-сары түстүү:



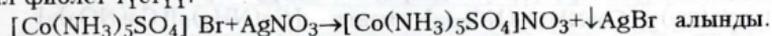
сары-күрөң түстүү:



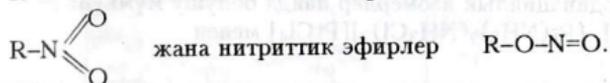
кочкул-фиолет түстүү:



кызыл-фиолет түстүү:



5. Туздук изомерия. Кээде кислоталык калдыктар бир нече изомердик формада болушу мүмкүн. Алсак, нитрилдер $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ жана изонитрилдер $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$; цианаттар $\text{R}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ жана изоцианаттар $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, тиоцианаттар $\text{R}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ жана изотиоцианаттар $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$; нитробриркмелер



Келтирилген бирикмелерге тиешелүү кислоталар жана алардын туздары KCN , NaCNO , KCNS , KNO_2 изомерлерди пайда кылышпайт. Ал эми жогоруда келтирилген кислоталардан өндүрүлгөн заттардын нормалдуу жана изоформалары борбордук атомго координацияланганда түрдүүчө координацияланышат. Бул туздук изомерияга алып келет. Мисалы, Иергенсен изилдеген кызыл түстүү изоксантотуз $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$ суюлтулган минералдык кислоталарда жеңил ажырайт, ал эми саргыч күрөң түстөгү ксантотуз $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2$ ал кислоталардын таасирине туруктуу. Ксантотузда нитрогруппа кобальт менен азоттун атому аркылуу, ал эми изоксантотузда – кычкылтек атому аркылуу байланышкан. Вернердин бул божомолдоосун далилдөө үчүн жүргүзүлгөн көп сандаган физика-химиялык изилдөөлөр натыйжасыз болду, себеби алардын рентгеннограммалары да бирдей экен. Бул заттардын жаратылышы кийин белгиленген (тектелген) атомдордун жардамы менен төмөнкү реакциянын негизинде далилденди:

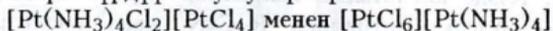


O* - кычкылтектин чектелген атомунун баштапкы комплексте калышы Co-O* байланышы үзүлбөй реакция жүргөндүгүн далилдейт. Мындай изомерлер өтө сейрек кездешет.

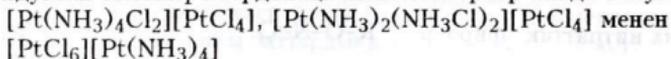
6. *Координациялык изомерия*. Изомериянын бул формасы составы эки комплекстик иондон турган бирикменин (артыкча комплекстик бирикмелер) ички координациялык сфераларында лиганддардын түрдүүчө бөлүнүп орун алынышына негизделген. Мисалы, $[\text{Cr}(\text{CN})_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ бирикменин координациялык изомери $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$. Бул заттардын суудагы эритмелерине күмүш нитратын таасир кылсак, биринчисинен $\text{Ag}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, ал эми экинчисинен $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ чөкмө болуп чөгөт. Мындай борбордук атомдору ар түрдүү элементтерден турган координациялык изомерлер көп кездешет, мисалы:



Координациялык изомерлердин борбордук иондору бир эле элементтен турат: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ менен $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Кээде координациялык изомерди пайда кылган борбордук иондордун окстенүү даражалары түрдүү болушу мүмкүн:



Координациялык изомерия геометриялык же оптикалык изомериянын эсебинен татаалдашы мүмкүн. Мисалы, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$ цис- жана транс- формада болгондуктан төмөнкү координациялык изомерлер пайда болушу мүмкүн:



Координациялык изомерия көп ядролуу комплекстерде жана башка бирикмелерде да байкалат.

7. *Координациялык полимерия* - ички координациялык сферадагы лиганддардын түрдүүчө орун алышы менен гана эмес, молекулалык массаларынын өлчөмү боюнча да айырмаланган изомерлер. Кээде комплекстик бирикменин составы экиден көп комплекстик иондордон турушу мүмкүн: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3\text{Cl}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$ жана $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Комплекстик бирикменин бир молекуласы мономер деп аталат. Демек, координациялык полимер эки же андан көп мономерлерден пайда болот. Эгерде эки мономерден бир комплекстик ион пайда болсо, - димер, үч мономерден пайда болсо - тример, төртөөнөн - тетрамер ж.б. Ар бир координациялык полимерде координациялык изомерия байкалат. 8.1-таблицада кобальттын кээ бир мономерлери жана алардан пайда болгон координациялык полимерлер келтирилген.

Координациялык полимерлердин ички сфераларынын түзүлүшүн (составын), химиялык касиеттерин, алардын молекулалык массаларын, молекулалык электр өткөргүчтүгүн изилдөөдө же хроматографиялык ыкма

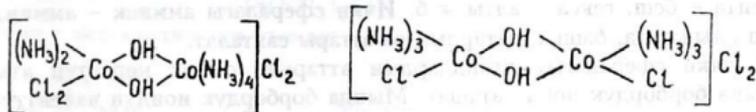
менен аныктоого болот. Көп ядролуу комплекстерде да координациялык полимерия кубулушу байкалат.

8.1-таблица

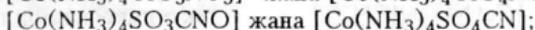
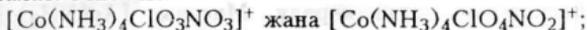
Кобальттын кээ бир координациялык полимерлери

Мономер, полимердин формулалары	Полимерлешүү даражасы	Мономердин же полимердин түсү
$[(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3\text{Co}]$	мономер	саргыч-күрөң
$[(\text{NH}_3)_6\text{Co}][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	димер	сары
$[(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\text{Co}][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)]$	димер	саргыч-күрөң
$[(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2\text{Co}][\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$	димер	саргыч-күрөң
$[(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2\text{Co}][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$	тример	кызгылт-сары
$[(\text{NH}_3)_6\text{Co}][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$	тетрамер	саргыч-күрөң
$[(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2\text{Co}]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$	пентамер	күрөң

8. *Орун изомериясы.* Изомериянын бул түрү көп ядролуу бирикмелерге мүнөздүү болот да, борбордук иондун тегерегинде лиганддардын түрдүүчө бөлүнүшү менен шартталат. Мисалы:



9. *Изомериянын кээ бир өзгөчө типтери.* Комплекстердин элементардык составы бирдей, бирок сфераларында түрдүү лиганддардын болушу менен шартталат. Мисалы:



Мындай типтеги изомерияны суммалык изомерия деп аташат. Составы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$ жооп берген эки бирикменин бири - кара түс төгүсү парамагниттүү, экинчиси (кызыл) - диамагниттүү касиетке ээ. Бул эки бирикменин биринде кобальттын окстенүү даражасы экиге, экинчисинде үчкө барабар деп жүрүшөт. Изомериянын бул тибин *электрондук изомерия* деп айтабыз.

Изомериянын кээ бир типтери лиганддардын изомериясына байланыштуу болот. Алсак, $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Cl}_2]$. Комплекстин ички сферасында орто-, мета- же пара- аминобензой кислоталары киргендигине жараша бир нече изомерлер пайда болот.

8.4. Комплекстик бирикмелердин номенклатурасы

А. Вернердин координациялык теориясы жаралганга чейин көпчүлүк комплекстик бирикмелерди сырткы касиеттерине, мисалы, түсүнө жараша аташкан. Саргыч-кызыл $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ лутео - туз; кочкул-кызыл $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ пурпурео - туз; жашыл транс - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ празео - туз; кызгылт-көк цис - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ виолео - туз ж.б. же берилген комплексти биринчи синтездеген окумуштуунун аты боюнча да аташкан: транс - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ Жерар тузу; цис - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ Клеве тузу; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ Фишер тузу; транс - $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ Эрдман тузу; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ Гиббс тузу; транс - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ Гро тузу ж.б.

Өзүнүн координациялык теориясын жаратуу менен катар Вернер комплекстик бирикмелердин рационалдуу номенклатурасын да иштеп чыккан:

1. Комплекстик катиону бар бирикмени атоо төмөнкү претте жүрөт:

а) ички сферадагы аниондорду алфавит боюнча аташат. Мында аниондун атына о тамгасы кошулат; бром - бром, хлор - хлоро, оксалат - оксалато ж.б.

б) ички сферадагы нейтралдык молекулаларды аташат. Мында лиганддардын дентаттуулугунун азайышы эске алынат. Эгерде бир типтүү молекулалар жана иондор эки же андан көп болсо, алардын атына алардын санын көрсөткөн гректин сан атоочтору кошулат: ди - эки, три - үч, тетра - төрт, пента - беш, гекса - алты ж.б. Ички сферадагы аммиак - аммин, суу - акво деп алынат да, башка заттардын өз аттары сакталат.

в) ички сферадагы лиганддардын аттарын, санын көрсөтүп атагандан кийин гана борбордук ионду аташат. Мында борбордук иондун валенттүүлүгүн көрсөтүү үчүн ага - а, о, и, е, ан, он, ин, ен деген жалгоолор кошулат. (а - I, о - II, и - III, е - IV, ан - V, он - VI, ин - VII, ен - VIII валенттүүлүктөрүн туюндурат.

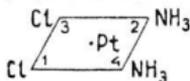
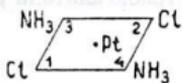
г) акырында сырткы сферадагы иондор аталат. Келтирилген претти сактап бир катар комплекстерди атап көрөлү. Мисалы: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ - диаминаргентахлорид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ - гексаминкобальтохлорид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ - хлорпентаминкобальтисульфат; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ - дихлоротетраминкобальтихлорид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_2]\text{Br}_2$ - нитроэтилендиаминаквокобальтибромид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ - гексаминкобальтохлорид.

2. Комплекстик аниону бар бирикмелерди атоодо жогорку принциптер сакталат, бирок борбордук иондун валенттүүлүгүн көрсөткөн жалгоодон кийин "ат" жалгоосу кошулат. Комплексти атоо тышкы сферадагы катионду окуудан башталат. Мисалы, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ - калий диницианоаргентаты; $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ - калий тетрахлороплататы; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ - калийгексанитрокобальтиаты; $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ - калий гексахлороплататы; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - калий гексацианоферраты; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - калий гексационоферриаты (кызыл кан тузу) ж.б.

3. Электродит эмес комплекстик бирикмени атоодо бордордук иондун окистенүү даражасын көрсөткөн жалгоо колдонулбайт. Мисалы, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ – тетрахлородиамминплатина; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – тринитротриамминкобальт.

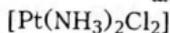
Бул номенклатура бирикменин составын көрсөткөнү менен лиганддардын орун алыш прети туюндурбайт. Авы И. И. Черняевдин кошумча номенклатурасы толуктайт. Бул номенклатуранын принциби боюнча комплекстин атын түзгөндө ар бир бет маңдай (транс-абалда) жайгашкан лиганддар прети боюнча аталат.

Комплексте бидентаттуу лиганд болсо, мурда ошол цикл пайда кылуучу лиганд аталып, андан кийин анын каршысындагы эки лиганд, акырында тик координаттагы лиганддар аталат. Мисалы, эки жалпак квадраттык изомерди атап көрөлү:

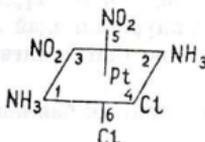
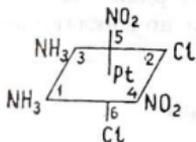


трансхлорохлороаммин-
амминплатина

цисхлороамминхлоро-
амминплатина



Же төмөнкү октаэдрлик эки изомер:



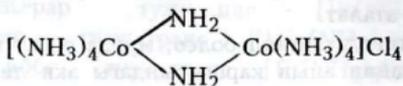
амминхлороаммин
нитронитрохлороплатина

амминамминнитро-
хлоронитрохлороплатина

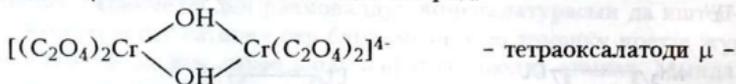
Азыр химия боюнча дүйнөлүк адабиятта таза жана прикладдык химиянын эл аралык союзу (IUPAC) тарабынан 1960-жылы кабыл алынган номенклатура кеңири пайдаланылат. Бул номенклатурага ылайык прети менен ички сферадагы кислоталык калдыктар, андан кийин нейтралдуу молекулалар, анан борбордук ионду аташат. Комплекстик катион менен электродит эмес бирикмелерде борбордук иондун окистенүү даражасы металлдын атынан кийин коюлган кашаадагы, ал эми комплекстик аниондордо “ат” суффиксинен кийин коюлган рим цифралары менен туюндурулат. Мисалы: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{ClNO}_2]\text{NO}_3$ – нитрохлортетрамминкобальттын (III) нитраты; $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$ – дихлородипиридинплатина (II); $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – калийдин гексанитрокобальтаты (III). Борбордук иондун заряды нөлгө барабар болсо

борбордук атомдон кийин 0 жазылат: $K_4[Ni(CN)_4]$ - калий тетрацианоникелаты (0); $[Fe(CO)_5]$ - пентакарбонилферрат (0). Полидентаттык лиганддар болсо, алардын санын туюндурган ди-, три-, тетра- сыяктуу грек сан атоочтор менен катар, көпчүлүгү чет элдик адабияттарда: бис-, трис-, тетракис- ж.б. жалгоолор пайдаланылат. Мисалы: $[Coen_2Cl_2]Cl$ дихлоробисэтилендиамминкобальт (III) хлорид.

Көп ядролуу комплекстерде көпүрөчө (мостик) түзгөн группалардын алдына "μ" символу коюлат. Мисалы:



октаминди - μ - аминокобальт (III) хлорид;



гидроксиди-

хромат (III) - ион (чет элдик адабиятта ди- μ-гидроксотетраоксалатодихромат (III) ион деп алынат); гидроксо-ион (OH⁻) кээ бир адабиятта "ол" группасы деп алынат. Анда жогоруда келтирилген бирикме мындай окулат: тетраоксалато - μ - диолдихромат (III)-ион.

Келтирилген маалыматтар көп түрдүү комплекстердин бардыгын жөнөкөй, так жана кыска туюндура алгыдай жакшыртылган номенклатуранын системасын иштеп чыгуу керек экендигин айгинелейт.

8.5. Координациялык байланыш теориялары

Координациялык байланышты баяндаган теория эки шартты: а) белгилүү эксперименталдык фактыларды туура жана негиздүү түшүндүрүүнү; б) жаңы ачыла элек кубулуштарды алдын ала айтууну канааттандыруу керек эле. Комплекстик бирикмелердин пайда болушун шарттаган күчтөрдүн жаратылышын түшүндүрүү үчүн бир катар теориялар (жөнөкөй электростатикалык, донор - акцептордук, валенттик байланыштын, кристаллдык талаанын, молекулалык орбиталдардын жана лиганддардын талаасынын теориялары) иштелип чыккан.

Аталган теориялардын ичинен азыркы мезгилде комплекстик бирикмелердеги химиялык байланыштын жаратылышын түшүндүргөн кванттык-механикалык теорияларга токтоло кетсек жетишерлик болот.

Теориялардын ар биринин маңызын түшүндүрүүгө чейин борбордук иондун атомдук орбиталдары жөнүндөгү кыскача маалыматтарга токтолуу кетели. 2.16- сүрөттө s-, p- жана d-орбиталдардын формалары көрсөтүлгөндөй,

алардын ар бири берилген орбиталда электрондун жүрүү ыктымалдыгын туюндурган мейкиндиктин бөлүгүн көрсөтөт.

Өтмө элементтердин валенттик электрондору негизинен d-орбиталдарда жайгашкан, d-орбиталдардын ар бири - экөө оң жана экөө терс төрт бөлүктөн турат. Көрсөтүлгөн беш d-орбиталдардын үчөөнү (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} -орбиталдарды) бир топко бириктирип d_e же t_{2g} менен, ал эми калган экөөнү (d_{x-y} , d_z - орбиталдарды) d_g же e_g менен белгилешет. Тышкы магнит же электр талаасынын таасири жок кезде үч p-орбиталдар сыяктуу эле беш d-орбиталдардын да энергиялары бирдей болот. Паулинин принцибине ылайык ар бир атомдук орбиталга спиндери карама-каршы багытталган эки гана электрон сыят.

s -, p_x -, p_y -, p_z -, d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -, d_{x-y} -, d_z - орбиталдардын электрондор менен толугу иретин алардын энергияларынын өлчөмү менен Паулинин принцибине ылайык ишке ашат. Молекулалардагы байланыштардын пайда болушу бирикме пайда кылууга катышкан атомдордун орбиталдарынын кайрадан жабылуусунун натыйжасы, ал канчалык терең жабылган болсо, ошончолук байланыш бекем болот.

8.5.1. Валенттик байланыш теориясы (ВБТ)

Валенттик байланыш методун комплекстик бирикмелерди түшүндүрүүгө колдонуу Л. Полинге таандык. Л. Полинг байланышты мүнөздөө үчүн төмөнкү жөнөкөй жана түшүнүктүү божомолдоолорго негизденген:

1. Лиганддардын орбиталдары менен коваленттик байланыш пайда кылуу үчүн борбордук атомдун бош (валенттик) орбиталдары болуу керек.

2. Лиганддардын жуп электрондор менен толгон донордук орбиталдары менен металлдын атомунун бош орбиталдары түздөн-түз кайрадан жабылганда коваленттик σ -байланыш келип чыгат. Ошондуктан лиганддын эч болбогондо пайдаланылбаган бир жуп электрону болгону зарыл. Металлдын атомунун ыңгайлуу s -, p -, d -орбиталдарынан пайда болгон жаңы орбиталдары гибридик орбиталдар болуп эсептелет.

3. Металлдын атомунда лиганддын p -орбиталы менен кайрадан жабылууга ылайыктуу d -орбиталдар болсо σ -байланыш менен катар π -байланыш да пайда болот. Бул байланыш σ -байланыштын бекемдиги жогорулайт. Электрондук булуттардын кайрадан жабылуу даражасы канчалык терең болсо, жаңы пайда болгон байланыш ошончолук бекем болот. Бул шартты канааттандыруу үчүн баштапкы атомдук орбиталдар мейкиндикте белгилүү бир тарапты көздөй багытталган эквиваленттүү орбиталдардын жаңы системасын пайда кылуу менен гибридешүүсү керек.

Комплекстик бирикмелерде байланыш пайда кылууга борбордук атомдун түрдүү деңгээлдерде жайгашкан орбиталдары катышат, демек, бирдей лиганддар борбордук атомдун s -, p -, d -орбиталдары менен байланыш пайда

кылганда алардын энергиясы түрдүү болуу керек эле, бирок эксперименталдык изилдөөлөр бирдей лиганддардын борбордук атом менен байланыш энергиялары бирдей экендигин баяндайт. Бул карама-каршылык байланыштын гибриддешүүсү жөнүндөгү түшүнүк менен жоюлат. Жаңы пайда болгон гибриддик орбиталдар мейкиндиктеги багыттары боюнча гана бири-биринен айырмаланышат. Борбордук атомдун координациялык саны жаңы гибриддик орбиталдардын санына барабар. Комплекстик бирикменин молекуласынын түзүлүшү байланыш пайда кылууга катышкан борбордук атомдун орбиталдарына жараша болот, б. а. пайда болгон гибриддик орбиталдардын мейкиндиктеги багыты комплекстик бирикмелердин геометриясын аныктайт. Көп кездешкен гибриддик орбиталдардын мейкиндиктеги геометриялык формалары жана алардын салыштырма бекемдиги 8.2-таблицада келтирилген.

8.2-таблица

Гибриддик орбиталдардын формалары жана салыштырма бекемдиги

Координациялык сан	Гибриддик орбиталдардын электрондук конфигурациясы	Мейкиндиктик конфигурациясы	Байланыштын салыштырма бекемдиги
-	s	-	1,00
-	p	-	1,73
2	sp	сызыктуу	1,93
3	sp ²	тригоналдуу	1,99
4	sp ³	тетраэдр	2,00
4	dsp ²	жалпак квадрат	2,69
6	d ² sp ³	октаэдр	2,92

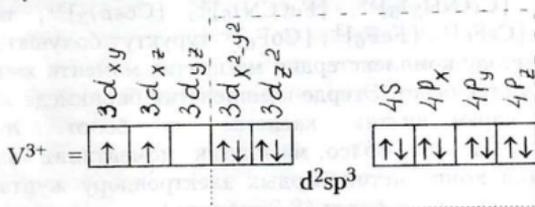
8.2-таблицада келтирилген маалыматтардан p-орбиталдардын байланышы s-орбиталдардын байланышынан бекем, sp-гибриддик булуттардан пайда болгон байланыштар жана гибриддик байланыш пайда кылууга d-орбиталдар катышса байланыш абдан бекем болору көрүнүп турат.

Ар бир гибриддик орбиталь лиганддын бир жуп электронун акцепторлойт, жаңы пайда болгон гибриддик булуттун кайрадан жабылуусу байланыштын огуна симметриялуу болот да σ -байланыш деп аталат.

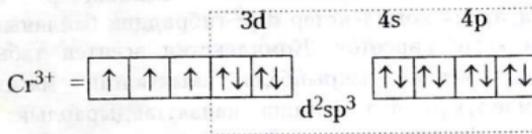
σ -байланыш борбордук атомдун s-, p_x-, p_y-, p_z-, d_{x-y}-, d_z- орбиталдарынын лиганддын орбиталдары менен кайрадан жабылуусунан пайда болот. d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}- орбиталдар жогоруда көрсөтүлгөн гибриддик орбиталдарга (σ -байланыштын огуна) 45° бурч менен орун алгандыктан σ -байланыш пайда кылбастан π -байланышты пайда кылышат. Ошондуктан борбордук атомдун d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-орбиталдары лиганддын p- жана d-электрондору менен өз ара аракеттенишип π -байланыш пайда кылууга катышышы мүмкүн.

Байланыштын дагы бир түрү δ -байланыш. Анын бөтөнчөлүгү d-орбиталдардын өз ара кайрадан жабылуусунан пайда болуп, байланыштын окуна перпендикуляр эки түйүндүү тегиздиги болот. Ошентип, валенттик байланыштын теориясы борбордук атомдун координациялык санын жана мейкиндиктеги конфигурациясын түшүнүүгө жана комплекстердеги металл – лиганд байланыштарынын салыштырма бекемдигин, туруктуулугун мүнөздөөгө мүмкүндүк берет.

Башкы кванттык саны (n) бирдей s-, p-, d-орбиталдардын катышуусу менен пайда болгон комплекстер лабилдүү (туруксуз) болушат. Бул сыяктуу бир эле кванттык деңгээлдин ар түрдүү орбиталдарынын катышуусу менен пайда болгон комплекстер тышкы орбиталдык же көп спиндүү комплекстер деп аталат. Гибриддик байланыш пайда кылууга катышкан d-орбиталдардын башкы кванттык саны s-, p-орбиталдардын башкы кванттык санынан бирге кичине [(n-1)d]- болсо, туруктуу комплекстик бирикмелер пайда болот. Мындай бирикмелер ички орбиталдык же аз спиндүү комплекстер деп аталат. Кээде ички орбиталдык комплекстердин d-орбиталдарынын бардыгы байланыш пайда кылууга катышпай, алардын бир бөлүгү бош калса, андай бирикмелер туруксуз болушу да мүмкүн. Мисалы: V^{3+} иондун аммиак менен комплексинде $[V(NH_3)_6]^{3+}$ гибридешүүгө d^2sp^3 -орбиталдар катышса да бирикме лабилдүү болот, себеби V^{3+} ионунун d-деңгээлчесинде эки гана электрон болгондуктан, алар d_{xy} -, d_{xz} -орбиталдарга жайланышып, d_{yz} -орбиталь бош калат:



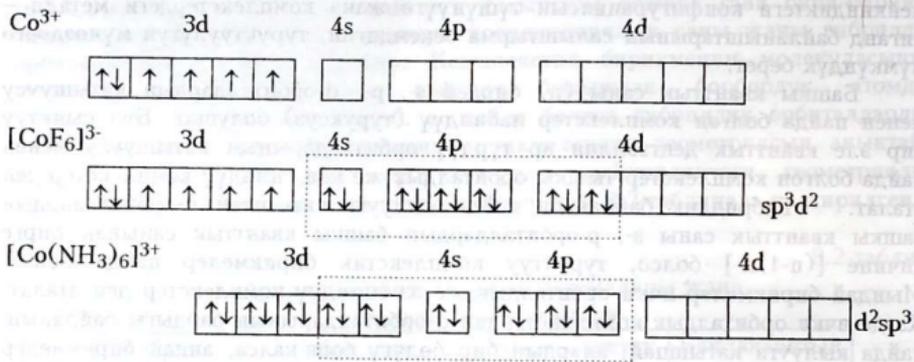
Ал эми хромдун (III) гексааммиакатында $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$



$3d^24s4p^3$ -орбиталдар гибридешүүгө катышты.

V^{3+} төн айырмасы Cr^{3+} тун d-деңгээлчесинде бош орбиталь жок, ошондуктан пайда болгон комплекс инерттүү (туруктуу). Келтирилген V^{3+} , Cr^{3+} комплекстери ички орбиталдык комплекстик бирикмелер болуп эсептелишет. Көп убактарда бир эле борбордук атом лиганддардын

жаратылышына жараша ички орбиталдык же тышкы орбиталдык комплекстик бирикме пайда кылышы мүмкүн. Мисалы: $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ комплекстик иондордун гибридик орбиталдарында электрондордун жайгашышы төмөнкүдөй:



Гибридик орбиталдарда электрондордун жайгашканын талдап көрүп, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ тышкы орбиталдык - *лабилдүү*, ал эми $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ички орбиталдык - *инерттүү* комплекстер деген корутундуга келебиз. Дайыма ички орбиталдык комплекстер $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, тышкы орбиталдык комплекстерден $[\text{CrF}_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ туруктуу болушат.

Валенттик байланыш методу комплекстердин магниттик моменти жөнүндө маалыматтарды алууга мүмкүндүк берет. Эгерде комплекстик бирикмеде жалкы электрондор болсо, ал парамагниттик касиетке ээ болот. Жалкы электрондорунун саны канчалык көп болсо, магниттик моментинин өлчөмү ошончолук чоң болот. Ал эми комплекстин бардык электрондору жупташкан болсо, бирикме диамагниттик касиетке ээ болот (8.3-таблица).

8.3-таблицадагы маалыматтар тетраэдрлик комплекстер sp^3 -гибридешүүдөн, октаэдрлик ички орбиталдык комплекстер d^2sp^3 -гибридешүүдөн, ал эми квадраттык комплекстер dsp^2 -гибридик байланыштын эсебинен пайда болгондугун ачык көрсөтөт. Комплекстин эсептеп табылган магниттик моменти ($\mu_{\text{ЭТ}}$) менен тажрыйбада аныкталган магниттик моменттеринин ($\mu_{\text{ЭК}}$) өлчөмдөрүнүн дал келиши канааттандырыларлык. Бир катар маңыздуу маалымат берсе дагы валенттик байланыш методунун бир катар кемчиликтери бар: 1) комплекстердин спектрлерин түшүндүрүүгө жана алдын ала айтууга мүмкүндүк бербейт; 2) комплекстердин магниттик моменттеринде ($\mu_{\text{ЭК}}$ менен $\mu_{\text{ЭТ}}$) байкалган бир аз айырмаларды түшүндүрө албайт; 3) түрдүү стереоизомерлердин салыштырма энергияларын толук түшүндүрө албайт; 4) комплекстердин жаратылышын сапаттык түшүндүрүүлөр менен гана чектелет.

Мындай кемчиликтердин болгонуна карабастан валенттик байланыш методу жөнөкөй жоболорго негизделгендиктен химиктерге комплекстик бирикменин ыңгайлуу моделин көрсөтүп, көп жылдар бою жемиштүү кызмат кылып келе жатат.

8.5.2. Кристаллдык талаанын теориясы

Бул теория электростатикалык көз караштардын андан аркы өрчүшү болуп эсептелет да, төмөнкү божомолдоолорго негизделет:

а) борбордук иондун лиганддар менен байланышы электростатикалык мүнөздө болот;

б) борбордук иондун тегерегинде туура көп бурчтуктардын чокуларына жайгашкан лиганддар терс зарядды туюндурган чекит же диполь катарында каралат, алар борбордук иондун тегерегинде электростатикалык талааны пайда кылышат;

в) бул электростатикалык талаанын күчү лиганддардын жаратылышына жана алардын борбордук атомдун тегерегинде орун алышына көз каранды болот.

Кристаллдык талаанын теориясы борбордук атомдун орбиталдары, электрондору сыяктуу түшүнүктөрдү эле пайдаланып, бирок лиганддардын орбиталдарын эске албай, аларды жөнөкөй гана терс зарядды туюндурган чекит катарында карайт. Демек, теория борбордук атомдун валенттик электрондору жайгашкан орбиталдарга лиганддардын электростатикалык талаасы кандай таасир жасайт деген суроого жооп берүү керек. Бул суроого кванттык механиканын жардамы менен Шредингердин теңдемесин пайдаланып жооп берүүгө болот.

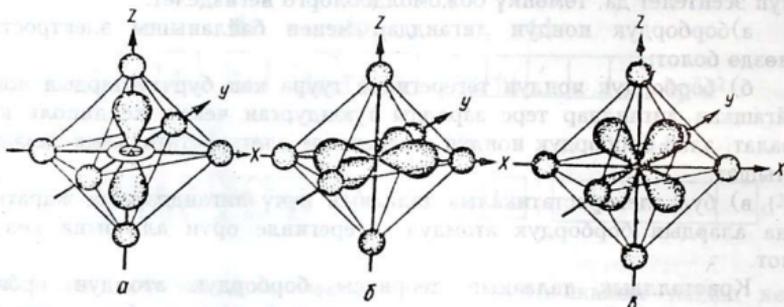
Толкундук теңдемени чечип d -электрондордун толкундук функцияларынын өздүк маанилерин алуу үчүн кванттык механиканын математикалык аппаратын колдонуу керек. Бул абдан татаал маселе болгондуктан, борбордук атомдун d -электрондоруна түртүлүү потенциалынын жасаган таасирин элестетип кароо жетишерлик. Алты чекит сыяктуу элестетилген, алты терс заряд же диполдор менен курчалган борбордук атомду карап көрөлү (8.4-сүрөт). Бул зарядды туюндурган чекиттер борбордук иондун тегерегинде октаэдрдин чокуларында, декарт координаттарынын октору боюнча орун алган дейли.

Мында, борбордук атомдун x , y жана z -окторуна багытталып жайгашкан d_z -жана d_x , d_y -орбиталдарына лиганддар жакын, ал эми d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} -орбиталдар x , y , z -окторуна түздөн-түз багытталбагандыктан лиганддардын таасирине дуушар болушпайт (8.4-сүрөт).

Эркин абалдагы борбордук атомдо d -деңгээлчесинин беш орбиталынын энергиясы бирдей. Ал эми алты бирдей лиганддын талаасынын таасиринен борбордук атомдун d -орбиталдары энергиясы боюнча айырмаланган эки топко

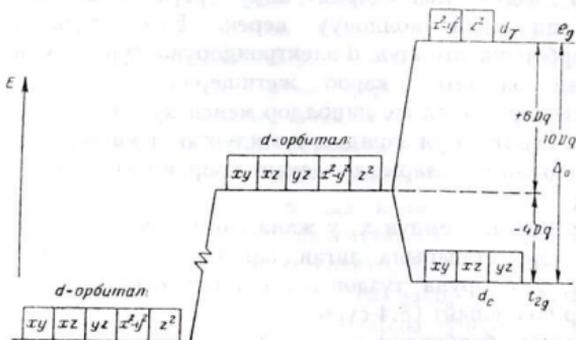
бөлүнөт: энергиясы көп d_{xy} - же e_g -орбиталь жана энергиясы аз d_{z^2} - же t_{2g} -орбиталь. Канчалык лиганддардын электростатикалык талаасынын таасири күчтүү болсо, ошончолук борбордук иондун d -деңгээлчесинин орбиталдарынын бөлүнүү даражасы көп, демек, энергетикалык айырмасы чоң болот.

Кванттык-механикалык теория беш d -орбиталдын d_{z^2} - же t_{2g} -деңгээлчесинин алты электрону менен d_{xy} - же e_g -деңгээлчесинин төрт



8.4-сүрөт. Алты лиганддын октаэдрлик талаада $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} орбиталдарына жайгашышы

электронунун энергияларынын суммасы нөлгө барабар болушун талап кылат. d_{z^2} -деңгээлчесине баштапкы белгисиз энергиянын өлчөмүнөн $4Dq$ же $4/5\Delta_0$ төмөн, ал эми d_{xy} -деңгээлчесине $6Dq$ же $3/5\Delta_0$ көбүрөөк энергия жооп берет (8.5-сүрөт).



8.5-сүрөт. d -орбиталдарынын лиганддар талаасынын таасиринен бөлүнүшү

$Dq(\Delta_o)$ -бөлүнүүнүн параметри деп аталат да, берилген лиганддын талаасы канчалык күчтүү болсо, ошочолук сандык мааниси чоң болот.

Баштапкы энергиянын өлчөмү белгисиз болгондуктан d_e -денгээлчесинин үч, d_v -денгээлчесинин эки орбиталы электрон менен толгон абалы кристаллдык талаанын эффектисин эсептөө үчүн негиз кылып алынат.

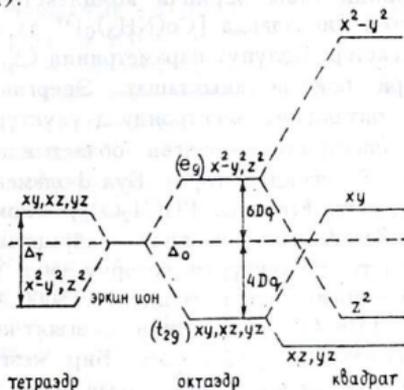
Энергиясы аз орбиталдардын электрондор менен толунунун эсебинен келип чыккан энергетикалык утуш кристаллдык талаанын стабилдешүү энергиясы (КТСЭ) деп аталат.

Ошентип, алгач d_e -орбиталдардын электрон менен толуну системанын жалпы энергиясынын азайышына алып келет.

Борбордук атомдун d -орбиталдарына электрондордун орун алышы төмөнкү факторлор менен аныталат:

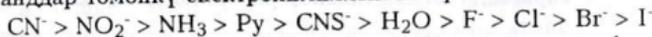
1. Электрондун энергиясы аз орбиталды ээлөөгө умтулуу тенденциясы;
2. Гунддун эрежесине ылайык, электрондор ар бир орбиталга бирден жайгашууга умтулушат, себеби бул процесс электрондордун кулондук түртүлүү энергиясын азайтат.

Бөлүнүү параметринин (Δ_o , Δ_T , Δ_K) өлчөмү комплекстин конфигурациясына, борбордук атом менен лиганддардын орун алышына жараша өзгөрөт (8.6-сүрөт).



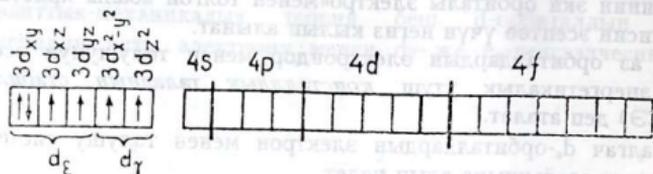
8.6-сүрөт. Түрдүү симметриялуу кристаллдык талаада бир электрондуу d -орбиталдардын бөлүнүшү

Лиганддардын талаасынын күчү канчалык чоң болсо, бөлүнүү параметри (Δ_o , Δ_T , Δ_K) же Dq ошончо көп болот. Бөлүнүү параметрлеринин көбөйүшү боюнча лиганддар төмөнкү спектрохимиялык катарга жайгашат:



Лиганддын талаасынын күчү аз болсо борбордук иондун d -денгээлчесине электрондор эркин абалдагы атомдордогудай эле ирет боюнча, ал эми күчтүү

болсо, d-орбиталдардын бөлүнүү даражасы чоң болот да, электрондор алгач энергиясы аз d-орбиталдарга жайгашат. Мисалы, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ менен $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ октаэдрдик комплекстерде Co^{3+} ионунун d-орбиталдарында электрондор төмөнкүдөй жайгашкан:



Бул комплекстерде фтордун иону начар, ал эми аммиактын молекуласы күчтүү талааны пайда кылат. Ошондуктан F^- ионунун таасиринен Co^{3+} ионунун d-орбиталдарындагы электрондордун орун алуу ирети өзгөрбөйт, ал эми NH_3 молекуласынын күчтүү талаасынын таасиринен d-орбиталдардын бөлүнүү даражасы (Δ_0) чоң болгондуктан, e_g -деңгээлченин орбиталдарында электрондор жупташып жайгашат. Ошондуктан $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ионунда төрт жалкы электрон, ал эми $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ионунда бардык электрондор жупташкан болот. Булардын спиндеринин саны биринчи комплексте 2 ге, экинчисинде 0 ге барабар. Келтирилген мисалдарда $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ аз спиндүү, ал эми $[\text{CoF}_6]^{3-}$ көп спиндүү комплекстер. Бөлүнүү параметринин (Δ_0) өлчөмүн бирикмелердин сиңирүү спектрлери боюнча аныкташат. Энергиясы аз e_g -орбиталдардан энергиясы көп t_{2g} -орбиталдарга электронду дүүлүктүрүп өткөрүүгө сарпталган жарык кванттары спектрдин көрүнгөн областында жатат да, Δ_0 сандык маанилери 1 эВ $< \Delta < 4$ эВ чегинде өзгөрөт. Бул d-элементтердин бирикмелеринин түстүүлүгүн түшүндүрөт. Мисалы: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ комплексинде Ti^{3+} ионунун бир d-электрону ($3d^1$) e_g -деңгээлчесинде жайгашкан. e_g -деңгээлчесинен t_{2g} -деңгээлчеге электронду дүүлүктүрүп которуу үчүн комплекс $h\nu$ энергиясын сиңирүү керек. Бул энергия толкун узундугу $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ жарык нурун сиңирүүгө жооп берет да $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ионунун кызгылт-көк түсүн шарттайт. Бул иондун бөлүнүү параметри $\Delta = 2,48$ эВ. Бир мезгилдин d-элементтеринин комплексте ринде Δ_0 сандык маанилери жакын болот. Алсак, 3d-элементтердин $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ типтеги аквакомплексстеринде $\Delta \approx 1,2$ эВ, ал эми $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ типтеги комплекстерде 2 эВ жакын өзгөрөт. 4-мезгилден 5- жана 6-мезгилдин d-элементтерине өткөндө бир тиштүү комплекстердин бөлүнүү параметри (Δ_0) көбөйөт. Ошондуктан 5-6-мезгилдердин d-элементтерине көп спиндүү комплекстерге караганда аз спиндүү комплекстер мүнөздүү болот. Δ_0 мааниси $3d^n$ -комплекстерге караганда $4d^n$ -комплекстерде 40-50%, $5d^n$ -комплекстерде 75% ке жакын жогору болот.

Ошентип, d-элементтердин комплекстеринде Δ_0 өлчөмү лиганддардын кристаллдык талаасынын күчүнө көз каранды болот. Кристаллдык талаанын күчү лиганддардын жаратылышы, борбордук иондун радиусу, диполдук моменти, поляризациялануу жөндөмдүүлүгү ж. б. касиеттери менен аныкталат.

Бул теория координациялык бирикмелердин түсүн, координациялык сандарын, стереохимиясын, сиңирүү спектрлерин, магниттик жана термодинамикалык касиеттерин, сүрүш чыгаруу реакцияларын түшүндүрүүгө жана алдын ала айтууга мүмкүндүк берет. Ошондой болсо да, бул теория борбордук ион менен лиганддардын ортосунда кош байланыштарды (π-байланыштарды) жана таза коваленттик байланыштарды, d-d-өтүүлөрдү түшүндүрө албайт. Ошентип, бул теориянын көп баалуу жактары менен катар бир кыйла олуттуу чектөөлөрү да бар.

8.5.3. Молекулалык орбиталдар теориясы (МОТ)

Комплекстик бирикмелердин касиеттерин жана түзүлүшүн түшүндүрүүдө алгачкы теорияларга караганда жалпы жана перспективдүү теория молекулалык орбиталдар (МО) методу болуп эсептелет. Теория борбордук атомдун орбиталдары менен катар аны курчаган лиганддардын орбиталдарын да эске алат. Демек, бул теориянын көз карашы боюнча берилген бирдиктүү комплексти түзгөн борбордук иондун жана аны курчаган лиганддардын атомдук орбиталдары жалпы молекулага тиешелүү жаңы молекулалык орбиталдарды пайда кылат. Байланыш ишке ашуу үчүн баштапкы кайрадан жабылууга катышкан атомдук орбиталдардын энергиялары жакын жана мейкиндиктеги багыттары бирдей болуу керек. МО методун жөнөкөйлөтүү үчүн жаңы молекулалык орбиталдарды пайда кылууга катышкан валенттик электрондордун атомдук орбиталдары (АО) гана каралат. Байланыш пайда кылууга борбордук атомдон жана лиганддардан бардыгы болуп канча АО катышса, ошончо жаңы МО пайда болот да, алардын теңи байланыштыруучу, ал эми экинчи жарымы бошондотуучу орбиталдар болушат. Байланыштыруучу МО энергиясы дайыма бошондотуучу МО энергиясынан аз болот.

Алты лиганддын курчоосундагы борбордук атомдон турган комплекстин пайда болушун талдап көрөлү. Бул комплекстин пайда болушун сүрөттөө үчүн металлдын тогуз жана лиганддардын алты орбиталынын комбинациясынан пайда болгон 15 орбиталдан турган система түзүү керек да, ал орбиталдардын кайсылары биринчи иретте кайра жабыларына көңүл бурулат. Бул маселени орбиталдардын өзүк симметриясынын негизинде чечүү мүмкүн эмес, ошондуктан, ал үчүн математикалык комбинация колдонулат. Мындай комбинацияны атомдук орбиталдардын сызктуу комбинациясынын (АОСК) методу менен ишке ашырууга болот. АОСК методу боюнча өз ара аракеттенишкен борбордук атом менен лиганддардын АО дары белгилүү бир иретте кошулуп жаңы МО ды пайда кылат. АОСК методунда алгач

лиганддардын орбиталдарынын (топтук орбиталдар – группалык орбиталдар), анан борбордук атомдун орбиталдарынын, андан кийин гана жалпы комплекстик бирикменин толкундук функциялары эсептелип чыгарылат. Борбордук атомдун тогуз орбиталы: $\Phi_{3d_{xy}}$, $\Phi_{3d_{xz}}$, $\Phi_{3d_{yz}}$, Φ_{3d_x} , Φ_{3d_y} , Φ_{3d_z} , Φ_{4s} , Φ_{4p_x} , Φ_{4p_y} , Φ_{4p_z} менен белгилешет. Бул орбиталдардын ар бири группалардын теориясы боюнча белгиленген симметриялуулуктун 4 классынын бирине туура келет:

1. Толук симметриялуу A_{1g} -молекулага симметриянын бардык операцияларын жүргүзүүгө мүмкүн болгон жалгыз орбиталь (Φ_{4s}) жооп берет.

2. Энергиясы бирдей E_g -мейкиндикте түрдүүчө багытталган эквиваленттик эки орбиталь $\Phi_{3d_{xy}}$, Φ_{3d_z} туура келет.

3. Энергиясы бирдей T_{1u} – мейкиндикте түрдүүчө багытталган эквиваленттик үч орбиталь (Φ_{4p_x} , Φ_{4p_y} , Φ_{4p_z}) таандык.

4. Энергиясы бирдей T_{2g} -мейкиндикте түрдүүчө багытталган эквиваленттик үч орбиталь ($\Phi_{3d_{xy}}$, $\Phi_{3d_{yz}}$, $\Phi_{3d_{xz}}$) жооп берет. Бул T_{2g} -орбиталдардын мейкиндиктеги багыттары π -байланыш пайда кылууга гана ылайыкталган. б. а. бул орбиталдар лиганддардын σ -орбиталдары менен байланыш пайда кылбайт. Борбордук атомдун калган алты орбиталы (A_{1g} , E_g -жана T_{1u} -класстарына кирген орбиталдар) лиганддардын орбиталдары менен σ -байланыш пайда кыла алышат. Симметриялуулуктун класстарында келтирилген индексдер (“g” нем. gerade – жуп, “u” нем. ungerade – так) берилген орбиталдын симметриясынын борбору бар же жок экендигин көрсөтүүдө колдонулат.

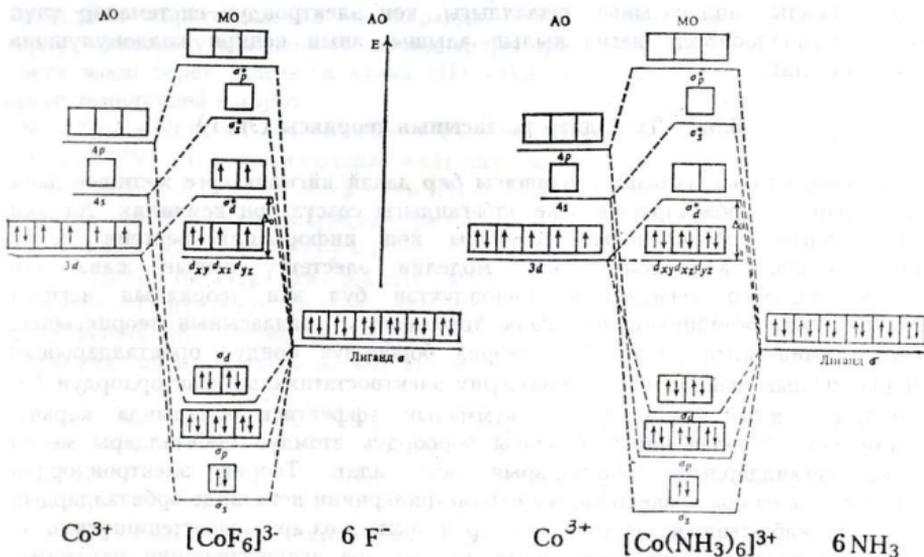
Эми октаэдрлик комплекстердин σ -молекулалык орбиталдарынын орун алышын карап көрөлү. Борбордук иондун $4s$ -орбитаны сфералык симметриялуу болгондуктан декарттык координаттардын октору боюнча жайгашкан алты лиганддын орбиталдары менен бирдей даражада кайрадан жабылат да, көп борбордуу σ_s -байланыштыруучу жана σ_s^* -бошоңдотуучу МО пайда кылат.

Энергиясы бирдей үч p -орбиталдардын (p_x , p_y , p_z) ар бири декарттык координаттын октору боюнча багытын өзгөртпөстөн лиганддардын орбиталдары менен кайрадан жабылып алты σ_p МО: үч σ_x , σ_y , σ_z -байланыштыруучу жана үч σ_x^* , σ_y^* , σ_z^* - бошоңдотуучу МО пайда кылат.

Борбордук атомдун d -орбиталдары мейкиндиктеги координаттык октор боюнча жайгашканына жараша энергиясы боюнча эки деңгээлчеге: E_g - жана T_{2g} - бөлүнөт. E_g -деңгээлченин орбиталдары (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ -орбиталдар) x , y , z -координаттык октордун багыты боюнча жайгашкандыктан төрт σ_d МО, эки $\sigma_{d_z^2}$, $\sigma_{d_{x^2-y^2}}$ -байланыштыруучу жана эки $\sigma_{x^2y^2}^*$, $\sigma_{y^2z^2}^*$ -бошоңдотуучу МО пайда кылат, ал эми T_{2g} -деңгээлчесине таандык орбиталдар (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) координаттык октордун бурчтарынын биссектрисасы боюнча орун алгандыктан лиганддардын орбиталдары менен кайрадан жабыла алышпайт. Ошондуктан алар байланыштырбоочу орбиталдардын ролун аткарышат (8.7-сүрөт).

8.7-сүрөттө келтирилген көп спиндүү комплекстин (CoF_6^{3-}) диаграммасында Co^{3+} ионунун алты d-электрону менен алты лиганддын 12 электрону аракеттенишүүгө катышты. Ал 18 электрондун 12 электрону байланыштыруучу σ_s^- , σ_p^- жана σ_d^- – MO, калган 6 электрондун 4 электрону байланыштырбоочу π_d^- – MO, 2 электрону бошондотуучу σ_d^+ – MO да жайгашкан. Бул комплексте 4 жалкы электрон болгондуктан, ал парамагниттик касиетке ээ.

Эми $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ионунда дагы бардыгы 18 электрон бар. Алардын 12 электрону байланыштыруучу σ – MO (σ_s^- , σ_p^- , σ_d^-) калган 6 электрону жупташып байланыштырбоочу π_d^- -орбиталдарда жайгашкандыктан бошондотуучу σ_d^+ – MO бош калат. Комплексте бардык электрондор жупташып жүргөндүктөн комплекс диамагниттик касиетке ээ.



8.7-сүрөт. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ менен $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ MO электрондордун орун алуу диаграммалары.

Байланыштырбоочу π_d жана бошондотуучу σ_d^* – молекулалык орбиталдарда электрондордун жайгашкандагы энергетикалык айырма бөлүнүү параметринин Δ_0 сандык өлчөмүнүн чоңдугуна көз каранды болот. Борбордук атом менен лиганддардын баштапкы атомдук орбиталдарынын жабылуу даражасы канчалык чоң болсо, байланыштыруучу жана бошондотуучу орбиталдардын ортосундагы энергетикалык айырма ошончолук чоң болот. Демек, борбордук атомдун d_r -орбиталдарынын лиганддардын орбиталдары менен кайрадан жабылуу даражасы канчалык терең болсо, бошондотуучу σ_d^* – МО дын энергиясы диаграммада ошончолук жогору, ал эми байланыштыруучу $\sigma_{dy}^* = \text{МО}$ дын энергиясы төмөн жайланышат, демек Δ_0 сандык мааниси чоң болот.

Көпчүлүк лиганддардын π -орбиталдары болот. Мындай лиганддардын T_{2g} -орбиталдары борбордук атомдун T_{2g} -симметриялуу d-орбиталдары (d_{xy} -, d_{xz} -, d_{zy} -орбиталдар) менен аракеттенише, π -байланыштар келип чыгат.

Ошентип, молекулалык орбиталдардын теориясы маанилүү көп маалыматтарды алууга мүмкүндүк берип, перспективдүү болгону менен анын математикалык аппаратынын татаалдыгы, көп электрондуу системалар үчүн көп божомолдоолорду негиз кылып алышы, анын кеңири колдонулушуна жолтоо кылат.

8.5.4. Лиганддар талаасынын теориясы (ЛТТ)

Кристаллдык талаанын теориясы бир далай ийгиликтерге жетише дагы, лиганддар орбиталдарын эске албагандыгы сөзсүз чоң кемчилик. Ал эми молекулалык орбиталдардын теориясы көп информация бергени менен математикалык аппараты татаал, моделин элестетүү кыйын жана көп божомолдоолорго негизделген. Ошондуктан бул эки теориянын негизги принциптерин комбинациялоо жана лиганддар талаасынын теориясынын жаралышына алып келди. Бул теория борбордук иондун орбиталдарынын энергетикалык деңгээлчелерге бөлүнүшү электростатикалык факторлордун (σ -байланыш, π -байланыш ж. б.) суммалык эффектиси катарында карайт. Лиганддар талаасынын теориясы борбордук атомдун орбиталдары менен катар лиганддардын орбиталдарын эске алат. Теория электрондордун ортосундагы өз ара аракеттенишүү параметрлеринин негизинде орбиталдардын кайрадан жабылышын элестейт. Электрон аралык өз ара аракеттенишүүнүн эң маанилүү параметрлери спин-орбиталдык өз ара аракеттенишүү параметри менен электрон аралык түртүлүү параметрлери болуп эсептелет. Спиро-орбиталдык өз ара аракеттенишүүнүн константасы комплекстердин магниттик касиеттерин толук изилдөөдө жана кээ бир магниттик моменттердин температуралык көз карандылыгын түшүнүү үчүн өтө маанилүү.

Лиганддар талаасынын теориясын колдонуунун дагы, өзүнө таандык бир катар кемчиликтери бар.

Жогоруда келтирилген теориялардын жардамы менен комплекстик бирикмелердин стереохимиясын, магниттик, спектралдык, термодинамикалык ж. б. толуп жаткан касиеттерин жеткиликтүү түшүндүрүүгө болот.

8.5.5. Транс-таасир закон ченемдүүлүгү

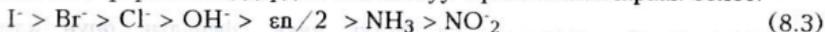
Транс-таасир закон ченемдүүлүгүн эки валенттүү платинанын комплекстерин изилдөөдө 1926-жылы И. И. Черняев ачкан, анда комплекстик бирикмедеги $[PtL_2X_2]$ бири-биринин каршысында (транс абалда) жайгашкан эки лиганддын өз ара таасирин баяндайт.

Берилген лиганд өзүнүн транс-активдүүлүгүнө жараша өзүнүн каршысында жайгашкан башка лиганддын борбордук ион менен байланышын бошототот же бекемдетет. Кийин бул закон ченемдүүлүк платина (IV), палладий (II), иридий (III), родий (III), кобальт (III) ж. б. металлдардын комплекстерине да колдонула тургандыгы аныкталды.

Комплекстеги байланыштардын иондук же коваленттик мүнөзү борбордук атомдун мезгилдик системада алган орду, анын окстенүү абалы жана лиганддын жаратылышына көз каранды болгондуктан, бир эле элементтин түрдүү окстенүү абалдарына лиганддардын транс-активдүүлүгүнүн ар түрдүү ирети жооп берет. Алсак, платина (II) үчүн лиганддардын транс-таасиринин ирети төмөнкүдөй өзгөрөт:



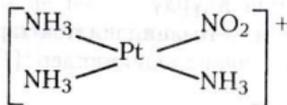
Платина (IV) үчүн лиганддардын жайгашуу ирети башкачараак болот:



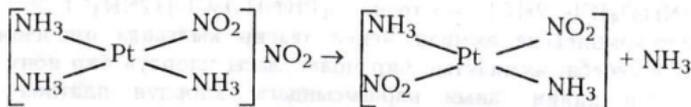
Кобальт (III) бирикмелеринде транс-таасирдин катары төмөнкүдөй өзгөрөт:



Транс-таасир октаэдр же жалпак квадрат түзүлүшүндөгү комплекстерге мүнөздүү. Түшүнүктүү болсун үчүн бир катар мисалдарды талдап көрөлү. $[Pt(NH_3)_3NO_2]NO_2$ комплекстин ионунда аммиактын үч молекуласынын бири нитрогруппанын каршысында жайгашкан дейли:

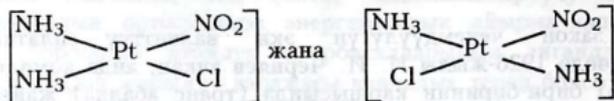


Бул комплекстик бирикмени ысытканда трансдинитродиаминоплатина пайда болот:

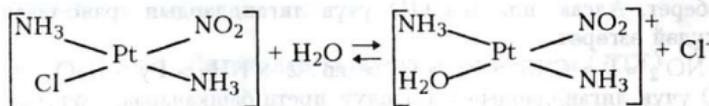


Бул процесс нитрогруппанын каршысында жайгашкан аммиак калган эки аммиакка караганда борбордук ион менен начар байланышкандыгын көрсөтөт.

Же $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}]$ составдуу комплекстин цис- жана транс-изомерлерин алсак:



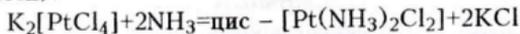
биринчисинде хлор транс-таасири жогору болгон нитрогруппага цис-абалда, экинчисинде транс-абалда жайгашкан. Транс-изомердеги хлорду аммиактын же башка аминдин молекуласы жеңил сүрүп чыгарат, ошол эле шартта цис-изомерде өзгөрүү байкалбайт. Нитрогруппанын каршысында жайгашкан хлор ордун суунун молекуласына да жеңил алмашат. Бул кубулуш транс-изомердин суудагы электр өткөргүчтүгүнөн оңой байкалат. Чындыгында эки изомер тен электролит эмес бирикмелер болуу керек эле, бирок транс-изомер сууда эритилээр замат эле электр тогун жакшы өткөрө баштайт, себеби эритмеде гидратташуу процесси жүрөт:



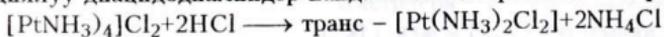
Транс-таасир закон ченемдүүлүгүн билүү ички сфералык орун алмашуу реакцияларынын багытын, изомерлердин кээ бир физикалык-химиялык касиеттерин (электр өткөргүчтүк, оптикалык, кислоталык-негиздик ж. б.) алдын ала айтууга, бир катар изомерлердин кайсынысы туруктуураак экенин түшүндүрүүгө жана багыттуу синтез жүргүзүүгө мүмкүндүк берди.

Транс-таасир закон ченемдүүлүгү илимде белгилүү бир катар эмпирикалык эрежелерди (Пейрондун, Иергенсендин, Курнаковдун) бириктирип илимий негизде түшүндүрдү.

Алсак, $\text{M}_2[\text{PtX}_4]$ типтеги тетраацидоплатоаттарга аминдер менен таасир эткенде цис-конфигурациялуу диацидоdiamиндер $[\text{Pt}(\text{NH}_3\text{X})_2]$ пайда болот (Пейрон эрежеси):



Тескерисинче тетрааминдерге $[\text{PtA}_4]\text{X}_2$ кислоталар таасир кылганда транс-конфигурациялуу диацидоdiamиндер пайда болот (Иергенсен эрежеси):

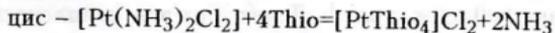


Тетраацидо-комплекске аммиак менен таасир кылганда цис-изомердин пайда болушунун себеби, аммиактын бир молекуласы хлордун бир иону менен орун алмашкандан кийин, анын каршысындагы хлордун платина менен байланышы бекемделгендиктен аммиактын кийинки молекуласы транс-

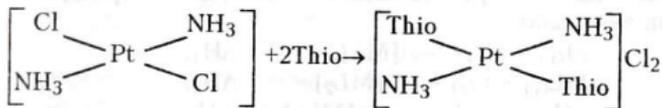
абалдагы эки хлордун бирин алмаштырып цис-изомер пайда болот. Ал эми тетраамминдерге туз кислотасын таасир кылганда төрт аммиактын бирин сүрүп чыгарган хлордун иону өзүнүн каршысындагы транс-активдүүлүгү азыраак аммиактын платина менен байланышын бошондоткондуктан, анын ордуна экинчи хлор жайгашып транс-изомер пайда болот.

Жалпы алганда транс-активдүүлүгү жогору лиганд өзүнүн каршысындагы транс-таасири азыраак лиганддын борбордук ион менен байланышын бошондотот, тескерисинче транс-активдүүлүгү азыраак группа өзүнүн каршысында жайгашкан транс-таасири көбүрөөк лиганддын борбордук ион менен байланышын бекемдетет. Эгерде өз ара аракеттеншкен лиганддардын транс-активдүүлүктөрү абдан жакын болсо, геометриялык изомерлердин аралашмасы пайда болот.

Транс-таасир закон ченемдүүлүгү кээ бир бирикмелердин эмне үчүн алынбай турган себебин да түшүндүрдү. Мисалы, цис-диацидодиамминплатинага (II) тиокарбакмид (Thio - CSN₂H₄) таасир эткенде платинанын (II) тетратиокарбамиддүү комплекстери пайда болот (Н. С. Курнаков эрежеси):



Мунун себеби тиокарбамиддин транс-активдүүлүгү абдан жогору болгондуктан транс-активдүүлүгү аз лиганддарды (NH₃, Cl⁻) ички сферадан жеңил сүрүп чыгарат. Ошол эле тиокарбамид трансдиацидодиамминплатина (II) менен реакциялашса, транс-изомерди пайда кылат:



Эгерде тиокарбамид ашыгы менен алынса, ал аммиактын молекулаларында ички сферадан толук сүрүп чыгарат.

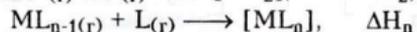
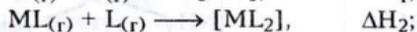
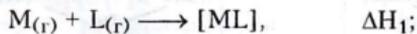
Ошентип, транс-таасир закон ченемдүүлүгү процесстин жүрүү жолун, алына турган продуктунун касиеттерин алдын ала көрүүгө мүмкүндүк берет.

А. А. Гринберг поляризациялык көз караштардын негизинде транс-таасир закон ченемдүүлүгүн мындай түшүндүрөт: [PtX₄]²⁻ типтеги комплекстерде лиганддар симметриялуу жайгашкандыктан оң жана терс заряддарынын оордук борборлору квадраттын ортосунда дал келишин турат. Эми бир X⁻ ионун жеңил поляризациялануучу ион (мисалы, Br⁻ же I⁻) менен алмаштырасак, оң жана терс заряддын оордук борбору жылышып кеткендиктен дал келишпей калат, себеби оң заряддын борбору жеңил поляризациялануучу Br⁻ же I⁻ көздөй, ал эми терс заряддын борбору терс электрдүүлүгү көп X⁻ ионуна жакын жайгашат. Натыйжада транс-абалдагы X⁻ ионунун борбордук атом менен байланышы начарлап X⁻ иону лабилдүү болуп калат.

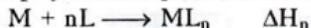
8.6. Комплекстик бирикмелердин туруктуулугу

Комплекстердин туруктуулугу жөнүндө сөз болгондо алардын кинетикалык жана термодинамикалык туруктуулуктарын ажырата билүү керек. Комплекстердин кинетикалык туруктуулугу – эритмеде комплекс өзүн кандай алып жүрөт? Реакция кандай ылдамдык менен ишке ашат жана реакциянын механизми кандай? деген сыяктуу суроолорго жооп берет, ал эми комплекстердин термодинамикалык туруктуулугу – металл менен лиганддын байланыш энергиясын, туруктуулук константасын же окстенүү-калыбына келүү потенциалдарын туюндурат. Кинетиканын көз карашы боюнча комплекстин туруктуулугу эмес, анын лабилдүүлүгү менен инерттүүлүгү деп түшүнүү керек, себеби көп убактарда комплекс туруктуу жана туруксуз деген түшүнүк инерттүү жана лабилдүү деген түшүнүктөргө дал келбей калат. Чындыгында туруктуу комплекстер дайыма инерттүү болушат, бирок аларда лабилдүү комплекстер да аз эмес, тескерисинче туруксуз комплекстер лабилдүү келишет, бирок алардын инерттүүлөрү да кездешет. Мисалы: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ жана $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ комплекстердин байланыш энергияларынын өлчөмү өтө жакын – 486 жана 500 кДж·моль⁻¹. Демек, бул эки комплекстин туруктуулугу да бирдей болуу керек эле, бирок $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ лиганддарын тез жана жеңил алмашат, ал эми $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ алда канча жай алмашат, б. а. биринчи комплекс лабилдүү, экинчиси инерттүү.

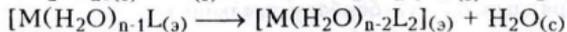
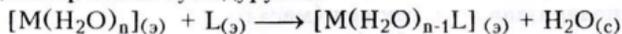
Жалпы алганда, комплекстин байланыш энергиясынын абсолюттук өлчөмү газ абалындагы реакциялашкан заттардын термодинамикалык маалыматтарынан аныкталат:



Жалпы учурда төмөнкү суммалык реакция менен туюндурууга болот:



Мында, n-борбордук атомдун координациялык саны ($\Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots = \Delta H_n$). Тажрыйбада мындай маалыматтарды түздөн-түз алуу өтө татаал, ал түгүл кээде алуу мүмкүн эмес. Ошондуктан комплекстин пайда болушунун термодинамикасын эритмедеги комплекстердин туруктуулугунун константалары аркылуу туюндурушат. Суудагы эритмеде комплекстин пайда болуу процесси төмөнкү теңдемелер менен туюндурулат:



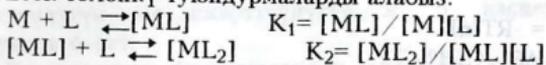
Жалпы алганда:



Бул реакциялардын жылуулук эффектлерин (ΔH) ченөө берилген борбордук атом менен суунун молекулаларынын жана лиганддын

молекулаларынын байланыш энергияларындагы айырманы аныктоого алып келет.

Эритмеде комплекстин пайда болуу процессинин бир кагар иреттүү баскычтардан тургандыгын эске алып, ага массанын таасир этүү законун колдонсок төмөнкү туюндурмаларды алабыз:

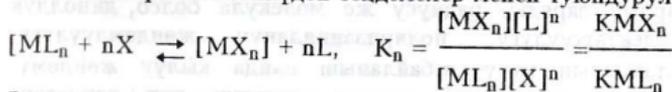


Мында, K_1, K_2, \dots, K_n туруктуулуктун баскычтуу же аралык константалары; чарчы кашаадагы чоңдуктар реакциялашкан бөлүкчөлөрдүн теңдештик абалдагы концентрациялары. Демек, туруктуулуктун толук константасы:

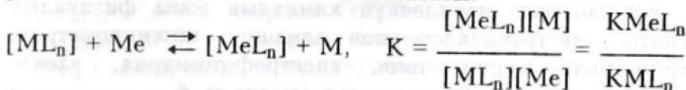
$$K = K_1 \cdot K_2 \dots K_n = \prod_{i=1}^{i=n} K_i$$

Кээде комплекстин эритмеде диссоциациялануу жөндөмдүүлүгүн мүнөздөгөн туруксуздук константасы (K') деген түшүнүктү да пайдаланышат. Туруктуулук константасы туруксуздук константасынын тескери маанисин туюндурат: $K=1/K'$

Лиганддардын орун алмашуу реакцияларындагы теңдештик константаларын төмөнкүдөй теңдемелер менен туюндурулат:



Эгерде реакциянын натыйжасында борбордук атомдор орун алмашса, андай реакциянын теңдештик константасы:



Эгерде концентрациянын ордуна активдүүлүк (a) колдонулса, массанын таасир кылуу закону так аткарылат. Себеби активдүүлүк берилген бөлүкчөнүн концентрациясынын анын активдүүлүгүнүн коэффициентине көбөйтүндүсүнө барабар:

$$a = f \cdot c$$

Демек, стехиометриялык теңдештик константасы (концентрация аркылуу туюндурулат) менен термодинамикалык теңдештик константаларынын (активдүүлүк аркылуу туюндурулат) ортосунда жөнөкөй байланыш бар $[ML] \rightleftharpoons [M] + [L]$ теңдемеси үчүн:

$$K = \frac{[M][L]}{[ML]} \text{ болсо } K^0 = a_M \cdot a_L / a_{ML}; \quad K^0 = K(f_M f_L / f_{ML})$$

Активдүүлүк электрхимиялык, ал эми концентрация оптикалык ыкмалар менен аныкталат. Тажрыйба жүзүндө алынган маалыматтарды корутундулап

талкуулоо үчүн активдүүлүктүн коэффициентинин (f) жардамы менен концентрацияны (c) активдүүлүккө (a) айландырып алуу керек.

Комплекстик бирикменин пайда болуу константасынын изобаралык изотермалык потенциалдын өзгөрүшү менен байланышы төмөнкү катыш менен туюндурулат:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

$$R \ln K = \Delta S^{\circ} - (\Delta H^{\circ} / T)$$

Ошентип, комплекстик бирикмелердин туруктуулугу жөнүндө сөз кылганда алардын термодинамикалык туруктуулугу экен деп түшүнүү керек, себеби ал борбордук атом менен лиганддын байланыш энергиясын туюндурат.

Борбордук иондун комплекс пайда кылуу жөндөмдүүлүгү жана комплекстин туруктуулугу металлдын ионунун конфигурациясына жараша да өзгөрөт. Эреже катарында мезгилдик системанын негизги подгруппаларынын элементтеринин комплекс пайда кылуу жөндөмдүүлүгү начар, кошумча подгруппаларынын элементтериники – күчтүү болот да, d-электрондордун санына көз каранды болот. 4-мезгилдин – элементтеринин M^{2+} жана M^{3+} иондорунун аквакомплексстеринин туруктуулугунун константалары (K) менен энтальпиялары (ΔK) төмөнкү иретте өзгөрөт:

$$d^0 < d^1 < d^2 < d^3 \quad d^4 < d^5 < d^7 < d^8 \quad d^9 < d^{10}$$

Жалпы алганда комплекстик бирикмелердин составы жана туруктуулугу борбордук атомдун эффективдүү заряды, окистенүү даражасы, радиусу, иондук потенциалы, лиганддардын заряды, радиусу же молекула болсо, диполдук моменти, өлчөмү, дентаттуулугу, поляризациялануу жөндөмдүүлүгү, электростатикалык талаасынын күчү, π -байланыш пайда кылуу жөндөмү, байланыштын иондук же коваленттик мүнөзү сыяктуу көп сандаган факторлорго көз каранды болот.

Туруктуулук константасын изилдөөнүн химиялык жана физикалык ыкмалары бар: эригичтик, экстракциялоо, ион алмашуу, потенциометрия, полярография, амперометрия, калориметрия, спектрофотометрия, электр өткөргүчтүк, криоскопия, эбулиоскопия, термикалык анализ ж. б.

8.7. Комплекстик бирикмелердин мааниси

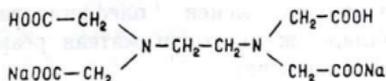
Комплекстик бирикмелер өтө көп түрдүү жана алардын саны жөнөкөй бирикмелерден алда кача көп экендигин мурда эскерткен элек. Бардык кристаллогидраттар, аммиакаттар, аминаттар, эфираттар, алкогольаттар жана толуп жаткан башка аралаш бирикмелерди, клатраттарды эске алсак, комплекстик бирикмелердин саны бир нече миллионго жетет. Бул фактылар комплекс пайда кылуу процесси табиятта өтө кеңири таралган кубулуш экендигин далилдейт. Атомдук бирикмелерди жөнөкөй бирикмелер деп айтыш да туура эмес, себеби кадимки суу газ абалында гана H_2O формуласына жооп берет, ал эми суюк жана катуу абалында көп молекулалардан турган $(H_2O)_x$

ассоциаттарды пайда кылат. Ошол сыяктуу эле NaCl , NH_3 , CH_3COOH ж. б. бирикмелер дагы суюк жана катуу абалдарда келтирилген эмпирикалык формулаларына жооп беришпейт.

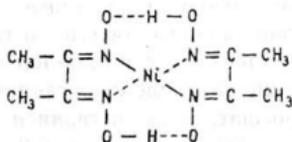
Эритмедеги иондордун абалы комплекстик бирикменин иондошуу жөндөмдүүлүгүн, демек, анын ички жана сырткы сфераларынын түзүлүшүн. лабилдүүлүгүн же инерттүүлүгүн ж. б. касиеттерин терең түшүнүүгө мүмкүндүк берет.

Комплекстик бирикмелердин химиясы азыркы химия илиминин көп тармактарын (органикалык эмес химия, теориялык химия, аналитикалык химия, органикалык химия. физикалык химия. коллоиддик химия, биологиялык химия ж. б.) туташтырган көпүрөчөнүн ролун аткарып жатат. Координациялык химиянын бул бөтөнчөлүгү заттардын айланыштарын, касиеттерин жана түзүлүшүн изилдеген химия илиминин бардык тармактарынын бирдиктүүлүгүн далилдейт.

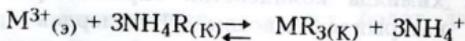
Аналитикалык химияда комплекстик бирикмелер катиондорду ачууда баштапкы реагент катарында, мисалы, Несслердин реактиви $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ аммонийдин; $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ калийдин катиондорун ачуу үчүн колдонулат. Комплекс пайда кылуу процесси көпчүлүк катион жана аниондорду сандык аныктоодо жана бири-биринен бөлүүдө кеңири колдонулат. Мисалы: ЭДТА – натрий этилендиаминтетраацетаты:



сыяктуу лиганддар көп катиондорду аныктоо үчүн кеңири колдонулат. Шор суудагы Ca^{2+} иондордун ЭДТА менен титрлеп аныкташат, же ошол эле ЭДТАнын Fe^{3+} катиондору менен пайда кылган комплекси роданид-иондор (CNS^-) менен анын түстүү бирикме пайда кылышына жол бербегендиктен, Fe^{3+} ионун жашыруу үчүн колдонулат; же AgCl менен Hg_2Cl_2 чөкмөсүн бөлүү керек болсо, ал аралашмага аммиакты куйсаңар, күмүш хлориди менен сууда жакшы эриген комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ пайда кылат да, Hg_2Cl_2 чөкмөдө калат. Cu^{2+} менен Cd^{2+} сульфиддеринин чөкмөсүнө калий цианидинин эритмесин куйса, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ эритмеге өтүп, CdS чөкмөдө калат; же кочкул кызыл түстөгү никелдин (II) диметилглиоксиматы:



никелди ачуу жана аныктоодон тышкары ооз-боёкторун даярдоодо колдонулат ж. б. Комплекс пайда кылуу жөндөмдүүлүгүнө жараша касиеттери окшош элементтерди бири-биринен бөлүү процесстери ишке ашырылат. Алсак, платина металлдарын, алтын, күмүш сыяктуу асыл металлдарды таза түрдө алуу, лантаноиддерди, актиноиддерди бири-биринен бөлүү процесстери комплекс пайда кылуу жөндөмдүүлүктөрүнүн түрдүүлүгүнө жана касиеттерине негизделген. Күмүш, алтын, платина металлдарын гидрометаллургиялык ыкма менен алуунун негизинде алардын цианид-ион менен комплекс пайда кылуу процесстери $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_4]^-$, $[Pt(CN)_4]^{2-}$ жатат. Касиеттери окшош элементтерди бири-биринен бөлүүнүн эң ыңгайлуу ыкмаларынын бири комплекс пайда кылуу менен ион алмашуу. Сейрек жер элементтеринин туздарынын аралашмасын составында катионун алмашууга жөндөмдүү ионити (NH_4R) бар колонка аркылуу өткөргөндө, сейрек жер элементтеринин катиондору ирети менен NH_4^+ ионун сүрүп чыгарып, өздөрү ионитте калышат:



Гальваностегия жана гальваноластикада нык жана бекем металлдык жабдууларды алуу үчүн да комплекстик бирикмелердин ролу чоң.

Комплекстик бирикмелер органикалык синтезде катализатор жана аралык продуктулар катарында да кеңири колдонулат. Алсак, сымап туздарынын катышуусунда ацетиленден ацетальдегиддин алынышы, никелдин карбовили же цианидинин катышуусу менен олефиндерди жана ацетиленди конденсациялоо реакциялары ж. б. толуп жаткан реакцияларда комплекстер катализаторлордун ролун аткарышат.

Боео жана ашатуу процесстеринде да комплекстик бирикмелер колдонулат. Кебезден жасалган кездемелерди темир менен хром туздарынын аралашмасын таасир этип, анан щелочтуу эритмелер менен иштеткенде кездемеге күрөң жашыл түс берген көп ядролуу гидроксокомплекстер чөгөт; автомашиналардын күнгө чагылып жалтыраган боёкторунун түсүн жездин фталоцианиди берет. Терини ашатууда хромдун комплекстик бирикмелери пайдаланылат. Суунун шордуулугун жоготуп жумшартуу максатында полифосфаттар, полиаминкислоталар ж. б. колдонулат.

Жаныбарлар менен өсүмдүктөрдүн тиричилигинде комплекстер абдан чоң мааниге ээ. Адамдын организмде 3% ке жакын төмөнкү металлдардын катиондору: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , I ж. б. бар. Натрий, калий, магний, кальций, кандын, клеткалардын, сөөктүн, тиштин составында болот. Натрий менен кальцийден организм тез кутулууга аракеттенгендиктен клеткалар аларды бөлүп чыгарып турат, бирок алар организмден толук чыгып кетпейт. Бул катиондор организмдин тез карышын шарттайт. Өтмө элементтердин катиондору организмдеги окистенүү-калыбына келүү процесстерине катышышат, алар негизинен катализаторлордун ролун аткарышат. Бир күндө орто салмактуу эркек 0,2 грамм, аял андан да көп темирди өз организмнен бөлүп чыгарып турат. Темир организмде Fe^{2+}

(гемоглобинде), Fe^{3+} (ферменттер-каталаза жана оксидаза) комплекстик бирикмелери түрүндө жүрөт. Канда Fe^{2+} порфирин шакегинин ортосунда жайгашып (порфирин кандын кызыл түсүн шарттайт), андан тышкары белоктун эки глобини менен байланышкан.

Биологиялык процесстердин жүрүшүндө гемоглобин алмаксалмак кычкылтектеги эки глобиндин биринин ордуна кошуп алып, кайра кычкылтектеги органдарга берип турат. Кээ бир заттар (CO , H_2S) гемоглобин менен O_2 караганда туруктуу бирикме пайда кылышкандыктан, CO же H_2S менен көбүрөөк дем алуу өлүмгө алып келет.

Өсүмдүктөрдүн жашыл жалбырактарындагы хлорофилдин түзүлүшү гемоглобинге окшош, бирок анда борбордук атомдун ордун Mg^{2+} ээлеп турат.

Толуп жаткан ферменттер (энзимдер, фенилоксидаза, каталаза ж. б.) өтмө элементтердин комплекстик бирикмелери болгондуктан медицинада колдонулат. Алсак, α -тиоспирттер менен алтындын комплекстери туберкулезду дарылоочу препарат. Организмди ууландырган металлдарды организмден тез чыгаруу үчүн да комплекс пайда болуу процесси колдонулат. Алсак, Be^{2+} чыгаруу үчүн ауритрикарбон кислотасы; Hg^{2+} , Hg^+ , As^{3+} , Pb^{2+} чыгаруу үчүн тиоспирттер, радиоактивдүү металлдарды чыгарууга ЭДТА ж. б. пайдаланылат. ЭДТА бөйрөктөгү ташты да эритет. Диабетти дарылоого, саркомага (рактын бир түрү) жана анемияга каршы колдонулган коамид (цианокобаламин) – кобальттын; фенилоксидазалар жездин, ал эми каталаза жана пероксидаза темир комплекстери болуп эсептелет.

Комплекстик бирикмелердин радиохимияда да ролу чоң. Радиоактивдүү элементтерди бири-биринен бөлүү гана эмес радиоактивдүү изотопторду байытууда колдонулуштары күндөн күнгө кеңейип бара жатат. Комплекстик бирикмелердин химиясынын терең жана дүркүрөп өрчүшү химия илиминин бир катар жаңы тармактарынын (металлоорганикалык. биоорганикалык эмес химия, металлокомплекстик катализ ж. б.) жаралышын шарттады.

9.1. Дисперстик системалар

Бир заттын чөйрөсүндө башка заттардын майда бөлүкчөлөрү тегиз таралып жүргөн эки же андан көп компоненттерден турган системаны *дисперстик* деп атабыз.

Чөйрөгө тегиз таралып жүргөн майда бөлүкчөлөр дисперстик фаза, ал эми ошол бөлүкчөлөрдү ичине камтыган компонент (эриткич) *дисперстик чөйрө* деп аталат.

Мисалы, чаңдуу аба менен ылай сууну алсак: топурактын майда бөлүкчөлөрү дисперстик фаза, ал эми аба менен суу дисперстик чөйрө болуп эсептелет.

Дисперстик фазаны пайда кылган бөлүкчөлөрдүн өлчөмүнө жараша дисперстик системалар үчкө бөлүнөт:

1. *Ири дисперстүү системалар*. Дисперстик фазаны түзгөн бөлүкчөлөрдүн өлчөмү 100 нм ден чоң болот. Алар кагаз чыпкалардан өтпөйт, микроскоптон көрүнөт, убакыттын өтүшү менен тунуп, фазаларга бөлүнөт. Мисалы, ылай суу гетерогендик системаны пайда кылгандыктан, аны коюп койсок акырындык менен тунат. Ири дисперстүү системаларга суспензиялар, эмульсиялар жана аэрозолдор кирет.

Катуу заттын бөлүкчөлөрү суюктуктун чөйрөсүндө таралып жүргөн системалар суспензиялар деп аталат. Концентрациялуу суспензияларды пасталар дешет. Мисалы, тиш жуучу пасталар, бет майлар ж. б.

Суспензиянын бөлүкчөлөрүнүн чөгүү ылдамдыгы алардын өлчөмүнө, чөйрөнүн илээшкектигине, тыгыздыгына жана температурага багынычтуу болот. Суспензиялардын туруктуулугун көбөйтүү үчүн аларга электролит же сырткы бети активдүү заттарды кошушат. Мындай заттарды *стабилизаторлор* (туруктуулугун көбөйткөн заттар) деп аташат. Эгерде суспензияга электролит кошсо анын бөлүкчөлөрү бирдей заряддалышып, бири-бирине жакындаганда түртүлүшкөндүктөн дисперстик чөйрөдө илешип сүзүп жүрө беришет же сырткы бети активдүү заттар кошулса, алар бөлүкчөлөрдүн сырткы беттерине адсорбцияланып, өтө жука чел кабыкчаларды пайда кылып, бөлүкчөлөрдүн бири-бирине жабышышына жол бербегендиктен суспензиянын туруктуулугу жогорулап чөйрөсүнө бөлүнүп чөкпөйт. Суспензияларды механикалык ыкма менен атайын тегирмендерде катуу заттарды майдалап, стабилизатор кошулган суюктуктарга аралаштырып алышат. Жер кыртышынын жана чөкмө минералдардын пайда болушунда, эл чарбасында суспензиялардын мааниси чоң. Мисалы, курулуш материалдары (цемент, ылай, актиш, ж. б.), боектор, лактар, адсорбенттер, жаратты майлоочу майлар, фунгициддер, инсектициддер, пасталар ж. б. суспензия түрүндө колдонулат.

Бири-биринде эрибеген эки суюктуктун бири экинчисинде майда тамчылар түрүндө таралып жүргөн дисперстик система эмульсия деп аталат.

Мисалы, керосиндин, бензолдун, майдын суу менен аралашмасы, же кадимки сүт. Эки суюктукту чайкап аралаштыруу менен алынган эмульсия туруксуз болот, себеби пайда болгон тамчылар бири-бири менен кагылышып биригет да, эмульсия тез эле фазаларга бөлүнөт (сүттүн каймакташы). Эмульсиянын туруктуулугун көбөйтүү үчүн ага *эмульгатор* деп аталган заттарды кошушат. Эмульгаторлор сырткы бети активдүү заттар. Булар эмульсиянын майда бөлүкчөлөрү менен нык жука кабыкчаны пайда кылат. Натыйжада эмульсиянын бөлүкчөлөрү бири-бири менен бирикпей сүзүп жүрө берет. Эмульсияны пайда кылган суюктуктарды бөлүү үчүн центрифугациялоо, электр талаасынын таасири, электролиттерди кошуу, ультраүндүн таасири ж. б. колдонулат.

2. *Чыныгы эритмелер* – молекулалык жана иондук дисперстүү системалар. Мындай системаларды түзгөн бөлүкчөлөрдүн өлчөмү 10^{-7} см кичине болот. Чыныгы эритмелер гомогендик система болгондуктан дисперстик фаза менен дисперстик чөйрөгө бөлүнбөйт. Булардын бөлүкчөлөрүн эч кандай микроскоптун жардамы менен көрүү мүмкүн эмес.

3. *Коллоиддик дисперстүү системалар*. Дисперстик фазаны түзгөн бөлүкчөлөрдүн өлчөмү боюнча ири дисперстүү системалар менен чыныгы эритмелердин ортосунан орун алышат. Дисперстик фазаны түзгөн бөлүкчөлөрдүн өлчөмү – 10^{-5} - 10^{-6} см чейин өзгөрөт. Мындай бөлүкчөлөр кагаз чыпкалардан өтүп кеткени менен жарым өткөргүч жаргакчалардан өтпөйт. Жөнөкөй көз менен караганда тунук өңдөнгөнү менен ультрамикроскоптун жардамы менен эриткичте тегиз таралып жүргөн бөлүкчөлөр көрүнөт.

9.2. Коллоиддик системалардын бөтөнчөлүктөрү

Коллоиддик эритмелер илгертен эле белгилүү. Алсак, алтындын коллоиддик эритмеси – рубин айнектери алхимиктер тарабынан илгери эле алынган, желимдер, кылкылдектер эчак эле белгилүү болгон.

Ошондой болсо да, коллоиддик системалардын касиеттерин, түзүлүшүн изилдөө кийин гана жолго коюлду. Коллоиддик эритмелердин бөлүкчөлөрү кадимки чыпкалардан өтүп кетет, коллоиддик бөлүкчөлөрү бир түрдүү өңдөнүп көрүнөт. 1861-жылы Грэм түрдүү заттардын эритмелеринин жарым өткөргүч жаргакча аркылуу диффузияланышына көп сандаган изилдөө жүргүзүп жатып, туздар, глюкоза, кант сыяктуу кристаллдык заттардын бөлүкчөлөрү жаргакча аркылуу жеңил өткөндүгүн байкаган. Мындай заттарды Грэм *кристаллоиддер* деп атаган. Ал эми белок, желим, желатина ж. б. желим сымал аморфтүү заттардын бөлүкчөлөрү жарым өткөргүч жаргакчалардан өткөн эмес. Мындай заттарды *коллоиддер* (желим сыяктуу) деп атаган. Ошентип, Грэм жалпы заттарды кристаллоиддер жана коллоиддер деп эки топко бөлгөн.

Кийин заттарды коллоид жана кристаллоид деп эки топко бөлүү шарттуу экендигин тажрыйба жүзүндө далилдеген. Ал көпчүлүк заттардын шартын,

чөйрөсүн ж. б. өзгөртүү менен коллоид түрүндө да, кристаллоид түрүндө да алуу мүмкүнчүлүгүн көрсөткөн. Мисалы: натрий хлориди сууда чыныгы эритме, ал эми бензолдо коллоиддик эритме пайда кылат; белок белгилүү бир шарттарда кристаллдык абалда алынат; самын сууда коллоиддик, ал эми спиртте чыныгы эритме пайда кылат. Ошондуктан коллоиддик же кристаллоиддик заттар эмес, заттын коллоиддик жана кристаллоиддик абалы деп айтуу керек.

Суспензия менен эмульсиялардын гетерогендүүлүгүн микроскоптун жардамы менен көрүүгө мүмкүн болсо, коллоиддик эритмелердин бөлүкчөлөрүн ультрамикроскоптун жардамы менен гана көрүүгө болорун биз жогоруда эскерткенбиз, б. а. алар ультрагетерогендүү системалар болуп саналат.

Коллоиддик эритмедеги дисперстик фазаны түзгөн айрым бөлүкчөлөрдү *мицелла* (лат. *micellum* – бөлүкчө), ал эми дисперстик чөйрөнү (суюк фаза) – *интермицеллярдык суюктук* (лат. *inter* – аралык) деп аташат.

Мицеллалар өтө кичине болгондуктан коллоиддик бөлүкчөлөрдүн тийишүү бети көп болот. Муну элестетүү үчүн төмөнкү салыштырууну байкап көрөлү: нык, бирдиктүү 1 см^3 затты алып, аны коллоиддик дисперстик системанын бөлүкчөсүндөй деңгээлге чейин майдаласак, 10^{21} айрым майда бөлүкчөлөр алынат. Алардын жалпы тийишүү бетинин суммасы 6000 м^2 га жетет. Коллоиддик системалардын тийишүү бетинин өтө чоң болушу алардын спецификалык касиеттерин шарттайт.

Коллоиддик бөлүкчөлөргө адсорбцияланып, алар менен өз ара аракеттенишип, коллоиддик системанын туруктуулугун жогорулаткан заттар *стабилизаторлор* (лат. *stabilus* – туруктуу) деп аталат. Коллоиддик эритменин жаратылышына жараша стабилизаторлору ар түрдүү болот: органикалык эмес коллоиддик системалардын стабилизаторлорунун ролун электролиттер аткарсак, органикалык коллоиддик эритмелердин стабилизаторлору болуп иондор менен катар полярдуу молекулалар аткарат. Коллоиддин туруктуулугун көбөйткөн стабилизаторлордун негизги шарты: дисперстик фазага жеңил, жакшы адсорбцияланып, интермицеллярдык суюктукта жакшы эриши керек.

Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн өлчөмүнүн түрдүүлүгү бир катар касиеттерин мүнөздөйт. Мисалы, майдаланган затты сууга аралаштырсак ылайыктуу суюктук алынат. Ошол эле заттын майдалоо даражасын улам көбөйтүп отурсак, көбүрөөк майдаланган сайын системанын чагылтгануусу азайып, коллоиддик бөлүкчөнүн өлчөмүнө жеткенде тунук эритме алынат. Алтындын бөлүкчөлөрүнүн өлчөмү 1000 нм ге жакын суспензиясы түссүз болот. Улам көбүрөөк майдаланса коллоиддик эритме көк түскө, андан ары майдаланса – сая түскө, ал ми 30 нм ге чейин майдаланса – ачык жашыл түскө (рубин сыяктуу) боёлот. Жалпысынан алганда коллоиддик системаларга түстүн кескин өзгөрүшү мүнөздүү.

Коллоиддик абалдагы заттар жаратылышта өтө көп таралган. Өсүмдүктөрдүн жана жаныбарлардын организминин составдык бөлүктөрү (белок, кант, лимфа, углеводдор, пектин заттары ж. б.) дээрлик коллоиддик системалар болуп эсептелинет. Кыртыштагы коллоиддер өсүмдүктөрдүн түшүмдүүлүгүн жогорулатууда чоң роль ойносо, башка коллоиддер эл чарбасынын ар кандай тармактарында (каучук, фото-кино материалдары, желим, тамак өнөр жайы ж. б.) абдан чоң роль ойнойт.

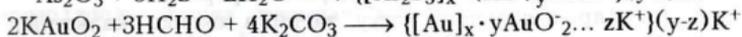
Коллоиддик эритмелердин түрлөрү.

Коллоиддик жалпы жонунан үч түргө бөлүшөт:

1. *Дисперстик коллоиддер же суспензоиддер.* Суюктукта эрибеген бардык заттарды коллоиддик дисперстик өлчөмгө чейин майдалоого болот. Мисалы, натрийдин суудагы коллоиддик эритмесин алуу мүмкүн эмес, бирок суу менен өз ара аракеттенишпеген асыл металлдардын коллоиддик эритмелерин даярдоо мүмкүн. Суспензоиддерди дисперстик жана конденсациялык методдор менен алышат:

а) дисперстик метод – при заттарды коллоиддик бөлүкчөнүн өлчөмүнө чейин механикалык же электрлик ыкмалар менен майдалоо. Мисалы, коллоиддик “тегирмендердин” жардамы менен катуу заттарды же алтынды электр жаасы менен майдалоо.

б) Конденсациялык метод-химиялык реакциялардын натыйжасында атом же молекулаларды же башка майда бөлүкчөлөрдү бириктирип коллоиддик бөлүкчөлөрдүн өлчөмүнө чейин чоңойтуу. Бул көп учурларда химиялык реакциялардын жардамы менен ишке ашат. Мисалы, мышьяк сульфидинин, алтындын, күмүш хлоридинин, темир гидроксидинин ж. б. коллоиддик эритмелери:



Мындай ыкма менен алынган коллоиддик эритмелердин дисперстик фазалары менен дисперстик чөйрөлөрүнүн ортосунда аракеттенишүү өтө начар болгондуктан илешкектиги аз болот. Мындай типтеги коллоиддик эритмелер *лиофобдук*, дисперстик чөйрөсү суу болсо *гидрофобдук* коллоиддер деп аталат. [Лиофобдук (грек. *lio* – эриткич, *phobos* – коркуу) коллоиддик эритмелерде дисперстик фаза эриткич менен аракеттенишпейт.]

Суспензоиддерди пайда кылган бөлүкчөлөрдүн ортосундагы байланыштардын мүнөзү ар түрдүү: коваленттик, иондук, металлдык ж. б. байланыштар болушу мүмкүн. [Лиофобдук коллоиддерде эриткичтин молекулалары менен дисперстик фазалардын араларында бөлүнүү чегин болгондуктан байланыштары өтө начар болот.]

2. *Молекулалык коллоиддер.* Коллоиддик бөлүкчөлөрдү пайда кылган молекулалардагы атомдор коваленттик байланыштар менен бириккен. Ар бир бөлүкчө бирдиктүү чоң макромолекула болуп эсептелет. Молекулалар эриткичтин молекулалары менен өз ара аракеттенишип, диполь-диполдук же

башка типтеги начар байланыштарды пайда кылышат. Ошондуктан, мындай заттар *лиофилдик* же эриткичи суу болсо *гидрофилдик* коллоиддер деп аталат. Лиофильдик (грек. *lio* – эриткич, *phileo* – сүйөм, б. а. дисперстик фаза менен эриткич жеңил аракеттенишет, бири-бирине жакын. Гидрофилдик коллоиддерди органикалык макромолекулауу заттар пайда кылат. Алардын кээ бирлери суу менен коллоиддик эритме берсе (желатин, белок, крахмал), башкалары органикалык эриткичтерде коллоиддик эритме пайда кылат (каучук, плексиглаз ж. б.). Лиофильдик коллоиддерге кремний (IV) менен калай (IV) гидроксиддеринин коллоиддери да кирет.

Молекулалык коллоиддерди алуу үчүн берилген затты майдалоонун кажаты жок, жөнөкөй гана эриткич менен аны тийиштирип коюу жетишерлик. Мисалы, крахмалды сууга салса эле өзүнөн-өзү коллоиддик эритмени пайда кылат. Мында, крахмалдын гидроксид группалары менен суунун молекулаларынын ортосунда суутектик байланыш пайда болуп, молекулалар гидратталышат. Каучукту бензол же бензинге салсак да өзүнөн өзү эле коллоиддик эритмени пайда кылат. Молекулалык коллоиддер эриткич менен тийишкенде көөп, жайылып отуруп акырындык менен эритмеге өтүп кетет.

3. *Мицеллярдык* же ассоциацияланган коллоиддер. Буларга кээ бир органикалык кислоталардын туздары $[R - COO]^- M^+ (M^+ = Na^+, K^+, Rb^+)$ (самындар) кирет. Мында органикалык радикал гидрофобдук, кислоталык калдык $(-COO^-)$ гидрофилдик ролду аткарат. Мицеллярдык коллоиддер сууда гидрофилдик, спиртте чыныгы эритмелерди пайда кылат.

Дисперстик чөйрөсү суюк коллоиддик системаларды *золдор* жана *гелдер* деп бөлүшөт, (лат. *solutio* – эритме, *gelatus* – тоңгон).

[*Золдор* – суюк, илешкектиги аз, кыймылдуу системалар. Булар өз претинде лиофобдук жана лиофилдик золдорго бөлүнүшөт.

[*Гелдер* кээ бир касиеттери катуу заттарга окшош килкилдек сымал структурага ээ болгон системалар.]

Гелдер түзлүшү боюнча түйүндөрү үч ченемдүү торчолорго (скелет, каркас) окшош болуп, ал торчолордун арасындагы боштуктар эриткичин молекулалары менен толгон структура болуп эсептелет. Золдор сыяктуу эле гелдер да лиофобдук жана лиофилдик болуп бөлүнөт.

[Лиофобдук гелдердин дисперстик чөйрөсүн жок кылсак (мисалы, буулантсак) катуу губка тибиндеги көп сандаган майда капиллярдуу структураны пайда кылат. Аларга кайра эриткич таасир кылганда золь пайда болбойт, б. а. кайталанбаган процесс.]

Ал эми лиофилдик гелдердин дисперстик чөйрөсүн жоготсок, алар улам көлөмү кичирейип отуруп, компактуу жумшак килкилдекке айланат, андан ары дагы кургаса, катуу аморфтуу массаны пайда кылат. Лиофилдик гелдер кайра эриткич менен тийишсе адегенде көөп, анан килкилдекти пайда кылат. Бул процесс *килкилдек пайда кылуу* же *желативдештирүү* деп аталат. Эриткичи көп болсо килкилдектен кайра золь пайда болот.

Биз жогоруда дисперстик чөйрөсү суюктук болгон коллойддик эритмелерди гана карадык. Булардан тышкары чөйрөсү газ же катуу заттар болгон коллоиддер да кездешет. Чөйрөсү газ, ал эми дисперстик фазасы суюк, катуу болгон дисперстик системалар (туман, булут, түтүн, чаңдуу аба ж. б.) *аэрозолдор* деп аталат. Аэрозолдор айыл чарбасында зыянкечтерди жок кылууда кеңири колдонулат. Мындай аэрозолдордун дисперстик чөйрөсү аба, ал эми дисперстик фазасы уу химикаттар болуп эсептелет.

Аэрозолдорго чаң менен түтүн (дисперстик фазасы катуу заттар) жана туман (дисперстик фазасы суюктук) кирет. Мисалы, чаң – өтө майда топурактын, чопонун бөлүкчөлөрүнөн, түтүн – күйбөгөн көмүрдүн күкүмдөрүнөн, күлдөн, ыштан, туман абадагы суунун өтө майда тамчыларынан тургандыгы белгилүү. Аэрозолдор эреже катарында полидисперстүү системалар болгондуктан, алар көпчүлүк касиеттери боюнча коллойддик эритмелерге окшош болушат.

Дисперстик фазасы газ, ал эми дисперстик чөйрөсү суюктуктан турган системаны *көбүктөр* деп аташат. Ар бир көбүк бирибирден өтө жука кабыкчалар менен бөлүнүп турат. Ал кабыкчалар тез жукарып көбүктөр жарылат да, бири-бирине биригип өтө майда тамчыларды пайда кылат. Бул процесс *коалесценция* деп аталат. Кээ бир заттар (мисалы, сууда эриген белоктор) көбүктүн суюк кабыкчаларында (кабыкчанын ички бети газ менен тийишкен жеринде) коллойддик системаны пайда кылат да, көбүктөрдүн туруктуулугун көбөйтөт.

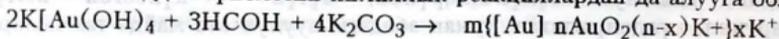
Аэрозолдор айыл чарбасында зыянкечтерди жок кылууда кеңири колдонулат. Мында дисперстик фазанын ролун уулуу химикаттар аткарат, кээде аларды майларда же башка суюктуктарда эритип чачышат. Мындан тышкары аэрозолдордун метеорологияда, аэронавтикада да мааниси чоң.

Аэрозолдорду экинчи жагынан ажыратуу, бузуу (туманды, түтүндү, чаңды) да чоң мааниге ээ. Аэрозолдорду бузуп таратуу аркылуу атмосфераны тазартышат. Оор өнөр жайлардан бөлүнүп чыккан аэрозолдорду кубаттуу фильтрлер аркылуу тозуп алышат. Ал эми көбүктөр болсо кеңдерди байытууда (флотация) кеңири пайдаланылат, ошондой эле жеңил курулуш материалдарын (пенопласттарды, пеноматериалдарды) даярдоодо кеңири колдонулат.

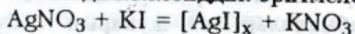
9.3. Коллойддик бөлүкчөлөрдүн түзүлүшү

Коллойддик эритмелерди пайда кылган дисперстик бөлүкчөлөр көп сандаган атомдор, атомдук группалар же молекулалардан турган бирдиктүү агрегаттар болуп эсептелет. Алсак, самындын суудагы эритмесин пайда кылган коллойддик бөлүкчөлөрдүн ар биринин салыштырма массасы 7000-15000 м. а. б. барабар. Ошол эле самын ($C_{17}H_{35}COONa$) спиртте чыныгы эритме пайда кылат, анын молекулалык массасы 306 м. а. б. барабар. Бул фактылар суудагы

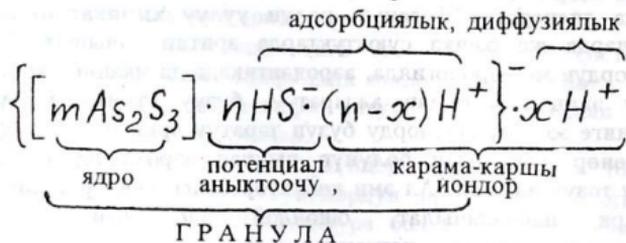
ар бир коллоиддик бөлүкчө самындын 25-50 молекулаларынан турган бирдиктүү агрегат экендигин далилдейт. Ал эми конденсациялык жолдор менен алынган коллоиддик бөлүкчөлөр жүздөгөн-миңдеген атомдордон, молекулалардан турат. Мисалы, сууга матырылган эки алтын электродго ток жиберсек электр жаасын пайда кылат. Жаанын өтө жогору температурасынын таасиринен металл бууланат. Бул электр жаасынан бууланган металлдын айрым атомдору сууда муздаганда кайра бириге баштайт. Качан гана бул атомдор биригип пайда болгон агрегаттар коллоиддик бөлүкчөнүн өлчөмүнө жеткенде, андан ары чоңойбой алтындын золу пайда болот. Же ушул эле алтындын коллоиддик эритмесин химиялык реакциялардан да алууга болот:



Мында дагы реакциянын жүрүү процессинде алтындын айрым атомдору бөлүнүп, андан кийин алар коллоиддик бөлүкчөнүн өлчөмүнө чейин чоңоюп биригишет. Ушул сыяктуу толуп жаткан химиялык реакциялардын натыйжасында коллоиддик эритмелер алынат. Мисалы:

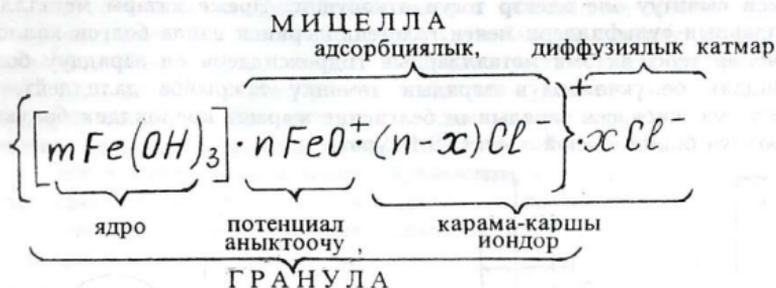


Коллоиддик эритмедеги айрым коллоиддик бөлүкчөлөр *мицелла* деп аталат. Ар бир мицелла эриткичте эрибеген ядродон (атом же молекулалардын тобу), адсорбциялык катмардан (ядрого адсорбцияланган иондор) жана диффузиялык катмардан турат. Мицелланын ядросу, аны курчаган адсорбциялык катмары менен бирге грануланы түзөт. Мисалга мышьяк сульфиди менен темирдин гидроксидинин мицелласын карап көрөлү: М И Ц Е Л Л А



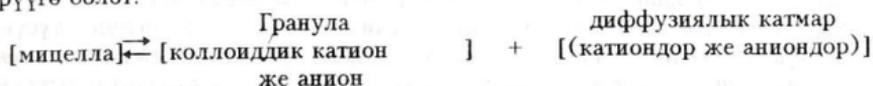
Мында мышьяк сульфидинин жүздөгөн молекулаларынан турган мицелланын ядросу гидросульфид nHS^- иондорун адсорбциялайт. Коллоиддик бөлүкчөнүн грануласынын заряды адсорбцияланган иондун заряды менен аныкталат да потенциал аныктоочу иондор (а) деп аталат. Ага карама-каршы заряддалган иондор *каршы иондор* деп аталат. Ал каршы иондордун бир бөлүгү $(n-x)H^+$ диффузиялык катмарды мицелланын иондук атмосферасын (с) пайда кылса, экинчи бөлүгү xH^+ потенциал аныктоочу иондор менен байланышта болуп нык адсорбциялык катмарды пайда кылат (в). Концентрация, температура ж. б. шарттарга ылайык n , m , x кеңири чекте өзгөрмөлүү болот. Келтирилген мисалдарды талдап көрүп, ядрону түзгөн бөлүкчөлөрдүн жаратылышына жараша потенциал аныктоочу иондор тандалып адсорбцияланышат деген

корутундуга келебиз. Ар бир ядро тегерегине өзүнө тектеш иондорду адсорбциялайт, ал иондор өз иретинде сырткы иондорду кулондук күчтөр менен тартып тургандыктан жалпы коллоиддик бөлүкчө электро-нейтралдуу болот.



Сууда эрибеген мицелланын ядросу $Fe(OH)_3$ түн m молекуласынан турат ($m=400-500$ молекула). $FeOCl$ иондук стабилизатордун функциясын аткарат, себеби интермицеллярдык суюктукта $FeOCl \rightleftharpoons FeO^+ + Cl^-$ теңдемеси боюнча диссоциацияланат. FeO^+ катиондору жаратылышы боюнча ядрого ($Fe(OH)_3$) тектеш болгондуктан ага адсорбцияланат. Натыйжада ядрого FeO^+n иондору адсорбцияланса саны боюнча ага барабар Cl^- иондору да эритмеде жүрөт. Бул иондордун бир бөлүгү $(n-x)Cl^-$ кулондук күчтөрдүн таасири менен адсорбциялык катмарда жайланышса, калган xCl^- иондору диффузиялык катмарда болот. Ошентип, коллоиддик бөлүкчө менен интермицеллярдык суюктуктун (фазалардан бөлүнүү бетинде) ортосунда кош электр катмары пайда болот.

Жалпы алганда коллоиддик бөлүкчөнүн туруктуулугун камсыз кылган мицелланын кош электр катмар менен тендешик абалын төмөнкү схема менен берүүгө болот:

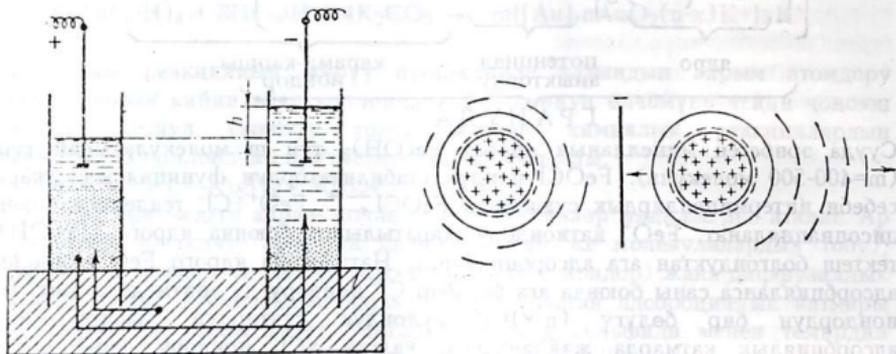


Мицеллалар иретсиз баш аламан кыймыл-аракеттеринин натыйжасында өз ара кагылышканда бири-бирине жабышып чоң агрегаттарды пайда кылып чөгүшү мүмкүн эле, бирок чөкпөйт, золдордун бул касиети алардын агрегаттык туруктуулугу менен түшүндүрүлөт. Золдордун агрегаттык туруктуулугун мицеллалардын заряды шарттайт. Мицелланын грануласы менен диффузиялык катмарынын ортосундагы потенциал айырмачылыгы электрокинетикалык же *дзета-потенциал* деп аталат. Дзета-потенциал канчалык чоң болсо коллоиддик эритмелердин агрегаттык туруктуулугу ошончолук жогору болот.

Берилген коллоиддик эритмени түзгөн мицеллалардын заряддарынын белгиси бирдей болгондуктан, андай бөлүкчөлөр бири-бирине жакындаганда түртүлүшөт. Экинчи жагынан диффузиялык катмардын иондорунун эритмеде сольватташып (гидратташып) жүрүшү золдордун туруктуулугун көбөйтөт.

9.4. Коллоиддик эритмелердин касиеттери

Коллоиддик бөлүкчөлөр заряддуу болгондуктан электролиттердин эритмеси сыяктуу эле электр тогун өткөрүшөт. Эреже катары металлдардан, металлдардын сульфиддери менен галогениддеринен пайда болгон коллоиддик бөлүкчөлөр терс, ал эми металлдардын гидроксиддери он заряддуу болушат. Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн зарядын төмөнкү тажрыйба далилдейт. Золго электр тогун жиберсек зарядынын белгисине жараша коллоиддик бөлүкчө эки электроддун бирин көздөй жылат (9.1-сүрөт).

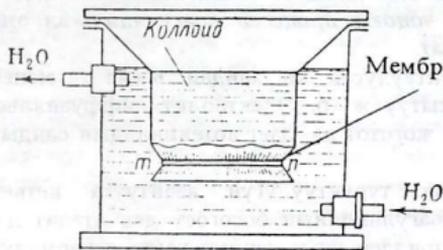


9.1-сүрөт. Электрофорез кубулушу

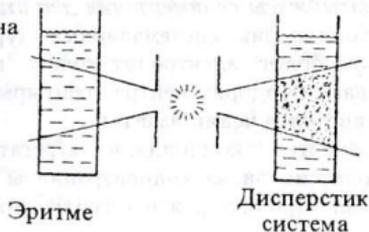
Эгерде мындай аспапта темирдин гидроксидинин золу болсо, оң электроддун тегерегиндеги эритменин кызыл күрөң түсү акырындык менен азайып, терс электроддун чөйрөсүндө тескерисинче көбөйүп темирдин гидроксиди бөлүнөт. Ошентип, коллоиддик бөлүкчөлөр түстүү болсо, алардын кайсы электродду көздөй жылышын, демек мицеллалардын зарядын эритменин түсүнүн өзгөрүшүнөн жеңил байкоого болот. *Заряддуу бөлүкчөлөрдүн электр талаасында миграциясы же зарядына жараша тиешелүү электродго багытталып жылышы электрофорез* деп аталат.

Кээ бир учурларда башка электролитти кошуу менен коллоиддик бөлүкчөлөрдүн зарядын өзгөртүүгө болот. Мисалы, коллоиддик бөлүкчөлөрү терс заряддуу болгон алтындын золунун үстүнө, алюминий тузунун эритмесин куйса, алтындын коллоиддик бөлүкчөлөрү оң заряддуу болуп калат да, электр талаасында багытын өзгөртүп, терс электродго тартылат. Эгерде алюминий тузунун эритмеси аз куюлса, алтындын коллоиддик бөлүкчөлөрү зарядын жоготуп чөкмөгө түшөт, ал эми көп куюлса чөкмөй зарядын гана өзгөртөт. Электрофорез кубулушу коллоиддик аралашма бөлүү, тазалоо ж. б. процесстерде кеңири колдонулат. Эгерде золду жарым өткөргүч жаргакчадан жасалган баштыкка куюп, сууга салып койсок (9.2-сүрөт) жөнөкөй повдор сууга өтүп золь тазаланат. Бул *процесс диализ* деп аталат.

Жарым өткөргүч жаргакчаны целлофан, пергамент, ж. б. даярдашат. Жарым өткөргүч жаргакчадан эриткичтин молекулалары, эркин жүргөн же гидратталган иондор жеңил диффузияланышат, ал эми коллоиддик бөлүкчөлөр өтпөйт. Бир нече жолу эриткичти алмаштырса коллоиддик эритме тазаланат. Эгерде процесс көп ирет кайталанса иондордун бардыгы жуулуп кетип дзета-потенциалды пайда кылууга иондор жетишсиз болуп калат да коллоиддик бөлүкчө өзү калып бири-бирине жабышып чөкмөгө түшөт. Диализ коллоиддерди тазалоодо гана эмес, коллоиддин жаратылышын далилдөөдө да колдонулат. Диализдин ылдамдыгы жаргакчанын бетинин чоңдугуна, эриткич менен золдун концентрацияларынын айырмасына көз каранды. Ошондуктан, диализди агып турган таза эриткичте жүргүзүү ишти тездетет. Электр тогунун жардамы менен диализди абдан ылдамдатууга болот. Бул процесс *электродиализ* деп аталат.



9.2-сүрөт. Диализатор



9.3-сүрөт. Тиндаль конусу

Электродиализ золду ашыкча иондордон тазалоонун эффективдүү методу болгондуктан, биокolloиддерди (протеиндер, ферменттер, гормондор, пектин заттары ж. б.) тазалоодо кеңири колдонулат.

Коллоиддик эритмелердин мүнөздүү касиеттеринин бири жарыкты жайылтуу жөндөмдүүлүгү. Эритмеге тийген жарыктын жайылышы, жарыктын коллоиддик бөлүкчөлөрдү айланып өтүүсүнүн натыйжасы болуп эсептелет. Ошондуктан коллоиддик эритмелерде чаңгылтануу (опалесценция) кубулушу байкалат. Мында жарыктын нуру тийген ар бир мицелла өзү жарыктын булагы сыяктуу, жарык чыгарган чекитке окшогондуктан коллоиддик бөлүкчөлөрдү ультрамикроскопто байкоого болот. Коллоиддик эритме аркылуу өткөн жарыктын шооласы жайылып ачык конусу (үйдүн ичине түшкөн жарыктын шооласы) пайда кылат (9.3-сүрөт). Бул кубулуш *Тиндаль эффектиси* же *Тиндаль конусу* деп аталат.

Коллоиддик эритмелердеги бөлүкчөлөрдүн саны чыныгы эритмелерге караганда алда канча аз болгондуктан, осмотикалык басымы да өтө аз болот.

9.5. Коагуляция жана пептизация

Коллоиддик эритмелердин туруктуулугу коллоиддик бөлүкчөлөрдүн заряды жана сольваттык катмары менен шартталгандыктан, алардын зарядын азайтуу же жоготууга багытталган бардык таасирлер коллоиддик эритменин туруктуулугун азайтат. Натыйжада коллоиддик бөлүкчөлөрдүн агрегаттык туруктуулугу бузулуп, бири-бирине жабышып, чоң-чоң агрегаттарды пайда кылат да эритмеден бөлүнүп чөгөт.

Бул коллоиддик бөлүкчөлөрдүн биригип чоңоюу процесси *коагуляция* же уюу (кандын, сүттүн уюшу) деп аталат. Коагуляция процесси коллоиддик эритмеде өтө жай жүрөт. Качан гана коллоиддик бөлүкчөлөр биригип белгилүү бир өлчөмгө жеткенде өтө тез чөгүү процесси башталат. Бул процессти *коллоиддин седиментациясы* деп аташат. Ошентип, *коллоиддик бөлүкчөлөрдүн бири-бирине жабышып чоңоюу процесси коагуляция*, ал эми *анын натыйжасы седиментация* деп аталат.

Коллоиддик системалардын туруктуулугун ар кандай ыкма менен азайтууга болот: электролит кошуу, ысытуу ж. б. Электролит диффузиялык катмардагы иондорду нейтралдаштырыш жоготот да, дзет-потенциалдын сандык маанисин нөлгө чейин азайтат.

Берилген коллоиддин агрегаттык туруктуулугун азайтууга кеткен электролиттин эң аз концентрациясы коагуляциянын босогосу деп аталат да, түрдүү электролиттер жана түрдүү коллоиддер үчүн кеңири чекте өзгөрмөлүү болот.

Грануларанынын заряддары карама-каршы ар түрдүү коллоиддик эритмелерди аралаштырса да коагуляция жүрөт. Мисалы, мышьяк сульфиди менен темир гидроксидинин коллоиддик эритмелерин аралаштырсак өз ара бири-бирин коагуляциялашат, себеби алардын заряддары карама-каршы.

Көпчүлүк золдор ысытуудан коагуляцияланышат, себеби ысытууда бөлүкчөлөрдүн кыймыл ылдамдыгы өсөт жана коллоиддик бөлүкчөлөрдүн иондорунун адсорбциялоочу жөндөмдүүлүгү азаят.

Лиофобдук коллоиддердин коагуляциясы кайталанбаган процесс болгондуктан чөкмөгө кайра эриткич кошуу золь алуу мүмкүн эмес. Бирок чөкмөнүн үстүндөгү эриткичке бир аз электролит кошулса, чөкмө эрип кайра золь пайда кылышы мүмкүн. Мында чөкмөгөдөгү бөлүкчөлөр электролиттин бир түрдүү иондорун адсорбциялап заряддалышат да, заряддалган бөлүкчөлөр түртүлүп дисперстик чөйрөнүн бардык көлөмүнө таралып золду пайда кылат. Мындай электролит куюу менен чөкмөнү эритип золду алуу процесси *пептизация* деп аталат. Пептизация коллоиддик эритмелерди алуунун дисперстик методдорунун бири болуп эсептелет.

Биз жогоруда лиофилдик коллоиддер убакыттын өтүшү менен килкилдекти пайда кылып, дагы кыйла убакыт өтсө, суюктугу бууланып катуу аморфтуу массага айланат, аны кайра суюктукка салса, эриткичи сиңирип көп чыгат (желимди сууга салса, резинаны бензин же бензолго салса ж. б.) – бул процесс көбүү деп аталат. Көбүү процессинде килкилдектин көлөмү абдан чоңоет (15-20 эсе). Көбүү учурунда басым жүздөгөн атмосферага чейин көбөйөт (кургак буурчак, жүгөрү, буудай ж.б. сууда көбүшү).

Килкилдектердин ички молекулалык каркасы убакыт өткөн сайын өзүнөн-өзү ныкталып ичиндеги суюктуктун бир кыйласын бөлүп чыгарат, бирок сырткы формасы өзгөрүүгө учурабайт. Бул процесс синерезис деп аталат. Мисалы, жакшы ачыган камырдан жасалган бөлкөнүн жуп-жумшак ичи убакыт өткөн сайын катып, акырында ушалангыч болуп, сырткы формасы, сакталышы синерезисти элестетет.

✓ Лиофилдик коллоиддерде синерезис кайталангыч процесс, себеби кээде бир аз жылыгып койсо эле, килкилдек баштапкы абалга келет. Синерезиске мисал катары уюган сүттөн сары суунун бөлүнүшү, кан уюганда суюктуктун бөлүнүшү, ошондой эле крахмал, агар-агар, желимдин килкилдектеринен кыйла убакыт тургандан кийин суюктуктун бөлүнүшү. ✓

Температура өзгөрбөй эле турганда гелди катуу силкип аралаштырганда ал коллоиддик эритмеге өтөт, аны тынч коюп койсо кайра гелге айланат. Бул кубулуш тиксотропия деп аталат. Тиксотропия кубулушу килкилдектин ички молекулалык каркасы механикалык согуудан бузулушун жана анын тынч турганда баштапкы калыбына келишине байланыштуу болот. Кышында машинаны от алдырганга консистенттик майлардын суюлушу да тиксотропияга байланыштуу болот.

Адсорбциялоо жөндөмдүүлүгү абдан чоң топурактын коллоид-дисперстик фракциясы – кыртыштын сиңирүүчү комплекси деп аталат да минералдык жана органо-минералдык коллоиддик компоненттердин татаал аралашмасы болуп эсептелет. Булардын тийишүү бети абдан чоң болот (1 граммына 50 см² туура келет). Бул кыртыштын сиңирүү комплексинин айлана чөйрөдөн көп сандагы иондорду, суунун молекулаларын, газдарды ж. б. заттарды адсорбциялоосуна шарт түзөт. Бул комплекс кыртыштын структурасын түзүүдө, минералдык элементтерди сактоодо, кыртыштагы суюктуктун рН шартын жакшыртууда чоң роль ойнойт.

9.7. Лиофилдик жана лиофобдук коллоиддер

Лиофилдик жана лиофобдук золдор өз ара бир катар касиеттери боюнча айырмаланышат:

1. Лиофилдик коллоиддер эриткич менен тийишкенде эле золь пайда кылат да, концентрациялары кеңири чекте өзгөрөт. Ал эми лиофобдук коллоиддер эриткич менен тийишкенде эле пайда болбойт жана алардын

концентрациялары абдан чоң болушу мүмкүн, жана алардын золунун илешкектиги эриткичтин илешкектигине жакын эле болот.

2. Лиофобдук коллоиддердин коагуляциясы кайталанма процесс болсо, лиофобдук коллоиддерди кайталанбайт.

3. Лиофилдик золдун мицелласынын түзүлүшү лиофобдук золдун мицелласына такыр окшобойт. Лиофилдик коллоиддердин мицелласына эриткич кире алат, ал эми лиофобдук золдун кристаллдык түзүлүштөгү мицелласына эриткич кирбейт.

4. Лиофилдик золдор лиофобдук коллоиддердин золдорунан алда канча туруктуу болот да, аларды чөгөрүүгө алда канча көп электролит сарп кылынат. Туруктуулугу аз лиофобдук золдорго бир аз лиофилдик коллоид кошо туруктуулугу көбөйөт. Мисалы, желим, гуммиарабик ж. б. кошуу лиофобдук коллоиддер гана эмес суспензиялардын да туруктуулугун көбөйтөт. Мисалы, эки пробиркага суюлтулган туз кислотасын же анын тузунун эритмесин куюп, анын бирине желимдин эритмесин коштук дейли. Эми экөөнө тең күмүш нитратынын эритмесин куйсак, желим кошулбаган эритмеде токтоосуз чөкмө түшөт, ал эми экинчи желим кошулган эритме чаңгылтанаат да, чөкмө бөлүнбөйт. Фотографиялык бромжелатиндик пластинкаларды даярдоо ушул принципке негизделген.

5. Лиофилдик коллоиддер көпкө турса, килкилдек пайда кылышат, ал эми гидрофобдук коллоиддер андай касиетке ээ болбойт.

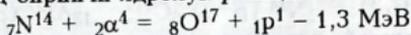
6. Электрофорездин натыйжасында гидрофобдук коллоиддин бөлүкчөлөрү зарядын жоготсо коагуляцияланышат, ал эми лиофилдик коллоиддер коагуляцияланбайт.

Коллоиддерди адсорбенттер катары кеңири колдонуу да ушул касиеттерине байланыштуу. Коллоиддик абалдагы кээ бир заттардын каталикалык активдүүлүгү да алардын сырткы бетинин активдүүлүгүнө байланыштуу болот.

Коллоиддер толуп жаткан процесстерде колдонулат: тери иштетүү, самын кайнатуу, резина, кездеме, айнек, фотография, жасалма була, пластмассаларды өндүрүү ж. б.

10.1. Атом ядросун жасалма ажыратуу

Ядронун түзүлүшү жөнүндө маалыматтар Резерфорддун иштеринен кийин гана топтоло баштады. 1919-жылы Резерфорд азоттун атомдорун RaC_1 бөлүнгөн α -бөлүкчөлөр менен бомбалап жатып, цинктин сульфиди менен капталган экранга урунган учкундардын жаркылдашына жана алардын α -нурларына окшобогондугуна көңүл бурат. Резерфорддун божомолдоолору боюнча бул жаркылдоолор экранга протон тийгенде чыга турган жаркылдоолор эле. Бул тарыхтагы эң биринчи ядролук реакция мындай жазылат:

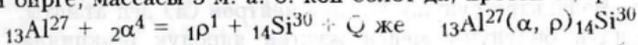


Бул ядролук реакциянын массанын сакталуу законуна баш ийгендиги көрүнүп турат. Реакцияда α -бөлүкчөсү азоттун ядросуна кирип, аны менен массасы 18, заряды 9 барабар туруксуз фтор ядросун (${}^9F^{18}$), ал ошол замат протонду бөлүп чыгаруу менен ажырап кычкылтек изотобун пайда кылат:



Ядролук реакциянын тендемеси: ${}^7N^{14} (\alpha, p) {}^8O^{17}$ деп жазууга да болот. Мында кашаанын алдындагы символ – бомбалана турган ядро (энелик ядро – бута), кашаада “снаряд” (бутаны ата турган бөлүкчө), андан кийин “бутадан” чыккан бөлүкчө, кашаадан кийин пайда болгон жаңы ядро жазылат. Кашаанын ичиндеги белгилер ядролук реакциянын тибин көрсөтөт да “альфа – пэ” деп окулат.

Кийинки изилдөөлөр, буга окшогон реакциялар башка жеңил ядролор менен да жүрөрүн көрсөттү. Бардык учурда жеңил ядронун заряды баштапкы ядронукунан бирге, массасы 3 м. а. б. көп болот да, протон бөлүнөт. Мисалы:



Бул тажрыйбалар баштапкы ядрону α -бөлүкчөлөр менен атып бир элементти экинчи бир башка элементке айландыруунун жаңы эрасын ачты. Ядролук реакциялар элементтин ядросунун составын өзгөртүп жасалма жол менен башка ядролорду алуу мүмкүндүгүн, ядронун составында протон бар экендигин, кээ бир мындай ядролук реакцияларда өтө көп өлчөмдөгү энергия бөлүнөрүн көрсөттү.

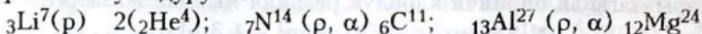
Резерфорддун тажрыйбаларында α -бөлүкчөнүн кинетикалык энергиясы $3,0 \cdot 10^5$ эВ тон аз болсо, ядролук реакция жүрбөй тургандыгы байкалган эле. Бирок, ал учурда α -бөлүкчөлөрүнүн кинетикалык энергиясын көбөйтүүгө мүмкүндүк берген техникалык куралдар жок эле.

1932-жылы Коккрофт жана Уолтон 700000 В потенциал айырмачылыгын бере турган генератор жасашты. Бул генератор кинетикалык энергиясы $3,0 \cdot 10^5 \div 7,0 \cdot 10^5$ эВ жеткен ылдамдатылган протондордун агымын алууга мүмкүндүк берди. α -бөлүкчөлөрүнө караганда массасы 4 эсе заряды эки эсе аз

болгон протондор атомдун ядросуна жеңил кирүү керек эле. Ылдамдатылган суутек ядролору (протон) менен түрдүү жеңил элементтердин ядролорун аткылашканда протон тийген бута ядродон өтө чоң ылдамдык менен гелий ядролору бөлүнүп чыккандыгы байкалган.

Коккрофт, Уолтондун тажрыйбалары менен катар 1932-жылы Харьковдогу физика-техникалык институттун лабораторияларында да А. И. Лейпунский, К. Д. Сивельников жана А. К. Вольтердин жетекчилиги астында ылдамдатылган протондор менен түрдүү ядролорду аткылап ажыратуу иштери жүргүзүлгөн.

Протон менен ядрону атууда жүргөн ядролук реакциялар төмөнкү теңдемелер менен туюндурулат:



Бул процесстерди мындай элестетүү керек: алгач протон энелик ядрога урунганда, ага кирип туруксуз аралык ядрону пайда кылат; ал өтө туруксуз болгондуктан α -бөлүкчөсүн бөлүп чыгарып, жаңы ядрону пайда кылат. Келтирилген ядролук реакциялар α -бөлүкчөлөрү татаал жана анын составында протон бар экендигин далилдеди.

10.2. Нейтрондун ачылышы

1930-жылы Германияда – Ботэ жана Беккер, Францияда – Ирэн жана Фредерик Жолио-Кюри, Англияда – Чэдвик полонийден бөлүнгөн α -бөлүкчөлөрү менен литий, бор жана бериллий атомдорун аткылашкан. Мындай шартта жүргөн ядролук реакцияларда ылдамдыгы да, кирип өтүү жөндөмдүүлүгү да өтө чоң болгон бөлүкчөлөр бөлүнө тургандыгын байкашкан. Бул бөлүкчөлөр магнит жана электр талааларында кыйшайбайт, башка заттардан протонду кагып чыгарат, газдарды иондоштурбайт. Бул бөлүкчөлөрдү Чэдвиктин сунушу боюнча нейтрон (n) деп аташты.

Нейтрондун бөлүнүшү менен жүргөн ядролук реакциялар төмөнкүдөй теңдемелер түрүндө туюндурулат:



Бул тажрыйбалар ядронун составына протондон башка нейтрондор да кире тургандыгын далилдеди. Алардын массасы протондун массасына жакын экени аныкталды. Ал радиоактивдүү бөлүкчө болгондуктан бат эле (20 мин. жакын) протон жана электронго ажырап кетет. Нейтрондун заряды болгондуктан атомдун электрондук катмарлары ага эч таасир кылбайт. Ошондуктан нейтрондор атомдон электронду бөлүп чыгарбайт.

1929-жылы академик Д. В. Скобельцын түрдүү атомдордун электрондору менен γ -нурларынын өз ара аракеттенишин изилдеп жатып, учуп өткөн изи электрондукуна окшош, энергиясы көп бөлүкчөлөрдүн пайда болушун байкаган. γ -нурларын жибербей токтотуп койгондон кийин да, Вильсондун

камерасында ошол эле бөлүкчөлөрдүн издерин байкаган. Муну ал космостук нурулардын таасири менен пайда болгон бөлүкчөлөр деп божомолдогон.

1932-жылы Андерсон, Скобельцындын тажрыйбаларын кубаттуу магнит талаасында кайталап, бул бөлүкчөлөр эки түрдүү заряд алып жүргөнүн далилдеген. Магнит талаасында бөлүкчөлөрдүн бир тобу бир багытка, экинчи тобу ага карама-каршы багытка кыйшайган. Бул эки түрдүү бөлүкчөлөрдүн пондоштуруу жөндөмдүүлүгүн, траекторияларынын узундугун ж. б. изилдеп, алардын массалары барабар экендиги аныкталган. Ошентип, атомдо терс заряддалган электрондордон башка дагы массасы электрондукундай он заряддуу позитрондордун (e^+ , β^+) бар экендиги ачылган. Кванттык механиканын негизинде бул бөлүкчөлөрдүн болушун 1929-жылы Дирак алдын ала айткан эле. Кийин кээ бир ядролук реакцияларда да позитрондор бөлүнөрү аныкталды. Электронго караганда позитрон өтө туруксуз. Ал пайда болору эле туш келген атомдун ядросундагы нейтрон менен өз-ара аракеттенишип протонду пайда кылат, же атомдун электрондук катмарындагы электрондордун бири менен кагылышып энергиясы 0,5 МэВ барабар болгон эки фотонго айланып кетет:

$$e^- + e^+ = 2h\nu \quad (10.1)$$

Бул процесс "аннигиляция" деп аталат да, кайталанма процесс болуп эсептелет. Энергиясы өтө чоң $\gg 1$ МэВ болгон γ – нурунан кайрадан e^- жана e^+ пайда болот: $E_{h\nu} \gg 1 \text{ МэВ} = e^- + e^+$

Демек, мында да материянын жана энергиянын сакталуу закондору сакталат.

10.3. Протон-нейтрондук теория

Табигый радиоэлементтер гелий ядросун же электронду бөлүп чыгаруу менен гана ажырашат. Бул эксперименталдык фактылар элементтердин ядролору гелий ядросу менен электрондордон турат деген корутундуга алып келет. Бирок кийинки ядролук реакцияларда гелий ядролорунан да жөнөкөй бөлүкчөлөр – протон жана нейтрондор бөлүнөрү аныкталды.

1932-жылда төмөнкү элементардык бөлүкчөлөр белгилүү эле: электрон (e^- , β^-), позитрон (e^+ , β^+), протон (p , H), нейтрон (n , n), фотон ($h\nu$, γ), дейтрон (D , ${}_1H^2$), гелион (${}_2He^4$, α). Булардан тышкары нейтрино (η , ν) бөлүкчөсү бар деп болжолдошкон эле. Топтолгон эксперименталдык материалдарга негизденип, советтик окумуштуулар Д. Д. Иваненко жана Е. Н. Гапон, алардан кийин В. Гейзенберг 1932-жылы ядронун түзүлүшүнүн протон-нейтрондук теориясын формулировкалашты.

Бардык атомдордун ядролору протондордон жана нейтрондордон турат. Оң заряддуу протондордун саны элементтин катар номерине барабар. Зарядсыз

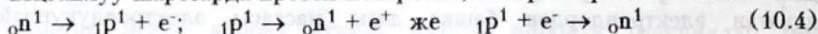
нейтрондордун саны (N_n) элементтин атомдук массасы (A) менен катар номеринин (Z) айырмасына барабар:

$$N_n = A - Z \quad (10.2)$$

Ядрону түзгөн бөлүкчөлөрдү – протон менен нейтрондорду нуклон (ядролук бөлүкчө) деп аташат. Элементтин атомунун массалык саны ядродогу нуклондордун санын белгилейт:

$$A + N_n + Z \quad (10.3)$$

Ыңгайлуу шарттарда протон нейтронго; нейтрон протонго айлана алат:



Демек, радиоактивдүү ажыроодо ядродон электрондун бөлүнүшү – нейтрондун протон менен электронго ажырашын туюндурат. Бирок нейтрон өз иретинде протон менен электрондон турат дегендикке жатпайт, себеби протон кайра шарты туура келсе, нейтрон жана позитронго ажырай алат. Ошондуктан буларды бирдиктүү ядролук бөлүкчө – нуклондун ар түрдүү “кванттык абалдары” катары кароо керек.

Протон нейтрондон бир аз жеңилрээк ($m_p=1,007805$ м. а. б.; $m_n=1,008665$ м. а. б.) болгондуктан, ал нейтрон + позитронго ажыраш үчүн сырттан жетпеген массасын толуктагыдай энергия сиңирип алуу керек.

Эркин абалда протон туруктуу, ал эми нейтрон радиоактивдүү болгондуктан, ал электрон, протон, нейтринону пайда кылып ажырайт.

Ошентип, атомдун структуралык бирдиктери: электрон, протон жана нейтрон болуп эсептелет.

10.4. Ядродогу нуклондордун байланыш энергиясы

Ядро өзгөчө кубаттуу ички байланыштыруучу күчтөр – ядролук күчтөр аракет кылат. Бул жаратылышы өзгөчө ядронун ички күчтөрү протон жана нейтрондордун ортосунда таасир кылышат. Ядролук күчтөрдүн жаратылышы алиге белгисиз.

Ядролук күчтөр ар түрдүү заряддалган протондордун кулондук түртүлүү күчтөрүнөн көп эсе чоң болот да, өтө жакын аралыкта гана таасир кылат. Алардын таасир кылуу аралыгы 10^{-13} см ашса, нуклондор өз ара аракеттенишпейт. Бул аралык *ядролук күчтөрдүн таасир кылуу радиусу* деп аталат. Ядролук күчтөрдүн өлчөмү протон менен нейтрондун, же эки протондун, же эки нейтрондун ортосунда бирдей эле болот.

Ядродогу нуклондорду байланыштырган күчтөр абдан чоң болгондуктан ядродон бир нуклонду бөлүп алуу үчүн өтө көп энергия жумшоо керек.

Атомдордун яросунун бекемдиги: ядродогу бардык нуклондордун толук байланыш энергиясы, салыштырма байланыш энергиясы жана айрым нуклондордун байланыш энергиясы менен мүнөздөлөт.

а) Ядронун толук байланыш энергиясы ($E_{байл}$) - ядрону түзгөн бардык протондорду жана нейтрондорду айрым бөлүкчөлөргө ажыратууга сарп кылына турган энергияны белгилейт.

Ядронун толук байланыш энергиясы энергетикалык бирдиктер менен туюндурулган ядро массасынын дефектисине барабар. Айрым протон жана нейтрондордон атомдун ядросу пайда болгондо өтө көп энергия бөлүнгөндүктөн, ядронун массасы азаят. Ядро синтезделгендеги массасынын азайышы массанын дефектиси (Δm) деп аталат.

$$\Delta m = (m_p + m_n) - m_{я} \quad (10.5)$$

Мында, m_p -ядродогу бардык протондордун массасы; m_n - ядродогу бардык нейтрондун массасы; $m_{я}$ - ядронун жалпы массасы.

Мисалы, гелий атомунун ядросу 2 протондон жана 2 нейтрондон турат. Протондун массасы 1,007805 м. а. б., нейтрондуку - 1,008665 м. а. б. барабар. Мындан гелий ядросунун массасы $2p + 2n = {}_2\text{He}^4(1,007806) \cdot 2 + (1,008665) \cdot 2 = 4,03294$ м. а. б. барабар болуу керек эле, чындыгында анын атомдук массасы 4,0026 м. а. б. барабар. Демек, гелий ядросунун массасынын дефектиси:

$$\Delta m = 4,03294 - 4,0026 = 0,03034 \text{ м. а. б.}$$

Бул санды Авогадро санына бөлсөк гелийдин бир ядросуна туура келген массанын дефектиси табылат:

$$\Delta m = 0,03034 / 6,02 \cdot 10^{23} = 5 \cdot 10^{-26} \text{ г}$$

Эми протон жана нейтрондордон ядро пайда болгондо бөлүнүп чыккан энергиянын санын Эйнштейндин формуласынан эсептеп алабыз:

$$E = mc^2 = (5 \cdot 10^{-26} \text{ г}) (9 \cdot 10^{20} \text{ см/сек}) = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ эрг.}$$

Демек, гелийдин бир атомунун ядросу пайда болгондо $4,5 \cdot 10^{-5}$ эрг энергия бөлүнөт экен. Электронвольт, эрг, Джоуль жана калория өз ара төмөнкү катыштар менен туюндурулат:

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 3,83 \cdot 10^{-20} \text{ кал} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

$$1 \text{ эрг} = 6,24 \cdot 10^{11} \text{ эВ} = 2,39 \cdot 10^8 \text{ кал} = 1,0 \cdot 10^7 \text{ Дж.}$$

Гелийдин 1 атомунун ядросу пайда болгондо $4,5 \cdot 10^{-5}$ эрг энергия бөлүнсө, 1 моль гелий ядролору пайда болгондо бөлүнгөн энергия: $E = (4,5 \cdot 10^{-5} \text{ эрг.}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23}) = 2,7 \cdot 10^{19}$ эрг. Мындан 1 моль гелий ядросу синтезделгенде бөлүнгөн энергиянын өлчөмү:

$$E = (1,0 \cdot 10^7 \text{ Дж}) (2,70 \cdot 10^{19} \text{ эрг.}) = 2,7 \cdot 10^9 \text{ кДж барабар.}$$

Мындай өлчөмдөгү жылуулук 90 тонна антрацит күйгөндө бөлүнөт. Демек, ядронун нуклондорунун энергиясы химиялык реакциялардын учурундагы энергетикалык эффекттерден миллиондогон эсе көп экен. Бул энергиянын өлчөмү ядронун бекемдигинин чени болуп эсептелет. Мындан гелийдин бир ядросунун байланыш энергиясын ($E_{байл}$) тапсак: $E_{байл} = (6,24 \cdot 10^{11} \text{ эВ}) (4,5 \cdot 10^{-5} \text{ эрг}) = 28,2 \text{ МэВ}$. Нуклондордон ядро пайда болгондо бөлүнгөн энергиянын өлчөмү "упаковкалык эффект" (УЭ) деп аталат. Демек, гелийдин 1 ядросунун упаковкалык эффектиси УЭ=28,2 МэВ ге барабар.

Ошентип, упаковкалык эффект ядрону пайда кылган нуклондордун ортосундагы толук байланыш энергиясын мүнөздөгөн чоңдук. Мисалы, гелий ядросунун $U_{\text{Э}}=28,2$ МэВ; кычкылтектики – $127,2$ МэВ; урандыкы – 1780 МэВ барабар.

б) Ядронун салыштырма байланыш энергиясы ($E_{\text{сал}}$) - бир нуклонго туура келген байланыш энергиясынын орточо өлчөмү боюнча эсептелет. Мисалы, 1 протон жана 1 нейтрондон турган дейтерий ядросунун байланыш энергиясы $2,2$ МэВ. Демек, 1 нуклондун байланыш энергиясы $1,1$ МэВ ге барабар. Көпчүлүк ядролордо бир нуклонго туура келген байланыш энергиясынын өлчөмү $6-8$ МэВ болот. Алсак, гелий ядросу 2 протондон, 2 нейтрондон турат. Анын толук байланыш энергиясы $28,2$ МэВ болгондуктан салыштырма байланыш энергиясы:

$E_{\text{сал}}(\text{He})=28,2:4=7,05$ МэВ; кычкылтектики: $E_{\text{сал}}=127,2:16=7,95$ МэВ; урандыкы: $E_{\text{сал}}=1780:238=7,52$ МэВ. Түрдүү атомдордун ядросунун салыштырма байланыш энергияларынын орточо маанилери жакын сандар болгондуктан, нуклондордун ортосундагы байланыштын бекемдиги түрдүү элементтердин ядролорунда бирдей эле болот экен деген корутундуга алып келет.

в) Айрым нуклондун байланыш энергиясы – ядродон бир нуклонду бөлүп (тартып) алууга сарп кылынган энергиянын өлчөмү. Айрым протон жана нейтрондордун байланыш энергиясы түрдүү атомдордун ядролорунда, өзгөчө жеңил ядролордо түрдүүчө болушу мүмкүн. Мисалы, ${}^6\text{C}^{12}$ ядросунда нейтрондун байланыш энергиясы $18,7$ МэВ болсо, ${}^4\text{Be}^9$ ядросундагы нейтрондун байланыш энергиясы араң эле $1,6$ МэВ түзөт.

Протондорунун саны да нейтрондорунун саны да жуп болгон ядролор (жуп-жуп ядролор) өтө туруктуу болгондуктан жаратылышта көп таралган. Жуп протон жана так нейтрондордон (жуп-так ядро) же так сандуу протон жана жуп сандуу нейтрондон (так-жуп ядро) турган ядролордун туруктуулугу азыраак болот да, жаратылышта жуп-жуп ядрого караганда азыраак таралган. Протондору да, нейтрондору да так сан болгон ядролордун (так-так ядролор) туруктуулугу аз болот. Мындай так-так ядролордун туруктуулугу аз болот. Мындай так-так ядролордон туруктуу төрт гана ядро белгилүү: ${}^1\text{H}^2$, ${}^3\text{Li}^6$, ${}^5\text{B}^{10}$, ${}^7\text{N}^{14}$.

Атом ядролорунун туруктуулугу, аны түзгөн нейтрон жана протондордун санынын катышына (N/Z) көз каранды болот. Атом массасынын өсүшү менен бул катыш оор ядролордо $1,5$ тен ашкандан кийин, радиоактивдүүлүккө алып келет. Катар номери 83 элементтин ядросунан кийинки элементтердин баары радиоактивдүү болушат.

Ядролук күчтөр өтө жакын аралыкта ($<10^{-13}$ см) гана таасир кылгандыктан ядро өтө нык болуп, анын тыгыздыгы абдан чоң болот.

Туруктуу ядролордун радиусу төмөнкү формуладан табылат:

$$r = 1,4 \cdot 10^{-13} \sqrt{A} \quad (10.6)$$

Мында A – элементтин атомдук массасы. Мындан ядродогу бир нуклондун ($A=1$ м. а. б.) көлөмүн тапсак:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \cdot 3,14 (1,4 \cdot 10^{-13} \sqrt{A})^3 = 1,1 \cdot 10^{-38} \text{ см}^3 \quad (10.7)$$

Демек, ядронун көлөмү аны түзгөн нуклондордун санына пропорциялаш ($1,1 \cdot 10^{-38} \text{ см}^3$). Мындан бардык ядролордогу нуклондор бирдей тыгыз уюукаланышкан, ядронун тыгыздыгы бардык элементтерде бирдей деген корутунду келип чыгат. Бир нуклондун көлөмү $V = 1,1 \cdot 10^{-38} \text{ см}^3$, анын массасы $m = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г м. а. б. болгондуктан нуклондун тыгыздыгы:

$$\rho = m/V = 1,66 \cdot 10^{-24} / 1,1 \cdot 10^{-38} = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ г/см}^3 \quad (10.8)$$

Ядронун тыгыздыгынын чоң экендигин төмөнкү салыштыруудан элестетүүгө болот: таза ядрон (нуклондордон) түзүлгөн бир тамчы суунун массасы бир нече миллион тоннага жакын болмок.

10.5. Ядронун түзүлүшү

Атомдук спектрлердеги айрым сызыктардын мультиплеттүүлүгүн анализдөө, темгил спектрлердеги ачык жана бүдөмүк сызыктардын кезектешүүсүн, Рамандын спектрлерин ж. б. изилдөөлөр атомдун ядросу механикалык моментке же спинге ээ экендигин көрсөттү. Ядронун спини $\pm 1/2 (h/2\pi)$ барабар.

Ядро протон жана нейтрондон тургандыктан ядронун спини аны түзгөн элементардык бөлүкчөлөрдүн спиндеринин векторлук суммасына барабар. Демек, нуклондордун жартысы бир багытта, экинчи жартысы ага карама-каршы багытта айланышса, жуп-жуп ядролордун спиндери дайыма нөлгө барабар.

Изилдөөлөрдө алынган маалыматтардан төмөнкү корутундулар келип чыгат: массалык сандары жуп ядролордун спиндери нөлгө же бүтүн санга барабар; массалык сандары так санга барабар болгон ядролордун спиндери бөлчөктүү сандар менен туюндурулат: $\pm 1/2$; $\pm 3/2$; $\pm 5/2$; $\pm 7/2$ жана $\pm 9/2$ барабар болот.

Ядронун түзүлүшүн баяндаган үч модель бар: катмарлык, тамчы жана коллективдик моделдер.

1. *Ядронун тамчы модели* Я. Френкель менен Н. Бор (1937-ж.) сунуш кылышкан. Бул көз караш боюнча ядрону бир тамчы суюктукка окшоштурушат. Тамчы модели ядронун көлөмүнүн нуклондордун санына пропорциялаштыгы, тыгыздыгынын туруктуулугу, түрдүү ядролордун салыштырма байланыш энергияларынын барабардыгы сыяктуу тажрыйбалык фактыларга негизделген.

Тамчы модели ядронун толук байланыш энергиясынын атомдун массалык санына багынычуулугун жана көптөгөн ядролук реакциялардын механизмин

түшүндүрдү. Бул модель оор ядролордун бөлүнүү процессин да туура түшүндүрөт.

2. *Ядронун катмарлык моделин* Гепшерт-Майер (1948-ж.) иштеп чыгышкан. Бул моделге ылайык атомдун кванттык катмарында электрондор жайгашкан. сыяктуу эле ядродогу нуклондор дагы белгилүү бир ядролук катмарларга жайгашат. Ядролук деңгээлдердин мүмкүн болгон абалдарын мүнөздөөгө l кванттык саны пайдаланылат ($l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ булар $s, p, d, f \dots$ тамгалары менен белгиленет). Ядролук катмарларда нуклондор $2 \cdot 2 (2l+1)$ эрежеси боюнча жайгашат. Мындагы ашык коюлган коэффициент 2, ядродогу нуклондордун эки сортун (протон жана нейтрон) көрсөтөт.

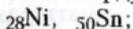
Катмарлардагы нуклондордун жаппы саны жана жайланыш прети төмөнкүдөй болот:

Кванттык сан l	0	1	2	3	4	5	6
маанилери:	s	p	d	f	g	h	i
Нуклондордун саны:	4	12	20	28	36	44	52
Протондордун саны:	2	6	10	14	18	22	26
Нейтрондордун саны:	2	6	10	14	18	22	26

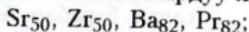
Атомдун ядросундагы деңгээлдер деңгээлчелерден турат. Бул деңгээлчелердин толук моментинин сандык маанилери: $j = l + 1/2$ абалдагы нуклондун саны $(2l+2)$ жана $j = l - 1/2$ абалдагы нуклондордун саны $2l$ барабар. Мисалы, f – деңгээлчеде ($l=3$) 14 протон же нейтрондун жайгашы $j=3+1/2 = 7/2$ (8 нуклон) жана $j=3-1/2 = 5/2$ (6 нуклон) болот.

Нуклондор менен толук толгон деңгээлде 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126 ж. б. протон же нейтрон бар ядролор мезгилдик системадагы инерттүү газдар сыяктуу туруктуу болушат. Бул сандар сыйкырдуу сандар деп аталышат. Сыйкырдуу ядролорду 3 топко бөлүшөт:

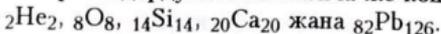
а) протондордун саны боюнча сыйкырдуу ядролор:



б) нейтрондордун саны боюнча сыйкырдуу ядролор:



в) нейтрон жана протондордун саны боюнча же кош сыйкырдуу ядролор:



Ядролук катмарлардын модели жеңил ядролордун структурасын, изомерия кубулушун, ядролордун кээ бир касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшүн түшүндүрө алат.

3. *Ядронун коллективдик моделинин* көз караштары боюнча нуклондор менен толгон катмарлар ядронун борборун (остов) түзөт. Нуклондор дайыма претсиз кыймыл аракетте болгондуктан сыртта жайгашкан нуклондор борбор менен аракеттенишип, аны деформациялайт. Натыйжада ядронун симметриясы бузулат. Бул модель тамчы жана катмарлык моделдердин негизги жоболорун бириктирип, бир катар жаңы корутундуларды чыгарууга мүмкүндүк

берди. Коллективдик моделдин негизинде ядронун электрлик, диполдук моменттеринин маанилерин түшүндүрүү мүмкүн болду.

10.6. Радиоактивдүүлүк

Радиоактивдүүлүктү А. Беккерель ачканын мурда айткан элек. Радиоактивдүү заттын нурлануу жөндөмдүүлүгү анын агрегаттык абалына, температурага же башка шарттарга көз каранды болбойт. Кийинчерээк торий, радий, полоний, актиний ж. б. радиоактивдүү элементтер ачылды. Алгач радиоактивдүү ажыроодо пайда болгон ар бир радиоактивдүү затты жаңы элемент деп, Менделеевдин мезгилдик системасына жайгаштырууга аракеттенгенде андагы клеткаларга "элементтер" батпай койду. Изотопия түшүнүгү илимге киргенден кийин гана "элементтердин" саны азайды, себеби радон, торон, актинон бир эле элементтин изотобу болуп чыкты. Кээ бир элементтин онго чейин изотобу боло тургандыгы аныкталды.

Табигый радиоактивдүү элементтер үч түрдүү (α -, β - жана γ) нурларды бөлүп чыгаруу менен ажырашат. Бул маалыматтардын негизинде Содди менен Фаянс 1913-жылы радиоактивдик жылышуунун эрежесин төмөнкүдөй корутуудулашкан: *α -ажыроодо пайда болгон элементтин изотобу мезгилдик системада энелик ядродон эки клетка сол жакта жайгашат да, массасы 4 м.а.б. азаят; β -ажыроодо баштапкы элементтен бир клетка оң жагындагы элементтин изотобу пайда болот да, массасы өзгөрбөйт.*

Радиоактивдүү заттардын ажыроо ылдамдыгы радиоактивдүү ажыроонун турактуулугу менен мүнөздөлөт. Радиоактивдүү ажыроонун турактуулугу λ убакыт бирдигинде ажыраган ядролордун үлүшүн баяндайт:

$$dN/dt = -\lambda N \quad (10.9)$$

Мында, dN/dt ажыроонун ылдамдыгы же убакыт бирдигинде ажыроого дуушар болгон ядролордун саны; λ -радиоактивдүү ажыроонун турактуулугу. λ басым, температура, концентрация, электр жана магнит талааларынын таасирине, изотоптун абалына, бирикменин составына көз каранды болбойт. (10.9) теңдемени баштапкы абалынан ($t=0, N=N_0$) акыркы абалына N_t интегралдоодон төмөнкү туюндурма алынат:

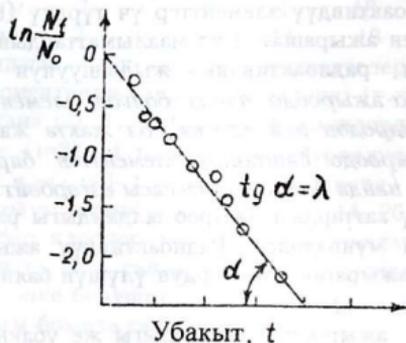
$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (10.10)$$

Мында, N_t - t убакытында ажырабай сакталган ядролордун саны; N_0 - баштапкы ядролордун саны.

(10.9) теңдеме радиоактивдүү ажыроонун негизги законунун математикалык туюндурмасы болуп эсептелет. Радиоактивдүү ажыроонун турактуулугу канчалык чоң болсо, ошончолук элементтин ядросу тез ажырайт. Ядронун ажыроосу убакыт өткөн сайын өзгөрүп отурат, себеби убакыттын өтүшү менен ажыраган ядролордун саны азаят. Берилген моменттеги ажыраган ядролордун саны ошол моменттеги бардык болгон ядролордун санына пропорциялаш болгондуктан, дайыма берилген моменттеги ядролордун

белгилүү гана үлүшү ажырайт. Баштапкы алынган радиоэлементтин ядролорунун жарымы ажыраган же эки эсе азайган убакытынын аралыгы радиоактивдүү элементтин жарымына ажыроо убакыты ($T^{1/2}$) деп аталат. Бул убакыт берилген изотоптун жашоо убакытысын мүнөздөйт. Ар түрдүү радиоактивдүү ядролордун жарымына ажыроо убакыты кеңири чекте өзгөрмөлүү болот. Алсак, урандыкы $T^{1/2}=1,4 \cdot 10^{10}$ жыл; торийдик $T^{1/2}=4,5 \cdot 10^9$ жыл; радийдик $T^{1/2}=1622$ жыл; радондуку $T^{1/2}=3,85$ күн ж. б. Демек, радондун ядролорунун баштапкы саны 3,85 күн өткөндө жарымына азаят, дагы 3,85 күн өткөндө дагы жарымына азаят. Ошентип, $T^{1/2}$ радиоэлементтин жашоо убакытын мүнөздөйт.

Радиоактивдүү ажыроонун туруктуулугу, $\ln(N_t/N_0)$ маанисинин убакытка (t) багынычтуулугун чагылдырган графиктен аныкталат (10.1-сүрөт). Графиктеги түз сызыктын абциссага жантайган тангенс бурчу радиоактивдүүлүктүн туруктуулугуна (λ) барабар.



10.1-сүрөт. Радиоактивдүү ажыроонун убакытка көз карандылыгы

Ядролордун берилген бир түрү үчүн жарымына ажыроо убакыты туруктуу чоңдук болуп эсептелет да, радиоэлементтин ажыроо убакытын мүнөздөйт. Убакыт бирдигиндеги ажыраган ядронун саны берилген радиоэлементтин активдүүлүгү деп аталат. Анын чен бирдиги катары Кюри (Ки) алынган, Кюри=1 секундда $3,7 \cdot 10^{10}$ ажыроого барабар. Практикада милликюри жана микрокюри бирдиктерин колдонушат. 1 мКи (милликюри)= $3,7 \cdot 10^7 c^{-1}$; 1 мкКи (микрокюри)= $3,7 \cdot 10^4 c^{-1}$.

10.7. Радиоактивдүү ажыроонун типтери

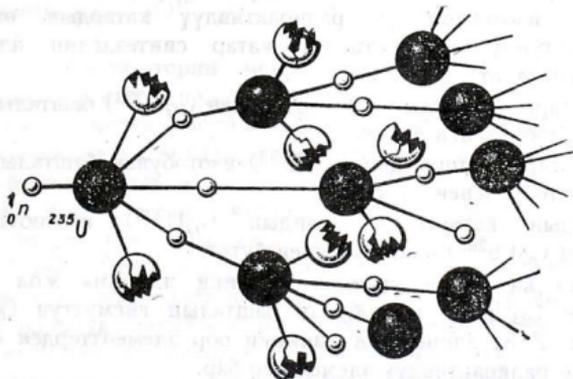
Табигый радиоактивдүү элементтерде ажыроонун эки тибі: α - жана β - ажыроо гана кездешерин биз жогоруда көрсөткөнбүз.

α-ажыроо. Ядронун өзүнөн өзү эле α -нурларын бөлүп чыгаруу менен башка элементтин ядросуна айланышы. α -ажыроодо энелик ядронун заряды экиге, массасы төрткө, кичине жаңы ядро жана гелий ядросу пайда болот. Пайда болгон элемент мезгилдик системада энелик ядродон эки клетка солго жайгашат.

β-ажыроо. Ядронун өзүнөн өзү эле β -нурларын бөлүп чыгаруу менен башка элементтин ядросуна айлануу процесси. β -ажыроодо энелик ядродон заряды бирге чоң жаңы ядро пайда болот.

Жасалма радиоактивдүүлүк кубулушу ачылгандан кийин радиоактивдүү ажыроонун бир катар жаңы типтери ачылды: спонтандык бөлүнүү, протондук ажыроо, эң протондук ажыроо, позитрондук ажыроо жана $K - \text{жутуу}$.

Спонтандык бөлүнүү – оор ядронун мезгилдик системанын ортосунан орун алган эки (кээде үч же төрт) элементтин ядросуна бөлүнүү процесси. Спонтандык бөлүнүүдө өтө көп энергия (~ 200 МэВ) бөлүнөт. ${}_{92}\text{U}^{235}$ ядросу спонтандык бөлүнүүгө дуушар болгондо пайда болгон жаңы эки ядронун массасы менен заряддары энелик ядронун заряды менен массасынын ~ 40 жана ~ 60% түзөт. Демек, ${}_{92}\text{U}^{235}$ спонтандык бөлүнүшүндө катар номери $Z=36-56$, массасы $m=80-135$ м. а. б. чейинки элементтердин ядролору пайда болот да, 3-4 нейтрон кошо бөлүнөт. Мисалы, уран же плутоний спонтандык ажыроого дуушар болгондо, $\text{Kf}+\text{Ba}$, $\text{Rb}+\text{Cs}$, $\text{La}+\text{Vg}$ ж. б. элементтердин ядролору пайда болот. Жаңы пайда болгон ядролордун нейтрондорунун саны көп болгондуктан, алар протондук жана эки протондук ажыроого дуушар болушат. Спонтандык ажыроодо бөлүнгөн нейтрондордун эсебинен көчкү сымал чынжырлуу процесс ишке ашат (термоядролук жарылуу):



Протондук жана эки протондук ажыроо. Нейтронунун саны кемчил болгон ядролордун бир же эки протонду бөлүп чыгаруу менен ажырашы. Мындай ажыроонун натыйжасында пайда болгон элементтер мезгилдик системада энелик ядродон бир же эки клетка сол жакка жайгашат.

Протондук ажыроодо жаңы ядронун массасы да, заряды да бирге, ал эми эки протондук ажыроодо массасы да, заряды да экиге азаят.

Позитрондук ажыроо же β^+ -ажыроо. Радиоактивдүү ажыроонун бул тиби эреже катары синтезделип алынган ядролорго таандык. Жубайлар Ирен жана Фредерик Жолио-Кюри позитронду бөлүп чыгаруу менен жүргөн жасалма радиоактивдүүлүктү ачышкан: ${}_{15}\text{P}^{30} \rightarrow {}_{14}\text{Si}^{30} + \beta^+ + \gamma$. Ошентип, β^+ -ажыроонун негизинде ядродогу бир протондун нейтронго айлануу процесси жатат. Мында жаңы ядронун заряды бирге азаят да, массасы өзгөрбөйт, демек, жаңы ядро мезгилдик системада энелик ядродон бир клетка солго жайгашат.

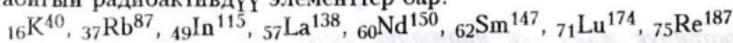
K - жутуу (электронду жутуу, K - захват). Радиоактивдүү ажыроонун бул тиби төмөнкүдөй ишке ашат: энелик ядро өзүнө эң жакын жайгашкан K - кванттык деңгээлиндеги эки электрондун бирин өзүнө тартып алат. Натыйжада ядронун бир протону нейтронго айланып (${}_{1}\text{p}^{1} + \beta^- \rightarrow {}_{0}\text{n}^{1} + \gamma$), ядронун заряды бирге азаят да, массасы өзгөрбөйт. Мисалы: ${}_{19}\text{K} + \beta^- \rightarrow {}_{18}\text{Ar}^{40} + \gamma$; ${}_{80}\text{Hg}^{200} + \beta^- \rightarrow {}_{79}\text{Au}^{200} + \gamma$.

Ядрого эң жакынкы K - деңгээл эмес, андан кийинки L - деңгээлден электронду кошуп алган учурлар да болот.

Радиоактивдүүлүктүн катарлары.

Д. И. Менделеевдин мезгилдик системасындагы таллийден кийинки ($Z=81$) оор элементтердин бардыгы радиоактивдик айланыштардын чынжырынын мүчөлөрү болуп эсептелишет. Бир чынжырдын айрым мүчөлөрү бир топту же бир радиоактивдүү катарды түзөт. Ар бир радиоактивдүү катардын өзүнүн баштапкы жана акыркы өкүлү болот. Бардык табигый радиоактивдүү изотоптор үч радиоактивдүү катардын өкүлдөрү болуп эсептелет. Төртүнчү радиоактивдүү катар синтезделип алынган элемент нептунийден башталат.

1. Урандын катары - урандын $({}_{92}\text{U}^{238})$ башталып, коргошундун $({}_{82}\text{Pb}^{206})$ изотобу менен бүтөт.
2. Торийдин катары - торийдин $({}_{90}\text{Th}^{232})$ изотобунан башталып, коргошундун $({}_{82}\text{Pb}^{208})$ изотобу менен аяктайт.
3. Актиноурандын катары - урандын $({}_{92}\text{U}^{235})$ изотобунан башталып, коргошундун $({}_{82}\text{Pb}^{207})$ изотобу менен бүтөт.
4. Нептунийдин катары - урандан кийинки жасалма жол менен алынган нептунийдин $({}_{93}\text{Np}^{237})$ изотобунан башталып висмуттун $({}_{83}\text{Bi}^{209})$ изотобу менен бүтөт. $Z=81$ элементтен кийинки оор элементтерден башка дагы бир нече табигый радиоактивдүү элементтер бар:



Радиоактивдүү айланыштар радиоактивдүүлүктүн катарындагы бардык мүчөлөрүнө тиешелүү болгондуктан, алардын белгилүү бир сандык катыштарында радиоактивдик теңдештик абал түзүлөт. Теңдештик жетишилгенден кийин радиоактивдүүлүктүн катарын түзгөн изотоптордун

сандык катыштары турактуу болуп калат. Радиоактивдүү ажыроо процессинин ылдамдыгын алардын эң жай баскычы аныктайт.

Радиоактивдүү нурлардын таасири менен жүргөн химиялык айланыштар радиолиз деп аталат. Мындай нурларды сиңирип алган зат бир катар айланыштарга учурап радикал, ион, дүүлүккөн молекула, электрон ж. б. радиолиздин продуктуларын пайда кылат.

10.8. Изотоптор жана изобарлар

Атом ядросунун заряды менен электрондорунун саны турактуу болгону менен нейтрондорунун саны өзгөрмөлүү болгондуктан элементтин атомдук массасы түрдүү болот. Бул кубулуш *изотопия* деп аталат.

Изотоптор – протондорунун жана электрондорунун саны бирдей, нейтрондорунун саны түрдүү болгон мезгилдик системада бир орунду ээлеген бир эле химиялык элементтин атомдорунун түрлөрү.

Ядронун заряды электрондордун санын аныктагандыктан түрдүү изотоптордун химиялык касиеттери бирдей болот. Мисалы, заряды үчкө ($Z=+3$) барабар болгон ядролордун жалпы формуласы: $Zr+xn$. Демек, бул элементтин массалык сандары (A) нейтрондордун санына ($n=1, 2, 3$ ж.б.) жараша: $A=4, 5, 6, 7, 8$ м. а. б. болушу мүмкүн эле, бирок тажрыйбада массалык саны 6 жана 7 барабар ядролор гана турактуу экендиги аныкталган. Бул ядролордун биринчиси 3 протон жана 3 нейтрондон, экинчиси 3 протон жана 4 нейтрондон турат да, бирдей электрондук конфигурация ($1s^2 2s^1$) менен туюндурулгандыктан химиялык касиеттери да бирдей. Ошондуктан бул эки изотопту химиялык жол менен бири-биринен бөлүп алуу мүмкүн эмес, же кычкылтектин изотоптору: $8O^{16}$, $8O^{17}$, $8O^{18}$ да химиялык жол менен бири-биринен бөлүнбөйт.

Изотопия кубулушу торий менен уран ажыраганда пайда болгон радиоактивдүү заттардын мезгилдик системадагы ордун аныктоодо ачылган. 1906-жылы ионий Io менен торийдин Th радиоактивдүүлүк касиеттери ар түрдүү, бирок химиялык касиеттери жана оптикалык спектрлери бирдейлиги, б. а. бир эле элемент экендиги аныкталган. Анын артынан башка радиоактивдүү элементтердин да химиялык касиеттеринин бирдейлиги ачылган. 1913-жылы Дж. Томсон неондун изотоптору $10Ne^{20}$ жана $10Ne^{22}$ жөнүндө илимий макала жарыялаган. Ошентип, радиоактивдүү эмес элементтердин да изотоптору боло тургандыгы аныкталган. Кийинки изилдөөлөрдүн натыйжасында радиоактивдүү эмес элементтердин жаратылышта кездешкен изотопторунун саны көбөйүп отуруп, 1962-жылы 272 ге жеткен, ал эми радиоактивдүү изотоптордун саны миңден ашык.

Ядросунун заряды, демек, электрондук катмарларынын түзүлүшү бирдей, бирок атомдук массалары түрдүү болгон элементтердин тобун плеяда же полиизотоптуу элемент деп аташат. Алсак, гелий изотопторунун плеядасында 2 турактуу мүчөсү ($2He^4$ жана $2He^3$), ал эми калайдын

плеядасынын 10 мүчөсү ($^{50}\text{Sn}^{112} + ^{50}\text{Sn}^{124}$) бар. Бир плеяданы түзгөн туруктуу изотоптордун саны 2 ден 15 ке чейин жетет.

Кээ бир элементтердин ядросунун заряддары түрдүү, бирок ядролук массалары бирдей болот. Мисалы, хромдун бир изотобунун атомдук массасы 54 м. а. б. барабар ($^{24}\text{Cr}^{54}$), ошондой эле темирдин да бир изотобунун атомдук массасы 54 м. а. б. барабар ($^{26}\text{Fe}^{54}$). Бул эки элементтин ядролорунун заряддары 24 жана 26, ал эми нейтрондорунун саны 30 жана 28 ге барабар, демек, атомдук массалары бирдей. *Изотопторунун массалык сандары бирдей элементтер изобарлар деп аталат.*

Бир элементтин изотоптору бир плеяданы түзсө, изобарлар ар түрдүү плеядага тиешелүү элементтер. Мисалы, $^{18}\text{Ar}^{22}$, $^{19}\text{K}^{21}$ менен $^{20}\text{Ca}^{20}$; $^{28}\text{Ni}^{34}$ менен $^{30}\text{Zn}^{32}$; $^{48}\text{Cd}^{64}$ менен $^{50}\text{Sn}^{62}$ ж. б.

Туруктуу ядролордун составын мүнөздөгөн бир катар закон ченемдүүлүктөр бар:

1. Мезгилдик системада жанаша жайгашкан эки элементтин туруктуу изобарлары болбойт (Шукарев-Матгаух эрежеси). Мисалы, калий жана кальций мезгилдик системада жанаша жайгашкандыктан, ал экөө изобарларды, пайда кылса, алардын бирөө радиоактивдүү болуу керек. Чынында эле $^{20}\text{Ca}^{20}$ туруктуу, ал эми $^{19}\text{K}^{21}$ радиоактивдүү болуп эсептелет.
2. Массалык саны жуп болгон туруктуу изобарлардын протондорунун да, нейтрондорунун да саны жуп болот (Гаркинс эрежеси). Демек, туруктуу ядролорду түзгөн протондордун да, нейтрондордун да саны так санга барабар болбойт. Бул эрежеден четтөөлөр өтө жеңил ядролордо: $^1\text{H}_1$, $^3\text{Li}_3$, $^5\text{B}_5$ жана $^7\text{N}_7$ байкалат.
3. Массалык саны так болгон элементтердин бир гана туруктуу ядросу болот. Ошондуктан катар номерлери так санга барабар болгон элементтердин көпчүлүгүнүн бир гана туруктуу ядросу (моно-изотоптуу элемент) болот. Эгерде мындай элементтер изотопторду пайда кылса да, алардын туруктуу ядролорунун саны экиден ашпайт.

Элементтин плеядасынын изотоптук составы туруктуу жана ар бир изотобунун атомдук массасы бүтүн санга жакын болот. Ошондуктан, көпчүлүк элементтердин атомдук массаларынын бөлчөктүү сандар менен туюндурулушун изотопия кубулушу шарттайт.

Берилген элементтердин изотопторунун химиялык касиеттери бирдей болгондуктан, элементтерди химиялык жолдор менен бөлүп алганда биз ал элементтин изотопторунун аралашмасын алабыз. Мисалы, кенден темирди алганда белгилүү бир сандык катыштагы $^{26}\text{Fe}^{28}$; $^{26}\text{Fe}^{30}$; $^{26}\text{Fe}^{31}$ жана $^{26}\text{Fe}^{32}$ изотопторунун аралашмасын алабыз.

Берилген элементтин бардык изотоптору бирдей окистенүү даражасын көрсөткөндүктөн, эки элементтин плеядасындагы изотоптордун комбинациясынан молекулалык массалары түрдүү, бирок бир химиялык формула менен туюндурулган бирикмелер алынат. Мисалы, темир (4 изотоп)

менен кычкылтек (3 изотоп) молекулалык массалары боюнча айырмаланган бир нече оксиддерди:

$^{26}\text{Fe}_8\text{O}$, ... $^{26}\text{Fe}_8\text{O}$, $^{26}\text{Fe}_8\text{O}$, ... $^{26}\text{Fe}_8\text{O}$ же $^{26}\text{Fe}_8\text{O}$, ... $^{26}\text{Fe}_8\text{O}$ ж. б. пайда кылат. Бирок, алардын жалпы формуласы FeO . Бул заттардын тажрыйбада аныкталган молекулалык массасы оксиддердин орточо молекулалык массасын түзөт.

Табигый аралашмадагы берилген изотоптун салыштырма саны анын туруктуулугун мүнөздөйт, б. а. берилген элементтин кайсы изотобу жаратылышта көбүрөөк таралса, ошол изотобу туруктуураак болот. Мисалы: хлордун табигый изотопторунун аралашмасынын составы: $^{17}\text{Cl}^{35}=75,53\%$; $^{17}\text{Cl}^{37}=24,47\%$; кальцийдики: $^{20}\text{Ca}^{40}=96,92\%$; $^{20}\text{Ca}^{42}=0,64\%$; $^{20}\text{Ca}^{43}=0,12\%$; $^{20}\text{Ca}^{44}=0,003\%$ жана $^{20}\text{Ca}^{48}=0,178\%$. Демек, бул элементтердин жаратылышта көбүрөөк таралган изотоптору $^{17}\text{Cl}_{18}$ менен $^{20}\text{Ca}_{20}$ болгондуктан, ушул изотопторду өзгөчө туруктуу деген корутундуга келебиз.

Азыркы мезгилдеги белгилүү болгон элементтердин көпчүлүгү полизотоптуу элементтер. Менделеевдин мезгилдик системасынын орто жеринен орун алган элементтердин изотопторунун саны көп болот. Кээ бир элементтердин жалгыз гана туруктуу изотобу болгондуктан *моноизотоптуу элементтер же таза элементтер* деп аташат. Буларга бериллий ($^4\text{Be}_5$), фтор ($^9\text{F}_{10}$), натрий ($^{11}\text{Na}_{12}$), алюминий ($^{13}\text{Al}_{14}$), марганец ($^{25}\text{Mn}_{30}$), кобальт ($^{27}\text{Co}_{32}$), мышьяк ($^{33}\text{As}_{42}$), иод ($^{53}\text{I}_{74}$), алтын ($^{79}\text{Au}_{118}$), висмут ($^{83}\text{Bi}_{126}$) ж. б. кирет.

Изотопия кубулушунун ачылышы биздин химиялык элемент жөнүндөгү түшүнүгүбүздү да өзгөртүүгө алып келди, себеби изотопия кубулушу ачылгандан кийин элементке төмөнкүдөй аныктама берилет: *катар номери (ядросунун заряды) бирдей болгон атомдордун түрү химиялык элемент* деп аталат.

Кийинчерээк Дж. Дж. Томсон (1911-ж.) андан кийин Ф. Астон (1920-ж.) анод нурларынын касиеттерин изилдөөдө изотопия кубулушу көпчүлүк элементтерге таандык экендигин далилдеп, аларды масс-спектрографтын жардамы менен бөлүүгө киришти. Азыркы масс-спектрографтар изотоптордун массасын $1/1000000$ үлүшүнө чейинки тактыкта ченөөгө, демек, изотопторду өтө таза бөлүп алууга мүмкүндүк берет.

Химиялык жолдор изотопторду бири-биринен бөлүүгө жараксыз болгондуктан масс-спектрографтан башка бир катар ыкмалар (диффузиялоо, термодиффузиялоо, ректификациялоо, центрифугациялоо, электролиздөө ж. б.) изотопторду бөлүүдө колдонулат.

Айдын топурагынын жана метеориттердин азототук составынын жер кыртышында көп таралган элементтердин изотоптук составы менен окшоштугу жер, ай жана ааламдын бардык планеталары бирдей космикалык заттан жаралгандыгын баяндайт.

ЭКИНЧИ БӨЛҮМ ЭЛЕМЕНТТЕРДИН ХИМИЯСЫ

11-глава. ЭЛЕМЕНТТЕРДИН ЖАЛПЫ МҮНӨЗДӨМӨСҮ

11.1. Химиялык элементтердин системасы

Геохимиялык, космохимиялык изилдөөлөрдүн жана спектралдык анализдин жардамы менен жерден 92 элемент табылып, алардын таралышы жетишерлик тактык менен аныкталынган. Жер кыртышында (литосферада) элементтердин таралышы кеңири чекте өзгөрмөлүү болот, бирок 16 км терендикке чейин алардын массалык үлүштөрүнүн катышы бир деңгээлде сакталат. Элементтердин жер кыртышында таралышынын ирети алардын практикалык маанисине, кендердин жеңил же кыйындык менен алынышына байланышпайт. Ал гана эмес ааламдагы бардык планеталарды түзгөн элементтер жердеги элементтерден айырмасы жок экендиги аныкталды, бир гана өзгөчөлүгү космостук мейкиндикте суутек менен гелий сыяктуу эң жеңил элементтер көп таралган. Жер кыртышынын орточо химиялык составы 11.1 - таблицада келтирилген.

11.1-таблица

Литосферанын орточо химиялык составы

Элементтин аты	Элементтин символу	Таралышы масса %	Элементтин аты	Элементтин символу	Таралышы масса %
Кычкылтек	O	47,20	Титан	Ti	0,60
Кремний	Si	26,60	Суутек	H	0,15
Алюминий	Al	8,80	Көмүртек	C	0,11
Темир	Fe	5,10	Марганец	Mn	0,09
Кальций	Ca	3,60	Фосфор	P	0,08
Натрий	Na	2,64	Фтор	F	0,08
Калий	K	2,60	Хлор	Cl	0,045
Магний	Mg	2,10	Күкүрт	S	0,05

Келтирилген маалыматтар биринчи аталган 8 элемент жер кыртышында өтө көп таралып, анын массасынын 98,64 % түзөрүн, ал эми калган элементтердин бардыгы болгону 1,36 % барабар экенин көрсөтүп турат. Мындан эң көп таралган элемент кычкылтек болгондуктан, андан кийинки кремний, алюминий, темир ж.б тизмедеги металлдар негизинен кычкылтеккүү бирикмелер (оксиддер, сульфаттар, карбонаттар, фосфаттар ж.б.) түрүндө кездешерин айгинилейт.

Эгерде жогоруда аталган 8 элементке, алардан кийинки аталган 8 элементти кошуп эсептесек, ал 16 элемент жер кыртышынын 99,845 % барабар массалык үлүшүн ээлеп, калган 76 элемент бар болгону жердин 0,155 % түзөт. Жер кыртышында прометий менен технеций кездешпейт, ал эми франций менен астат өтө эле аз: $Fg = 1,3 \cdot 10^{-21} \%$, $At = 3 \cdot 10^{-24} \%$, буларга караганда урандан кийин жайланышкан нептуний менен плутоний алда канча көбүрөөк: $Np = 4 \cdot 10^{-17} \%$, $Pu = 2 \cdot 10^{-10} \%$ кездешет.

Элементтердин жер кыртышында таралышын алардын мезгилдик системада жайгашышын элестетүү менен ой жүгүртсөк, төмөнкүдөй жыйынтыка келебиз: жерде жеңил элементтер көп таралгандыгынын себеби элементтердин атомдук массасы жогоруланган сайын анын яросунун субструктуулугу азайып отурат. Ал эми атомдун яросунун радиоактивдүүлүгү нейтрондун протондорго катышы көбөйүп, 1,5 ке жеткенден ары ачык байкалат. Жаратылышта бир канча элементтер: инерттүү газдар, суутек, азот, кычкылтек, күкүрт, платина металлдары, алтын, күмүш таза абалда кездешсе, калган бардык элементтер химиялык бирикмелер түрүндө гана кездешет (11.2- таблицаны карагыла).

Химиялык элементтерди класстарга бөлүп системага салуу иштери Я.Берцелиустун (1812-1819 ж.) туздарды, кислоталарды, негиздерди электролиздөө тажрыйбаларынын натыйжасында ишке ашты. Я.Берцелиус өзүнүн изилдөөлөрүн жыйынтыктап, ошол кездеги белгилүү элементтердин бардыгын өтө терс электирдүү элемент кычкылтектен өтө оң электирдүү элемент калийге чейин бир катарга тизип, жайгаштырып, терс электрдүү элементтерди металлоиддер (металл эместер), ал эми оң электрдүү элементтерди металлдар деп эки топко бөлгөн. Элементтердин жалпы физикалык жана химиялык касиеттерине негизделген бул алгачкы классификация азыркы мезгилге чейин элементтердин химиялык процесстердеги айланыштарын түшүндүрүүгө пайдаланылып жүрөт. Элементтерди системалаштыруунун эң бийик чокусу Д.И.Менделеевдин түзгөн элементтердин мезгилдик системасы болуп эсептелет, себеби андан группа, кошумча группа жана мезгилдерде алган ордуна жараша ар бир элементке толук мүнөздөмө алууга болот.

Таблицадагы элементтердин ичинен металлдарга негизинен I жана II группанын элементтери, бардык d жана f - элементтер кирет. p - элементтердин ичинен III группанын бордон башка элементтери, IV - Ge, Sn, Pb, Y - Sb, Bi, VI - Po таандык. Калган элементтер металл эместерге кирет.

Химиялык элементтердин эң сырткы атомдук орбиталдарынын электрондор менен толтурулушуна жараша s, p, d, f - элементтер деп бөлүп жүрөбүз. Алар мезгилдик таблицада түрдүү бөксөктор менен сүрөттөлүүп көрсөтүлгөн.

Литосферадагы элементтердин массалык үлүштөрү
жана бирикмелер түрүндө таралышы

Li	Be	6·10 ⁶	Силикаттар	Карбонаттар, сульфаттар	Галиттер	B	C	N	O*	F	Ne*																				
Na	Mg	2,64	Хлориддер, сульфаттар	Оксиддер	Сульфиддер	310 ⁴ Борат- тар	0,1 Карбо- наттар	110 ² Нитри- дтар	47,2 Оксид- дер	2,7·10 ³ Оксид- дер	4,6·10 ⁴																				
K	Ca	2,6	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr*																
Rb	Sr	3,1·10 ⁻²	410 ²	Y	2810 ³ Фос- фаттар	Zr	Hf	Ta	W	Re	Os*	Ir*	Rh*	Pd*	Ag*	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe*									
Cs	Ba	710 ⁴	510 ²	La	1,810 ⁴ Фос- фаттар	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr*	Ag*	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe*			
						0,65	1,5·10 ²	2·10 ²	9·10 ²	5,1	3·10 ⁴	8·10 ⁴	1·10 ²	5·10 ³	15·10 ⁴	7·10 ⁴	5·10 ⁴	6·10 ⁵	1,6·10 ⁴	1·10 ⁴	3·10 ⁵	8·10 ⁶	8,80	27,6	8·10 ²	5·10 ²	4,5·10 ²	0,98			
						210 ²	110 ³	310 ⁴	510 ⁵	110 ⁶	110 ⁷	510 ⁷	510 ⁷	510 ⁵	110 ⁵	410 ³	410 ⁵	110 ⁶	310 ⁵	810 ⁶											
						3,2·10 ⁴	210 ⁴	110 ⁴	110 ⁷	510 ⁶	110 ⁷	510 ⁷	510 ⁷	710 ⁶	310 ⁴	16·10 ³	210 ⁵														

* Эркин
абалда
кездешет

s жана p элементтердин валенттик электрондору алар орун алган группанын номерине барабар болот да, s жана sp орбиталдарында жайгашат. Мисалы:

Группа № I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII
 Валенттик электрондору s^1 , s^2 , s^2p^1 , s^2p^2 , s^2p^3 , s^2p^4 , s^2p^5 , s^2p^6

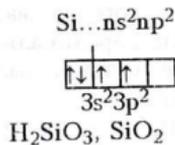
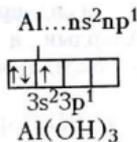
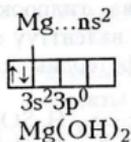
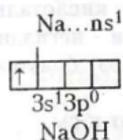
Мындан тышкары элементтерди валенттүүлүктөрүнө жараша да бөлүп жүрүшөт. Мисалы:

- 1) Туруктуу бир валенттүү элементтер - Li, Na, K, Rb, Cs, H, F.
 Туруктуу эки валенттүүлөр - Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn.
 Туруктуу үч валенттүүлөр - B, Al, Ga, In, Tl, Sc.
 Өзгөрмөлүү валенттүүлөр - IV, V, VI, VII, VIII группанын жана көпчүлүк d-, f- элементтер.

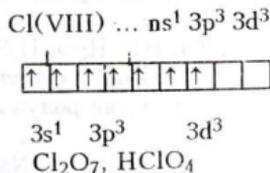
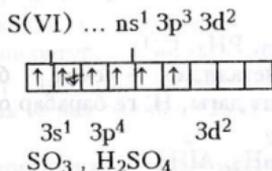
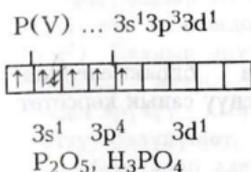
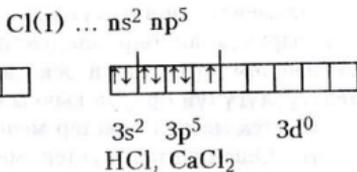
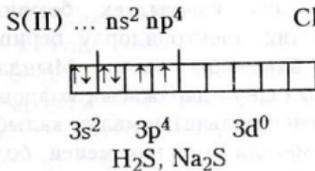
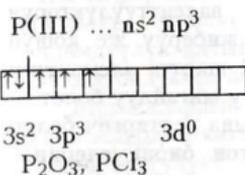
11.3 - таблица

s- жана p- элементтеринин валенттик электрондору,
 кээ бир бирикмелери

I группа	II группа	III группа	IV группа
----------	-----------	------------	-----------



V группа	VI группа	VII группа
----------	-----------	------------



Элементтердин валенттик электрондору деп берип жиберүүгө же кошуп алууга жөндөмдүү болгон эң сырткы атомдук орбиталардагы электрондорун айтабыз. Валенттик электрондордун саны элементтер жайгашкан группанын номерине барабар болот. Жалпысынан алганда элементтердин валенттик электрондору эң сырткы атомдук орбиталарда жайгашкан жана жалпыланган гана электрондордун санына барабар деп алабыз. 11.3-таблицада S - жана P - элементтердин группалар боюнча жөндөмдүү болгон валенттик электрондору жана аларга туура келген бирикмелери көрсөтүлгөн.

Инерттүү газдардын эң сырткы атомдук орбиталары электрондор менен толук толтурулгандыктан $ns^2 np^6$ башка элементтер менен дээрлик реакцияга киришпейт деп эсептелинет.

Чоң мезгилдерде s - элементтер менен p - элементтердин ортосунда кванттык теориянын негиздерине ылайык, d - элементтер жайгаш-тырылган. Ошондуктан аларды өтмө элементтер деп коюшат. Алардын көпчүлүгү (Zn, Cd, Sc, Y, La ден башкасы) өзгөрмөлүү валенттүү келишет да, жаратылышта сейрек кездешүүчү элементтерге кирет.

Эгерде s- жана p- элементтердин эң сырткы орбиталдары электрон менен толтурулса, ал эми алардан айырмаланып d - элементтерде ички орбиталдар да толтурулат. Ошондуктан алардын валенттик электрондору $(n - 1)d, ns, np$ атомдук орбиталдагы электрондун жалпы санына барабар болот.

Ар бир d - элементтердин тиешелүү группаларынын номерлерине барабар болгон жогорку валенттүү оксиддери жана гидрооксиддери кислоталык касиетти көрсөтө алышат. Алардын эң төмөнкү валенттүү оксиддери - негиздик, ал эми ортоңку валенттүү оксиддери - амфотердик касиетке ээ болушат. Мисалы:

H_2CO_3 - көмүр к-сы, H_3PO_4 - фосфор к-сы, H_2SO_4 - күкүрт к-сы
 H_2SiO_3 - кремний "-, H_3AsO_4 - мышьяк "-, H_2CrO_4 - хром "-
 H_2TiO_3 - титан "-, H_3VO_4 - ванадий "-, $HClO_4$ - хлор "-
 H_2ZrO_3 - цирконий "-, H_3NbO_4 - ниобий "-, $NMnO_4$ - марганец "-

Элементтердин суутек жана кычкылтек боюнча валенттүүлүктөрүн салыштырууда ар бир элементтин электрондорду берип жиберүү же кошуп алуу жөндөмдүүлүктөрүн эске алышыбыз зарыл. Мындай шартта элементтин валенттүүлүгүнүн ордуна кычкылдануу даражасын колдонуу ыңгайлуу болот.

Суутек металл эмесер менен салыштырмалуу калыбына келтиргич болуп саналат. Ошондуктан суутек металл эмесер менен болгон бирикмелеринде дайыма $+H^+$ ге барабар болгон окистенүү даражаны көрсөтө алат. Мисалы:

+ - + - + -2 -3 + -3 + -4 +
 $HCl, HF, H_2O, H_2S, NH_3, PH_3, CH_4$

Ал эми суутек металлдар менен болгон бирикмелеринде окистендиргичтин ролун аткарат дагы, H^- ге барабар окистенүү санын көрсөтөт.

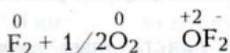
Мисалы:

+ - +2 - +3 -
 NaH, CaH_2, AlH_3

Алынган оксиддерди сууда эритсек фосфордуу жана фосфор кислоталарын пайда кылат:



Келтирилген мисалдар бардык элементтерди жалпысынан эле эки чоң топко бөлүп коюу өтө шарттуу экендигин жана ар бир мезгилдик системадагы элемент өзү менен реакцияга кирген элементтин терс электрдүүлүгүнүн өлчөмүнө жараша металлдык функцияны да, металл эместин ролун да аткара аларын көрсөтөт. Ошондуктан, оң электрдүүлүгү өтө жогору элемент - цезий башка бардык элементтер менен бирикмелеринде дайыма металлдык, ал эми терс электрдүү фтор металл эместин гана функциясын аткарышат, б.а. бардык башка элементтер терс электрдүүлүктүн шкаласында цезий менен фтордун ортосунда жайгашкан. Демек, кадимки шарттагы бардык металлдар цезийге салыштырмалуу металлоид, ал эми фторго салыштырмалуу металлдын функциясын аткарат деп шарттуу гана айтылат, ал түгүл өтө активдүү металлоид кычкылтек дагы өзүнүн фторинде O^{+2} деген окстенүү даражасын көрсөтөт.



11.2. Металлдардын касиеттери

Металлдардын физикалык касиеттери. Бардык металлдардын мүнөздүү өзгөчөлүгү беттери жарыкты жакшы чагылдыргандыктан өзгөчө металлдык "жалтырак-тык" касиетке ээ. Mg менен Al башка бардык металлдар өтө майдаланган абалда каралжын, боз же кара түстө (алтын жашыл) болушат. Бардык металлдар тунук эмес. Металлдарды негизи касиеттеринин бири жеңил деформациялануу жөндөмдүүлүгү, алар ийилгич болгондуктан жакшы иштетилет, чоюлат, жалшаат. Өтө жеңил чоюлуп, жеңил жалпайуу жөндөмдүүлүк алтын, күмүш, жезге, ал эми сурьма, висмут, марганец ж. б. морт болгондуктан да аларды иштетүү кыйын болот.

Металлдардын бардыгы (сымаптан башкалары) кадимки шартта катуу заттар. Алардын катуулугу ар түрдүү. Алсак, калий, натрий чатырды элестетсе, хромдун катуулугу алмазга жакын, өтө катуу болот.

Металлдар тыгыздыгынын өлчөмү боюнча эки топко бөлүнөт: тыгыздыгы $d < 5 \text{ г/см}^3$ болгондору жеңил ($Li = 0,53 \text{ г/см}^3$), $d > 5 \text{ г/см}^3$ - оор ($Os = 22,62 \text{ г/см}^3$). Балкып эрүү температурасы боюнча 800°C ге чейин балкып эриген металлдар жеңил эрүчүү ($H_0 = -39^\circ \text{C}$, $C_s = +29,9^\circ \text{C}$) ал эми $t > 800^\circ \text{C}$ де балкып эрүчүү - кыйындык менен балкып эрүчүү металлдар ($W = 3390^\circ \text{C}$) деп шарттуу бөлүнүшөт.

Металлдар электр тогун жана жылуулукту жакшы өткөрүшөт. Электр кана жылуулукту эң жакшы өткөргүчтөр - Au, Ag, Cu, начар өткөргүчтөр -

Pb, Hg, Sb. Температураны жогорулатканда металлдардын электр өткөргүчтүгү азайып, температураны төмөндөткөндө тескерисинче көбөйөт. Металлдар аркылуу электр тогу өткөндө металлдын бөлүкчөлөрү жылбастан электрондору жылат (электрондук өткөргүчтүк же биринчи иреттеги өткөргүчтүк).

Металлдардын физикалык касиеттери алардын кристаллдарынын ички түзүлүшүнүн бөтөнчөлүгү менен түшүндүрүлөт. Металлдардын кристаллдарынын муундарында металлдын оң иондору жайгашат, ал эми алардын ортосундагы боштуктарда электрондор эркин кыймылдап (электрондук газ) жүрүшөт. Бош электрондор белгилүү бир оң иондорго таандык болбогондуктан кичине эле потенциалдардын айырмачылыгынын таасиринен алар белгилүү бир багытта жылып электр тогун пайда кылат. Бул металлдардын жакшы электр өткөргүчтүгүн шарттайт.

Кристаллдык торчонун муундарындагы металлдын оң иондору дайыма термелүү кыймылында болгондугу, температураны жогорулатуу менен металлдардын электр өткөргүчтүгүнүн азайышын жеңил түшүндүрөт, себеби температуранын жогорулашы менен кристаллдык торчолордун муундарындагы иондордун термелүүлөрү күчөп электрондордун бир багыттуу жылышына тоскоолдук көрсөтөт.

Электрондор тынымсыз кыймылда болгондуктан кристаллдык торчонун муундарындагы оң иондор менен кагылышып, алар менен энергия алмашат. Натыйжада металлдын температурасы жогору жериндеги иондордун термелүү кыймылдары өтө тездеп, андан коңшу иондорго, андан ары жактагы жайгашкан иондорго өтүп отуруш, температура металлдын бардык массасында тез эле тенелет. Кристаллдык торчолорунун муундарында оң жана терс иондору жайгашкан туздардын кристаллдык структуралары катион жана аниондордун өлчөмүнө көз-каранды болот да, касиеттери металлдардыкынан такыр башка болот (электр тогун өткөрбөйт, жылуулукту начар өткөрөт ж.б.).

Металлдарда болсо өлчөмү бирдей оң иондор торчонун муундарын ээлегендиктен, алар өтө нык, негизинен эки түрдүү кристаллдык торчолорду пайда кылышат:

а) иондор кубдук чокуларын жана кырларын борборун ээлешет- кырлары боюнча ныкталган кубдук торчо (Au, Ag, Rh, Pd, Pt);

б) нык жайгашкан гексоналдык торчо (Be, Mg, Zn, Cd, Os ж.б) мындай торчолордун координациялык саны 12ге барабар. Булардан тышкары чокулары боюнча борбордошкон, иондору ото нык эмес жайгашкан, координациялык саны 8ге барабар структуралар щелочтуу металлдарга таандык.

Ошонтип, түрдүү металлдардын кристаллдардагы, атомдордун ортосундагы аралык бирдей болбойт да, атомдун ядросунун зарядына, электрондук катмарларынын жана валенттик электрондорунун санына көз каранды болот. Атомдо валенттик электрондордун саны канчалык көп болсо, металлдын атомдорунун аралыгы ошончолук кичине, тыгыздыгы чоң болот,

тескересинче, канчалык валенттик электрондордун саны аз болсо, металлдын атомдорунун ортосундагы аралык ошончолук чоң, тыгыздыгы төмөн болот. Ошондуктан, атомдордун ортосундагы өтө кичине аралык сегизинчи группанын металлдарына, ал эми өтө чоң аралык биринчи группанын щелочтуу металлдарына таандык.

Металлдарды механикалык иштетүүдө иондук катмарлардын көп жолу жылышынын натыйжасында иондордун жайгашуу иретин бузулуп, металлдын ийгилигичтиги азайып, катууланып калат. Мындай учурда жогору температурага чейин ысытып, кайра акырындык менен жай муздатуудан металлдын ийгилигичтиги калыбына келтирилет.

Металлдардын химиялык касиеттери

Металлдардын химиялык касиеттерин аныкталган негизги көрсөткүч атомдорунун ядросу менен начар байланышкан электрондору болуп саналат.

Демек, металлдар принциптүү электрон-донорлор же оң электрдүү элементтер болгондуктан металл эместер менен бирикмелеринде оң окистенүү даражасын (ОД) көрсөтүшөт.

Металлдарга төмөнкү касиеттер мүнөздүү.

1. Типтүү металлдар электронду кошуп албагандыктан, алар окистендиргичтин функциясын аткармайт, демек бардык металлдар күчтүү калыбына келтиргич болуп эсептелет.

2. Металлдар ионунун радиусу канчалык чоң, ал эми оң окистенүү даражасы иондун заряды кичине болсо, анын оксидинин негиздик касиети даана байкалат.

3. Металлдын ионунун радиусу канчалык кичине болуп, ал эми заряды чоңойгон сайын анын кислота пайда кылуу жөндөмдүүлүгү жогорулайт:

а) металлдын оксиддериндеги окистенүү даражасы көбөйгөн сайын анын кислота пайда кылуу жөндөмдүүлүгү жогорулап, ал эми ОД төмөндөгөн сайын негиздик касиети даана байкала баштайт;

	Cr	CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
ОД	0	+2	+3	+6
Мүнөзү =	металл,	негиздик оксид	амфолит	кислоталык оксид
r _{эфф} =	1,31	0,83	0,64	0,35 Å ⁰

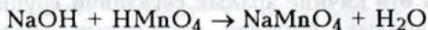
(Амфотердүү)

б) өзгөрмө ОД көрсөткөн металлдардын жогорку оксиддери металл эместер сыяктуу эле кислота пайда кылышат.

Мисалы:	S	Ti	P	V	S	Cr	Cl	Mn
ОД	+4	+4	+5	+5	+6	+6	+7	+7
r _{эфф}	0,39	0,64	0,35	0,4	0,30	0,52	0,26	0,46

кислота H₂SiO₃; H₂TiO₃; HPO₃; HVO₃; H₂SO₄; H₂CrO₄; HClO₄; HMnO₄

Келтирилген кислоталардын бардыгынын укугу бирдей, демек, бирдей деңгээлде эле нейтралдаштыруу реакцияларына катышышат:



Ошондой болсо дагы металлдардын оксиддеринен пайда болгон кислоталардын туруктуулугу азыраак болот да, металлдар терс заряддуу иондорду пайда кылбайт.

4. Металлдар оң электрдүү элементтер болгондуктан металл эместер менен бинардк бирикмелерди пайда кылышат да, алардын аталышында металл эместин атына "ид" мүчөсү кошулуп айтылат, мисалы: $[\text{Me}(\text{II})]$,

MeH_2 - гидриддер,

MeF_2 - галогениддер,

MeO - оксиддер,

MeS - сульфиддер,

MeSe - селениддер,

MeN_3 - нитридтер,

Me_3P_2 - фосфиддер,

Me_2Si - силиниддер,

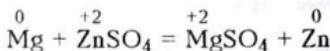
Me_2C - карбиддер,

Me_2B_3 - бориддер.

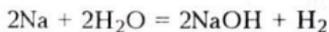
5. Металлдын атому электронун канчалык жеңил берсе, ошончолук анын активдүүлүгү жогору болот. Н.Н.Бекетов, металлдардын бири экинчисин бирикмесинен сүрүп чыгаруу реакцияларын талдап көрүп, аларды төмөнкүдөй иретте жайгаштырган:

K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Ni, Pb, Sn, H₂, Cu, Ag, Au, Pt жана аны металлдардын активдүүлүк катары же сүрүп чыгаруу катары деп атаган. Азыр металлдардын стандарттык электроддук потенциалдарынын сандык өлчөмү боюнча жайлаштырган катары - металлдардын электрохимиялык катары деп аталат. Металлдарды чыңалуу катарында жайгашуу иретин талдаганда бир катар корутундулар келип чыгат:

а) солдон оңго карай металлдын иондошуу энергиясы жогорулап отурат, демек, металлдын активдүүлүгү азаят, ошондуктан, катарда сол жакта жайгашкан элемент оң жактагысын бирикмесинен сүрүп чыгарат, мисалы:



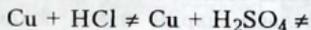
б) суутекти бирикмелеринен сүрүп чыгаруу жөндөмдүүлүктөрү металлдын активдүүлүгүнө көз каранды. Щелочтуу жана щелочтуу жер металлдары суудан да суутекти сүрүп чыгарышат.



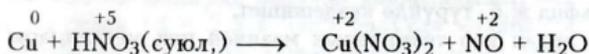
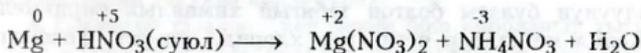
Ал эми магний жана андан кийинки суутекке чейинки металлдар суутекти кислоталардан сүрүп чыгара алышат:



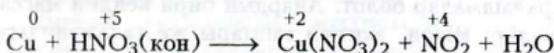
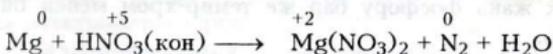
в) суутектен кийин жайгашкан металлдар суутекти анын бирикмелеринен сүрүп чыгара алышпайт:



Бирок, күчтүү окистендиргич касиетке ээ болгон кислоталар менен металлдар аракеттенишинде суутек бөлүнбөйт, ал эми кислота пайда кылуучу элементтин калыбына келүү даражасы кислотанын концентрациясы менен металлдын активдүүлүгүнө жараша өзгөрөт. Мисалга, магний менен жездин суюлтулган концентрацияланган азот кислотасы менен реакцияларын талдап көрөлү:

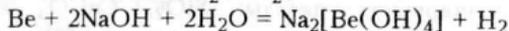
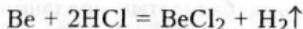


Магний суюлтулган азот кислотасында азотту -3 кө чейин ($\text{N}^{+5} \xrightarrow{+8e} \text{N}^{-3}$) калыбына келтирсе, жез $+2$ кө чейин ($\text{N}^{+5} \xrightarrow{+3e} \text{N}^{+2}$) гана калыбына келтирди. Эми концентрленген азот кислотасында төмөнкү процесстер ишке ашат:

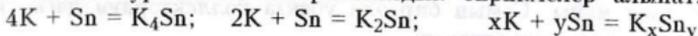


Магний концентрленген азот кислотасында эркин абалдагы азотко чейин ($\text{N}^{+5} \xrightarrow{+5e} \text{I}/2\text{N}^0_2$), ал эми жез $+4$ кө чейин ($\text{N}^{+5} \xrightarrow{+4e} \text{N}^{+4}$) гана калыбына келтирилди.

6. Амфолит металлдар (оксиддери менен гидроксиддери амфотердик касиетке ээ болгон) кислоталар менен да щелочтор менен да реакцияга киришет.



7. Металл менен металлдын ортосунда да реакция жүрүп, мында интерметаллдык бирикмелер-интерметаллиддер, же катуу эритмелер, же эвтектикалык аралашмалар (куймалар) алынат. Эгерде өз ара аракеттенишкен металлдардын терс электрдүүлүгүндөгү (иондошуу энергиясындагы) айырма өтө чоң болсо, мисалы: К менен Sn же натрий менен сурьма ж.б. интерметаллдык бирикмелер алынат:



Ал эми касиеттери жана кристаллдык структурасы окшош металлдар мисалы, жез менен күмүш же алтын өз ара чексиз катуу эритмелерди пайда кылышат, ал эми кристаллдык структурасы окшош эмес, касиеттеринде кыйла айырмалар болсо алар эвтектикалык аралашмаларды пайда кылышат.

11.3. Металлдарды кендерден алуунун ыкмалары

Металлдардын көпчүлүгү (суутекке чейинкилер) жаратылышта бирикмелер түрүндө гана кездешет, суутектен кийинки металлдардын бир катары (жез, сымап, күмүш) бирикмелер түрүндө кездешсе, ал эми алтын таза түрүндө кездешет.

Металлдарды алуунун булагы болгон табигый химиялык бирикмелер-кендер деп аталат. Жеңил металлдар негизинен хлорид, сульфат, фосфаттар, оор металлдар оксид, сульфид ж.б. түрүндө кездешшет.

Составында эки же андан көп техникалык мааниси чоң металлдары бар кендерди полиметаллдык кендер деп аташат. Мисалы: коргошун-күмүш, жез-цинк, темир-ванадий, темир-коргошун-марганец ж.б. кендер.

Составында негизги компоненти болгон металдан башка дагы баалуу металл эмсестери бар кендер-комплексдик кендер деп аталат. Мисалы, темир кендеринде ванадит, мышьяк жана фосфору бар же темир-хром менен бирге күкүрт, селен ж.б. бар кендер.

Кендерде эки түрдүү аралашмалар болот. Алардын бири кендин массасын көбөйтөт - керексиз аралашмалар: кварц, акиташ таштары же талаа шпаттары, экинчилери зыяндуу аралашмалар - алынып жаткан металлдын сапатын бузган заттар, мисалы, күкүрт жана анын бирикмелери чоюн менен болоттун сапатын бузат.

Кендер бай же жарды болот. Жарды кендерди жасалма түрдө байытышат. Кендерди байытуунун төмөнкү ыкмалары белгилүү:

1. Флотациялоо ыкмасы - кенди түзгөн бөлүкчүлөр менен балластык (керексиз) аралашмалардын бөлүкчүлөрүнүн нымдануу, сууну сиңирүү жөндөмдүүлүгүнүн ар түрдүүлүгүнө негизделген. Кендин бөлүкчүлөрү (мисалы: Ag_2S , Cu_2S ж.б.) сууну сиңирбейт, ал эми балластык аралашманын бөлүкчүлөрү сууну жакшы сиңиришет (мисалы: SiO_2 , $CuCO_3$ ж.б.). Флотациялоо төмөнкүдөй ишке ашат: кен майдаланып сууга салынат да ага флотореагенттерди кошулат. Флотореагенттер өз кезегинде үч топко бөлүнүшөт:

а) коллекторлор же чогулткучтар - кендин бөлүкчүлөрүнө гидрофобдук касиет беришет, б.а. минералдын үстүнкү бетине адсорбцияланып ага сууну сиңирбей турган касиет берет (керосин ж.б.);

б) көбүк пайда кылуучулар - көбүктүн туруктуулугун камсыз кылышат. Мисалы, карагаттын майы. Самын бир эле убакта коллектордун дагы, көбүк пайда кылуучунун дагы ролун аткарат;

в) регуляторлор (теске салуучулар) - флото реагенттердин таасиринин керектүү багытын камсыз кылган заттар. Мисалы: көк таш (CuSO_4) цинктин сульфидинин баластык аралашмалардын жеңил бөлүнүшүн шарттайт.

Кенди флотореагенттер менен аралаштырганда пульпа алынат. Аралашманы аба менен үйлөткөндө пульпа аралашып, көп көбүк пайда болот. Кендин бөлүкчөлөрү көбүктөргө жабышып пульпанын үстүнөн калкып чыгат (флотацяланат - кен байыйт) да көбүк менен башка идиштерге куюлат. Көбүктү бузуп кендин концентраты алынат.

2.Электрлик ажыратуу - кендин заряддалган компоненттеринин электр таласынын таасиринен бөлүнүшүнө негизделген.

3.Магниттик ажыратуу - магниттик касиеттерге ээ болгон кендердин компоненттерин тосууда колдонулат.

4.Тундуруп тазалоо - кен менен бош породанын тыгыздыгындагы айырма өтө чоң болгон кендерди бөлүүдө пайдаланылат. Мисалы: алтынды ($d = 19,3 \text{ г/см}^3$) кумдан ($d = 2,3 \text{ г/см}^3$) бөлүүдө колдонулат. Алтын кумдан 9 эсеге жакын оор болгондуктан алтын менен кумдун аралашмасын жууганда алтын эрте чөгүп бөлүнөт.

Металлдарды кендерден алуу металлургиянын милдети. Металлургиялык процесстер калыбына келтиргичтердин жардамы менен ишке ашат. Бул өтө кеңири, чоң тармак үч бөлүмдөн турат: гидрометаллургия, пирометаллургия жана электрометаллургия.

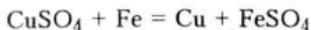
Гидрометаллургия. Металлдарды алуунун гидрометаллургиялык ыкмасы металлдардын туздарынын эритмелеринен таза металлды алуу болуп эсептелинет. Мында кендин составындагы металлдын бирикмелерин эритмеге айландырып, эритмеден металлдарды чөктүрүп алышат. Мисалы, эрибеген заттан тиешелүү эриткичтерди колдонуп эриген затты бөлүп алуу. Эриткичтер катарында күкүрт, азот кислоталары, калий цианиди, NH_4OH , H_2SO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ж.б. Мисалы: жези бар кенди суюлтулган күкүрт кислотасы менен иштеткенде, жез оксид түрүндө (CuO) болсо, төмөнкү реакция жүрөт:



Ал эми жез сульфиди (CuS) түрүндө болсо, аны темир сульфатынын эритмеси менен бөлүшөт:



Реакцияларда алынган жез сульфатынан жезди сүрүп чыгаруу реакциясын же электролизди колдонуп алуу жеңил:



Ал эми күмүш менен алтынды алууда төмөнкүдөй процесстер ишке ашат:

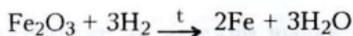


Алынган алтын менен күмүштүн комплекстик цианиддеринин электролизинен же активдүү металлдар менен сүрүп чыгаруу аркылуу таза металлдарды алышат:



Прометаллургия. Бул металлургиянын эң маанилүү ыкмасы. Мында өтө жогору температурада калыбына келтиргичтердин (H_2 , C , Al , Mg ж. б.) жардамы менен жүргөн калыбына келүү реакциялары колдонулат. Мисалы:

а) Суутек менен калыбына келтирүү-темирдин, жездин же башка металлдардын оксиддерин абдан ысытып газ абалындагы суутекти жибергенде металл калыбына келип, суутек кычкылтек менен биригип, суу буусу түрүндө бөлүнөт.



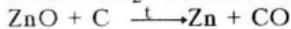
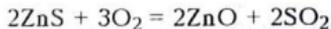
Бул ыкма порошоктук металлургияда кеңири колдонулат.



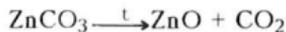
б) Көмүр (кокс) менен калыбына келтирүү - металлдардын кенден алынган оксиддерине көмүрдү аралаштырып аябай ысытканда металл калыбына келет.



Эгерде кен металлдын сульфиди болсо, аны күйгүзүп оксидге айландырып, анан көмүр менен калыбына келтиришет:



Эгерде кенде металл карбонат түрүндө болсо, аны көмүрдү кошуп күйгүзгөндө эле металлдын оксидине жана көмүр кычкыл газына ажырайт, ал эми металлдык оксиди көмүр менен калыбына келет:

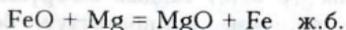


в) Алюминий менен калыбына келтирүү - бул ыкма өтө жогорку температурада башка металлдардын оксиддеринен кычкылтекти тартып алууга

негизделген, себеби көп металлдардын оксиддерине караганда алюминийдин оксидинин пайда болуу жылуулугу өтө чоң терс сан. Мисалы: Al_2O_3 пайда болуу жылуулугу $H_{298} = -393$ ккал/моль, ал эми Fe_2O_3 пайда болуу жылуулугу $H_{298} = -195$ ккал/моль, болгондуктан реакция учурунда эки эседен азыраак энергия бөлүнөт,



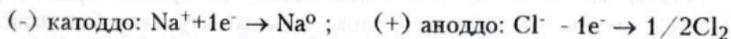
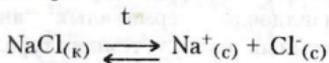
Бул ашыкча жылуулук калыбына келген темирди балкыш эрүүгө чейин жеткирет, же реакция өтө чектүү көлөмдө жүргөндүктөн бөлүнгөн жылуулуктун эсебинен температура $2000^{\circ}C$ чейин жетет. Мында темир балкып эресе, Al_2O_3 шлак түрүндө үстүнө калкып чыгат. Бул реакцияны 1859 ж. Н.Н.Бекетов ачып, азыр өтө кыйындык менен балкыш эриген металлдарды (Сг, Мп, Мо, W ж.б.) алууда кеңири пайдаланышат. Металлдарды алюминий менен калыбына келтирүү процесси -*алюминотермия* деп аталат. Алюминий сыяктуу эле металлдарды оксиддеринен калыбына келтирүүдө магний да колдонулат, бул процесс *магнитотермия* деп аталат.



Электрометаллургия. Электр энергиясын пайдаланганга жараша электрометаллургияны экиге бөлүшөт: электротермия жана электролиз.

1) Электротермияда - жогорку температураны алуу үчүн электр энергиясы, ал эми калыбына келтиргичтер катары суутек, көмүртек ж.б. пайдаланылат. Демек, электротермия пирометаллургиядан жылуулук алган булагы боюнча гана айырмалынат.

2) Электролиз - металлдарды алуунун эң маанилүү ыкмаларынын бири. Айрыкча өтө активдүү металлдарды (щелочтуу жана щелочтуу жер металлдары) таза алуу электролизге негизделген. Ал үчүн металлдардын балкыш эриген туздарын электролиздешет. Мисалы, $NaCl$ балкыш эриген абалга чейин ысытып, ал аркылуу электр тогун жиберсе электроддордо төмөнкү процесстер ишке ашат:



11.4. Металлдардын куймалары

Металлдар эриткичтерде (суу, спирт, ацетон, бензол ж.б.) эрибейт, бирок балкыш эриген абалда бири-биринде эрийт, же толук аралашат, ар кандай интерметаллдык бирикмелерди пайда кылышат. Жалпысынан булар куймалар деп аталат. Металлдар дээрлик таза түрүндө колдонулбайт. Техникада, машина куруу, оор өнөр жайларда ж.б. металлдардын куймалары пайдаланылат,

себеби металлдарга караганда куймалардын техникалык сапаттары алда канча жогору болот. Металлдар металл эместер менен дагы куймаларды пайда кылышат. Мисалы, чоюн, болот - темирдин көмүртек менен болгон куймалары.

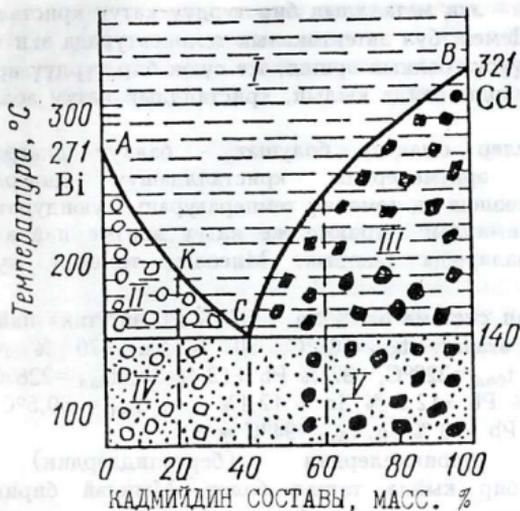
Химиялык анализдин жардамы менен өтө татаал бирикмелердин да составын аныктоого мүмкүндүк берери жалпыга маалым. Бирок химиялык анализ жасоодо кээде заттарды бөлүү мүмкүн болбогон учурлар да кездешет. Мындай учурларда изилдөөнүн физика-химиялык ыкмаларын пайдаланса болот. Системанын физикалык касиеттеринин өзгөрүшүн так изилдеп, анын составынын өзгөрүшүн, сырткы шартка жараша жүрүп жаткан химиялык айланыштарды байкоо менен катар пайда болгон продуктулардын составы, мүнөзү жана касиеттери жөнүндө да маалымат алууга болот.

Системада жүрүп жаткан химиялык айланыштарды анын физикалык касиеттеринин өзгөрүшү боюнча изилдеп, ачуу физика-химиялык анализдин (Н.С. Курнаков, 1913 ж.) милдети.

Физика-химиялык анализдин маңызы системанын физикалык касиеттеринин (балкуу температурасы - $t_{\text{бал}}$, тыгыздыгы - ρ , илешкектиги - η , электр өткөргүчтүүлүгү - λ , буусунун басымы - p ж.б.) сандык өзгөрүштөрүн изилдөө болуп эсептелет. Система эки же, көп компоненттүү болот. Изилдөөлөрдүн жыйынтыгын "состав-касиет" диаграммаларына түшүрүшөт. Мында тегиздиктеги түз сызыкка системанын составы (массалык үлүш же процент), ал эми тик сызыкка системада ченелип жаткан касиетинин өзгөрүшү түшүрүлөт. Мындай диаграммалар системадагы жүрүп жаткан айланыштардан тышкары, алардын жаратылышы, мүнөзү, пайда болуп жаткан продуктулардын составы жөнүндө толук маалымат берет. Физика-химиялык анализдин ыкмалары металлургия, силикат химиясы ж.б. өнөр жайларында фазалык айланыштарды изилдөөдө кеңири колдонулат.

Металлдардын куймаларынын жараталышын түшүндүрүү боюнча Н.С. Курнаковдун иштери дүнүйөгө таанылып, ал куймаларды изилдөөдө пайда болгон химиялык бирикмелердин составы кеңири өзгөрө тургандыгы аныкталат. Бул изилдөөлөрүнүн натыйжасында составы туруктуу бирикмелерди - дальтониддер, ал эми составы кеңири өзгөргөн бирикмелерди - бертолиддер деп атаган. Куймаларды изилдөөдө термикалык анализ колдонулат. Мында эки металлдын аралашмасынын балкуу температуралары аныкталып, составынын өзгөрүшүнө жараша балкуу диаграммалары түзүлөт. Мисалы, 20 % Cd менен 80 % Bi суюк аралашмасын муздата баштаганда А чекитине жооп берген температурада (230°C) баштап Bi кристаллдаша баштайт, качан гана температура 140°C га жеткенде (Е-чекити) болгон суюк абалдагы куйма толугу менен кристаллдашып, катуу абалга өтөт (11.1-сүрөт).

Эгерде 60% Cd жана 40% Bi турган суюк аралашманы муздата баштаса (Б-чекити) Cd кристаллдашуу температурасы төмөндөп отуруп, Е - чекитине жеткенде куйма тоют. Мындагы 140°C эң төмөнкү температура - эвтектикалык температура, ал эми кристаллдашкан куйма *эвтектикалык аралашма* же



11.1-сүрөт. Висмут-кадмий системасынын балкып эрүү диаграммасы

эвтектикалык куйма деп аталат. Ар бир эки металлдан турган аралашманын (системанын) өзүнө таандык эвтектикасы болот. Эки металлдан турган системанын абалынын диаграммасы бирикме пайда болбогон жалпы учурда төмөнкүдөй өзгөрөт:

1. Эвтектикага чейинки аралашмалар. Анын кристаллдары менен АВ суюк аралашмасынан, ал эми толук катуу абалга өткөндө анын чоң кристаллдары менен эвтектиканын майда кристаллдарынын аралашмасынан турат.

2. Эвтектикадан кийинки куймалар. В нын чоң кристаллдары менен АВ куймасынын эвтектикалык аралашмасынан турат.

3. Эвтектикалык куйма А менен В нын майда кристаллдарынан турган гомогендик катуу массаны пайда кылат да, ага төмөнкүдөй сапаттар мүнөздүү болот:

а) эвтектикалык куйманын балкуу температурасы өтө төмөн, ошондуктан алар жеңил балкып эригендиктен кандагычтар катарында практикада кеңири колдонулат;

б) эвтектикалык куймаларда майда кристаллдар бир түрдүү структурага ээ болгондуктан (айрым металлдардын чоң кристаллдары болбойт) касиеттери да бирдей болот;

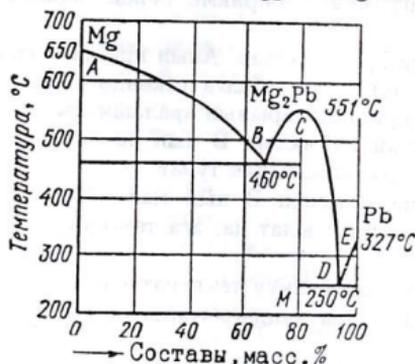
в) эвтектикалык температурада бир суюк эки катуу фаза тендештик абалда болушат. Суюк фаза - А менен В металлдарынын бир түрдүү суюк

аралашмасы; катуу фаза - эки металлдын бир түрдүү катуу кристаллдарынын аралашмасынан турат. Демек, бул эвтектикалык температурада эки металлдын кристаллдарынын өзгөрүүсүз балкып эриши, же суюк бир түрдүү аралашмасы бирдей майда кристаллдарды пайда кылып, кристаллдык катуу абалда өтүшү мүмкүн.

Куймалар эритмелер сыяктуу болушат - балкуу диаграммасында эвтектикалык чекит, эритмелердин кристаллдашуу диаграммасында криогидраттык чекитке окшош эң төмөнкү температураны туюндурат. Мындай диаграммалар өз ара химиялык бирикме же катуу эритме пайда кылбаган металлдардын аралашмаларында таандык. Мисалы, төмөнкү куймаларды салыштырып көрөлү:

Sn менен Pb турган система 63 % Sn + 37 % Pb эвтетика пайда кылат. Куйма "третник" деп аталат; $t_{\text{бал}}=182^{\circ}\text{C}$, 30 % Cu +70 % Ag турган эвтектикалык куйманын $t_{\text{бал}}=228^{\circ}\text{C}$, 87 % Pb +13 % Sb, $t_{\text{бал}}=228^{\circ}\text{C}$. Вуддун куймасы: 50 % Bi +25 % Pb +12,5 % Sn + 12,1% , $t_{\text{бал}}=60,5^{\circ}\text{C}$. Розенин куймасы: 80 % Bi +10 % Pb +10 % Sn, $t_{\text{бал}}=94^{\circ}\text{C}$ ж.б.

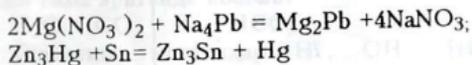
Интерметаллдык бирикмелердин (бертолиддердин) балкуу диаграммаларын алуу бир кыйла татаал болот. Мындай бирикмелеркөп учурларда өтө активдүү металлдар (щелочтуу жана щелочтуу жер металлдарды) менен активдүүлүгү начар металлдардын ортосунда пайда болот, мисалы, калай менен натрий. Интерметаллдык бирикмелердеги элементтердин атомдук катыштары, металлдар менен металл эместерден пайда болгон составы туруктуу бирикмелерге такыр окшобойт. Мисалы, натрийдин калай же коргошун, ал эми магний менен жездин бирикмелерин алсак болот: Na_4Sn_1 , Na_2Sn , Na_4Sn_2 , NaSn_2 , NaSn_3 ж.б. CuMg_2 , CuMg ж.б. (11.2 - сүрөт)



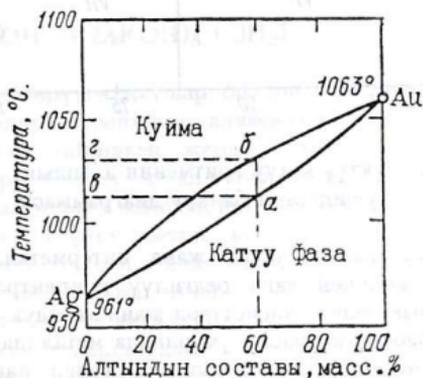
11.2-сүрөт. Mg-Pb системасынын балкып эрүү диаграммасы

Көпчүлүк интерметаллдык бирикмелер өтө туруктуу болот, балкып эрүү температурасынан жогору ысытса ажырайт. Интерметаллдык бирикмелердин көпчүлүгү суюк аммиакта эрийт, ал эритмелер электр тогун өткөрөт. Мында

аноддо активдүүлүгү начар, катоддо активдүүлүгү жогору металл бөлүнөт, мисалы, NaPb электролиздөөдө аноддо Pb , катоддо Na бөлүнөт. Интерметаллдык бирикмелер туздар менен орун алмашуу реакцияларына катыша алышат. Мисалы:



Интерметаллдык бирикмелердин пайда болуу механизмин жана алардын составын түшүндүргөн теория жок. Бирок касиеттери окшош металлдар бири-бири менен бирикме пайда кылбайт. Ал эми кристаллдык структурасы окшош же изоморфттуу кристаллдар заттар катуу эритмелерди пайда кылат деген эреже бар. Мындай системалардын балкуу диаграммаларынын түрү жөнөкөйүрөөк, башкача болот (11.3- сүрөт).

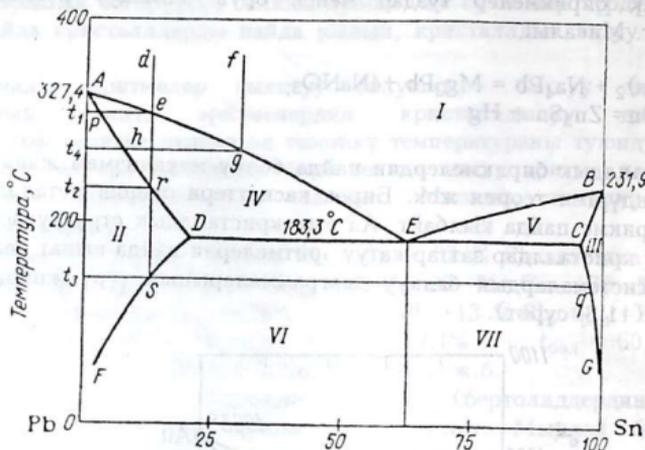


11.3 -сүрөт. Ag-Au системасындагы чексиз катуу эритмени алууну туюндурган балкып эрүү диаграммасы

Буларга бардык катышта суюк жана катуу абалда бири-экинчисинде чексиз эриген куймалар кирет. Алсак, Ni менен Cu , $\text{Ag} + \text{Au}$, $\text{Mn} + \text{Fe}$, $\text{Co} + \text{Ni}$, $\text{Au} + \text{Pt}$ ж.б. Металлдардын бири экинчиси менен суюк жана катуу абалда да чексиз аралашып суюк жана катуу эритмелерди пайда кылышыны эки компоненттин тең кристаллдык торчолорунда бири-бирин алмаштырып, гомогендуу системаны пайда кылуу жөндөмдүүлүгүнө байланыштуу. Демек, эвтектика майда кристаллдык аралашманы пайда кылып, алар гетерогендүү болсо, катуу эритмелер - гомогендүү система болуп эсептелет.

Кээде балкуу диаграммаларынын формасы башкача болушу мүмкүн. Мисалы, чектүү катуу эритмелерди пайда кылган системаларда, эки металлдын

касиеттериндеги айырмачылык көбүрөөк болсо, балкуу диаграммасынын схемасы төмөнкүдөй болот (11.4- сүрөт).



11.4-сүрөт. Чектүү катуу эритменин алышын туюндурган балкуу диаграммасы

Диаграммада эвтектикалык чекит жана интерметаллд пайда кылган максимум байкалбайт, жөнөкөй гана белгилүү концентрациянын чегин (С менен Д) көрсөткөн сызык болот. Касиеттери жана атомдук радиустары боюнча азыраак айырмаланат, изоструктурасыз учурларда металлдардын белгилүү бир концентрацияларынын чегинде гана катуу эритмелер пайда болот. Демек, физика-химиялык анализдин ыкмалары аркылуу эч кандай химиялык анализ жүргүзбөй эле системада кандай өзгөрүүлөр: интерметаллдык бирикме, чектүү же чексиз катуу эритмелердин составын, касиеттерин, пайда боло тургандыгын толук мүнөздөөгө мүмкүндүк берет.

Эми практикада кеңири колдонулуп жүргөн куймалардын составына кыскача токтолуп кетели:

1. *Коло* (бронза) - байыркы убактан бери кеңири колдонулуп жүргөн куйма. Колонун механикалык касиеттери жакшы, балкуу температурасы салыштырма төмөн ($t_{\text{бал}} = 900-1000^\circ\text{C}$). Колдонулган багытына жараша составы өзгөрөт: втулка, шестеренка даярдоочу куймада 90 % Cu жана 10 % Zn жана 0,5 % P (фосфор катуулугун көбөйтөт) болот.

2. *Латунь* - жез-цинктен турган составы ар түрдүү куймалар (~ 60% Cu, ~ 40 % Zn). “Томпак” куймасы - 90 % Cu, 10 % Zn; Муни, куймасы 59% Cu, 41 % Zn. Мындай куймалар катуу болгондуктан приборлор, машинанын тетиктери, радиаторлор, самоор, примус ж.б. жасоодо кеңири колдонулат.

Мындай көрүнүш металлдык конструкциянын бардыгында эле болот. Бардык катуу заттар, бөтөнчө металлдар нымдуу абадагы суунун бууларын адсорбциялайт да, тетик суу менен капталаган болот. Суу болсо төмөнкү схема боюнча диссоциацияланат. $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Иондошуу даражасы абадагы көмүр кычкыл газы эригенде көбөйөт:



Ошентип, металлдар H^+ , OH^- , HCO_3^- иондору бар эритмеге матырылгандай болот да, эки металлдын ортосунда гальваникалык элемент пайда болот. Бул гальваникалык элементтин терс электроду Al, ал эми он электроду Cu болот.

Эки металл тийишип тургандыктан гальваникалык элемент тынымсыз иштеп турат. Мында Al өзүнүн электрондорун жез аркылуу сууга берип, H^+ иондору аны кошуп алып бөлүнөт, ал эми Al^{3+} иондору эритмеге өтүп OH^- иондору менен $\text{Al}(\text{OH})_3$ пайда кылат, б.а. Al тез эрий баштайт.



Al эми жез өзгөрүүгө дуушар болбойт да, жөнөкөй гана өткөргүчтүн ролун аткарып калат натыйжада алюминий тез бузулат. Жыйынтыктап айтканда эки металл тийишкен жерде гальваникалык жуп пайда болуп, активдүүлүгү жогору болгон металл окистенип коррозияга дуушар болсо, активдүүлүгү азыраак металл өзгөрбөстөн кала берет.

Металлдардын үстүңкү бетин коррозиядан сактап турган заттар - пассивдештирүүчү агенттер деп аталат. Көбүнчө пассивдештирүүчү агенттердин ролун күчтүү окистендиргичтер аткарат. Мисалы, темирди пассивдештиргич агент катарында конценрленген күкүрт кислотасы, ошондой эле OH^- иондору колдонулат. Көпчүлүк металлдарды азот кислотасына салгандан кийин беттери нык жука оксиддик катмар менен капталып калат.

Тескеринче, кээ бир заттар нык оксиддик катмарларды бузуп коррозияга шарт түзгөн заттар - активдештирүүчү аноддор деп аталат. Мисалы, Cl^- иондору параходдордун сууга матырылып жүргөн металлдык бөлүктөрүнүн коррозиясын тездетет. Ошондой эле H^+ жана сууда эриген кычкылтек да коррозияны тездетет.

Бизге белгилүү элементтердин 80 % ке жакыны металлдар. Дүйнөдө өндүрүлгөн темирдин 1/4 бөлүгү жылына коррозиядан жокко чыгып жатса эл чарбасына канчалык көп зыян келип жатканы түшүнүктүү. Ошондуктан, коррозияга каршы күрөшүү ыкмалары көп.

1. Металлды коррозияга каршы *легирлөө* - металлдын составына атайын дат баспоочу затты кошуу. Мисалы, болотторго 0,2-0,5 % Cr кошуу анын коррозияга туруктуулугун 1,5-3 эсе жогорулатат.

Дат баспаган болоттор - составында 12 % тең көбүрөөк Cr бар куймалар; буларга Ni же бөтөнчө Mo кошулса андай болоттун туруктуулугу көбөйөт.

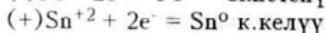
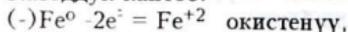
Хромдуу болотто 13 % Cr, хром-никель болотунда - 18 % Cr жана 8 % Ni болот. Бул куймалардын механикалык касиеттери да мыкты болот. Кислота, щелочь, туздар ж.б. таасирине туруктуу атайын болоттор да белгилүү.

2. Металлдын үстүңкү бетин металл же, металл эмес менен химиялык каптоолор.

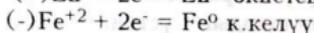
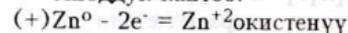
а) Металлдык каптоолор - Zn, Cd, Al, Cr, Sn, Pb, Ni, Cu, Ag. Мисалы, темир чыңалуу катарындагы өзүнөн кийинки металл (Sn) менен капталса, *катоддук*, ал эми өзүнө чейинки (Zn) менен капталса, *аноддук* каптоолор деп аталат. Эгерде капталган темирдин бир жери кетилип калса, анда сырткы чөйрөнүн таасиринен эки металлдын ортосунда гальваникалык элемент пайда болуп, натыйжада (-) металл коррозияга учурайт. Темир менен калайда Fe(-) - Sn(+), ал эми темир цинк менен капталганда Sn(-) - Fe(+), ошондуктан биринчисинде темир, экинчисинде цинк окистенет:



Катоддук каптоо:



Аноддук каптоо:



б) Металл эместер менен каптоо процесси - органикалык жана органикалык эмес болуп бөлүнөт.

Органикалык каптоолорго лак, боек, май, резина ж.б. ал эми органикалык эместерге - эмаль жана цемент менен майлоо (теркетирлөө) кирет.

3. Химиялык каптоолор металлдын үстүңкү бетинде коррозияга туруктуу оксиддик катмарларды пайда кылуучунун химиялык иштетүү (оксиддик, фосфаттык, хроматтык, азоттук, циандык ж.б.)

11.6. Металл эмес элементтердин касиеттери

Металл эместер металлдардан айырмаланып геометриялык формадагы кристаллдык торчолордо кристаллдашпайт. Аларда көбүнчө коваленттик байланыш үстөмдүк кылат. Металлдык байланыштын жоктугуна металл эмес элементтер электр тогун, жылуулукту начар өткөзүшөт. Металлдарга тиешелүү болгон металлдык жалтырактык, ийилчээктик ж.б.у.с. касиеттер металл эместерге дээрлик таандык эмес. Жогорку температурада кээ бир металл эместер электр тогун жана жылуулукту өткөргүч болуп калышат. Себеби, температура жогорулаган сайын коваленттик байланыштар үзүлөт дагы, бош электрондордун жалпы саны көбөйөт.

Металл эместердин металлдардан айырмасы, алар жалпыга таандык физикалык касиеттерге ээ эмес. Ошондуктан металл эместердин касиеттерин окуп үйрөнүүдө группалар боюнча системалаштырып кароо ыңгайлуу. Нормалдуу шартта металл эместердин физикалык абалдары да ар түрдүү. Мисалы, суутек, кычкылтек, азот - газ абалындагы заттар, бром - суюктук, калган металл эместердин көпчүлүгү - катуу заттар.

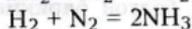
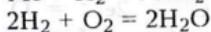
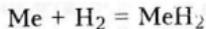
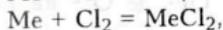
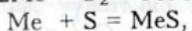
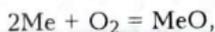
Металл эместердин химиялык касиеттери. Металл эместердин химиялык касиеттери алардын электронду кошуп алуу жөндөмдүүлүктөрү менен мүнөздөлөт. Ал жөндөмдүүлүк группа боюнча төмөндөн жогору карай, ал эми мезгил боюнча элементтин катар номери чоңойгон сайын күчөйт. Ушул касиетине жараша галогендер типтүү металл эместердин өкүлү болуп саналат. Жалпысынан алганда металл эместердин электронду кошуп алуу же окистендиргич касиети фтордон кремнийге карай начарлайт.

салыштырмалуу окистендиргич касиети

F, O, Cl, N, S, C, P, H, Si

салыштырмалуу калыбына келтиргич касиети

Ар түрдүү шартта металл эместер металлдар менен жана өз ара химиялык реакцияга киришет. Мисалы, металлдар (II) валенттүү.



Металл эместердин суутек менен болгон учма бирикмелеринин суудагы эритмелери кислоталардын касиетин көрсөтүшөт. Алардын ичинен H_2O амфотердик, ал эми NH_3 негиздик касиетти көрсөтүшөт.

HF, HCl, H₂S

H₂O

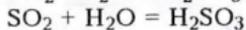
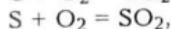
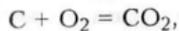
NH₃, H₂Se, H₂Te

кислоталык

амфотердик

негиздик

Металл эместердин оксиддери негизинен кислоталык оксиддер болуп саналат.



Металлдар сыяктуу металл эместердин да группасына жараша окшош касиеттери жана айырмачылыктары байкалат.

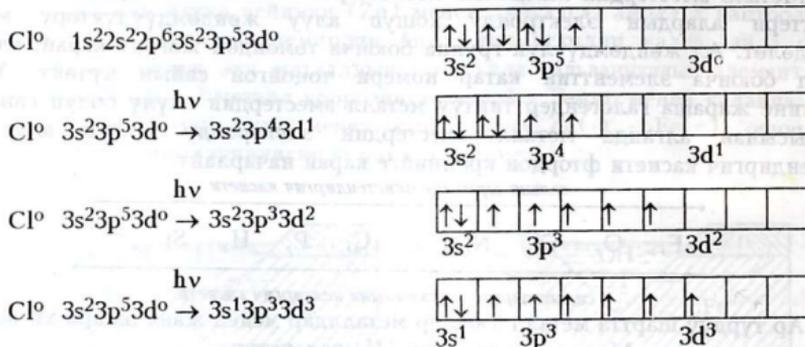
Хлор менен фтор.

Фтор хлордон айырмаланып дайыма бир гана электронду кошуп алуу менен F^- ионуна айланат.



Фтордо бош d-орбиталдар жок болгондуктан анын оң маанидеги иону болбойт.

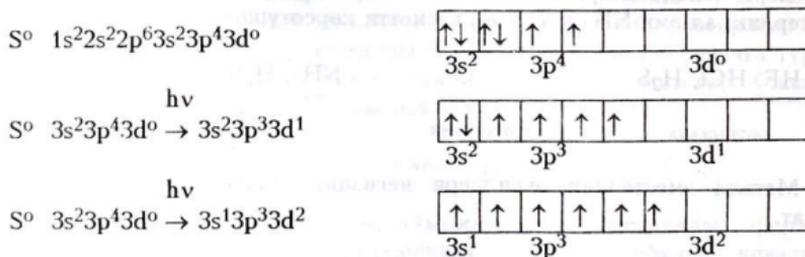
Ал эми хлор фторго окшош окистендиргичтин $Cl^0 + e^- = Cl^-$ жана калыбына келтиргичтин ролун аткара алат: $Cl^0 + ne^- = Cl^{+n}$



Кычкылтек менен күкүрт.

Кычкылтекке көбүнчө $O^0 + 2e^- = O^{-2}$ деген окистенүү даражасы таандык. Бир гана фтор менен болгон бирикмесинде OF_2 де O^{+2} ни көрсөтө алат $O^0 - 2e^- = O^{+2}$

Күкүрт бош d- орбиталдарынын болгондугуна байланыштуу, ар түрдүү оң маанидеги окистенүү даражаларын көрсөтө алат:

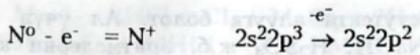


Азот менен фосфор

N^{-3} , P^{-3} жана Э^{+1} ден Э^{+5} ке чейинки маанидеги окистенүү даражаларын көрсөтө алышат.



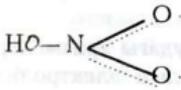
Азот 3P орбиталдары жалкыланган электрондорун бирден берүү менен N^{+1} , N^{+2} , N^{+3} пайда кыла алат.



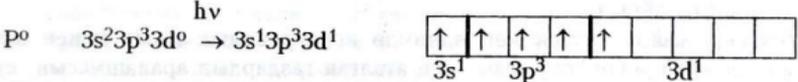
Ал эми азоттун N^{+4} , N^{+5} иондору шарттуу түрдө гана каралып жүрөт.



Атомдун түзүлүш теориясына ылайык азот беш валенттүүлүктү көрсөтө алмак эмес, себеби фосфордон айырмаланып азотто бош d-орбиталдар жок. Ошондуктан азот кислотасында азот төрт валенттүү, ал эми кычкылдануу даражасы +5 ке барабар болот деп окуп жүрөбүз:

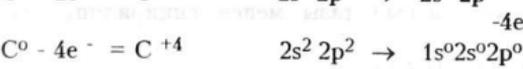


Ал эми фосфор эч кандай кыйынчылыгы жок эле P^{+5} ти көрсөтөт.



Көмүртек менен кремний.

Э^{-4} , Э^{+2} , Э^{+4} деген маанидеги окистенүү даражаларына туура келген кошулмаларды пайда кылышат.



11.7. Металл эместерди алуу ыкмалары

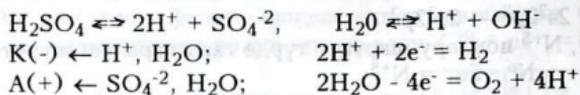
Металл эместерди алууда жалпыга таандык болгон ыкма жокко эсе, аларды лабораторияда алуунун өзгөчөлүгү бар.

Суутектин лабораторияда алынышы. а) Суюлтулган туз, күкүрт кислотасына активдүү металлдарды эритүүдөн алынат:

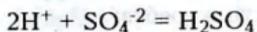


Көрсөтүлгөн реакциялардын жардамы менен алынган суутекти анын абадагы жеңилдигин пайдаланып, атайын идиштерге чогултуп алышат.

б) Суунун электролизинен да суутекти алууга болот. Ал үчүн сууга азыраак сандагы электролиттердин NaOH, H₂SO₄ ж.б. эритмелерин кошуу керек. Мисалы, күкүрт кислотасы кошулган суунун электролизин карап көрөлү:

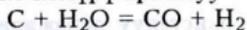


Электролиздин натыйжасында чөйрө нейтралдуу абалда кала берет.

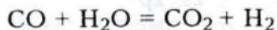


Суутектин өнөр жайда алынышы. а) KCl же NaCl суудагы эритмелеринин электролизинен суутек көп өлчөмдө алынат. Бул туздардын электролизинин реакцияларын биз жогоруда өтүлгөн главаларда карап өткөнбүз жана хлорду алууда да кайталайбыз.

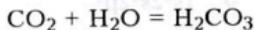
б) Өнөр жайда суутек көп өлчөмдө конверсиялык ыкма менен алынат. Мында биринчи иретте “суу газы” деп аталган газдардын аралашмасын, суунун буусун 1000°Cде кокс көмүрү аркылуу өткөрүүдөн алышат:



Андан кийин суу газы калыбына келтирилет:



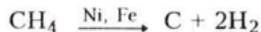
Мында бөлүнүп чыккан көмүр кычкыл газы менен сиңирилип, суутектен бөлүнүп ташталат.



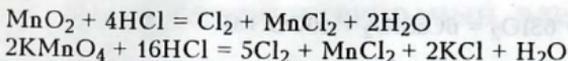
в) Метанды суунун буусу менен конверсиялоодон да суутек алынат.



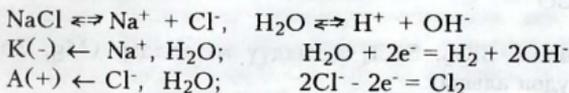
г) Метанды темир, никель кошулган катализаторлордун катышуусунда 350°C ысыгуудан да суутек алынат.



Хлордун алынышы. Хлор лабораторияда төмөнкү реакциялардын жардамы менен алынат да, атайын жасалган идиштерге сакталат.

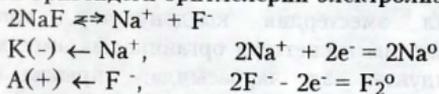


Өнөр жайда хлор кайнатма туздун суудагы эритмесин электролиздөө аркылуу алынат:

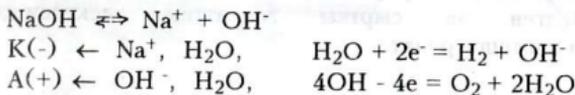


Эритмеде $2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- = 2\text{NaOH}$ алынат.

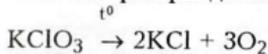
Фтордун алынышы. Фторду алыш үчүн фториддердин, мисалы, KF, NaF балкып эригендеги эритмелерин электролиздөө ыкмасы колдонулат.



Кычкылтектин алынышы. Кычкылтек өнөр жайда абаны төмөнкү температурада суюктукка айлантуу менен алынат. Мындан тышкары кычкылтек сууну электролиздөөдө кошумча продукту катары суутек менен кошо алынат.



Кычкылтек лабораторияда кычкылтеги көп бирикмелерди ысытуудан алынат.



Мындан тышкары кычкылтекти көбүрөөк өлчөмдө алыш үчүн NaOHтын суудагы эритмесин электролиздөө керек.

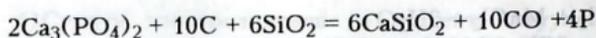
Азоттун алынышы. Техникада азот кычкылтек сыяктуу эле суюктукка айландырылган абадан, кычкылтек менен азоттун кайноо температураларынын ар түрдүүлүгүнө жараша бөлүнүп алынат.

Азот $-195,8^0$ Сде, ал эми кычкылтек -183^0 Сде кайнайт. Суюк түрүндөгү азот менен кычкылтек атайын жасалган темир баллондордо сакталат.

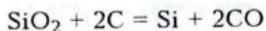
Азот лабораторияда аммоний нитритин NH_4NO_2 ажыратуудан алынат.



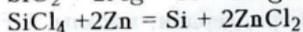
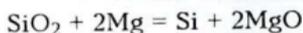
Фосфордун алынышы. Фосфор жаратылыштагы апатиттен жана фосфориттен кокс көмүрүн жана кумду кошуп ысытуудан алынат.



Кремдийдин алынышы. Кремний өнөр жайда SiO_2 ни жогорку температурада кокс көмүрү менен калыбына келтирүүдөн алынат.



Лабораторияда кремний SiO_2 , SiCl_4 активдүү металлдар (Mg, Zn, Al) менен калыбына келтирүүдөн алынат.



Металлдардын жана металл эместердин колдонулушу, алардын өзгөчөлүктөрү, окшоштуктары ж.б. жалпы касиеттери органикалык эмес химия курсунда кеңири каралат. Ошондуктан эл чарбасында, айрыкча айыл чарбасында кеңири колдонулган элементтердин жана алардын бирикмелеринин физикалык-химиялык касиеттери жөнүндө толугураак маалыматтарды группаларга бөлүнгөн атайын главаларда баяндап өтөлү.

Мындай шартта ар бир группанын элементтери башкы жана кошумча подгруппадагы элементтер деп бөлүнүп каралат. Элементтер группанын номерине ылайык келген эң сырткы валенттик электрондоруна, окшоштуктарына жараша топтоштурулат.

12-глава. БИРИНЧИ ГРУППАНЫН ЭЛЕМЕНТТЕРИ

12.1. I группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү

Биринчи группанын башкы подгруппасынын элементтерине Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, ал эми кошумча подгруппасына Cu, Ag, Au кирет. Литийден башка подгруппадагы элементтер щелочтуу металлдар деп аталат. Алардын эң сырткы атомдук орбиталдарында бирден ns^1 электрондору болот.

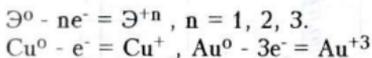
Кошумча подгруппадагы Cu, Ag, Au d-элементтер, алардын да эң сырткы атомдук орбиталдарында бирден электрон болот. Бирок аларга $(n-1)d^{10}ns^1$ конфигурациясы туура келет.

Электрондук конфигурацияларына байланыштуу негизги подгруппадагы щелочтуу металлдар +1, ал эми кошумча подгруппадагы d-элементтер +1, +2, +3кө барабар окистенүү даражаларын көрсөтүшөт.

Щелочтуу металлдар күчтүү калыбына келтиргичтер, алардын иондорунун конфигурациялары инерттүү газдардыкындай болушу үчүн эң сырткы жалгыз электрондорун оңой берип жибершет.



Кошумча подгруппадагы элементтер бирден үчкө чейинки электрондорун берип жибершип, +1, +2, +3кө чейинки окистенүү даражаларын көрсөтө алышат.



12.1-таблицада I группанын элементтеринин атомдорунун электрондук конфигурациялары, физика-химиялык негизги константалары келтирилген. Ал маалыматтарды талдап, төмөндөгүдөй корутундуга келебиз:

1. Башкы подгруппанын элементтери ns-элементтер. Литийден цезийди көздөй элементтердин атомдорунун радиустары чоңойуп, иондоштуруу энергиялары жана терс электр дүүлүктөрү азаят. Стандарттык электрондук потенциалдары улам чоңоюп отурган терс сандар. Демек, келтирилген претте элементтердин химиялык активдүүлүгү жогорулап, валенттик электрондорун берип жиберүү жөндөмдүүлүгү, аны менен бирдикте калыбына келтиргич касиеттери даана байкала баштайт. Ошондуктан бул металлдар жаратылышта бирикмелер түрүндө гана кездешет. Бардык металл эместер менен иондук гана бирикмелерди пайда кылышат.

Биринчи группанын элементтеринин физикалык константалары

Элементтин аты, символу	Атом радиусу, А ^o	Ион радиусу, А ^o	Иондоштуруу энергиясы, эВ	Терс электрлүүлүгү	Тыгыздыгы, г/см ³	Балкып эрүү температурасы, °С	Электрондук конфигурациясы	Окистенүү даражасы	Стандарттык электроддук потенциалы, φ, в
<i>Башкы подгруппанын элементтери</i>									
Литий, Li	1,56	0,68	5,39	1	0,53	180,5	[He] 2s ¹	Li ⁺	-3,02
Натрий, Na	1,86	0,98	5,14	0,9	0,97	97,8	[Ne] 3s ¹	Na ⁺	-2,7
Калий, K	2,29	1,33	4,34	0,8	0,86	63,2	[Ar] 4s ¹	K ⁺	-2,9
Рубидий, Rb	2,43	1,49	4,18	0,8	1,53	39,0	[Kr] 5s ¹	Rb ⁺	-2,99
Цезий, Cs	2,68	1,65	3,89	0,8	1,90	28,5	[Xe] 6s ¹	Cs ⁺	-3,06
<i>Кошумча подгруппанын элементтери</i>									
Жез, Cu	1,27	Cu ⁺ , -0,98, Cu ²⁺ , -0,80	7,72	1,9	8,92	1083	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	Cu ⁺ , Cu ²⁺	Cu/Cu ⁺ +0,52, Cu/Cu ²⁺ +0,34
Күмүш, Ag	1,44	Ag ⁺ , -1,13	7,57	1,9	10,50	960,5	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	Ag ⁺ , Ag ²⁺	Ag/Ag ⁺ +0,8, Ag/Ag ²⁺ +1,98
Алтын, Au	1,44	Au ⁺ , -1,37, Au ³⁺ , -0,85	9,22	2,4	19,30	1063	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ¹	Au ⁺ , Au ³⁺	Au/Au ⁺ +1,68 Au/Au ³⁺ +1,42

2. Кошумча подгруппанын элементтери $(n-1)d^{10}ns^1$ конфигурацияга ээ болуп, атомдук жана иондук радиустары тиешелүү мезгилди баштаган щелочтуу металлдарга салыштырганда алда канча кичине болушат. Демек валенттик электрондор жүргөн орбиталдар ядрого жакын жайгашкан болот да, металлдардын электрондорун берип жиберүү жөндөмдүүлүктөрү азаят. Ошондуктан Cu, Ag, Au активдүүлүктөрү төмөн, алар жаратылышка бирикмелер жана таза абалында кездешет. Бул элементтердин электрондук конфигурацияларында өзгөчөлүк бар, аларда электрондордун секирип өтүү (провал) кубулушу байкалат. Аларга $(n-1)d^9ns^2$ туура келбестен, $(n-1)d^{10}ns^1$ туура келет. Ошондуктан алар +1, +2, +3 окистенүү даражаларын көрсөтүшөт.

12.2. Суутек

Элементтин мезгилдик системадагы орду анын атомунун түзүлүшү, ядросунун заряды менен аныкталгандыктан суутек I-группада жайгашкан. Суутек щелочтуу металлдар сыяктуу калыбына келтиргич касиетине ээ. Экинчи жактан металлдар менен бирикмелеринде галогендер (фтор) сыяктуу -Iге барабар окистенүү даражасын көрсөткөндүктөн шарттуу түрдө VII-группага да жайгаштырылат. Ошентип суутек металлдын жана металл эместин касиеттерин алып жүрөт.

Суутек күйүү жөндөмдүүлүгүнө жараша абадан бөлүп алууга мүмкүн болгон биринчи газ болуп эсептелет.

Өз учурунда Р.Бойль (XVII к) болоттун күкүмдөрүн туз кислотасына салганда, аралашма ысып, андан шамдын жалыны тийгенде күйгөн газ бөлүнгөнүн байкаган. Н.Лемери өзүнүн "Химия курсунда" купорос кислотасында (күкүрт кислотасы) темирдин күкүмдөрүн салганда, аралашма кайнап, буу бөлүнөрүн, ага шамды жакындатса, ал жарылган сыяктуу үн чыгарып (күркүрөк газ), ошол замат өчүп каларын жазган.

Таза суутекти 1766-ж. Г.Кэвэндиш алып, аны күйүүчү аба деп атап, анын касиеттерин аныктаган.

А.Л.Лавуазье 1783-ж суудан таза суутекти алып, ал элементке "hydrogenium" - "суу жаратуучу" деп атаган.

Суутек жаратылышта таза түрүндө өтө аз, атмосферанын өтө жогорку катмарларында кездешет. Кээде вулкан жарылганда, нефть бургулоолорунда ж.б. да суутек болот.

Бирикмелер түрүндө суутек жаратылышта өтө көп таралган элемент. Ал суу түрүндө табигый туздар нефть, өсүмдүк жана жаныбарлардын организмде кездешет. Суутек жер кыртышынын жалпы массасынын 1% ке жакынын түзөт.

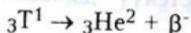
Күндүн жана башка планеталардын атмосферасында спектрдик анализдин жыйынтыктарына ылайык көп экендиги аныкталды. Табияттагы суутек үч изотоптун аралашмасын түзөт:

1. жеңил суутек - протий ${}^1_1\text{H}$

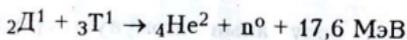
2. оор суутек - дейтерий ${}^2_1\text{D}$

3. өтө оор суутек - тритий ${}^3_1\text{T}$.

Булардын биринчи экөө (протий, дейтерий) туруктуу, ал эми үчүнчү оор изотобу радиоактивдүү болуп эсептелет, β - нурун бөлүп чыгарып, гелий ядросуна айланат:



Гелийдин ядросу дейтерий ядролорунан синтезделет:

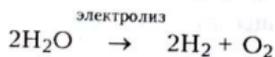


Реакциянын натыйжасында көп энергия бөлүнөрү көрүнүп турат. Мындай ядролук реакциялар күндө (20 млн. °C) ишке ашат. Суутек бомбасы жарылса укмуштуудай катастрофага алып келээри белгилүү, ошондуктан, эч бир мамлекет аны колдонбойт.

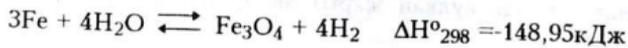
Дейтерий ядролук техникада, мисалы, оор суу (D_2O) түрүндө ядролук реакторлордо нейтрондордун ылдамдыгын азайтуучу катары колдонулат.

Суутекти алуунун ыкмалары. Суутекти алуунун толук жаткан ыкмалары бар, аладың кээ бир маанилүүлөрүнө гана токтолобуз.

1. *Электрхимиялык ыкма* - арзан электр энергиясы болгон жерде электр тогу менен сууну электролиз аркылуу ажыратып суутекти алуу экономиялуу болот, электр тогун жакшы өткөрүшү үчүн сууга NaOH кошулат. Бул процессте алынган суутек өтө таза болот:



2. *Темир-буу ыкмасы.* Кызарта ысытылган темирдин күкүмдөрүнүн үстүнөн суу бууларын өткөргөндө төмөнкү процесс ишке ашат.



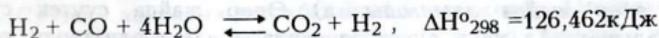
Азыркы мезгилде бул ыкма дээрлик колдонулбай калды.

3. *Конверсиялык ыкма.*

а) Суу бууларын кызарта ысытылган көмүр чаңынан өткөрүшөт:

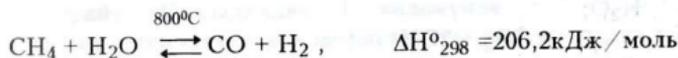


Реакциянын натыйжасында суу газы деп аталган аралашма пайда болот. Эми суутекти газынан бөлүү үчүн суу газын кызарта ысытылган темирдин оксиди аркылуу өткөргөндө көмүртектин оксиди конверцияланат.

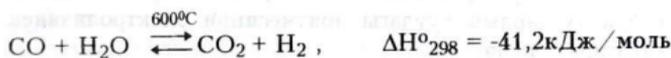


Реакция жетишерлик ылдамдык менен 450⁰Сде жүрөт. Көмүр кычкыл газын суутектен бөлүү үчүн 20 атм, басымда суу менен жууйт. Мындай ыкма менен аммиакты синтездөөгө жумшалган суутек алынат.

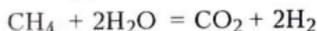
б) Метандын конверсиясы. Катализатордун катышуусунда, жогорку температурада (800⁰С) ишке ашат.



Температураны төмөндөтүү ис газынын суу буулары менен аракеттенишине шарт түзөт.



Эки процессти бириктирип төмөнкү теңдемени алабыз.



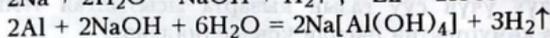
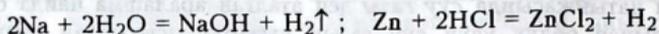
4. Метанды крекингдөө. 1200⁰Сде метан термиклык ажыроого дуушар болот:



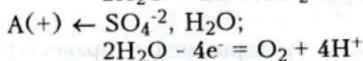
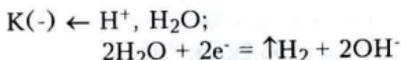
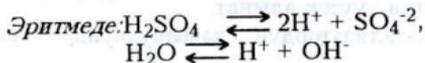
Бул процессти ишке ашырууда темир же никель катализаторлорун пайдалансак температураны 320-350⁰Сге чейин төмөндөтүүгө мүмкүнчүлүк болот. Мында ыш жана суутек алынат. Алынган ыш типографияда жана резина даярдоодо өтө кеңири колдонулат.

5. Кокс газын өтө муздатуу ыкмасы таш көмүрдү аба кирбеген шартта 900-1200⁰Сге чейин ысытса кокс газы алынат. Кокс газынын составында 50-60 % суутек болот. Реакциядан кийинки катуу продукту - бул кокс. Суутекти бөлүп алуу үчүн кокс газын өтө муздатылат. Мындай муздатканда газ абалындагы бардык компоненттер суюлуп, суутек гана газ абалында калат.

Суутектин лабораторияда алынышы. Лабораторияда суутекти активдүү металлдарды сууга же кислоталарга таасир этип, амфолит металлдарын щелочтордун эритмесине кошуп алышат.

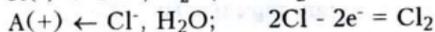
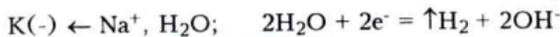
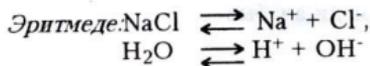


Суутектин өнөр жайда алынышы. а) Өнөр жайда суутек суунун электролизинен алынат. Ал үчүн сууга аз сандагы электролиттерди кошуп, никелден жасалган инерттүү электродду пайдаланышат. Мисалы, күкүрт кислотасы кошулган суунун электролизин карап көрөлү.



Эритмеде $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{SO}_4$ калат.

б) Өнөр жайда туздардын суудагы эритмесинин электролизинен суутек жомумча продукттары алынат.



Эритмеде $\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH}$

Суутекти атайын болоттон жасалган оозу өтө бекем идиштерде, өтө жогорку басымда сактап, ташышат. Суутек менен иштегенде коопсуздук эрежелерин өтө так сактоо керек.

12.3. Суутектин физикалык жана химиялык касиеттери

Суутектин физикалык касиеттери. Суутек түссүз, даамсыз, жытсыз газ.

Суутектин физикалык константалары:

Атомдук радиусу

$$- r_{\text{H}} = 0,30 \text{ \AA}^{\circ}$$

Иондук радиусу

$$- r_{\text{H}^-} = 1,36 \text{ \AA}^{\circ}, \quad r_{\text{H}^+} = 0,46 \text{ \AA}^{\circ}$$

Иондошуу энергиясы

$$- I_1 = 13,6 \text{ эВ}$$

Электронго тектешиги

$$- E_{\text{H}} = 0,75$$

Терс электрлүүлүгү

$$- T_{\text{Э}} = 2,1$$

Кайноо температурасы	- $t_{\text{кай}} = -259,6^{\circ}\text{C}$
Критикалык басымы	- $P_{\text{крит}} = 13 \text{ атм}$
Критикалык тыгыздыгы	- $d_{\text{крит}} = 31,2 \text{ г/мл}$
Критикалык температурасы	- $t_{\text{крит}} = -240^{\circ}\text{C}$

Суутек эң жеңил газ, абакан 14,5 эсе жеңил. Ошондуктан суутек башка газдарга салыштырмалуу мейкиндикте өтө тез таралат, жылуулук жакшы өткөрөт. Бардык башка газдарга караганда чел тешиктүү тоскоолдуктардан жеңил диффузияланып өтөт.

Резина, каучук, фосфор аркылуу жеңил диффузияланат. Диффузиялануу жөндөмдүүлүгү температура жогорулаган сайын күчөйт. Мисалы, 1000°C ден жогору кайнатканда болоттон жеңил эле диффузияланат.

Суутек сууда өтө начар эригени менен кээ бир металлдарда газдан жакшы эрийт. Палладийдин I көлөмүндө 850 көлөм суутек эрийт. Молекулалык суутектин эки модификациясы бар: орто жана пара суутек. Орто суутектин молекуласындагы эки электрондун спиндеринин багыты жарыш болсо, пара жуп электрондун спиндери карама-каршы багытталган.

Суутек эл чарбасынын бардык тармактарында кеңири колдонулат:

-химия өнөр жайларында-аммиакты синтездөөдө, азот кислотасын өндүрүүдө;

-металлургияда-металлдарды оксиддеринен калыбына келтирип алууда;

-порошотук металлургиясында инерттүү чөйрө жана калыбына келтиргич катарында;

-кычкылтексиз чөйрөдө металлдарды ширетүү, кесүү, балкытып эритүү (автогендик иштетүү) процесстеринде;

-майларды гидрогенизациялоодо (маргарин алууда ж.б.);

-ракета отундарын алууда;

-жеңил окстенген металлдарды кычкылтексиз чөйрөдө ширетүүдө;

-хромду катализатор катары катыштырып, ис газы менен суутектен метил спирттин синтездөөдө;

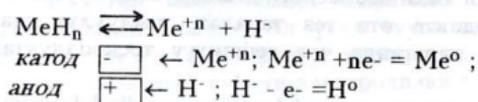
-аба шарларын толтурууда;

-атомдук энергетикада гелий ядросун синтездөөдө ж.б. пайдаланылат.

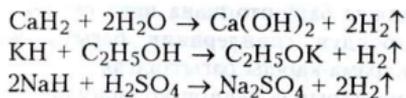
Суутектин химиялык касиеттери. Суутек молекуласынын түзүлүшү гелийдин атомуна окшош жуп электрондуу молекулалык орбиталды пайда кылгандыктан кадимки шартта реакцияга кирүү жөндөмү аз, бир кыйла инерттүү болот. Ал кадимки шартта фтор менен төздөн-түз энергия бөлүп чыгаруу менен реакцияга кирет, ал эми хлор менен күн нурунун таасиринен реакцияга кирип жарылууну пайда кылат (фотохимиялык реакция). Калган бардык элементтер менен суутектин аракеттенишүүсү эндотермалык процесс болуп эсептелет.

Суутектин элементтер менен бирикмелери жалпы жонунан гидриддер деп аталат. Гидриддерди физика-химиялык касиеттерине жараша үч топко бөлүшөт: туз сымал, металл сымал (металлдык) жана учма гидриддер.

1. Туз сымал гидриддер иондук бирикмелер, байланышынын мүнөзү иондук. Алар ысытканда активдүү металлдар менен суутектин түздөн-түз аракеттенишинен пайда болот. Балкып эриген бул типтеги гидриддерди электролиздегенде аноддо суутек бөлүнөт:

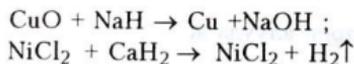


Туз сымал гидриддер составында H^+ заряддуу суутеги бар заттар (суу, кислота, спирт ж.б.) менен өз ара аракеттенишкенде газ абалындагы суутек бөлүнүп чыгат:



Туз сымал гидриддердин суу менен реакциясы кристалло-гидраттагы суу молекулаларын аныктоого, нымдуу абадагы сууну тактоодо, ошондой эле суутекти алууда колдонулат.

Металл оксиддери жана галогениддери гидриддердин тасиринен калыбына келет:



2. Металл сымал гидриддер - химиялык байланышынын мүнөзү металлдык байланышка жакын болгон заттар. Металлдык байланышты пайда кылууга суутектин электрондору катышат.

Металл сымал гидриддерди эки топко бөлүүгө болот:

а) Өтмө гидриддер туз сымал гидриддер менен металлдык гидриддердин касиетин көрсөтөт (скандий, титан подгруппасынын гидриддери) - боз же кара түстөгү катуу морт бүртүкчөлөр.

Составы өзгөрүлмөлүү фазалар температура жогорулаган сайын гидриддин составындагы суутек азая берет. Церий, торий, урандын гидриддери нымдуу абада күйүп кетет, ал эми титан, цирконийдин гидриддери бул шартта туруктуу. Өтмө гидриддердин көпчүлүгү таза металлдарды алууда колдонулат.

б) Металлдык гидриддер, суутектин металлдардагы катуу эритмелери. Буларга хром, марганец, темир, жез подгруппасынын элементтери менен платина металлдарынын гидриддери кирет. Бул металлдардын ичинен палладий суутекти өтө көп сиңирет (эритет), натыйжада палладийдин парамагниттик касиеттери жоголот, себеби анын 4d ваканттык орбиталдары

суутек атомдорунун электрондору менен толот. Гидриддердин пайда болушу металлдардын катализдик активдүүлүгүн күчөтөт.

3) Учма гидриддер - булар да эки топко бөлүнөт.

а) Учма өтмө гидриддер, полимердик заттар. Мындай гидриддерди амфолиттик касиетти көрсөткөн металлдар - бериллий, алюминий, цинк, галлий пайда кылат. Полимердешүү суутек байланышынын эсебинен пайда болот. Ысытканда металл менен суутекке ажырап кетет. Полимердик гидриддер металлдын галогендерине LiAlH_4 таасир эткенде пайда болушат. Эфирдеги эритмеден гидрид бөлүнгөндө полимердешүү процесси жүрөт. Мисалы, $(\text{AlH}_3)_x$ 100-160°Cге чейин ысытканда металл менен суутекке ажырайт. Анын эфирдеги эритмеси альдегид, кислоталарды биринчилик спиртке, кетондорду - экинчилик, нитрилдерди, нитробиркиemelерди - биринчилик аминдерге чейин калыбына келтирет.

б) Учма гидриддер - IV, V, VI, VII - группаларда орун алган, металл эместердин суутек менен бирикмелери.

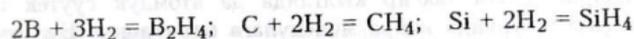


Келтирилген учма гидриддердин суудагы эритмелери - кислоталар.

H_2O - амфотердик бирикме.

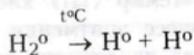
H_2S - суудагы эритмеси начар кислота.

NH_3 , PH_3 б.а. азот менен фосфордун гидриддеринин суудагы эритмелери негиздик функцияны аткарышат, ал эми көмүртек, кремний, бордун (эки молекулалуу) гидриддери уюлсуз инерттүү заттар.



Табияты ар түрдүү Келтирилген бирикмелерде суутектин химиялык касиеттери ар башкача: туз сымал гидриддерде - суутек окистендиргичтин, учма гидриддерде - суутек калыбына келтиргичтин ролун аткарып жатат.

Атомдук суутек жана гидриддер. Өтө жогорку температурага чейин ысытканда суутек молекулалары айрым атомдорго ажырайт:

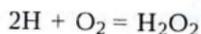


Мында температура 2000°Cге чейин жетсе, бар болгону диссоциацияланган суутек молекулаларынын саны 0,1 % ти түзөт, андан ары 3000°Cге жетсе - 9 %, 4000°C - 62,5 %, ал эми 5000°Cге чейин ысытылса, атомдорго ажыраган молекулаларынын үлүшү 94,7 % ти түзөт. Демек, суутек молекуласындагы химиялык байланыштын өтө бекемдиги көрүнүп турат. Ушул

эле процессти электр разрядынын таасири менен вакуумдук шартта суутекти атомдорго ажыратууга болот.

Вакуумдук шарттагы суутек атомдору ошол эле замат молекулага бириге калбайт, себеби көлөм биридигиндеги атомдордун саны өтө аз. Мындай шартта атомдук суутектин касиеттерин изилдөөгө мүмкүндүк болот.

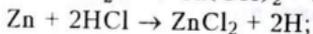
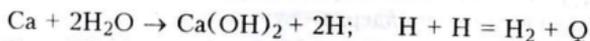
Атомдук суутек кадимки шартта көпчүлүк металлдарды оксиддеринен калыбына келтирет; кадимки шартта азот, фосфор, күкүрт менен аракеттенишип - NH_3 , PH_3 , H_2S , ал эми кычкылтек менен суутек пероксидин пайда кылат:



Суутек молекулаларынын атомдорго ажыроосунда өтө көп энергия жумшалса, ал атомдордон кайра молекула пайда болгондо ошончолук энергия кайра бөлүнүүсү керек:



Бул процессте бөлүнгөн энергияны жеңил окистенген металлдарды ширетүүдө, кандоодо пайдаланса болот. Бул шартта эки вольфрам электродуна турган электр дугасы аркылуу түтүктөн чыккан суутектин агымы өтө жогорку температураны жараткан электр разрядынын таасиринен суутек молекулалары атомдорго ажырап, андан ары кайрадан атомдор молекулага көрсөтүлгөн жылуулук (436кДж) бөлүнөт. Металлдар кислота менен аракеттенишкенде же активдүү металлдарды сууга таасир кылганда да атомдук суутек пайда болуп эритмеден бөлүнүү учурунда кайра молекулага биригишет. Бул учурда көп жылуулук бөлүнөт:



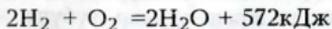
Эгерде FeCl_3 суудагы эритмесиye туз кислотасын кошуп анын үстүнө бир аз цинктин же темирдин кесек бөлүктөрүн салса, анда темир (III) хлориди темир (II) хлоридине чейин калыбына келет. Бул процесс эритменин сары түсүнүн жашыл түскө өтүшүнөн жеңил байкалат. Мында да атомдук суутек бөлүнөт:



Эми ушул эле FeCl_3 суудагы эритмеси аркылуу Кипп аппаратынан бөлүнгөн суутекти жиберсек, калыбына келүү процесси байкалбайт, (Эритменин түсү өзгөрбөйт). Эми жашоонун маңызы болгон суунун касиеттерине, колдонулушуна токтололу.

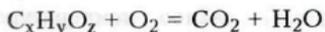
12.4. Суу, анын физикалык касиеттери

Суутек менен кычкылтектин аралашмасына от тийгизгенде көз ирмемде жарылуу менен жүргөн экзотермикалык реакция жүрөт. Бул аралашма *күркүрөк газ* деп аталат. Түтүктөн чыгып жаткан суутекти күйгүзгөндө көзгө көрүнбөгөн жалын чыгарып күйөт:

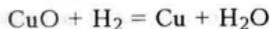


Бирок 2 көлөм суутек менен 1 көлөм кычкылтекти айнек идишке аралаштырып койсо, көп жыл өткөндөн кийин да бир тамчы суу пайда болбойт. Ушул аралашманы 300°Сге чейин ысытсак бир нече күндөн кийин бир аз суу пайда болуп калат, ал эми 500°Сге чейин ысытсак реакция бир нече саатта, 700°Сге чейин ысытсак реакция көз ирмемде жарылуу менен жүрөт.

Суу башка толуп жаткан процесстерде кошумча продукт катары пайда болот. Мисалы, көмүр, жыгач, нефть, газ, кант ж.б. толуп жаткан органикалык заттар күйгөндө суу кошумча бөлүнөт.



Металлдардын оксиддерин суутек менен калыбына келтиргенде да суу бөлүнүп чыгат.



Ал эми нейтралдаштыруу реакцияларынын негизги продуктусу суу болуп саналат.



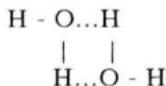
Ошондуктан суу жаратылышта эң көп таралган заттардан болуп эсептелет. Жер бетинин 3/4 бөлүгүн суу каптап турат: аларга атмосферада суунун буулары, түндүктөгү антарктидадагы бийик тоолордогу муз, кар, ал эми океан, деңиз, көл, агын сууларды, булактар, арашандык жана жер алдындагы суулар жумшак түссүз (ичүүгө жарактуу) суу; 0,1 %тен 3,5 %ке чейин эриген туздары бар суулар минералдык, ал эми 3,5 %тен көп эриген заттары болсо, туздуу суулар болот. Суунун составында кальций менен магний туздары көп эресе, андай суулар шорлуу суу деп аталат. Шорлуу сууда самын жакшы көбүрбөйт, кир жакшы чыкпайт, эт, жашылча жемиштер, кеч бышат. Ошондуктан табигый суулар аралаш тазалоо үчүн аны кум, көмүр ж.б. сорбенттер аркылуу өткөрүлөт(чыпкаланат).

Суунун физикалык касиеттери. Таза сууну алуу үчүн аны кайнатып, кайрадан конденсацияланат (дистрлөө). Мындай ыкма изилдөө багытына жараша эки же үч жолу кайталанат. Таза суу - түссүз, жытсыз даамсыз тунук суюктук. 4°C шарттагы 1 мл таза суунун массасы массанын бирдиги катарында алынып грамм деп аталат. Көпчүлүк башка заттардан айырмасы температура төмөндөгөн сайын суунун тыгыздыгы көбөйүп олтурбай, 4°C тыгыздыгы максималдуу чоңдукка жетет. Бул температуранын төмөнкү жана жогорку жагында суунун тыгыздыгы азаят. Ошондуктан терең суулар түбүнө чейин тоңбойт, аларда тиричилик жүрө берет.

Суюктуктардын баарынан суунун жылуулук сыйымдуулугу жогору болгондуктан кышында жайыраак муздап, ал эми жайында жай жылыйт. Ошондуктан жер шарында температура суу аркылуу жөнгө салынып турат.

Таза суу 1 атм. басымда 0°C (273°K) тоңот, 100°C (373°K) кайнайт, суунун критикалык температурасы $T_{\text{крит.}} = 374,15^{\circ}\text{C}$; критикалык басымы $P_{\text{крит.}} = 218,53$ атм.; критикалык тыгыздыгы $d_{\text{крит.}} = 0,325$ г/см³.

Суунун массалык составы 11,11 % суутек, 88,89 % кычкылтектен тургандыктан анын жөнөкөй эмпирикалык формуласы H₂O. Суунун жогорку температурада алынган буусунун тыгыздыгы боюнча табылган молекулалык массасы 18 ге барабар, ал эми төмөндөтүп, кайноо температурасына жакындатып алынган буусунун тыгыздыгы чоңоюп, молекулалык массасы да 18 ден көп болот. Суюк суунун молекулалары бирден эмес, бир нече молекуладан турган ассоциаттар (H₂O)_n пайда болот. Суутек байланыштары аркылуу 1 атм. Басымдагы 4°C суунун тыгыздыгынын максималдуу болушу эки суутек байланышы аркылуу пайда болгон эки молекулалуу ассоциаттар менен түшүндүрүлөт.



Ушул шарттан төмөнкү жана жогорку абалда бул кош суутек байланыштары үзүлүп, көп молекуладан турган суюктуктар пайда болот. Суунун жылуулук сыйымдуулугунун чоң болушу дагы суунун ассоциаттарынын диссоциациясы менен түшүндүрүлөт. Ассоциаттардын диссоциациясына энергия сарпталат.

Буу. Бардык суюктуктар сыяктуу эле ачык идиштеги суу бууланат. Суюктук үстүндөгү аны менен теңдештик абалдагы буу *каныккан буу* деп аталат.

Буулануу эндотермикалык процесс болгондуктан температуранын жогорулашы теңдештикти буу пайда болгон багытка жылыштырып, буунун басымын көбөйтөт. Качан гана буунун басымы сырткы басымга теңделгенде суюктук кайнайт. Суу бир атмосфералык басымда 100°Cде кайнайт.

Муз. $P = 1$ атм. басымда сууну 0°C ге чейин муздатсак суюк суу тоңот. Эгеде шарт өзгөрбөсө (жылуулук бербесе же албаса) муз менен суунун теңдештик абалы чексиз сакталат. Демек суюктукту тоңуу температурасы же муздун балкыш эрүү температурасы катуу жана суюк формалардын теңдештик абалын туюндурат.

Суунун музга айлануусу көлөмдүн чоңоюшу менен жүрөт (муздун $d=0.92\text{г}/\text{см}^3$), ошондуктан муз сууда калкып калат. Басым жогорулаганда суунун тоңуу температурасы азаят: $P=615$ атм шартта суу ($T=-5^{\circ}\text{C}$) тоңот, анан улам басым жогорулаган сайын (200 атм. жогору) тоңуу температурасы да жогорулап олтурат. $P = 20760$ атм. басымда алынган муздун балкуу температурасы $+76^{\circ}\text{C}$. Муз дагы суу сыяктуу эле бууланат, мисалы, кышында жайылган кирдин кургашы. Муздун бууланышы алда канча жай жүрөт. Бул суу буусунун басымы менен температуранын ортосундагы көз карандылык, ошондой эле суунун ар кандай фазаларынын (суу, муз, буу) бир эле убакта жашоо шарттарын суунун абалынын диаграммасы ачык көсөтөт.

12.5. Суу абалынын диаграммасы

Суу абалынын диаграммасын түшүнүү үчүн мурда кээ бир түшүнүктөр (система, фаза, компонент, боштуктун даражасы) менен таанышуу талашка ылайыктуу.

Белгилүү бир чектүү көлөмдөгү зат же заттардын аралашмасы *система* деп аталат.

Система гомогендүү же гетерогендүү болот. Гомогендүү системаны түзгөн компоненттердин бөлүнүү чеги болбойт, ал эми гетерогендүү системаны түзгөн бөлүкчөлөрдүн составында же ички түзүлүшү боюнча бири-биринен бөлүнүү чеги болот.

Гетерогендүү системанын бири-биринин тийишүү чектери менен бөлүнгөн составдык бөлүктөрү же гетерогендик системанын гомогендик бөлүгү - *фаза* деп аталат.

Бири-биринде эрибеген эки компоненттен (суу+бензин) турган система эки фазалуу системанын мисалы боло алат.

Химиялык тендеме менен туюндурууга мүмкүн болгон системанын бири-бирине көз каранды болбогон минималдуу составдык бөлүгү компонент деп аталат. Суу менен туздан турган эритме эки компоненттүү, бир фазалуу, ал эми каныккан, түбүндө эрибеген туздун кристаллдары жүргөн абалы эки компоненттүү, эки фазалуу (гетерогендүү) системанын мисалы боло алат.

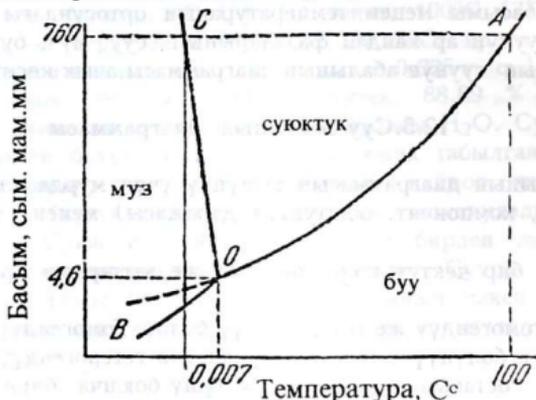
Системадагы фазалардын санын өзгөртпөй өздөрүн белгилүү бир чекте өзгөртүүгө мүмкүн болгон системанын абалын аныктаган параметрлер (басым, температура ж.б.) боштук даражасы деп аталат. Бул бири-бирине көз каранды болбогон параметрлердин саны боштуктун даражасынын өлчөмү катары кабыл алынат.

Фаза, компонент, боштук даражасы деген түшүнүктөр Гиббске (1878 ж.) таандык. Гиббс фазалардын эрежеси деген ат менен белгилүү теңдештиктин жалпы математикалык туюнтмасын берген:

$$C + \Phi = K + \Pi \text{ же } C = K + \Pi - \Phi$$

мында, С-боштуктун даражасынын саны, Ф-фазалардын саны, К-компоненттердин саны, П-параметрлердин саны: бир эле параметр -басым алынса $\Pi=1$, эки параметр - басым жана температура алынса $\Pi=2$ же параметрлердин саны $\Pi=3$ болсо басым, температура жана тыгыздык же илешкектик ж.б деп түшүнүү керек.

Эми жалпы түшүнүктөр менен таанышкандан кийин суунун бир эле убакытта ар түрдүү фазаларда жашоосунун шарттарын, ошондой эле суу буусунун абалынын диаграммасын талдап көрөлү (12.1- сүрөт).



12.1-сүрөт. Суунун абалынын диаграммасы.

Келтирилген диаграммада айрым бөлүктөрү бир фазаны (муз, суу же буу), сызык - эки фазанын теңдештик абалда (суу, буу, муз) жашоо шартын туюндурат.

Диаграммадагы муз, суюк же буу бөлүктөрүндөгү боштуктун даражасынын санын эсептеп көрсөк: компоненттердин саны $K=1$, фазалардын саны $\Phi=1$, параметрлердин саны $\Pi=2$ (басым жана температура) болсо, $C=1+2-1=2$, демек фазанын санын өзгөртпөй сактап, белгилүү бир чекте эки параметрди тең ($P, T^{\circ}\text{C}$) өзгөртүү мүмкүн экендигин баяндайт.

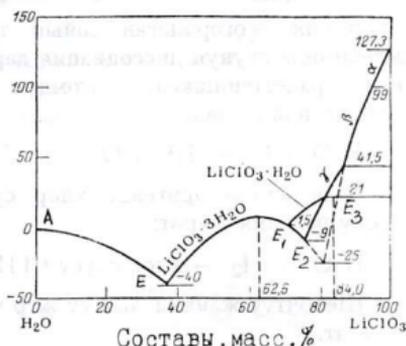
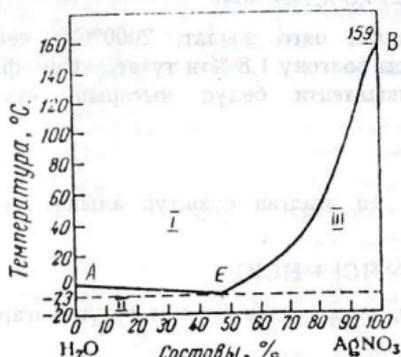
Эми OA, OC, же OB сызыктарынын кайсы чекитин албайлы: OA-суунун каныккан буусунун басымына температуранын таасири (суюктук менен суу буусунун теңдештик абалын туюндурган сызык); OC- суунун тоңуу температурасына басымдын таасири (муз менен суюк суунун теңдештик абалын туюндурган сызык); OB - муздун каныккан буусунун басымына температуранын таасири (муз менен суунун буусунун теңдештик абалын

туяндурган сызык). Эми келтирилген эки фазанын тендештик абалын көрсөткөн сызыктардын кайсы гана болбосун чекитиндеги боштуктун даражасын эсептесек: компоненттердин саны $K=1$, фазалардын саны $F=2$ (катуу - суюк, катуу - газ, катуу же суюк - газ), параметрлердин саны $P=2$ (басым жана температура) болсо, $C=1+2-2=1$, демек, фазалардын санын өзгөрүүсүз сактап туруу үчүн белгилүү чекте бир гана параметрди температура же басымды өзгөртүү мүмкүн экен.

Акырында OA, OB, OC - штрих сызыктарды бир чекитте (O) кесилишип жатканына көңүл бөлөлү. Мындагы боштуктун даражасынын саны: $C=1+2-3=1$, себеби бул чекитте суюк, катуу, газ фазалары тендештик абалда жашап турат.

Бул үчтүк чекиттеги үч фазанын (катуу, суюк, газ) тендештик абалын сактап туруу үчүн параметрлердин бирин да өзгөртпөө керек, б.а. боштуктун даражасы $C=0$. Мындай инварианттуу деп аталат, анын параметрлеринин бирин эле өзгөртсө фазалардын ортосундагы тендештик абал бузулат даүч абалдагы суу бир учурда жашай албайт.

Эми фазанын эрежесин эки компоненттүү системаларга: эриткич менен бирикме пайда кылбаган ($AgNO_3 - H_2O$) жана бирикмелерди пайда кылган ($LiClO_3 - H_2O$) системаларды талдап көрөлү (12.2-сүрөт).



12.2-сүрөт $AgNO_3 - H_2O$ жана $LiClO_3 - H_2O$ системаларынын абалдарынын диаграммасы

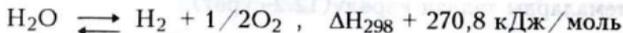
Келтирилген $AgNO_3 - H_2O$ системасынын абалынын диаграмма сындагы I-бөлүкчө гомогендүү туздун суудагы эритмеси (фазалуу система); A-E сызыгы эритме менен муз кристаллдарынын тендемештик абалын бөлүп турат; II-бөлүкчө муз менен эвтектиканын эритмесинин аралашмасы; E-эвтектикалык аралашмага эң төмөнкү $T = -7,3^\circ C$ -эвтектикалык температура жана 53,42 % туз менен 46,58 % суудан турган состав жооп берет. Эвтектиканын өзгөчөлүгү андагы кристаллдар бир түрдүү болот; E-B сызыгы эритме менен туз

кристаллдарынын теңдештик абалын туюндурат; III-бөлүкчө түздүн кристаллдары менен эвтектиканын эритмесинин аралашмасы.

$\text{LiClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ абалынын диаграммасы алда канча татаал экендиги көрүнүп турат: А-Е, $\text{E}_1\text{-E}_2$, $\text{E}_2\text{-E}_3$, $\text{E}_3\text{-}\gamma$, $\gamma\text{-}\beta$, $\beta\text{-d}$ ийри сызыктары. А-Е ийри сызыгы эритме менен муздун кристаллдарынын теңдештик абалдарын баяндайт; $\text{E}_1\text{-E}_2$ ийри сызыгы эритме менен $\text{LiClO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллдарынын теңдештик абалын түшүндүрөт, анын максимуму үч акволитий хлоратынын пайда болушуна жооп берет. Кандай гана бинардык системада болбосун эки эвтектикалык чекиттин ортосундагы максимуму бар ийри сызык эки компоненттин ортосунда жаңы бирикме пайда болгондугун, ал эми максимуму бирикменин составын көрсөтөт. Системада пайда болгон бирикмелердин саны эвтектикалык чекиттерге барабар болот. Максимум канчалык кууш, ал эми чокусу бийик болсо, бирикменин туруктуулугу ошончо жогору болот.

12.6. Суунун химиялык касиеттери

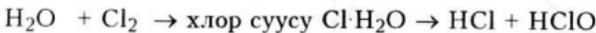
Суунун молекулалары температуранын таасирине абдан туруктуу, бирок 1000°C ден жогору алар суутек жана кычкылтекке диссоциациялана баштайт:



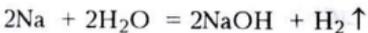
Температура жогорулаган сайын теңдештик оңго жылат, 2000°C ге чейин ысытылганда суунун диссоциация даражасы болгону 1,8 %ти түзөт. Суу фтор менен аракеттенишкенде атомдук кычкылтекти бөлүп чыгарып, суутек фторидин пайда кылат:



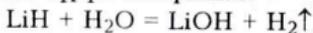
Хлор сууда эригенде хлор суусу деп аталган суюктук алынат, анда төмөнкү реакция жүрөт:



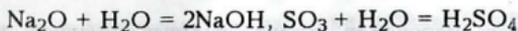
Щелочтуу жана щелочтуу жер металлдары суудан суутекти сүрүп чыгарып ажыратат:



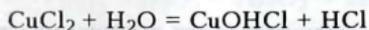
Магний, цинк сыяктуу металлдар 100°C ден жогору ысытканда суутекти сүрүп чыгарат, ал эми Cu , Ag , Au , Pt ж.б. сууну ажырата алышпайт. Щелочтуу, щелочтуу жер металлдары сыяктуу эле металл гидриддери суудан суутекти сүрүп чыгарышат:



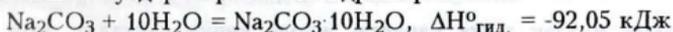
Көп металл эместер менен металл оксиддери суу менен аракеттенишип кислота, негиздерди пайда кылышат:



Көпчүлүк туздар суу менен орун алмашып ажыроо реакциясына кири, гидролизденишет:



Көпчүлүк бирикмелерди сууга эритип, кайрадан бууландырсак гидратташкан туздар - кристаллогидраттар алынат.



Гидратташуу энергияны бөлүп чыгаруу менен жүрүүчү процесс. Кристаллдашуу шартына жараша ар кандай сандагы суунун молу менен кристаллдашат. Көпчүлүк туздар суудагы эритмеден ар кандай сандагы суу молекулаларын составына камтып алышат, мисалы:



Кристаллдашкан суунун туз менен байланышынын бекемдиги ар түрдүү болот, мисалы: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ж.б. бөлмө температурасында эле суусун жоготуп, кургак калат, ал эми $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ж.б. абдан ысыгууну талап кылат. Кээ бир кристаллогидраттын үстүндөгү буусунун басымы өтө аз болгондуктан суусун жоготмок турсун, абадагы суунун бууларын сиңирип алып эрип кетиши мүмкүн. Алсак, CaCl_2 - ар кандай туздарды кургатуу үчүн колдонулат. Суусуз туз эмес $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ал түгүл $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ дагы абадан суунун бууларын тартып алышат.

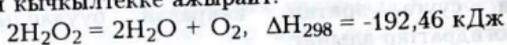
Суу жөнүндө айтып жатып дейтерий менен тритий сууларын эскере кетпесек болбос. Дейтерий суусу (оор суу D_2O) 1932 ж. Уотбери менен Юри көп убакыт электролиз жүргүзүп, электр казандарында калган суунун тыгыздыгы улам көбөйүп жаткандыгын байкап, аны оор суу деп аташкан. Кийин Льюис менен Макдональд 1933 ж. бир аз таза оор суу D_2O алышкан. Анын массасы $M=20$ м.а.б., $t_{\text{тоң}}=3,82^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кай}}=101,4^{\circ}\text{C}$, $d=1,1056$ г./см³. Оор сууда туздар начар эрийт, реакциялар жай жүрөт; үрөн, уруктар онбойт; балык, бака, инфузориялар оор сууда өлүп калышат. Атом энергиясын алууда реакторлордо, ядролук реакциялардагы нейтрондорду акырындатууда ж.б. колдонулат.

Тритий суусунда суутек T^3 менен орун алмашкан. Космостук нурлардын таасиринен атмосферада пайда болот. Бүткүл дүйнөдөгү сууда бар болгону 2-3 кг тритий суусу болушу мүмкүн, анын бир кыйласы атмосферадагы суу бууларында болот. Тритий суусун ядролук реакциялардын натыйжасында бир аз алышат.

Тритий суусу чектелген суу катарында химиялык жана биологиялык изилдөөлөрдө колдонулат. Өтө сезгич болгондуктан тритий изотоптук индикатор катары кеңири колдонушат

Суутек пероксиди. Суутек пероксиди түссүз, жытсыз илешкек тунук суюктук, $t_{\text{тон.}} = -1,7^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кай.}} = 150,2^{\circ}\text{C}$; $d = 1,450 \text{ г/см}^3$. Катун абалдагы суутек пероксиди пйне сымал кристаллдарды пайда кылат. Суу менен чексиз аралашат, составы $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ болгон кристаллогидратты пайда кылат, $t_{\text{бал.}} = 520^{\circ}\text{C}$.

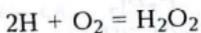
Суутек пероксиди туруксуз бирикме, жылуулук бөлүп чыгаруу менен суу менен кычкылтекке ажырайт:



Суудагы эритмелери муздак жана караңгы жерде көпкө сакталат. Өтө таза суутек пероксиди абдан эле туруктуу. 30°C ажыроо ылдамдыгы жылына 0,5 %тен ашпайт, бирок бир катар оор металлдар жана алардын иондору Mn, Fe, Cu, Pt ферменттер, электр заряддары, радиациянын таасиринен ажыроосу тедейт.

Суутек пероксиди суутек кычкылтекте күйгөндө эле пайда болот. Суутек менен кычкылтектин аралашмасын 550°C чейин ысытылган идиште күйгүзүп ошол замат өтө тез муздатса алынган продуктунун көбү суутек пероксиди болот. Эгерде ысык зонада газдардын агымы канчалык тез убакытта болсо (85% чейин), суутек пероксиди көп өлчөмдө бөлүнүп чыгат.

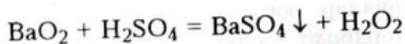
Атомдук суутек кычкылтек менен аракеттенишкенде,



же атомдук кычкылтек суу менен реакциялашканда суутек пероксиди пайда болот:

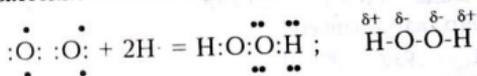


Лабораторияда металлдардын пероксиддерине кислоталарды таасир этип алынат:



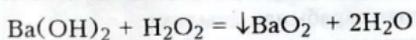
Өнөр жайларда H_2O_2 электрохимиялык ыкмалар менен алышат.

Суутек пероксидинде суутек атомдору кычкылтектин атомдору коваленттик байланыштар менен бириккен, андагы жуп электрондор кычкылтекке жакын жайгашкан.

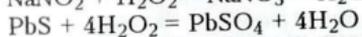
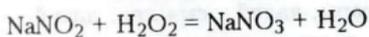


Суюк абалда суутек пероксиди суутектик байланыштын эсебинен ассоциацияланып, буу абалында айрым молекулалардан турат.

Суутек пероксиди өтө начар кислотанын касиеттерине ээ ($K_1 = 1,5 \cdot 10^{-12}$):
 $H_2O_2 = H^+ + HO_2^-$; $HO_2^- = H^+ + O_2^{2-}$
 Негиздер менен орун алмашуу реакциясына кирет:

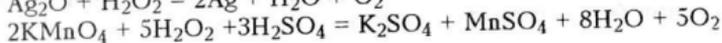
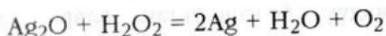


Суутек пероксиди окистендиргичтин жана калыбына келтиргичтин ролун аткарат. Ал нитриддерди нитраттарга, сульфид менен сульфиттерди сульфаттарга, бензолду фенолго, иодид ионду иодго чейин окистендирет:



Акыркы реакцияны майлуу боёктор менен же ак коргошундуу боёктордун убакыт өткөндө абадагы H_2S таасиринен кара PbS пайда кылып, карарып кеткен сүрөттөрдүн өңүн ачып жаңыртууда колдонулат.

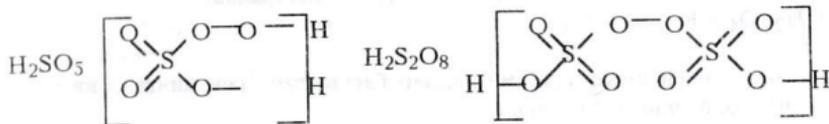
Суутек пероксиди күмүш, алтын туздарын, оксиддерин кычкыл чөйрөдө калий перманганатын калыбына келтирет:



Концентрациясы өтө жогору суутек пероксиди күйүүчү материалдар менен жарылгыч заттарды даярдоодо колдонулат.

Реактивдик кыймылдаткычтардын күйүүчү материалдарын тутандыруучу катарында H_2O_2 колдонулат. Ошондой эле жибек, чач, тиш, тыбыттарды агартууда, H_2O_2 нин 3 %түү эритмеси медицинада дезинфекциялоочу зат катары, каражаттарды жууда, тамакты чайкоодо пайдаланылат. Көзөнөкчөлүү материалдарды (пенопласт, көзөнөкчөлүү резина) өндүрүүдө көбүк пайда кылуучу зат катары колдонулат.

Суутек пероксидиндеги суутек атомдору металл эмес кислоталык радикалдар менен да орун алмашышы мүмкүн. Мында составында пероксиддик чынжыры бар молекулалар пайда болот. Бул заттарды надкислоталар деп аташат. Над кислоталар да күчтүү окистендиргич касиетти көрсөтүшөт. Мисалы, пероксокүкүрт жана пероксодикүкүрт кислоталары:



Эки кислотада тең бирден пероксиддик топтор бар.

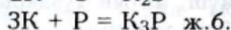
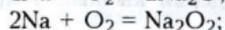
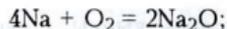
12.7. Шелочтуу металлдар

Литий 1817-ж швед химиги Аорведсон, натрий менен калий 1807-ж англиялык окумуштуу Х. Дэви, рубидий менен цезий 1861-ж Бунзен менен Кирхгов, ал эми франций 1939-ж М.Перве тарабынан ачылган.

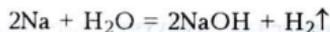
Шелочтуу металлдар күмүшкө окшогон жалтырак боз түстөгү жумшак, электр тогун жакшы өткөргөн, тыгыздыгы аз, жеңил металлдар. Алар салыштырмалуу төмөнкү температурада эрийт жана кайнайт. Бул металлдарды жалындын үстүнө кармап ысытканда электрондун дүүлүгүшүнөн кошумча энергия бөлүп чыгышат. Натыйжада жалын ар бир металлдын өзүнө тиешелүү түскө бөөлөт. Мисалы, натрий - сары, калий - сая көк, литий - ачык кызыл ж.б.

Шелочтуу металлдарга төмөнкү химиялык касиеттер мүнөздүү.

1. Металл эместер менен химиялык реакцияга оңой кирет.

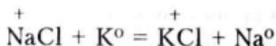


2. Шелочтуу металлдар өтө активдүү болгондуктан алар суунун составынан суутекти бөлүп чыгарат.



Ошондуктан шелочтуу металлдарды керосиндин же майдын астында сакташат. Эгерде шелочтуу металл кокусунан күйүп кетсе аны суу менен өчүрүүгө болбойт.

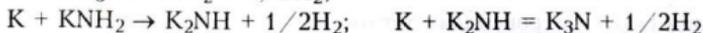
Шелочтуу металлдардын химиялык активдүүлүгү алардын стандарттык электроддук потенциалдарына байланыштуу болот. Таблицанын төмөн жагында жайгашкан жана электроддук потенциалдарды салыштырмалуу терс маанидети металлдар, өздөрүнө чейинкилерди бирикмелеринен сүрүп чыгара алышат.



3. Шелочтуу металлдар активдүүлүгүнө байланыштуу суюлтулган күкүрт ж.б. кислоталардан суутекти оңой сүрүп чыгарышат.



4. Аммиак менен шелочтуу металлдар баскычтуу реакцияга кирип, металл нитриддерин пайда кылышат.



Ошентип металл аммиактагы суутек менен орун алмашканда биринчи претте амид (KNH_2), экинчисинде - имид (K_2NH), үчүнчүсүндө нитрид (K_3N) алынат.

5. Щелочтуу металлдар сымапта жакшы эрип, интерметаллдык бирикмелер - амальгамаларды пайда кылышат.

Химиялык касиети боюнча литий башка щелочтуу металлдардан бир топ айырмаланып турат. Себеби литийдин атомуунун жана ионунун радиустары группада өтө кичине, анын валенттик электронун ички сферадагы эки гана электрон экрандаштырып турат. Ал эми башка щелочтуу металлдарда сегиз жана андан көп электрондор тоскоол болот. Ошондуктан литийдин бирикмерелинин химиялык касиеттери натрийге караганда магнийге жакыныраак. Литий ионунун радиусу - $0,68 \text{ \AA}^\circ$, магнийдикине $-0,74 \text{ \AA}^\circ$ өтө жакын. Литий туздары LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 магний туздары сыяктуу сууда начар эришет.

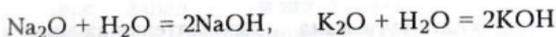
Литийдин дагы бир өзгөчөлүгү анын иону, щелочтуу металлдардын иондорунан айырмаланып, комплекстерди пайда кылат



12.8. Щелочтуу металлдардын бирикмелери

Щелочтуу металлдар кычкылтек менен составы түрдүү бир катар бирикмелерди пайда кылышат.

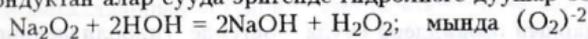
Оксиддери. Щелочтуу металлдардын оксиддери негиздик оксиддер болгондуктан, алар сууда эригенде щелочторду пайда кылышат.



Пероксиддери. Щелочтуу металлдардын ичинен литий гана нормадагы оксидди Li_2O пайда кылат. Ал эми калгандары биринчи претте пероксиддерди, андан кийин оксиддерге чейин калыбына келишет.



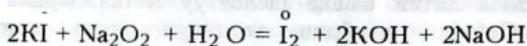
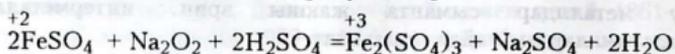
Щелочтуу металлдардын пероксиддери негизинен катуу заттар: Na_2O_2 - саргыч, K_2O_2 - кызгылт ж.б. Пероксиддер начар кислотанын- туздары болгондуктан алар сууда эригенде гидролизге дуушар болушат:



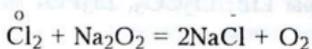
Алар туздар сыяктуу эле кислоталар менен реакцияга киришет.



Щелочтуу металлдардын пероксиддери шартка жараша окстендиргичтин жана калыбына келтиргичтин касиетин көрсөтө алышат. Төмөнкү реакцияларда пероксиддер окстендиргичтин ролун аткарат:



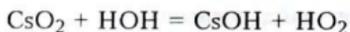
Пероксиддердин калыбына келтиргич касиеттери төмөнкү реакцияларда даана байкалат:



Супероксиддери. Щелочтуу металлдардын ичинен калий, рубидий, өзгөчө цезий газа кычкылтектин атмосферасында күйгөндө супероксиддерди (надпероксиддерди) пайда кылышат:



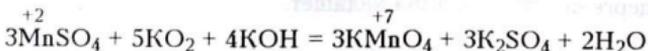
Сууда эригенде гидролизге учурап, щелочторго жана өтө туруксуз начар кислота HO_2 ажырайт:



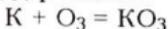
HO_2 өтө туруксуз болгондуктан сууга жана кычкылтекке ажырап кетет:

$$4\text{HO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$$

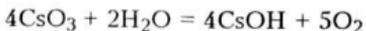
Супероксиддер күчтүү окстендиргичтин функциясын аткарышат:



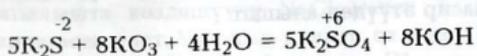
Озониддери. Калий, рубидий, цезий озон менен аракеттенишкенде озониддер алынат:



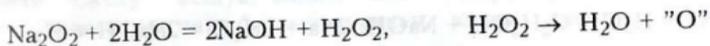
Щелочтуу металлдардын озониддери сууда эригенде гидролизденишет:



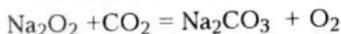
Озониддер супероксиддерден да күчтүү окистендиргичтер болуп эсептелет:



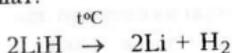
Пероксиддердин ичинен Na_2O_2 кеңири пайдаланылат. Ал самын жасоодо, кездемелерди, жүндү ж.б. агартууда колдонулат, себеби сууда эриткенде гидролизге учурап, атомдук кычкылтектеги бөлүп чыгарат:



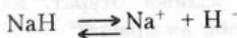
Бөлүнүп чыккан атомдук кычкылтек күчтүү окистендиргич болуп саналат. Мындан тышкары натрий пероксиди противогаз жасоодо, суу алдында иштөөдө кеңири кайдаланылат, себеби ал көмүр кычкыл газын синирип алып, кычкылтектеги кошумча бөлүп чыгарат:



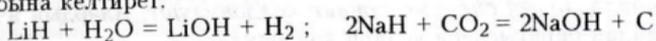
Щелочтуу металлдар суутек менен гидриддерди пайда кылышат. Алар түссүз кристаллдык заттар, 400-450°Cде термикалык диссоциацияга дуушар болушат:



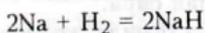
Гидриддердин суудаты эритмелери электр тогун өткөрүшөт. Гидриддерде суутек терс заряддуу иондун ролун аткарат, ошондуктан алардын электролизинин негизинде аноддо суутек бөлүнүп чыгат:



Щелочтуу металлдардын гидриддери күчтүү калыбына келтиргичтер, алар сууда эригенде суутекти, ал эми көмүр кычкыл газын көмүргө чейин калыбына келтирет:

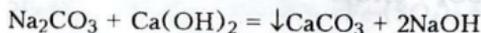


Щелочтуу металлдардын гидриддери жогорку температурада балкып эриген металлдардын үстүнөн суутекти өткөрүүдөн алынат:



Гидрооксиддери. Щелочтуу металлдардын гидрооксиддери жаратылышта кездешпейт. Аларды жасалма ыкма менен өнөр жайда металлдардын

галогениддеринин суудагы эритмелерин электролиздеп алышат. Бул реакцияны биз жогоруда бир нече жолу кайталап көрсөткөнбүз. Лабораторияда натрий гидроксидин содага акиташты таасир этүүдөн алышат:



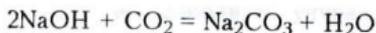
Өтө таза гидроксиддер алкоголяттардын гидролизинен жана металлдардын суу менен аракеттенишинен алынат:



Щелочтуу металлдардын гидроксиддери бөлмө температурасында кристаллдык заттар. Алардын суудагы эритмелери щелочтор болуп саналат. Щелочтор айнектин составындагы кремнеземду эриткендиктен акырындык менен айнек жана фарфор идиштер кемирилип, бузулушат:

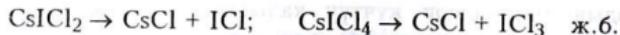


Оозу ачык турган идиштеги кургак гидроксиддер абадан CO_2 соруп алышып, сырткы беттери Na_2CO_3 түн жука катмары менен капталат:



Щелочтуу металлдардын гидроксиддеринин диссоциация даражасы LiOH тан CsOH ты көздөй жогорулайт.

Щелочтуу металлдардын хлориддерине подду таасир кылганда алардын полигалогениддери MeICl_2 , MeICl_3 , MeICl_4 , ж.б. алынат. Полигалогениддердин эригичтиги $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ катарында азайып отурат, ал эми туруктуулугу жогорулайт. Полигалогениддер төмөнкүдөй ажырашат:



Щелочтуу металлдардын бирикмелеринин колдонулушу. Алардын ичинен натрий менен калийдин бирикмелери кеңири колдонулат.

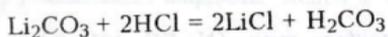
NaOH каустикалык сода деген ат химия өнөр жайда белгилүү. Ал техникада кеңири пайдаланылат: самын жасоодо, органикалык боёкторду, кагаз жана кездеме токуучу өнөр жайларда, жасалма жибектерди алууда, катуу жана суюк майларды тазалоодо өтө керектүү реактивдердин бири.

KOH негизинен самын жасап чыгаруучу өнөр жайында колдонулса, LiOH химиялык лабораторияларда жана никель аккумуляторуна щелочтуу электролит (1%) катары пайдаланылат.

Щелочтуу металлдардын галогениддеринин ичинен хлориддери көп колдонулат. Аларды жаратылышта кездешүүчү минералдардан алышат. Жаратылышта кездешүүчү NaCl менен KCl запастары бир нече миллиард тонналап эсептелет. Алардын ичинен сylvин KCl·NaCl, карналит KCl·MgCl₂·6H₂O деген минералдары белгилүү. Щелочтуу металлдардын галогениддеринин ичинен LiCl гана гидролизге учурайт, бул литий гидроксиди салыштырма начар негиз экендигин далилдейт. Ичүүгө жарактуу, кайнатма тузду NaCl, анын каныккан эритмелерин буулантуудан алышат. Бул үчүн каныккан эритмеге CaCl₂ кошуп, алдын ала сульфаттардан, ал эми Ca(OH)₂ кошуу менен магний бирикмелеринен, андан кийин гана буулантып кристаллдаштырышат.

Калий хлоридин KCl жаратылыштагы карналитти KCl·MgCl₂·6H₂O магний хлоридинин MgCl₂ эритмесинде эритүү аркылуу алышат. Мында карналиттин составындагы MgCl₂ көпчүлүгү эрибей калат да, KCl толук бойдон эритмеге өтөт.

Литий хлориди орун алмашуу реакциялардын жардамы менен алынат:



Щелочтуу металлдардын бирикмелери эл чарбасында кеңири пайдаланылат. Натрий хлориди NaCl көп өлчөмдө тамак-аш даярдоодо, тамак-аш продукцияларын консервалоодо, хлорду, натрийди, суусуз (Na₂CO₃) соданы жана ичилүүчү (NaHCO₃) соданы, каустикалык соданы (NaOH), сульфаттарды, туз кислотасын ж.б. химиялык бирикмелерди алууда, техникада төмөнкү температура пайда кылуу үчүн, самын өнөр жайында, металлургиялык өнөр жайларда, глазуларды алууда жана терини кайра иштетүүчү өнөр жайларда пайдаланылат.

Калий хлориди KCl көбүнчө жер семирткич катары колдонулат. Мындан тышкары ал калийди, KOH, бертолет тузун (KClO₃) алууда кеңири пайдаланылат.

Литий, рубидий, цезий хлориддери тиешелүү металлдарды жана алардын башка бирикмелерин алууда баштапкы сырьё катары колдонулат.

Щелочтуу металлдардын фториддеринин ичинен NaF көбүрөөк пайдаланылат. Жыгач буюмдары чирibes үчүн натрий фторидинин эритмеси менен майлап коюшат. Мындан тышкары NaF ачытуу процессинде жана медицинада дезинфекциялоочу зат катары колдонулат.

Металл бромиддеринин ичинен цезий бромидинен башкасы уулуу заттар катары медицинада, лабораторияда, сүрөт чыгарууда кеңири колдонулат.

Иодиддеринин ичинен NaI менен KI кеңири пайдаланылат. Алар медицинада, сүрөт чыгаруу иштеринде жана KI лабораторияда иоддун эритмесин даярдоодо жакшы реагент болуп саналат.

Щелочтуу металлдардын сульфиддеринин ичинен Na_2S күкүрттүү бөөкторду алууда, ал эми кайыш өнөр жайында териден жүндү ажыратуучу реагент катары колдонулат. Аналитикалык химияда Na_2S менен K_2S группалык реагент катары пайдаланылат.

Карбонаттарынын ичинен Na_2CO_3 химиялык, айнек, самын, кагаз чыгаруучу өнөр жайларда көп өлчөмдө пайдаланылат.

Ичилүүчү сода NaHCO_3 көп өлчөмдө үй тиричилигинде, медицинада жана кондитердик өнөр жайларында кеңири колдонулат.

Литий карбонаты Li_2CO_3 айнек жана керамика чыгаруучу өнөр жайларда, ал эми калий карбонаты K_2CO_3 (шакар) самын алууда жана жогорку температурага чыдамдуу айнектерди жасоодо, сүрөт иштеринде кеңири пайдаланылат.

Щелочтуу металлдар жаратылышта бирикмелер түрүндө гана кездешет. Мисалы, литий амблитонитте $\text{Li}(\text{Al},\text{F})\text{PO}_4$, трифелинде $(\text{Li},\text{Na})(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$, сподуменде $\text{Li},\text{Al}(\text{SiO}_4)_2$, лепидолитте (литий чайырында) $\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{F},\text{OH})_2$ ж.б. натрий менен калий туздарынын чогулган кендеринде болот. Мындан тышкары литий кызылчанын, тамекинин, чайдын составында кездешет.

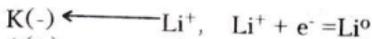
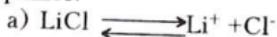
Натрий кайнатма туз (NaCl), глаубер тузу ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), чили селитрасы (NaNO_3), криолит ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) түрүндө кездешет.

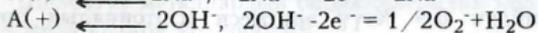
Калий натрийге караганда азыраак таралган. Ал сильвин ($\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$), карналит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), каинит ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ортоклаз ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) минералдар жер үстүндө кеңири таралган.

Рубидий, цезий жаратылышта өтө аз кездешет. Алар калий менен натрий минералдарынын составында болот. Франция жаратылышта такыр кездешпейт.

12.9. Щелочтуу металлдардын алынышы

Щелочтуу металлдар жаратылыштагы бирикмелеринен көмүр, CO жана суутек менен калыбына келтирилбейт. Азыркы учурда щелочтуу металлдардын ичинен литий, натрий дээрлик электролиздин жардамы менен алынат. Мында алардын балкып эригендеги бирикмелеринин электролизи пайдаланылат. Мисалы, литий балкып эриген $\text{LiCl} - \text{LiC}$ же $\text{LiCl} - \text{KCl}$ аралашмаларын, натрий NaCl же NaOH электролиздөөдө алынат. Ал эми калий, рубидий жана цезий тиешелүү металлдардын хлориддерин кальций менен термикалык калыбына келтиришет.





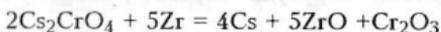
Бирок, калийди электролиз ыкмасы менен албастан, анын хлориди же гидроксиди аркылуу 800°Cде натрий буусун көө берүү менен алынат.



Рубидий менен цезий вакуумда 700-800°Cде кальций менен калыбына келтирүүдөн алынат:



Фотоэлементтерде колдонулуучу өтө таза цезий вакуумда 1000°Cде төмөнкү реакциянын жардамы менен алынат:



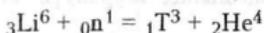
Литий болсо литий алюминатын алюминий менен вакуумда 1200°Cде калыбына келтирүүдөн алынат:



Щелочтуу металлдардын ичинен техникада натрий кеңири пайдаланылат. Натрий натрий пероксидин (Na_2O_2), натрий амидин (NaNH_2), натрий цианидин (NaCN), органикалык бөөкторду, самынды, тетраэтил-коргошунду алууда колдонулат. Синтездик каучукту өндүрүүдө натрий катализатордун ролун аткарат. Суюк натрийден ядролук реакторлорду муздатуучу жеңил куймалар алынат.

Литий металлургияда металлдарди составындагы кычкылтектеги, азотту, күкүрттү, фосфорду, көмүртекти азайтуу үчүн пайдаланылат. Литийдин алюминий менен болгон куймасы “Склерон” өтө катуу болот. Анын составында 0,01 % гана литий бар.

Литийдин ${}^6\text{Li}$ изотобу ядролук энергетикада тритийди алуу үчүн пайдаланылат.



Литий мындан тышкары чоюн менен болоттун составындагы суутектеги, кычкылтектеги, азотту азайтуу учун колдонулат. Натыйжада болоттун катуулугу туруктуулугу жогорулайт.

Рубидий менен пезий негизинен фото элементтерди жасоодо пайдаланылат.

Медициналык практикада щелочтуу металлдардын бирикмелери колдонулат. Хлордуу натрийдин 0,9 %түү эритмеси изотониялык эритме катары, ал эми 3,5 % жана 10% эритмелери-гипертоникалык эритме катары суук тийген ооруларга каршы күрөшүүдө пайдаланылат.

Натрий гидрокарбонаты (NaHCO_3) ичилүүчү сода катары аш казан зилинин кычкылдуулугу жогорулап кеткенде пайдаланылат, себеби ал туз гидролиздин натыйжасында щелочтуу чөйрөнү көрсөтөт.

Натрий бромиди менен калий бромиди нерв ишин жөнгө салуучу дары катары пайдаланылат.

Кургакчыл райондордо жер кыртыштарда натрий туздарынын топтолушунан шолдуу (туздуу) топурактар (солонцы, солончаки, солоди) пайда болот. Мындай кыртыштарга щелочтуу реакция мүнөздүү жана эритмелериндеги осмос басымы жогору болот. Мындай шартта өсүмдүктөрдүн нормада өсүшү бузулат. Ошондуктан шордуу топуракты гипстөө ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) керек.

Натрий иодиди алкым бездеринин оорусуна каршы реагент катары колдонулат.

Чоң адамдар суткасына 1 кг массасына ылайык 2-3 мг, ал эми балдар 6 эсе көп өлчөмдө калийди талап кылат. Адамдар менен жаныбарлар калийдин көпчүлүгүн өсүмдүктөрдөн алышат. Ал эми калий өсүмдүктөрдүн нормада өсүшүн жөнгө салуучу элементтердин бири.

Калий өсүмдүктөрдүн өсүшүн, суу-туз алмашуусун азоттун айланышын жана дем алуусун жөнгө салып турат. Топурактагы калийди толуктап туруу үчүн калий жер семирткичтери KCl , KNO_3 , KPO_3 , K_2SO_4 ж.б. кеңири пайдаланылат.

Негизинен кислота калдыктары (Cl^- , NO_3^- , PO_3^- , SO_4^{2-}) өсүмдүктөр менен жаныбарлардын клеткаларынын сыртындагы, ал эми калий - клеткалардын ичиндеги иондор, кан плазмасынын осмос басымынын деңгээли NaCl аркылуу жөнгө салынып турат. Организмде натрий хлориди жетишпесе жаныбарлардын нерв системалары, кан айлануусу, булчуңдардын функциялары бузулат.

Калий иону да организмдин жалпы иштөө функциясын жөнгө салып турат. Жүрөк булчуңдарынын иштөөсү түздөн-түз калий ионуна K^+ байланыштуу болот.

Эгерде K^+ иону организмде көбөйүп кетсе жүрөк булчуңдарынын жөндүү иштешине тоскоол болот, ал эми калий ионунун азайышы жүрөктүн иштөө ритминин бузулушуна алып келет.

Литий иондору медицинада психика ооруларды дарылоодо пайдаланылат. Литий иондору ферменттердин активдүүлүгүн жогорулатып, K^+ менен Na^+ иондорунун клеткалардагы суюктуктардан баш мээсине өтүүсүнө жакшы шарт

түзөт. Организмдеги натрий менен калий балансын литий иондору жөнгө салып турат.

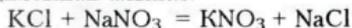
Щелочтуу металлдардын бирикмелеринин көпчүлүгү техникада жана айыл чарбасында кеңири колдонулат.

Калий гидроксиди (KOH) самын чыгаруучу өнөр жайлар жана шакар (K_2CO_3), бертолет тузун ($KClO_3$) синтездөөдө пайдаланылат.

Калий азот жана фосфор менен бирге өсүмдүктөрдүн негизги азык заттарынын бири болуп эсептелет. Кыртыштагы калийдин денгээли калий жер семирткичтери аркылуу толукталып турат.

Калий хлориди (KCl) концентрациясы жогору калий жер семирткичи, силвиниттен жана карналиттен алынат.

Калий нитратында (KNO_3) өсүмдүктөргө керектүү эки элемент бар. Ошондуктан аны татаал жер семирткич деп аташат. Ал төмөнкү орун алмашуу реакциясынан алынат:



Мындан тышкары калий нитраты кыйындык менен балкып эрүүчү айнектерди, кара дарыны даярдоодо пайдаланылат.

Калийдин башка бирикмелери KPO_3 , K_2SO_4 , K_2CO_3 ж.б. жер семирткичтер катары, ал эми K_2CO_3 самын, айнек чыгарууда, сүрөт ишинде жана кездеме боёдо пайдаланылат.

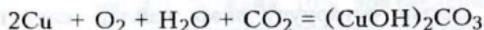
12.10. Жез подгруппасынын элементтери

Жез, күмүш жана алтындын ачылыштары жөнүндө илимде так маалыматтар жок. Алар темир, калай, коргошун жана сымап сыяктуу байыркы замандан бери белгилүү элементтер болуп эсептелинишет. Алар щелочтуу металлдарга караганда катуу, балкып эрүү жана кайноо температуралары жогору, тыгыздыгы чоң, ар биринин мүнөздүү түсү бар: жез - кызгылт, күмүш - ак, алтын - саргыч түстөгү жалтырак, чоюлчаак, ийилчээк металлдар. Алсак 1 г алтындан жоондугу 0,0002 мм, узундугу 3420 м болгон ичке зымды чоюп алууга болот. Алардын электр тогун жана жылуулукту өткөрүү жөндөмдүүлүктөрү абдан жогору. Бардык металлдардын ичинен күмүш менен алтын, андан кийин жез электр тогун жакшы өткөрүшөт. Щелочтуу металлдардан кескин айырмасы Cu, Ag, Au кыйындык менен окистенишет, кычкылтекте туруктуу болушат.

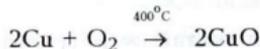
Атомдорунун радиусу $Cu \rightarrow Ag \rightarrow Au$ катарында бир калыпта өзгөрбөйт: жезден күмүштү көздөй жогорулайт, бирок алтында кайра атомдун радиусу кичирээт. Мунун мындай болушу лантаноиддик кысылуу аркылуу түшүндүрүлөт.

Химиялык активдүүлүгү жагынан Cu, Ag, Au бири-биринен кескин айырмаланышат. Жездин химиялык активдүүлүгү күмүш менен алтынга карата бир кыйла жогору. Жез подгруппасынын металлдарынын ичинен

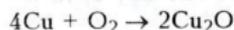
жез гана кычкылтек менен өтө кыйындык менен окистенет. Ачык абада жез акырындык менен O_2 , H_2O , CO_2 лердин таасиринен негиздик туздун $(CuOH)_2CO_3$ жашыл кабыкчасы менен капталат



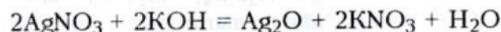
Жезди $400^\circ C$ ден жогору ысытканда, ал окистенип, жез оксидин кайда кылат:



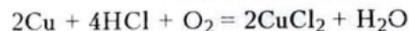
Эгерде кычкылтек жетишсиз болсо, анда жез Cu_2O чейин гана окистенет



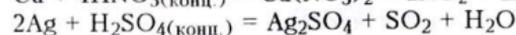
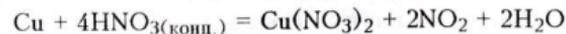
Күмүш менен алтын кычкылтек менен түздөн-түз окистенбегендиктен, алардын оксиддери кыйыр реакциялар аркылуу пайда болот:



Жез, күмүш, алтын металлдардын электрохимиялык чыңалуу катарында суутектен кийин тургандыктан суу, суюлтулган кислоталар менен реакцияга киришпейт. Бирок жогорку температурада кычкылтектин катышуусунда жез жана күмүш концентрацияланган туз кислотасында эрийт.



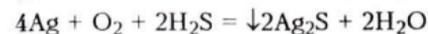
Концентрацияланган азот жана күкүрт кислоталары алтынга таасир эте алышпайт, ал эми жезди, күмүштү окистендиришет:



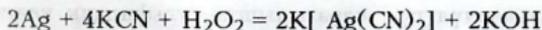
Алтын «падыша арагында» $(3HCl:HNO_3)$ гана эрийт.



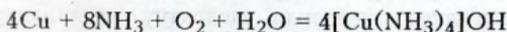
Күмүш суутек сульфидинин чөйрөсүндө кычкылтек менен оңой окистенет:



Ушул реакциянын натыйжасында көп учурда күмүш буюмдарынын карарып кетиши байкалат. Мындан тышкары күмүш цианид иондорунун таасири менен суутек пероксиди менен окистенип, цианиддик комплекстерди пайда кылат:



Жез дагы аммиактын эритмеси менен кычкылтектин катышуусунда комплекстик бирикмени пайда кылат:



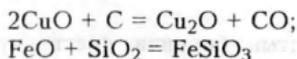
Жез, күмүш, алтынды алуу

Жезди алуу. Жез жаратылышта аз болсо да таза металл түрүндө, көпчүлүк учурда бирикмелери - рудаларында кездешет: куприт- Cu_2O , тенорит- CuO , күкүрттүү жез жалтырагы же халькозин - Cu_2S , малахит - $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, жез колчеданы же халькопирит- $\text{CuS} \cdot \text{FeS}$, ковелин - CuS ж.б.

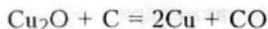
Жезди оксиддик кендеринен кокс көмүрү менен түздөн-түз калыбына келтирүүдөн алышат. Ал эми сульфиддик ж.б. кендерден жезди алуу үчүн руданы күйгүзүп, оксидге айландырылат. Сульфиддик кендерди күйгүзүү менен биринчи прээтите "купферштейн" деген аралашма алынат:



Андан кийин CuO кокс менен Cu_2O чейин калыбына келтирилип "кара жез" алынат. Ал эми темир оксиди флюстар, бош породалар же башка элементтердин оксиддери, көбүнчө SiO_2 менен шлактарды FeSiO_3 пайда кылып, жезден бөлүнүп калат:



кара жезди - Cu_2O көмүр менен калыбына келтирип жез алынат:



Бул учурда алынган жез өтө таза болбойт. Ошондуктан «кара жезди» андан ары башка бирикмелерден тазалоо үчүн кайрадан балкытып эритишет.

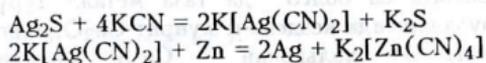
Эгерде кара жез күмүш же алтын менен бирге аралашып жүрсө, анда кара жезден анод жасап, $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ кошулган эритмени электролиздөө аркылуу таза жез алынат.

Азыркы мезгилде кендерди гидрометаллургиялык ыкма менен иштетүү көбүрөөк колдонулууда. Мындай ыкма менен кендер күкүрт кислотасында же аммиактын эритмесинде эритилип, андан ары жез электролиздин жардамы менен алынат.

Күмүштү алуу. Күмүш көпчүлүгү жаратылышта сульфиддик кендерди пайда кылат пираргирит Ag_3SbS_3 , прустит Ag_3AsS_3 , күмүш жалтырагы же аргент Ag_2S ж. б.

Күмүш галогениддери AgI , AgCl , AgBr жаратылышта сейрек кездешет. Күмүш эркин абалда да, жез жана коргошун кендеринин составында да болот.

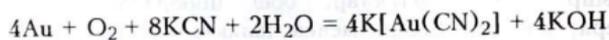
Күмүштү алуу үчүн тиешелүү кендерди щелочтуу металлдардын цианиддери менен иштетишет, андан кийин алынган комплекстик бирикмелерди цинк чаңы менен калыбына келтирүүдөн алышат:



Мындан тышкары күмүш оор металлдардын, айрыкча жездин, цинктин, коргошундун сульфиддик кендерин иштетүүдө кошумча продукту катары алынат.

Алтынды алуу. Алтын жаратылышта көбүнчө таза түрүндө кездешет. Алтындын калаверит AuTe_2 , сивинит AuAgTe_4 ж. б. минералдары белгилүү.

Таза алтынды башка механикалык аралашмалардан суу менен бош породаларды жууп бөлүп алышат. Ал эми алтыны аз кендерди цианиддер менен бөлүшөт. Мында алтын щелочтуу металлдардын цианиддеринде эрип, сууда жакшы эрий турган цианиддик комплекстерди пайда кылат:



Алынган эритмеден алтын цинк менен жеңил калыбына келтирилип алынат.

Мындай ыкма менен алынган борпоң алтын биринчи иретте күкүрт кислотасынын эритмесинде жуулуп, андан кийин суу менен тазартылат. Кургатылгандан кийин алтын атайын тигелдерде эритилип сакталат.

12.11. Жез, күмүш жана алтындын бирикмелери

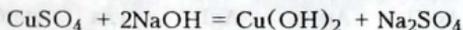
Жез оксиди Cu_2O кызыл түстөгү күкүм, анын гидрооксиди CuOH туруксуз болгондуктан тез эле окистенип кетет. Ал аммиак менен комплекстик бирикмени пайда кылат



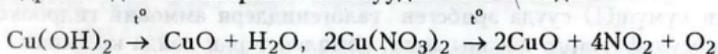
Жез(1) хлориди менен туз кислотасы аракеттенишкенде комплекстик анниондорду пайда кылуу менен диссоциацияланган бериклелер пайда кылат:



Жез (II) оксиди(CuO) кара түстөгү күкүм, анын гидроксиди жез туздарына щелочторду кошуу менен чөкмөгө түшүрүлөт:



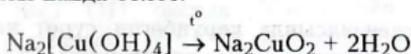
Жез гидроксидин же нитратын ысытуудан жез оксиди



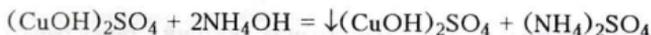
Жез гидроксиди амфотердүү гидроксид болгондуктан кислоталарда да, щелочтордо да эрийт:



Бул комплекстик гидроксидди ысытканда сууну бөлүп чыгарып натрий купраты пайда болот:



Жез (II) сульфаты аммоний гидроксиди менен жашыл түстөгү жез гидрокосульфатынын чөкмөсүн берет:



Алынган негиздик туз аммиактын ашыкчасында эрип, сууда жакшы эриген көк түстөгү комплекске айланат:



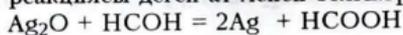
Жез(II) бирикмелери окистендиргичтин ролун аткарышат:



Күмүштүн Ag_2O , AgO сыяктуу оксиддери белгилүү. Күмүш(I) оксиди күмүш туздарына щелочту таасир этүүдөн алынат:



Алынган күмүш (I) оксидинин аммиактагы эритмесине формальдегидди же глюкозаны таасир кылганда жалтыраган күмүш бөлүнүп чыгат. Ал күмүш күзгү реакциясы деген ат менен белгилүү:



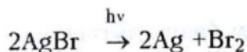
Күмүш күзгү реакциялары күзгү, термос Дюар идиштерин жасоодо кеңири пайдаланылат. Cu_2O , Ag_2O , Au_2O негиздик оксиддер, ал эми CuO , AgO , AuO жана Au_2O_3 амфотердик касиетти көрсөтүшөт.

Күмүш галогениддери AgCl , AgBr , AgI сууда эрибейт, ал эми AgNO_3 , AgClO_3 , AgClO_4 , AgF сууда жакшы эриген туздар.

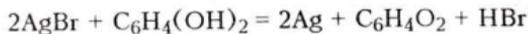
Күмүш (I) нитраты (AgNO_3) "ляпис" деп аталат да, сууда жакшы эрийт. Ал эми күмүш(I) сууда эрибеген галогениддери аммоний гидроксиди, цианиддер, тиосульфаттарда жакшы эрип, комплекстерди пайда кылышат:



Күмүш галогениддери жарыкты өтө сезгич келишет да, пленкаларда, сүрөт чыгаруучу кагаздарды, пластинкаларды даярдоодо пайдаланылат, себеби жарыктын таасиринен күмүш галогениддери ажырайт:

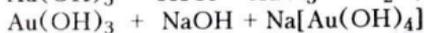
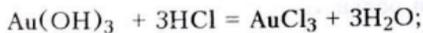


Алынган күмүш бромидинин суспензиясында көрүнбөгөн сүрөт калат, аны өңүн чыгаруучу гидрохинон менен иштетүүдө күмүш кошумча бөлүнүп чыгат да, натыйжада сүрөт даана көрүнүп калат:



Андан кийин сүрөттү сактап калуу максатында натрий тиосульфатынын эритмесине салышат.

Алтындын (I) жана (III) окстенүү даражасына жооп берген бирикмелери туруктуу келет. Алардын ичинен Au_2O жана Au_2O_3 жакшы изилденген. $\text{Au}(\text{OH})_3$ менен Au_2O_3 сууда начар эришет да амфотердик касиетти көрсөтүшөт:



Алтын (III) хлориди AuCl_3 кеңири белгилүү бирикме. AuCl_3 электролиттик ыкма менен алтын менен металлдардын бетин каштоодо колдонулат.

Жез, күмүш жана алтындын бирикмелеринин колдонулушу

Өндүрүлүп алынган жездин көпчүлүгү электрохимиялык өнөр жайда электр тогун өткөргүч зымдарды жасоодо жана көбүнчө металлдардын куймаларын алууда колдонулат. Жездин калай менен куймасы - бронза ($\text{Cu}80\% + \text{Sn} 20\%$), цинк куймасы латунь - ($\text{Cu} 60\% + \text{Zn} 40\%$), никель менен куймасы мельхор - ($\text{Cu} 80\% + \text{Ni} 20\%$), нейзильбер - ($\text{Cu} 65\% + \text{Zn} 20\% + \text{Ni} 15\%$) ж.б. куймалары техникада самолет, машина жана кеме курууда пайдаланылат.

Таза жез химиялык реакцияларда катализатор, ал эми жездин кээ бир бирикмелери боёк жана айыл чарба өсүмдүктөрүн дезинфекциялоочу заттар катары колдонулат.

Ферменттер, гормондор жана витаминдер менен байланышкан жез, жалпы эле организмдин, кан айлануу процессин жакшыртып, көбөйүүгө, пигменттешүүгө, өсүүгө, чоңоюуга жана углевод, белок, май алмашууларды жакшырат. Организмде жез жетишпегенде, гемоглобин азайып, анемия оорусу келип чыгат.

Жез(I) оксиди (Cu_2O) айнек чыгаруучу өнөр жайларда айнектерди жана эмалдарды кызыл түскө боёо үчүн жана өзгөрмө токту туруктуу токко айландыруучу түзөткүчтөрдү жасоодо колдонулат. Ал эми Cu_2O менен майланган жыгач буюмдары чирибейт.

Жез (II) оксиди (CuO) айнекти жашыл көк түскө боёо үчүн, гальваникалык элементтерде деполяризатор, ал эми органикалык анализде окисцендиргич катары пайдаланылат.

Жез (I) хлоридинин (CuCl) аммиактагы эритмеси түтүндүн составындагы ис газын (CO) аныктоодо, ал эми CuCl_2 болсо техникада органикалык боекторду алуу үчүн колдонулат.

Жез гидроксокарбонаты ($\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ - малахит деген ат менен кооздоогуч таш катары курулушта колдонулат. Көк таштын ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) эритмеси медицинада кеңири пайдаланылат. Жез бирикмелери гемоглобиндин жана фосфорлипиддердин синтезине шарт түзөт.

Көп өлчөмдөгү жез бирикмелери үч болгондуктан фунгицид, бактерицид катары пайдаланылат. Мисалы, жез сульфаты ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) көк таштын эритмеси деген ат менен фунгицид катары колдонулат.

Жез(II) сульфаты ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) аквакомплекс болуп саналат [$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$] $\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Аквакомплексден химиялык өнөр жайларда жез сульфатынан жез кошулган пестициддер {жез(II) хлороксиди, париж көгүлтүрү} алынат. Жез сульфаты менен барий гидроксидинин аралашмасы ($\text{CuSO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2$) "бордос суюктугу" деген ат менен жүзүмдүн жана мөмө жемиштердин илдеттерине каршы күрөшүүдө кеңири пайдаланылат. Ветеринарияда жез купоросу ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) күйгүзүүчү, кустануучу жана ичеги кургтарын өлтүрүүчү реагент катары белгилүү. Жез гидроксокарбонаты

$\{(CuOH)_2CO_3\}$ өсүмдүктөрдүн уруктарындагы бактерияларды өлтүрүү максатында иштетүүдө жана жашыл боёкторду жасоодо колдонулат.

Жез айыл чарбасында микрэлемент катары пайдаланылат. Жез окистендиргич ферменттердин составына кирет да, өсүмдүктөрдүн дем алуусун, белок менен углеводдордун алмашуусун жакшыртып, кебер ыландарына туруштук берүүсүн жогорулатат. Жер кыртышында жез аз болсо буудайдын түшүмү начарлайт. Микро жер семирткичтер катары пирит кендеринин таштандылары, жези аз кошулган кендер колдонулат.

Өндүрүлүп алынган күмүштүн 50 % жакыны үй тиричилигине керектүү идиш-аяктарды жасоого жумшалат. Мындан тышкары көпчүлүк металлдан жасалган буюмдарды дат баспоо үчүн күмүш менен каптап коюшат. Таза күмүш телеграф жана телефон аппараттарындагы контакттарды кандоо, күзгүлөрдү каптоо үчүн колдонулат.

Күмүш бактерияларды өлтүрүү касиетине ээ, ошондуктан медицинада күмүштүн органикалык бирикмелери колларгол (70 % Ag), протаргол (8,3 % Ag), аргин, соларгентум, аргирол кеңири пайдаланылат. Күмүш таякчасын же күмүш кашыкты ичилүүчү сууга салып койсо сууну таза сактап, андагы бактерияларды өлтүрөт.

Күмүштүн жез менен болгон куймасы тыйын жасоодо пайдаланылат. Күмүш бирикмелеринин ичинен $AgNO_3$ химиялык реагент катары, ал эми $AgCl$ жарыктын таасиринен кеңири диапазондогу түс бергендиктен, сүрөт чыгаруучу кагаздарды жасоодо кеңири пайдаланылат.

Дүйнө жүзүндө казылып алынган алтындын көпчүлүгү валюттук запас катары мамлекеттердин казыналарында сакталат. Мындан тышкары алтын үй тиричилигинде пайдалануучу идиштерди жана кооз буюмдарды жасоодо колдонулат.

Көбүнчө алтын куймалар түрүндө кеңири колдонулат. Алтындын жез менен болгон куймалары тиш жасоочу техникада, лабораторияда, тигелдерди, реакторлорду жасоодо пайдаланылат.

Айнекке, фарфордон жасалган буюмдарга сүрөт түшүрүлөт. Сүрөт иштеринде алтындын $H[AuCl_4]$ жана $AuCl_3$ бирикмелери кеңири пайдаланылат.

Инфра кызыл жарыкты кабыл алуучу аппараттардын линзалары, радиоаппараттардын кээ бир тетиктери алтын менен капталат.

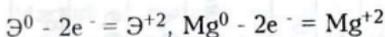
Алтындын платина менен куймасы химиялык жактан туруктуу аппараттарды жасоодо колдонулат. Медицинада алтын туберкулез ооруусун козгоочу бактерияларды жок кылуу жана жалпы эле организмдин туруктуулугун жогорулатуу үчүн пайдаланылат. Бул үчүн алтын менен натрий тиосульфаты ($NaAuS_2O_8$), кризанол ($Au-S-CH-OH-CH_2SO_3$) $_2Ca$ кеңири колдонулат.

13 - глава. ЭКИНЧИ ГРУППАНЫН ЭЛЕМЕНТТЕРИ

13.1. II группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү

Экинчи группанын башкы подгруппасына Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, ал эми кошумча подгруппасына Zn, Cd, Hg кирет. Алардын ичинен Ca, Sr, Ba, Ra щелочтуу жер металлдары деп аталат. Мындай аталышынын себеби көрсөтүлгөн элементтердин гидроксиддери $Me(OH)_2$ щелочтук касиети, ал эми оксиддери MeO кыйындык менен балкып эрийт, биринчилерден болуп жерден табылган оор металлдар оксиддерине окшош.

Бардык элементтердин эң сырткы электрондук катмарында ns^2 электрондору болгондуктан, алар бирикмелеринде дайыма Э^{+2} барабар окистенүү даражасын көрсөтүшөт. Щелочтуу жер металлдары күчтүү калыбына келтиргичтер болуп саналат. Алар туруктуу инерттүү газдардын конфигурациясына ээ болушу үчүн эң сырткы эки валенттик электрондорун берет да, эки оң заряддуу ионго айланат:



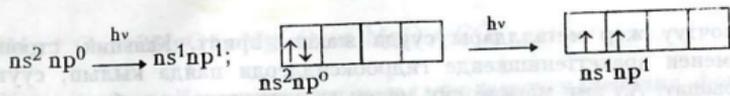
Бериллийден радийди көздөй элементтердин атомдук жана иондук радиустары чоңоюп, иондоштуруу энергиялары азаят. Бирок щелочтуу металлдарга салыштырмалуу бул көрсөткүчтөр бир канча төмөн болот. Бериллийден башка элементтердин дээрлик металлдык касиеттери даана байкала баштайт. Экинчи группанын негизги подгруппасындагы элементтер көп изотоптуу келишет. Бериллийдин бир гана изотобу бар. Ал эми Sr_{38}^{90} ядролук жарылуудан пайда болот да, ар кандай лейкоз ооруусунун сөөк саркомасынын пайда болушуна алып келет.

Кошумча подгруппадагы Zn, Cd, Hg d- орбиталдары толугу менен толтурулган өтмө элементтер болуп саналат. Булардын ичинен сымал гана формалдуу түрдө Hg^+ окистенүү даражасын көрсөтөт. Чындыгында анда Hg - Hg байланышы эске алынбайт да Hg_2^{+2} деп көрсөтүлүп жүрөт. Сымалтын касиеттеринин башка металлдардан өзгөчөлүгү лантаноиддик кысылуунун таасиринен болуу керек. 13.1 - таблицада экинчи группанын элементтеринин негизги физикалык константалары көрсөтүлгөн.

Бул группада s жана d элементтер жайгашса дагы алардын өз ара жалпы окшоштуктары байкалат. Бирикмелеринде алар туруктуу Э^{+2} окистенүү даражаларын көрсөтүшөт. Ал эми d - элементтердин эки валенттүү болуп калышынын себеби алардагы сырткы s орбиталдарындагы жупташкан электрондордун бири атом дүүлүккөндө s орбиталдан p орбиталга өтүп, жалпыланат:

Экинчи группанын элементтеринин физикалык константалары

Элементтин аты, символу	Атом радиусу, Å	Ион радиусу, Å	Иондошуруу энергиясы, эВ	Терс электрлүүлүгү	Тыгыздыгы, г/см^3	Балкыш эрүү температурасы, $^{\circ}\text{C}$	Электрондук конфигурациясы	Окстенүү даражасы	Стандарттык электроддук потенциалы, ф, В
<i>Башкы подгруппанын элементтери</i>									
Бериллий, Be	1,05	0,34	9,32	1,5	1,86	1285	[He] $1s^2$	Be^{+2}	-1,70
Магний, Mg	1,62	0,78	7,64	1,2	1,76	650	[Ne] $2s^2$	Mg^{+2}	-2,34
Кальций, Ca	1,97	1,06	6,11	1,0	1,54	845	[Ar] $3s^2$	Ca^{+2}	-2,87
Стронций, Cs	2,13	1,27	5,69	1,0	2,60	757	[Kr] $4s^2$	Cs^{+2}	-2,89
Барий, Ba	2,17	1,43	5,21	0,9	3,74	710	[Xe] $5s^2$	Ba^{+2}	-2,90
<i>Кошумча подгруппанын элементтери</i>									
Цинк, Zn	1,33	0,83	9,39	1,6	7,13	419,4	[Ar] $3d^{10}4s^2$	Zn^{+2}	-0,76
Кадмий, Cd	1,49	1,03	8,99	1,7	8,64	320,9	[Kr] $4d^{10}5s^2$	Cd^{+2}	-0,40
Сымап, Hg	1,50	1,12	10,43	1,9	14,19	-38,87	[Xe] $5d^{10}6s^2$	Hg_2^{+2} , Hg^{+2}	$\text{Hg}^0 \text{Hg}_2^{+2}+0,80$, $\text{Hg}^0 \text{Hg}^{+2}+0,85$



Натыйжада элемент эки жалпы электрону менен байланышты пайда кылат.

Экинчи группадагы d - элементтердин щелочтуу жер металлдага караганда химиялык активдүүлүгү алда канча төмөн болот. Цинк, кадмий жана сымаштын щелочтуу жер металлдарынан айырмасы, алардын валенттик электрондоруна жакынкы катмарда 8 эмес, 18 электрон менен толтурулгандыгында.

13.2. Щелочтуу жер металлдары

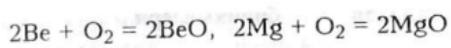
Щелочтуу жер металлдар бардыгы дээрлик жеңил металлдарга кирет. Бериллий күмүшкө окшош боз түстөгү ийилчээк, белгилүү катуулугагы өтө майда бөлүккө майдаланып кете турган морт металл. Ал электр тогун жана жылуулукту начар өткөрөт.

Магний ак түстөгү, жалтырак, чоюлгуч, жеңил иштетилүүчү, бериллийге салыштырганда электр тогун жана жылуулукту жакшы өткөргөн металл.

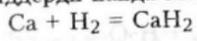
Кальций боз, ал эми стронций менен барий күмүшкө окшош жалтыраак металлдар. Алардын ичинен кальцийдин катуулугу калайга жакын болот. Эгерде металлдар бирикмелерин газ ысыткычынын жалынына кармап турсак, кальций - кызгылт күрөң, стронций - кочкул кызыл, барий - саргыч жашыл ж.б. болуп көрүнүшөт.

Экинчи группанын башкы группасындагы элементтерге төмөнкү химиялык касиеттер мүнөздүү:

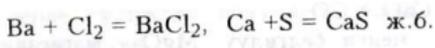
1.Группадагы металлдардын бардыгы оңой окистенишет. Бирок бериллий оксиди металлды андан ары окистенүүдөн сактайт. Магний да абада окистенет. Күйгүзсө ачык жалын чыгарып, көп жылуулук бөлүп чыгаруу менен күйөт:



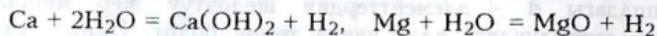
Бериллийден башка металлдар суутек менен оңой аракеттенишип, гидриддерди пайда кылышат:



Щелочтуу жер металлдары галогендер, күкүрт, азот ж.б металл эместер менен жеңил реакцияга киришет:



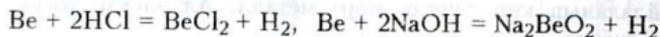
2.Щелочтуу жер металлдары сууда жакшы эрийт. Кальций, стронций, барий суу менен аракеттенишкенде гидроксиддерди пайда кылып, суутекти сүрүп чыгарышат. Ал эми магний суу менен аракеттенишкенде биринчи претте анын оксиди пайда болот:



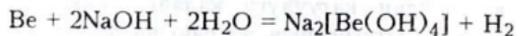
3.Экинчи группанын металлдары активдүү болгондуктан, алар концентрацияланган кислоталардын составынан суутекти сүрүп чыгарышат:



Бирок алар щелочтор менен аракеттенишпейт. Бериллий гана кислоталарда жана щелочтордо жакшы эрийт, себеби анын гидроксиди амфотердик касиетке ээ:



Ал эми щелочтордун суудагы эритмесинде төмөнкү составдагы бериллий гидроксо комплекси пайда болот.



Негизинен металлдардын активдүүлүгү бериллийден радийди көздөй жогорулайт. Булардын стандарттык электрондук потенциалдары чоң терс сан болот. Ошндуктан алар өздөрүнөн кызык активсиз металлдарды оксиддеринен жеңил сүрүп чыгарышат.



13.3. Щелочтуу жер металлдар бирикмелери

Оксиддери. Щелочтуу жер металлдар оксиддери негиздик касиетти көрсөтүшөт. Алардын ичинен жалгыз гана BeO сууда начар эрийт да, амфотердик касиетке ээ:



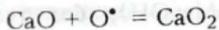
Металлдар бирикмелерин ысытуу менен тиешелүү оксиддерди алынат:



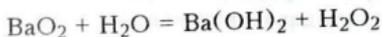
CaO - "өчүрүлбөгөн" акиташ деген ат менен белгилүү. MgO - магнезия деп аталып, магний күйгөндө же магний карбонатын ысытып ажыратканда алынат:



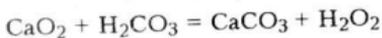
Пероксиддери. Щелочтуу жер металлдар пероксиддеринин формуласы - MeO_2 . Алар ак түстөгү катуу күкүм болуп саналат жана суутектин пероксидинин туздары катары белгилүү. Булардын ичинен бериллий пероксиди гана алынган эмес. Пероксиддер металлдар оксиддерин атомдук кычкылтек менен окистендируүдөн алынат.



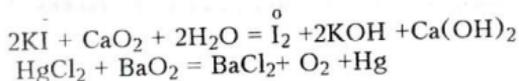
Пероксиддер сууда оной гидролизге дуушар болушат:



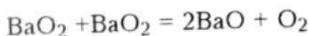
Кислоталар менен оной орун алмашуу реакциясына кирет:



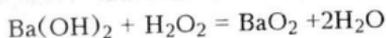
Шартка жараша пероксиддер окистендиргичтин жана калыбына келтиргичтердин ролун аткара алышат:



Мындан тышкары пероксиддер диспропорция (өзү окистенүү жана калыбына келүү) реакциясына дуушар болушат:

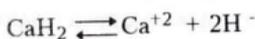


Щелочтуу жер металлдар пероксиддерин алардын гидроксиддерине суутектин пероксидин таасир этүү менен алууга болот:

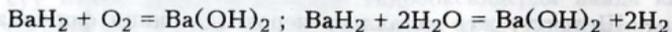


Гидриддери. MeH_2 тибиндеги гидриддер ак түстөгү кристаллдык заттар. Балкып эриген абалында электр тогун өткөрүшөт, электролиздин натыйжасында катоддо металл, ал эми аноддо - суутек бөлүнүп чыгат.

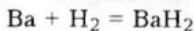
Гидриддерде суутектин иону терс заряддуу экендиги электролиз процесси боюнча аныкталган:



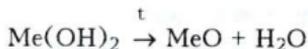
Гидриддер күчтүү калыбына келтиргичтер болуп саналат:



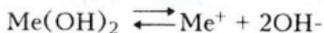
Гидриддер металлдарды суутек атмосферасында ысытуудан алынат:



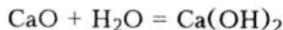
Гидрооксиддери. Металлдар гидрооксиддери Me(OH)_2 боз түстөгү күкүм түрүндөгү заттар, ысытканда алар металлдар оксиддерине жана сууга ажырайт.



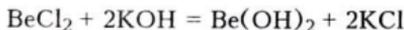
Гидрооксиддердин суудагы эритмелери щелочь болуп саналат:



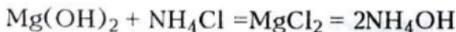
Алардын ичинен Be(OH)_2 гана амфотердик касиетти көрсөтөт. Калгандары - щелочтор. Кальций, барий, стронций гидрооксиддери тиешелүү металлдар оксиддерин сууга эритүүдөн алынат:



Ал эми бериллий менен магний гидрооксиддери көбүнчө орун алмашуу реакцияларынын негизинде пайда болот:



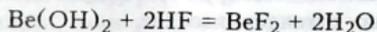
Бериллий гидрооксидин чөктүрүүдө калий гидрооксидин эквиваленттик өлчөмдө алуу керек, себеби ашык алынса, Be(OH)_2 анда эрип, гидроксо комплекстерди $\text{K}_2[\text{Be(OH)}_4]$ пайда кылат. Ал эми магний гидрооксиди аммоний туздарында жакшы эрийт:



Галогениддери. Щелочтуу жер металлдарынын ичинен Ca, Mg жаратылышта плавик шпаты CaF_2 жана өтө сейрек учуроочу минерал селлаит MgF_2 түрүндө кездешет. Бериллий фториди BeF_2 сууда жакшы эрийт. Суу менен ысытканда гидролизге учурайт да, оксифторидди Be_2OF_2 пайда кылат:

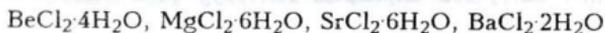


Фториддер плавик кислотасынын таасири менен алынат:

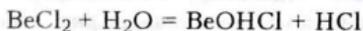


Фториддер ичинен кальций фториди - плавик шпаты CaF_2 плавик кислотасын HF алууда жана айнекке сүрөт салууда, эмальдарды даярдоодо, ал эми медицинада дезинфекциялоочу зат катары пайдаланылат. Магний фториди MgF_2 техникада металлдарды муздак прокаттоодо кеңири колдонулат.

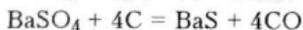
Бул металлдар хлориддеринин ичинен MgCl_2 - деңиз суусунда, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - карналит, MgCl_2 - бишофит деген минералдар түрүндө, калган металлдар хлориддери жаратылышта аз кездешет. Щелочтуу жер металлдар хлориддеринин бардыгы түзсүз, жытсыз, тунук кристаллдар. Алар кристаллдашкан суусу бар кристаллогидраттар түрүндө бөлүнүп алынат:



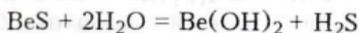
Хлориддер температуранын таасирине туруктуу келишет. Өтө жогорку температурада гана атомдорго чейин ажырайт. Бул металлдар хлориддеринин бардыгы сууда жакшы эриген электр тогун жакшы өткөргөн, электролиттер болуп саналат. Алардын ичинен BeCl_2 гана гидролизге учурайт:



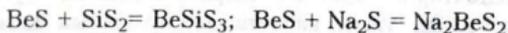
Сульфиддери. Щелочтуу жер металлдар сульфиддери MeS жаратылышта кездешпейт жана сууда начар эрийт, лабораторияда жана техникада сульфаттарды калыбына келтирүүдөн алынат:



Бериллий сульфиди сууда гидролизге учурап, бериллийдин полимердик гидрооксидин пайда кылат:



Бериллий сульфиди амфотердик касиетти көрсөтөт:



13.4. Щелочтуу жер металлдар бирикмелеринин колдонулушу

Щелочтуу жер металлдар оксиддеринин ичинен кальций оксиди курулуш иштеринде кеңири пайдаланылат. Ал эми BeO ядролук реакторлордо

нейтронду кайра чыгаруучу жана анын кыймылын басаңдатуучу зат катары колдонулат. Анын балкуу температурасы өтө жогору болгондуктан андан температурага жана отко чыдамдуу тетиктер, тигелдер жасалат.

Стронций оксиди SrO кант өндүрүүчү заводдордо кантты бөлүп алууда колдонулат. Ал кант менен сууда эрүүчү бирикмени $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$ пайда кылат.

Магний оксиди MgO отко чыдамдуу кыштарды жасоодо, цемент өндүрүүдө, кайрак таштарды жасоодо жана медицинада кеңири колдонулат. Эгерде $MgCl_2$ каныккан эритмесине MgO 1:2 өлчөмүндө $800^{\circ}C$ ысытып, алынган аралашмага жыгач таарындысын кошсок, анда бекем, кислоталарга чыдамдуу, оңой тегизделе турган курулуш материалдары алынат.

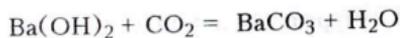
Пероксиддер ичинен барий пероксиди BaO_2 техникада колдонулат. Ал жибекти, сөөктү, самынды актоодо, суутек пероксидин алууда, медицинада антисептик катары пайдаланылат.

Кальций гидридинен CaH_2 аба шарларын толтуруу үчүн пайдаланылган суутек алынат:



Гидрооксиддер ичинен техникада кеңири колдонулганы $Ca(OH)_2$. Ал өчүрүлгөн акиташ деген ат менен белгилүү. Анын суудагы эритмеси акиташ суусу -щелочь болуп саналат, ал аммиакты, каустикалык сода алууда жана дезинфекциялоочу препарат катары медицинада, көп өлчөмдө курулуш иштеринде цементке кошулуучу жана дубалдарды актоочу зат катары, кантты бөлүп алууда жана хлор акиташын даярдоодо пайдаланылат.

Барий гидроксиди "барит" суусу деген ат менен химиялык лабораторияда щелочь катары жана CO_2 газын сиңирип алуу үчүн колдонулат:

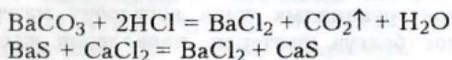


Стронций гидроксиди көбүнчө кант өндүрүүдө $Ba(OH)_2$ ге караганда көбүрөөк пайдаланылат. Себеби стронций сахараты барий сахаратына $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2BaO$ караганда сууда начар эрийт.

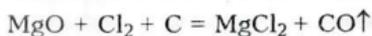
Магний гидроксиди щелочтордо эрибейт. Бирок аммоний туздары кошулган сууда жакшы эрийт. Анын ушул касиети аналитикалык химияда аммонийди сууда начар диссоциацияланган гидроксидине өткөрүү үчүн керектеет.

Хлориддер ичинен $CaCl_2$ нин өтө каныккан эритмесин алууга болот. Айрыкча $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ сууда эригенде өтө көп жылуулук сиңирип алгандыктан, төмөнкү температураны алуучу зат катары пайдаланылат.

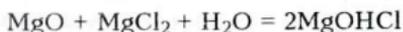
Техникада көбүнчө $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ кеңири колдонулат. Мисалы, $CaCl_2$ сода өндүрүчү өнөр жайда кошумча продукт катары, ал эми $MgCl_2$ жаратылыш минералдарын иштетүүдөн, $BaCl_2$ химиялык реакциялардын жардамы менен алынат:



Магний хлориди MgO , Cl_2 жана көмүрдүн аралашмасын ысытуудан алынат:



Концентрацияланган $MgCl_2$ эритмеси менен өтө ысытылган MgO аралашмасы магнезиалдык цементти алууда колдонулат.



Мындан тышкары $MgCl_2$ кездеме токуучу өнөр жайда, жыгачты чиртпөөчү синциргич катары пайдаланылат. Суусуз кальций хлориди $CaCl_2$ химиялык лабораторияда кургатуучу жана төмөнкү температураны алууда (1,44 бөлүк $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ жана 1 бөлүк кар аралашмасы $-55^\circ C$ температураны берет) колдонулат. Мындан тышкары $CaCl_2$ менен синцирили алынган кездеме жана жыгач күйбөйт, чирибейт.

Барий хлориди $BaCl_2$ - суу буусу менен жылытылуучу жайларда суунун шордуулугун азайтуу үчүн жана лабораторияда, медицинада барий ак боёгун алууда колдонулат. $BaCl_2$ - өтө уу зат. Ал барийдин башка туздары менен бирдикте айыл чарбасына зыян келтирүүчү курт-кумурскаларды жок кылуу үчүн пайдаланылат.

Бромиддердин ичинен $MgBr_2$ бромду алууда, ал эми $SrBr_2$ медицинада колдонулат.

Сульфиддердин ичинен CaS , BaS терини иштетүүчү өнөр жайда, ал эми BaS "липтопон" деген боёкту алууда пайдаланылат. Башка оор металлдардын туздарынын жардамы менен BaS жана SrS караңгыда жалтырап көрүнүүчү люминофорлорду, боёкторду жасоодо колдонулат.

Кальций карбонаты $CaCO_3$ акиташ таштары, мрамор жана бор түрүндө жаратылышта көп таралган. Негизинен ал өчүрүлбөгөн - CaO , өчүрүлгөн $Ca(OH)_2$ жана хлор акиташын $CaOCl_2$ алууда, металлургияда $CaCO_3$ флюс катары, ал эми айыл чарбасында кыртыштын структурасын жакшыртуу жана кычкылдуулугун азайтуу максатында акиташтоо үчүн колдонулат. Барий сульфаты "липтопон" деген декоратив боёгун ($BaSO_4 + ZnS$), сүрөт кагазын алууда, ички оорулардын диагнозун тактоодо пайдаланылат.

Нитраттардын ичинен $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ белги берүүчү ракеталарды, жаркырап көрүнө турган ок, снаряддарды даярдоодо колдонулат.

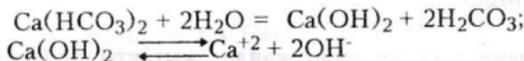
Бор $CaCO_3$ кагаз жана резина өндүрүүчү өнөр жайларда бириктиргич зат катары пайдаланылат, андан тиш жуугучтар жана кадимки эле жаза турган борду алууга болот.

Мрамор $CaCO_3$ курулушта конструкциялык жана кооздоочу материал катары, ал эми электротехникада ток бөлгүч шиттерди, панелдерди жасоодо пайдаланылат.

Айыл чарбасында $CaCO_3$ кыртыштын кислоталуулугун азайтуучу, акиташтоочу реагент катары пайдаланылышы төмөнкү реакцияга негизделген. $CaCO_3$ абадагы CO_2 жана H_2O нун таасиринен кыртышта эритмеге айланат:



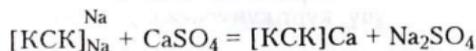
Алынган кальций гидрокарбонаты сууда эрип, гидролизге учурайт:



Кыртыштагы суутектин ашыкча иондору пайда болгон OH^- - иондору менен нейтралдашат:

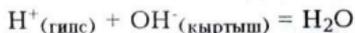
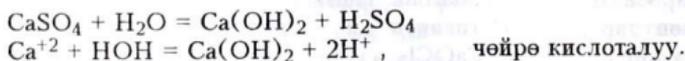


Кальций сульфаты $CaSO_4$ гипстөөчү реагент катары шорлуу жана щелочтуу кыртыштарды жакшыртууда кеңири пайдаланылат. Мында кыртышта топтолуп калган натрий иондору кальций иондору менен орун алмашат да, кыртыштын шорлуулугу азаят:



Ал эми натрий сульфаты сууда эрип, казылган дренаждардын жардамы менен атайын жасалган сактагычтарга агыш келип топтолот.

Кыртыштын щелочтуулугун азайтууда $CaSO_4$ гидролиз реакциясы пайдаланылат. Гидролиз реакциясынын натыйжасында пайда болгон суутектин H^+ иону кыртыштагы ашыкча OH^- иондору менен нейтралдашат:



Кальцийдин өсүмдүктөр менен жаныбарларга тийгизген таасири өтө чоң. Кыртышта кальций жетишпесе өсүмдүктүн өсүшү начарлайт, өсүмдүктөрдүн жалбырактарында күрөң тактар пайда болот. Капуста, кара күрүч, тамеки, беде ж.б өсүмдүктөр кыртышта кальций жетиштүү болсо жакшы түшүм берет.

Жаныбарлар организмдинде кальций жетишпесе итйй (рахит) оорусуна чалдыгат жана жүрөктүн нормалдуу иштеши бузулат. Кандын составында кальций аз болсо, кандын коюланышы начарлайт. Ветеринарияда жаныбарлар оорусуна каршы CaCl_2 , CaCO_3 колдонулат, ал эми жаны туулган жаныбарлар тоютуна $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ кошуп берсе жакшы чоңоёт. Жаныбарлардын тери ыландарына каршы акиташ сүтү $\text{Ca}(\text{OH})_2$ колдонулат.

Мындан тышкары кальций сульфаты CaSO_4 курулушта шыбак иштеринде, медицинада гипс таңгычы катары сыныктарды танууда, ар кандай сүрөттөрдүн калыбын алууда кеңири пайдаланылат.

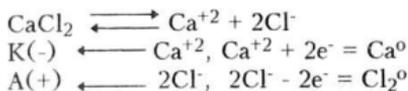
Кальций фосфаты $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - фосфориттердин жана апатиттердин негизги компонентин түзүш, фосфор жер семирткичтерин алууда сырьё катары колдонулат.

Магний перхлораты $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ өтө гигроскоптуу зат болгондуктан H_2 , CO_2 , O_2 , H_2S ж.б. газдарды кургатууда пайдаланылат.

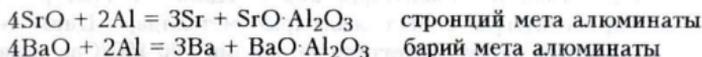
13.5. Щелочтуу жер металлдарынын алынышы жана колдонулушу

Жаратылышта кальций жана магний кеңири таралган, алар ар түрдүү минералдар түрүндө кездешет. Мисалы, кальций-аргонит - CaCO_3 , оливин - MgSiO_4 , доломит - $\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$, магнезит MgCO_3 , тальк - $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, биошофит - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, флюорит - CaF_2 , фенакит - Be_2SiO_4 , берилл - $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, целестин - SrSO_4 , стронционит - SrCO_3 , барит - BaSO_4 , витерит - BaCO_3 , карналит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ж.б.

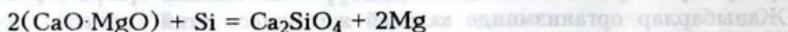
Щелочтуу жер металлдарын алардын хлориддеринин балкыш эриген эритмелерин электролиздеп алышат. Мисалы,



Ал эми стронций менен барий көбүнчө алюминотермиялык ыкма менен алынат:



Мындан тышкары металлдар башка металлотермиялык ыкмалар менен да алынат. Мисалы, доломитти $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ вакуумда жогорку температурада ферросилиций же алюмосилиций менен калыбына келтирүүгө болот.



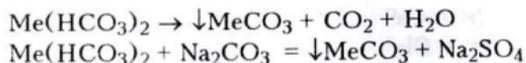
Бериллий болоттун жана колонун составына аз болсо да кошулат. Жезге кошулган бериллий анын механикалык касиеттерин жакшыртып коррозияга туруктуулугун арттырат. Бериллий ядролук реакторлордо нейтрондорду чагылдыруучу жана нейтронду үзгүлтүксүз чыгарып туруучу аппараттарды жасоодо, рентген түтүкчөлөрүнүн айнектерин даярдоодо колдонулат.

Магний негизинен жеңил куймаларды "магналий" жана "Электрон" алууда пайдаланылат. "Магналий" 89-91 % Al жана 9-11 % Mg, "Электрон" - 10,5 % Al, 4,5 % Zn, 17 % Mn жана 83 % чейин Mg турат. Жогоруда аталган куймалардын механикалык касиеттери жакшы, коррозияга туруктуулугу жогору жана диамагниттик касиетке ээ, катуу урунганда, сүрүлгөндө майдаланып чачырабайт. Ошондуктан магний кошулган жеңил куймалар самолет жана ар түрдүү машинанын жеңил тетиктерин жасоодо колдонулат. Магний күйгөндө өтө кескин, көздү уялткан жарык чыгарып күйүү касиети сүрөт тартууда жана пиротехникада кеңири пайдаланылат.

Кальций сейрек кездешүүчү металлдарды оксиддеринен калыбына келтирүү үчүн колдонулат.

Жаратылыш сууларында магний менен кальций гидрокарбонаттары, сульфаттары болсо, алар шор суу деп аташат. Эгерде, суунун составында гидрокарбонаттар $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ болсо, андай шорлуулук убактылуу же карбонаттуу, ал эми CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 ж.б. туздары болсо туруктуу шорлуулук болот. Убактылуу шорлуулук менен туруктуу шорлуулук суунун жалпы шорлуулугун туюндурат. Жалпы шорлуулук Ca^{+2} жана Mg^{+2} катиондорунун бир литр суудагы миллиграм эквиваленттери менен туюндурат.

Шорлуулукту химиялык реакциялардын жардамы аркылуу жана кайнатуу менен азайтууга болот:



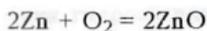
13.6. Цинк подгруппасындагы элементтер

Цинк, кадмий, сымап d-элементтерге кирет. Цинк - көгүлтүр, кадмий, сымап кадимки шартта күмүш сымал жалтырак металлдар. Цинк төмөнкү температурада майдаланып кетүү касиетине ээ, ал эми 100-150°Cде ийилчээк, чоюлчаак келип, өтө жука тунукелерге чейин чоюлат. Кадмий цинкке

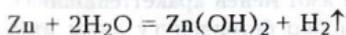
караганда пйилчээк келет. Сымап кадимки шартта суюк металл. Ал көп металлдар Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb ж. б. менен суюк жана катуу куймаларды - амальгамаларды пайда кылат.

Сымап металлдардын электрохимиялык чыңалуу катарында суутектен кийин тургандыктан, кычкылтектин таасирине туруктуу болот, б.а. окистейбейт. Zn менен Cd абада жана нымдуу жерде туруктуу, себеби алардын сырткы бети нымга чыдамдуу оксиддик катмар менен капталган. Химиялык касиеттери жагынан цинк менен кадмий окшош.

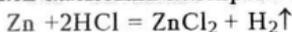
Оксиддик катмары жаңы тазаланган цинк абада окистенет:



Ал ысытканда суу менен аракеттенишип суутекти бөлүп чыгарат.



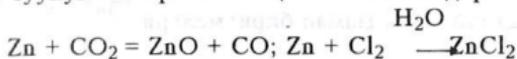
Цинк активдүү металлдар сыяктуу эле кислоталар менен реакцияга кирип суутекти калыбына келтирет.



Цинк амфотердик касиетке ээ болгондуктан концентрацияланган щелочтун эритмелериненде акырындык менен эрийт, кадмий менен сымап щелочтор менен арактенишпейт.



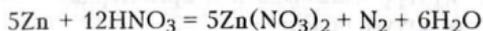
Цинк мындан тышкары CO_2 менен түздөн-түз аракеттенишет, галогендер болсо суунун таасири менен цинкти окистендирет:



Цинк башка металл эмесер менен да реакцияга кирет.

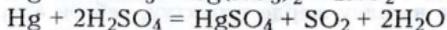


Ал эми цинк концентрацияланган азот кислотасы менен аракеттенишсе азот эркин абалга чейин калыбына келет:



Сымап цинк менен кадмийден айырмаланып, металлдардын электрохимиялык чыңалуу катарында суутектен кийин турат, абада, сууда, кээ

бир кислоталарга туруктуу. Сымап концентрацияланган азот жана күкүрт кислотасында эрийт, бирок мындан суутек белүнүп чыкпайт, элементтер эркин абалга чейин калыбына келет:

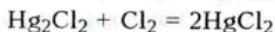


Жогорудагы процесстер цинктин сымапка салыштырмалуу активтүүлүгү менен түшүндүрүлөт. Сымапты кайноо температурасына чейин ысытканда кычкылтек, күкүрт, хлор менен реакцияга кирет:

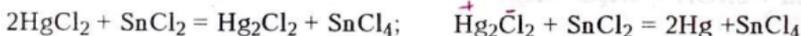


Сымап бор, көмүртек, кремний, фосфор жана азот менен аракеттенишпейт.

Сымаптын цинк менен кадмийден дагы бир бөтөнчөлүгү анын атомдору бири-бири менен коваленттик байланыш аркылуу биригип - Hg - Hg - группасын пайда кылгандыгында. Мында ар бир металлдын атомунун окистенүү даражасы +1 барабар. Окистендиргичтер сымаптын окистенүү даражасын көбөйтөт:

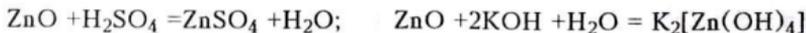


Ал эми калыбына келтиргичтер Hg^{+2} ни Hg_2^{+2} ге, ал эми Hg_2^{+2} ионун Hg^0 чейин калыбына келтиришет:



13.7. Цинк, кадмий жана сымап бирикмелери

Цинк оксиди (ZnO) жаратылышта "кызыл цинкит" деген кен түрүндө кездешет. Бул бирикме амфотердик касиетти көрсөтөт:

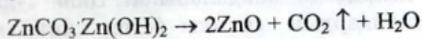


Мындан башка $\text{K}_6[\text{Zn}(\text{OH})_8]$, $\text{K}_3[\text{Zn}(\text{OH})_5]$ деген гидроксоцинкаттар да белгилүү.

Цинк оксидине CO, H₂ ж.б. күчтүү калыбына келтиргичтердин таасири менен жогорку температурада цинкти алууга болот:

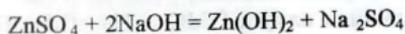


цинк оксидин (ZnO) цинктин кычкылтек менен түздөн-түз аракеттенишинен лсак, борпоң ак күкүм алынат. Мындай ыкма менен алынган цинк оксиди ехникада ак боёкторду алууда жана резина, замаска, соргуч кагаздарын ыгарууда бириктирүүчү зат катары колдонулат. Цинктин таза оксиди төмөнкү еякциянын жардамы менен алынат:

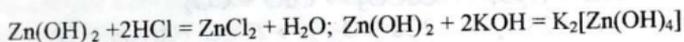


Мындай ыкма менен алынган ZnO медицинада майлоочу майларды даярдоодо пайдаланылат.

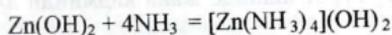
Цинк гидрооксиди анын сууда эриген туздары менен щелочтордун орун алмашуу реакцияларынан алынат:



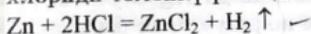
Цинк гидрооксиди амфотердик касиетти көрсөтөт:



Цинк гидрооксиди аммиак менен комплекстик бирикмелерди пайда кылат:



Цинк фториди ZnF_2 жыгачты консервалоо үчүн, ал эми $ZnCl_2$ техникада ным тарткыч зат катары, медицинада цинк майын даярдоодо, латундун, жездин, темирдин сырткы бетин каңдоодо алдын ала тазалоо үчүн колдонулат. Анын эритмеси менен иштетилген жыгач чирибейт. Лабораторияда цинк хлориди төмөнкү реакциялардын жардамы менен алынат:

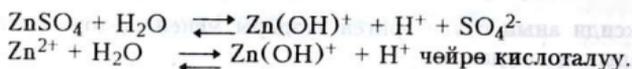


Күкүрт менен бирикмелеринин ичинен ZnS жаратылышта *цинк обманкасы* деген ат менен белгилүү. ZnS тин кристалдары сфалерит деп аталат. ZnS сууда начар эриген боз түстөгү кристаллдык зат. Ал жарыкты жакшы чагылдыргандыктан (люминесценция) жарык болуучу шкалаларды, циферблаттарды, рентген экрандарын жасоодо пайдаланылат.

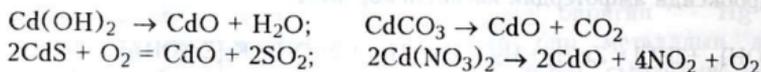
Цинк айыл чарбасында пайдалануучу микроэлементтердин бири. Кыртышта цинк жетишпесе өсүмдүктөрдөгү белок менен углеводдордун алмашуусу начарлайт, ферменттердин окистенүү-калыбына келүү функциялары бузулат. Цинк кошулган микро жер семирткичтер өсүмдүктөрдүн ар кандай ооруларга каршылыгын жогорулатып, нормалдуу өсүшүнө жакшы шарт түзөт.

Цинк туздары ветеринарияда күйүктөрдү, жараларды айыктыруучу май катары (ZnO) пайдаланылат.

Цинк сульфаты менен хлориди күйгүзүүчү, жабыштыруучу жана дезинфекциялоочу жасоочу зат катары белгилүү. ZnS менен BaSO₄ ак боёкторду жасоодо, CdS кадмопон (CdS+BaSO₄), цинкокадмопон (CdS+ZnS+BaSO₄) деген пилсөөгүнө окшош боёкторду алууда колдонулат. ZnCl₂, ZnSO₄ - жыгачтарды чирүүдөн сактоо үчүн, ал эми ZnS+CdS теле көрсөтүүчү экрандарды, түтүктөрдү даярдоодо пайдаланылат. Цинк сульфаты (цинк купоросу ZnSO₄ · 7H₂O) металлдардын сырткы бетин цинк менен каштоодо электролиз үчүн негизги компонент болуп саналат. Цинк сульфаты гидролиздин натыйжасында кислоталык чөйрөнү көрсөтөт:



Кадмий оксиди CdO негизинен кадмийди алууга (CdO + H₂ = Cd + H₂O) жумшалат. Ал оксидди лабораторияда ар түрдүү ыкма менен алса болот:



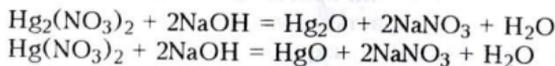
Кадмий оксиди CdO жаратылышта өтө аз кездешет.

Кадмий галогениддери CdCl₂, CdBr₂ сүрөт ишинде жана кадмийди алууда колдонулат.

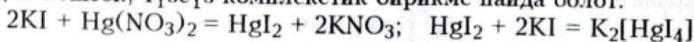
Кадмий сульфиди CdS жаратылышта "гринокит" деген минерал түрүндө кездешет. Ал сүрөт искусствосунда, графикалык иштерде бекем сары боёк катары жана жаратылыштагы кадмийди алууда пайдаланылат.

Сымап (II) оксиди (HgO) кызыл түстөгү зат, сымапты ысытуудан алынат. Бирок, HgO жогорку температурада кайрадан сымапка жана кычкылтекке ажырап кетет. Кара түстөгү сымап (I) оксиди да Hg₂O белгилүү. Бирок, бул бирикмеде, сымаптын окистенүү даражасы шарттуу +I ге барабар.

Сымап (I) жана (II) гидроксиддери өтө туруксуз болгондуктан туздарына щелочтордун эритмесин куйганда сымап оксиддери алынат:

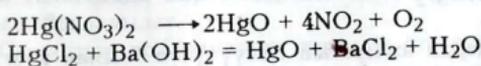


Сымаптын эки валенттүү иону комплекстик бирикмелерди пайда кылат. Мисалы, орун алмашуудан алынган сымап (II) саргыч кызыл иодидине калий иодидин кошсок, түзсүз комплекстик бирикме пайда болот:



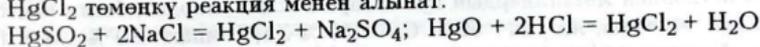
K₂[HgI₄] щелочтогу эритмеси Несслердин реактиви деген ат менен аналитикалык химияда NH₄⁺ ионун ачууда пайдаланылат.

Сымап оксиди HgO медицинада жана сымаптын башка бирикмелерин алууда сырьё катары, гипохлорит кислотасын HClO алууда пайдаланылат. HgO жаратылышта кездешпейт. Ал төмөнкү реакциялардын негизинде алынат:

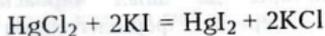


Сымап галогениддеринин ичинен көбүнчө хлориддери көп колдонулат. Алсак, сулема HgCl_2 антисептик жана дезинфекция жасоочу зат катарында, негативдерди даярдоодо колдонулат. Аны менен телеграф, зым мамычаларын чирibes үчүн майлашат. Сулема өтө уулуу зат. Анын 0,2 - 0,4 г. адамды өлүмгө алып келет.

HgCl_2 төмөнкү реакция менен алынат:



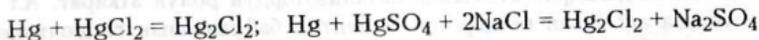
Сымап (II) иоди (HgI_2). Несслер реактивин алууда, крахмалды, натрий тиосульфатын консервалоо үчүн жана медицинада пайдаланылат. Ал төмөнкү реакциянын жардамы менен алынат:



Өсүмдүктөр уруктарын зыяндуу курт-кумурскалардан сактоо максатында этилмеркур хлорид $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ (препарат граназол), этилмеркур фосфат ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}$) $_3\text{PO}_4$ (препарат НИУФ-1) менен аралаштырып, ууландырып коюшат.

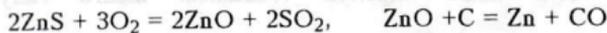
Сымап сульфиди HgS жаратылышта кызыл түстөгү циннабарит же киноварь деген ат менен белгилүү. Киноварь HgS көбүнчө кызыл боёк жасоодо пайдаланылат.

Сымаптын Hg^{2+}_2 валенттүү бирикмелеринин ичинен каломель Hg_2Cl_2 химиялык-физикалык лабораторияларда кеңири колдонулат. Hg_2Cl_2 сууда эрибейт. Каломель сымап Hg менен HgCl_2 ысытуудан алынат:

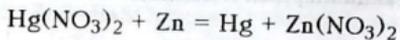


Каломель электрохимияда электроддук потенциалы белгилүү болгон каломель электродун даярдоодо колдонулат.

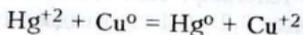
Цинк, кадмий жана сымап жаратылышта сульфиддер түрүндө кездешет. Ал эми сымап таза металл түрүндө жаратылышта учурайт. ZnS - сфалерит, ZnCO_3 - смитсонит, HgS - киноварь, CdS - гриконит деген минералдар түрүндө кендерди пайда кылышат. Тиешелүү металлдар алардын сульфиддерин күйгүзгөндө пайда болгон оксиддерин калыбына келтирүү менен алынат.



Сымап күчтүү окистендиргич болгондуктан, аны туздарынан активдүү металлдардын жардамы менен калыбына келтирип алышат:



Сымап кошулган пестициддерди ажыратып билүү үчүн "сымап күзгүсү" деп аталган реакция пайдаланылат. Ал үчүн таза жез тыйындын үстүнө пестицидди салса, тыйындын үстүндө жалтыраган сымаптын бөлүнүп чыккандыгын көрөбүз:



Цинк негизинен металлдардын куймаларын жана алардын бетин каптоодо пайдаланылат. Мисалы, латунь - 60 % Cu + 40 % Zn, томпак - 90 % Cu + 10 % Zn жана нейзлбер 65 % Cu + 15 % Ni + 20 % Zn турат. Мындан башка цинктен ар түрдүү сыйымдуулуктар, ванналар, чакалар ж.б. жасалат. Ал эми цинктелген темирдин курулушта өтө керектүү экендиги жалпыга маалым. Лабораторияда цинк суутекти алууда, гальваникалык элементтерди жасоодо кеңири пайдаланылат. Ал микроэлемент катары да айыл чарбасында колдонулат. Цинк дем алууга жардам берген ферменттердин карбангидразалардын иштешин жакшырат.

Эгерде кыртышта цинк жетишсез өсүмдүктөрдүн өсүшүнө жардам берген ауксин заттарынын иштеши бузулат. Цинк кумдуу, карбонаттуу кыртыштарда жана жүгөрү, дан өсүмдүктөрү, жемиш бактары, цитрус өсүмдүктөрү тигилген жерлерде жетишсиз болот.

Цинк жаныбарлар үчүн да өтө керектүү микроэлементтердин бири. Суткасына чоң адамдар үчүн 10-15 мг цинк керек, себеби анын иону Zn^{+2} жыйырмадан ашык ферменттердин составына кирет. Бирок алардын ичинен карбангидраза менен карбоксипептидаза гана жакшы изилденген. Алсак, карбангидраза кызыл кан денечелеринде кездешет, көмүр кычкыл газынын гидратациясы менен дегидратациясында катализатордун ролун аткарат. Ал эми карбоксипептидаза аш казан бездериндеги пептид байланышын гидролиздөөчү фермент болуп саналат. Пептид байланышынын гидролизи инсулин гормонунун биосинтези менен байланыштуу болгондуктан кант диабети оорусуна каршы күрөшүү үчүн, цинк кошулган препараттар - цинк-инсулин, протамин-цинк-инсулин, инсулин-кризез ж.б. медициналык практикада кеңири колдонулууда.

Кадмий көп өлчөмдө жеңил куймаларды алууда жана электрохимияда колдонулуучу Ветсондун элементин даярдоодо пайдаланылат. Эгерде темирдин бетин кадмий менен каптап койсо темирди коррозиядан сактайт. Мындан тышкары кадмий атомдук жана ядролук техникада жөнгө салуучу

стержиндерди жасоодо колдонулат, себеби анын Cd^{113} деген изотобу нейтронду бекем кармоого жөндөмдүү келет.

Кадмий селениди $CdSe$ рубин айнектерин алууда толуктоочу, ал эми кадмий галогениди пиротехникада жалындын түсүн көгөртүп көрсөтүүчү зат катары пайдаланылат.

Сымаптын колдонулуучу тармагы өтө көп. Мисалы, электротехникалык өнөр жайларда сымап күндүзгү жана кварц лампаларын, өзгөрмөлүү токтуу түзөткүчтөрүн жасоодо пайдаланылат. Сымап менен ар түрдүү өлчөөчү приборлор - барометрлер, манометрлер, термометрлер ж.б. толтурулат. Сымаптын көпчүлүгү жарылуу иштеринде пайдаланылуучу бирикмени ($Hg(CNO)_2$) алууда, металлдар амальгамаларын, киноардан жасалган кызыл боёкторду ж.б. бирикмелерди ($HgCl_2$, Hg_2Cl_2 , $Hg(NO_3)_2$) синтездеп алууда колдонулат.

Сымап туздары медицинада дезинфекциялоочу, ал эми айыл чарбасында уулуу зат катары пайдаланылат. Мисалы, сулеманын өтө суюлтулган эритмеси - 1 көлөм $HgCl_2$ жана 1000 көлөм суу медицинада дезинфекциялоочу зат катары колдонулат. Ал эми сымап гидроарсенаты ($HgHAsO_4$) суу өткөрбөгөн, деңиз кораблдерин майлоочу боёктордун негизги составдык бөлүгүн түзөт. Сымап сульфаты ($HgSO_4$) көпчүлүк органикалык заттарды синтездөөдө катализатор катары пайдаланылат. Мисалы, уксус альдегиди, фтальангидриди сымап сульфатынын жардамы менен алынат.

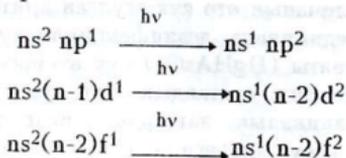
Калай менен күмүш амальгамалары күзгү жасоодо жана тиштерди пломболоодо колдонулат. Металлдардын ичинен темир гана сымапта эрибейт. Ошондуктан сымапты темирден жасалган идиштерде сакташат. Эгерде кокусунан сымапты төгүп алсаңар, анда ал аянтка күкүрт күкүмүн же темир хлоридинин $FeCl_3$ эритмесин чачып койгула!

14-глава. ҮЧҮНЧҮ ГРУППАНЫН ЭЛЕМЕНТТЕРИ

14.1. III группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү

Үчүнчү группанын башкы подгруппасына В, Al, Ga, In, Tl, ал эми кошумча подгруппасына Sc, Y, La, Ac, лантаноиддер менен актиноиддер кирет. Бул элементтердин ичинен бор металл эмес, калгандары металлдар болуп саналат. Р - элементтер башкы подгруппадан, d - элементтер кошумча подгруппадан орун алышкан, лантаноиддер менен актиноиддер f - элементтер деп аталышат да, таблицанын төмөн жагында жайгаштырылган.

Үчүнчү группанын р - элементтеринин сырткы электрондук катмарында үчтөн ns^2np^1 , d - элементтерде - $ns^2(n-1)d^1$, ал эми f - элементтерде $ns^2(n-2)f^1$ электрондор болот. Ошондуктан бул элементтердин бардыгы үч валенттүүлүктү көрсөтүшөт:



Үчүнчү группанын элементтери инерттүү газдардын конфигурацияларына ээ болуу үчүн үч электронун берип жиберип, заряды Θ^{+3} ионго айланат:



Элементтердин металлдык касиети алюминийден таллийди көздөй жогорулайт, ал эми d - жана f - элементтердин металлдык касиеттери негизги подгруппадагыларга салыштырмалуу күчтүүрөөк болот. Ошондуктан Al, Ga, Zn оксиддери жана гидроксиддери амфотердик касиетти көрсөтүшөт. Калган металлдын оксиддери - негиздик оксиддер болуп саналат. Бор металл эмес болгондуктан B^{-3} жана B^{+3} барабар окисстенүү даражаларын көрсөтүшөт. 14.1 - таблицада үчүнчү группанын элементтеринин негизги физикалык константалары келтирилген.

Лантаноиддер менен актиноиддер жер кыртышында өтө сейрек кездешкендиктен - *сейрек жер элементтери* деп аталып калышкан. Мындан тышкары актиноиддердин бардыгы радиоактивдүү болуп саналышат.

Лантаноиддер менен актиноиддер элементтердин мезгилдик ситемасында таблицанын төмөнкү бөлүгүнө өзүнчө жайгаштырылгандыгынын да себеби бар. Окшоштуктары боюнча караганда алар лантандан же актинийден кийин орун алып, элементтер жайгашкан таблицанын бетине

Үчүнчү группанын р-жана d-элементтеринин физикалык константалары

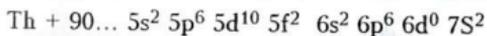
Элементтин аты, символу	Атом радиусу, A°	Ион радиусу, A°	Иондоштуруу энергиясы, эВ	Терс электр-лүүлүгү	Тыгыздыгы, г/см ³	Балкып эрүү температурасы, $^{\circ}C$	Электрондук конфигурациясы	Окистенүү даражасы	Стандарттык электроддук потенциалы
<i>Башкы подгруппанын элементтери</i>									
Бор, В	0,97	0,21	8,30	Ме.	2,34 3,25	2300	[He] 2s ² 2p ¹	B ⁻³ , B ⁺³	B / B ⁺³ -0,73
Алюминий, Al	1,43	0,57	5,98	1,5	2,70	660,2	[Ne] 3s ² 3p ¹	Al ⁺³ , Al ⁺	Al / Al ⁺³ -1,67
Галлий, Ga	1,39	0,62	6,00	1,6	5,90	29,78	[Ar] 4s ² 4p ¹	Ga ⁺³ , Ga ⁺²	Ga / Ga ⁺ -0,52
Индий, In	1,66	In ⁺ 1,30 In ⁺³ 0,92	5,78	1,7	7,31	156,2	[Kr] 5s ² 5p ¹	In ⁺³ , In ⁺² , In ⁺	In / In ⁺³ -0,34
Таллий, Tl	1,17	Tl ⁺ 1,36 Tl ⁺³ 1,05	6,11	1,8	11,83	302,6	[Xe] 6s ² 6p ¹	Tl ⁺³ , Tl ⁺	Tl / Tl ⁺ -0,34
<i>Кошумча подгруппанын элементтери</i>									
Скандий, Sc	1,64	0,83	6,54	1,3	3,04	1423	[Ar] 3d ¹ 4s ²	Sc ⁺³	-
Иттрий, Y	1,81	0,97	6,38	1,3	4,34	1500	[Kr] 4d ¹ 5s ²	Y ⁺³	-
Лантан, La	1,89	1,04	5,61	1,1	5,61	920	[Xe] 5d ¹ 6s ²	La ⁺³	-
Активний, Ac	1,88	1,11	6,90	1,1	6,9	1040	[Rn] 6d ¹ 7s ²	Ac ⁺³	-

14.2-таблица
Лантаноиддердин жана актиноиддердин атомдорунун түзүлүшү

Элементтер, катар №		Кванттык катмарларда электрондордун бөлүнүшү				Сырткы атомдук орб. жана валенттик электрондор			
Церий	Ce, 58	2	8	18	18+2	8	2	$4f^2 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Празеодим	Pr, 59	2	8	18	18+3	8	2	$4f^3 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Неодим	Nd, 60	2	8	18	18+4	8	2	$4f^4 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Прометий	Pm, 61	2	8	18	18+5	8	2	$4f^5 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Самарий	Sm, 62	2	8	18	18+6	8	2	$4f^6 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Европий	Eu, 63	2	8	18	18+7	8	2	$4f^7 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Гадолиний	Gd, 64	2	8	18	18+7	8+1	2	$4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	
Тербий	Tb, 65	2	8	18	18+9	8	2	$4f^9 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Диспрозий	Dy, 66	2	8	18	18+10	8	2	$4f^{10} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Гольмий	Ho, 67	2	8	18	18+11	8	2	$4f^{11} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Эрбий	Er, 68	2	8	18	18+12	8	2	$4f^{12} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Тулий	Tm, 69	2	8	18	18+13	8	2	$4f^{13} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Иттербий	Yb, 70	2	8	18	18+14	8	2	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$	
Лютеций	Lu, 71	2	8	18	18+14	8+1	2	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	
Торий	Th, 90	2	8	18	32	18+2	8	2	$5f^2 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Протактиний	Pa, 91	2	8	18	32	18+3	8	2	$5f^3 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Уран ✓	U, 92	2	8	18	32	18+4	8	2	$5f^4 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Нептуний ✓	Np, 93	2	8	18	32	18+5	8	2	$5f^5 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Плутоний ✓	Pu, 94	2	8	18	32	18+6	8	2	$5f^6 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Америций	Am, 95	2	8	18	32	18+7	8	2	$5f^7 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Кюрий	Cm, 96	2	8	18	32	18+7	8+1	2	$5f^7 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
Берклий	Bk, 97	2	8	18	32	18+9	8	2	$5f^9 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Калифорний	Cf, 98	2	8	18	32	18+10	8	2	$5f^{10} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Эйнштейний	Es, 99	2	8	18	32	18+11	8	2	$5f^{11} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Фермий	Fm, 100	2	8	18	32	18+12	8	2	$5f^{12} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Менделеевий	Md, 101	2	8	18	32	18+13	8	2	$5f^{13} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Нобелий	No, 102	2	8	18	32	18+14	8	2	$5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$
Лоуренций	Lr, 103	2	8	18	32	18+14	8+1	2	$5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$

перпендикуляр абалда орун алып калышмак. Бирок кээ бир айырмачылыктарын жана ыңгайлуулугун эске алып, аларды таблицанын төмөнкү жагына топтоштурушкан. Алардын кээ бир физикалык жана химиялык касиеттери да лантан менен актиноидден айырмаланат, f - элемент болгондуктан, электрондук түзүлүштөрүндө да бир топ өзгөрүүлөр байкалат (14.2 - таблицаны карагыла).

Перийде мурунку лантандын $5d^1$ электрону $4f$ - орбиталга жайгашат. Алардын ичинен гадолиний менен лютецийде гана лантанга окшош $5d^1$ бирден электрон болот. Ошондой эле актинийдин да $6d^1$ электрону торийде $5f$ - орбиталга жайгашкан. Мисалы,



Элементтердин катар номерлери чоңойгон сайын улам кийинки элементке келип түшкөн электрондор лантаноиддерде бош $4f$ - жана актиноиддерде $5f$ - атомдук орбиталдарда жайгаша беришет. f - орбиталдарда 7 ячейка болгондуктан лантаноиддер менен актиноиддердин саны 14 барабар болот.

14.2. Бор подгруппасынын элементтери

Ушул подгруппадагы элементтердин ичинен бордон башкасы металлдар. Бордун аморфтук жана кристаллдык эки модификациясы белгилүү, аморфтусу күрөң түстөгү күкүм, ал эми кристаллдык формадагысы кара, өтө катуу (алмаздан кийинки орунда турат), диамагниттүү зат. Бөлмө температурасында кристаллдык бор электр тогун начар өткөрөт, температураны 600°C ге чейин жогорулатканда ал жөндөмдүүлүк 100 эсе көбөйөт, ошондуктан бор жарым өткөргүч катары пайдаланылат. Жаратылышта таралышы боюнча бор чачыранды элементтерге кирет.

Алюминий - күмүшкө окшош жалтырак, жумшак металл, өтө ичке зымга жана жука фольгага чейин жеңил чоюлат. Алюминийди өтө майда күкүмгө чейин майдалоого болот. Электр тогун жакшы өткөрөт, бирок жезге караганда алюминийдин электр жана жылуулук өткөрүмдүүлүгү эки эсе төмөн, артыкчылыгы жезден үч эсе жеңил.

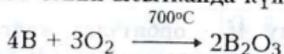
Галлий боз түстөгү жалтырак, жумшак жана чоюлгуч металл. Ал балкып эриген абалында бир нече айга чейин суюк түрдө сакталат, ошондуктан жогорку температураны өлчөөчү кварц термометрин жасоо үчүн пайдаланышат. Галлийдин физикалык жана химиялык касиетин Д.И. Менделеев алдын ала жазып, аны *экаалюминий* деп атаган.

Индий менен таллий күмүш түстүү, коргошундан жумшак, бычак менен оңой кесилүүчү металлдар. Температураны 73°K чейин төмөндөткөндө таллийдин электр өткөрүмдүүлүгү абдан жогорулайт.

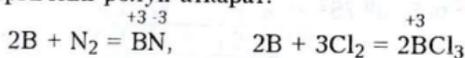
58

Бор башка элементтерден айырмаланып окистендиргичтин да, калыбына келтиргичтин касиетин көрсөтө алат. Бор мындай жагынан алып караганда касиеттери боюнча көмүртекке жана кремнийге окшогон металл эместерге жакын.

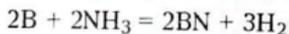
Бор кычкылтек менен бөлмө температурасында реакцияга кирбейт. Ал эми 700°C ге чейин ысытканда күйүп, бор ангидридин пайда кылат:



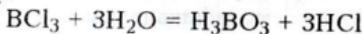
Жогорку температурада бор бууланат да, түссүз жалынды кызылга айландырат. Ал галогендер, азот, күкүрт менен реакцияга кирип, калыбына келтиргичтин ролун аткарат.



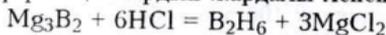
Өнөр жайларда бор нитриди жогорку температурада бор менен аммиактын аракеттенишинен алынат:



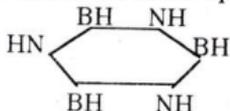
Бор галогениддери абада түтөгөн, гидролизге жеңил дуушар боло турган заттар:



Бор гидриддери бор менен суутектин түздөн-түз аракеттенишинен эмес, кыйыр реакциялардын жардамы менен алынат.



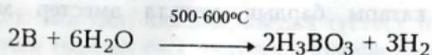
Диборанды B_2H_6 аммиактын чөйрөсүндө ысытканда $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ составындагы, физика-химиялык касиеттери боюнча бензолго окшогон суюктук пайда болот. Ал затты органикалык эмес бензол же боразол деп аташат:



Бор оксидин электр мешинде көмүр менен ысытса, катуулугу боюнча алмазга жакын бор карбиди алынат:



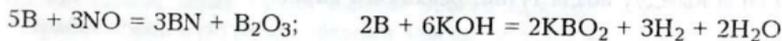
Бор суутек менен түздөн-түз аракеттенишпейт, бирок суунун буусу менен $500-600^{\circ}\text{C}$ де реакцияга кирип, бор кислотасын пайда кылат.



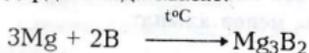
Элементардык бор концентрациялары жогорку күкүрт жана азот кислоталары менен окистенет:



Бор мындан тышкары NO, CO, SiO₂, KOH менен реакцияга кирет:



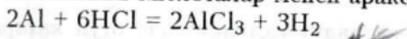
Металлдар менен борду аралаштырып ысытканда Me_xB_y тибиндеги бориддерди пайда кылат:



Алюминий, галлий, индий, таллий металлдарынын химиялык касиеттери окшош болуп, бордон бир топ айырмаланышат. Ошондуктан алюминийдин химиялык касиеттерине токтолгонубуз дурус.

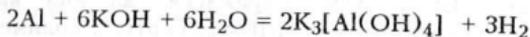
Электроддук потенциалынын сандык маанисине караганда алюминий суутекти суунун составынан оңой сүрүп чыгарышы керек эле. Бирок ал тез окисденип, нык оксиддик катмар менен капталып калгандыктан алюминий сууда эрибейт.

Алюминий кислоталар менен аракеттенишип, суутекти сүрүп чыгарат:



Уксус жана лимон кислоталары алюминий менен бөлмө температурасында реакцияга кирбейт.

Эгерде алюминий, таллий жана индий щелочтордун эритмесинде эрий турган болсо, ал эми таллий щелочтордо эрибейт.

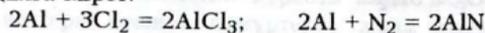


Алюминий кычкылтек менен өтө жакын болуу касиети металлургияда башка металлдарды оксиддеринен калыбына келтирүүдө пайдаланылат. Ал процесс металлургияда *алюминотермия* деп аталат.

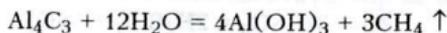


Бирок алюминий менен өтө активдүү металлдарды калыбына келтирүүгө болбойт.

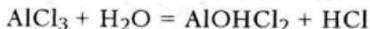
Алюминий активдүү металл катары бардык металл эместер менен реакцияга кирет:



Алюминий карбиди сууда эрип, метанды бөлүп чыгарат:



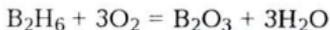
Алюминий галогениддери жеңил гидролизденгендиктен, жаңыдан алынгалары нымдуу абада түтөп, реакцияга кирет:



Алюминий суутек менен түздөн-түз реакцияга кирбейт. Анын полимердик гидриди $(\text{AlH}_3)_n$ кыйыр реакциялардын жардамы менен алынат.

14.3. Бор подгруппасындагы элементтердин бирикмелери

Бордун суутек менен бирикмеси BH_3 боран деп аталат да, анын туруктуусу диборан B_2H_6 , аны углеводороддор C_2H_6 же сыландар Si_2H_6 сымал элестетүүгө болот, химиялык касиеттери окшош болушат. Мисалы, диборан абада этилен сымал күйөт:



Борандар өтө тез күйгөндүктөн реактивдүү самолеттордо отун катарында пайдаланылат. Борандын суудагы гидролизинен орто бор кислотасы пайда болот.



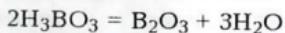
Галлий диборанга окшош Ga_2H_6 учма бирикмени, ал эми калган элементтер суутек менен майда күкүм түрүндөгү $(\text{AlH}_3)_n$, $(\text{ZnH}_3)_n$ полимердик заттарды пайда кылат, алар жөнөкөй орун алмашуу реакцияларынын жардамы менен алынат:



Бор подгруппасынын элементтери кычкылтек менен $\text{Э}_2\text{O}_3$ составындагы оксиддерди пайда кылышат, Ti_2O_3 , GaO деген оксиддер да белгилүү. Оксиддердин ичинен Al_2O_3 гана жаратылышта ар түрдүү бирикмелер түрүндө

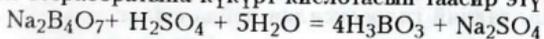
кездешет: Корунд, наждак, кызыл түстөгү рубин көгүлтүрү - сапфир, сарысы - чыгыштын топазы, сая ондүүсү - чыгыш аметисти ж.б.

Оксиддер ар түрдүү реакциялардын жардамы менен, мисалы, бор оксиди бор кислотасын ажыратуудан алынат:

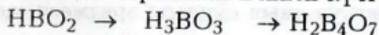


B_2O_3 кислоталык оксид болгондуктан метабор HBO_2 , орто бор H_3BO_3 кислоталарынын ангидриди болуп саналат.

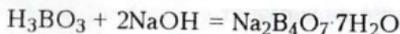
Бор кислотасы ысык сууда жакшы эриген кристаллдык зат, негизинен натрий тетраборатына күкүрт кислотасын таасир этүүдөн алынат:



Бор кислоталарынын туздары *метаборат*, *ортоборат* жана *тетраборат* деп аталат. Кислоталарынын ичинен күчтүүсү төмөнкү катар боюнча жайгашат:



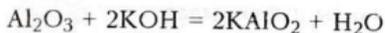
Ошондуктан натрий тетраборатын орто бор кислотасына щелочту кошуп алышат:



Оксиддер ичинен Al_2O_3 кеңири колдонулат, ал алюминийди электролиттик ыкма менен алууда, абразивдик материал, жасалма рубин, сапфир ж.б. асыл таштар катары пайдаланылат. Жаратылышта катуулугу боюнча алмаздан кийинки орунда турган корунд ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) деген минерал түрүндө кездешет.

Жаратылыштагы корунд тазалаганда кызыл жана көк түстө болот. Аларды рубин жана сапфир деп аташат. Рубин кристаллдары электромагниттик нурларды чыгаруучу генераторлордо кванттык күчөткүч күч катары пайдаланылат. Радио толкундардын күчөткүчтөрү - мазер, ал эми жарык толкунунун күчөткүчтөрү - лазер деп аталат.

Аралашмасы бар, таза эмес корунддар кайрак таштарын жасоодо пайдаланылат. Алюминий оксиди амфотердик касиетти көрсөтөт:



III А подгруппанын элементтеринин гидроксиддеринин ичинен бор кислотасын H_3BO_3 алюминий гидроксиди $\text{Al}(\text{OH})_3$ жаратылышта кездешет. Алюминийдин толук эмес гидроксиди жаратылышта диаспор же бемит деген минерал - AlOOH түрүндө кездешет.

Гидроксиддерди көбүнчө туздарынын гидролизинен алууга болот.



Алюминий гидроксиди алюминий туздарын, комплекстик бирикмелерин (К $[Al(OH)_4]$, $Ba[Al(OH)_5]$ ж.б.) алууда колдонулат. Ал амфотердик касиетти көрсөтөт:



Щелочтор менен $(Al(OH)_3)$ суусуз ысыгуудан метаалюминат жана орто алюминат деген алюминий кислотасынын туздары алынат:



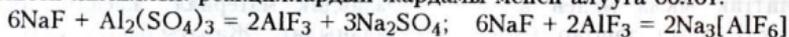
Tl_2O сууда жакшы эрип, таллий гидроксидин пайда кылат.



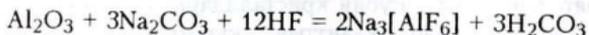
Ал негиздик касиетти көрсөтөт. $NaOH$ сыяктуу анын суудагы эритмеси щелочь болуп саналат.

Алюминий гидроксиди сыяктуу $In(OH)_3$, $Ga(OH)_3$ амфотердик касиетти, ал эми $Tl(OH)_3$ негиздик касиетти көрсөтүшөт.

Бордун үчүнчү группасынын галогениддеринин ичинен жаратылышта комплекстик бирикме криолит - натрий фторалюминаты $Na_3[AlF_6]$ кездешет. Криолитти химиялык реакциялардын жардамы менен алууга болот:



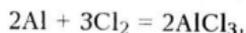
Мындан тышкары криолитти глинозем менен соданы суултулган плавик кислотасында эритүү менен алышат:



Криолит $Na_3[AlF_6]$ алюминийди электролиз ыкмасы менен гана алуу үчүн колдонулбастан, башка ак түстөгү айнектерди, эмалдарды алууда пайдаланылат.

Хлориддер ичинен $AlCl_3$ кеңири колдонулат. Суусуз $AlCl_3$ абада түтөп гидролизге учурайт. $AlCl_3$ комплекстик бирикмелердин $K_3[AlCl_6]$, $K[AlCl_4]$, кристаллогидраттарды $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, аммиактарды пайда кылат.

Суусуз $AlCl_3$ органикалык химияда Фридель - Крафтстын катализатору катарында кеңири колдонулат. Суусуз $AlCl_3$ төмөнкү реакциялардан алууга болот:



Алюминий сульфаты $Al_2(SO_4)_3$ жаратылыштагы сууларды коллоиддик бөлүкчөлөрдөн тазалоодо пайдаланылат.

Калий - алюминий сульфаты (алюмокалий ачык таштары) тери иштетүүчү өнөр жайда, пахтадан токулган кездемелерди боёодо колдонулат.

Бор жаратылышта бор кислотасы H_3BO_3 жана анын туздары - бораттар жана полибораттар түрүндө кездешет. Мисалы, бордун: бура же тинкал - $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, боркальцит - $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, боратит - $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$, пандермит - $Ca_2B_6O_{11}$, колеманит - $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, борнатрокальцит - $NaCaB_5O_9 \cdot 6H_2O$, кернит - $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, сасолин - H_3BO_3 ж.б. минералдары белгилүү. Мындан тышкары - бораттар нефть чыккан жерлерде, ал эми бор кислотасы ысык булактардын составында кездешет.

Алюминий жаратылышта талаа шпаттары - $KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_4$, $Ca(AlSiO_4)_2$, $KAl(SiO_3)_2$, корунд, наждак - Al_2O_3 түрүндө, ашпатит кендери менен бирге нефелин - $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, боксит - $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ жана криолиттин - $Na_3[AlF_6]$ составында кездешет. Алюминий ортоклаз - $K[AlSi_3O_8]$, альбит - $Na[AlSi_3O_8]$, цеолит, слюдалардын составында болот.

Галлий, индий, таллий, жаратылышта алюминийге караганда алда канча сейрек кездешкен, чачырап аз таралган элементтер болуп саналат.

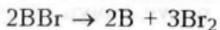
Бор, алюминий ж.б. элементтерди алардын оксиддерин калыбына келтирүү менен алышат.

Мисалы, бор бор оксидин Na , K , Mg менен калыбына келтирүү аркылуу алууга болот.

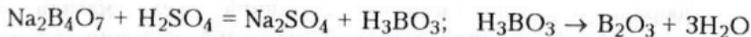


Кристаллдык борду аморфтук бор менен алюминийди балкып эритип, кайра кристаллдаштыруудан алышат. Алюминийди кристаллдык бордон бөлүп алуу үчүн суюлтулган туз кислотасына андан кийин плавик кислотасына эритишет.

Мындан тышкары кристаллдык бор ысытылган вольфрам зымынын жардамы менен галогениддерди калыбына келтиришет.



Негизинен жаратылыштагы бору бар минералдарды күкүрт кислотасында эритип, андан алынган бор кислотасын термикалык ыкма менен ажыратуудан бор оксидин алышат:



Бор жана анын бирикмелери нейтронду жакшы сиңирип алгандыктан, аларды ядролук реакторлордо жөнгө салуучу стержендерди даярдоодо колдонушат. Бор болот жана башка металл куймаларынын механикалык касиеттерин жакшырат. Техникада көбүнчө кристаллдык бордон терморегуляторлор жана пирометрлер жасалат.

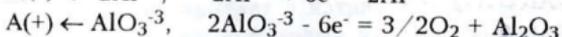
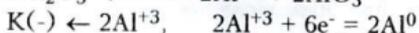
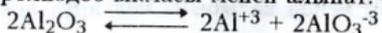
Бор айыл чарбасында өсүмдүктөргө өтө керек микроэлемент болуп эсептелет. Өсүмдүктөрдүн өсүшүнө керектүү негизги элементтер: азот, фосфор, калий, ж.б. көп өлчөмдө пайдаланылса, микроэлементтер өсүмдүктүн составында 0,001-0,0001% гана болот. Ошондуктан аз сандагы элементтери бар жер семирткичтерди *микро жер семирткичтер*, ал эми В, Сu, Мn, Zn, Мо ж.б. элементтер *микроэлементтер* деп аталат.

Микроэлементтер негизинен ферменттердин активдүүлүгүн жогорулатып, өсүмдүктөрдүн организмдеги биохимиялык процесстердин жүрүшүндө катализатордун ролун аткарат, белоктордун, нуклеин кислоталарынын, витаминдердин, сахарозанын, крахмалдын синтезин жакшыртат.

Бор микроэлемент катары өсүмдүк организмдеги углеводдук алмашууга спецификалык таасирин тийгизип, өсүмдүктүн нормалдуу өсүшүнө, клеткалардын бөлүнүшүнө, уруктун пайда болушуна В көмөктөш болот.

Бор кошулган микро жер семирткичтер катары магний бораты, бородатолит жер семирткичтери, боросуперфосфат, термыкалык бораттар (негизинен бор кислотасынын туздары) пайдаланылат.

Элементтердин алынышы. Техникада алюминий балкып эриген жаратылыштагы бокситти ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) жана криолитти $Na[AlF_6]$ электролиздөө ыкмасы менен алынат.



Алюминийди электролиз ыкмасы менен алууда технологиялык кыйынчылыктар кездешет. Биринчиден, алюминий оксиди ток өткөрбөйт: экинчиден, өтө жогорку температурада ($2050^{\circ}C$) балкып эрийт. Ошондуктан электролиз үчүн 6-8 % Al_2O_3 менен 94-92 % криолиттин $Na[AlF_6]$ аралашмасынын балкып эриген эритмеси пайдаланылат. Мындан тышкары электролиттин эрүү температурасынын төмөндөтүү үчүн CaF_2 , MgF_2 же AlF_3 кошушат. Мындай учурда электролизди салыштырмалуу төмөнкү температурада $960^{\circ}C$ жүзөгө ашырууга болот. Аноддун ролун көмүр кошулган алюминийден жасалган электролизердун каркасы аткарат.

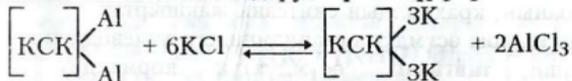
Галлий, индий жана таллий техникада алардын балкып эриген туздарын электролиздөө аркылуу алынат.

Алюминий техникада өтө көп колдонулат, андан электр тогун өткөрүүчү зымдар жасалат. Көбүнчө таза алюминий машина, самолет жасоодо жеңил куймаларды - дюраль (дюралюминий - алюминий жез, магний жана марганецтен турган куйма), кольчугоалюминий, магналий, силумин (алюминий менен кремнийдин куймасы) ж.б. алууда пайдаланылат. Алюминийден ар түрдүү үй-тиричилигине керектелүүчү идиш-аяктар, майда буюмдар жасалат. Алюминий күкүмүнөн темирди боёчу ак боёктор алынат. Металлургияда алюминий металлдарды термыкалык калыбына келтирүүдө (алюминотермия) кеңири колдонулат. Алюминийдин биологиялык мааниси да бар. Анын өтө

кичинекей концентрациялуу иону өсүмдүктүн уругунун өсүп кетишине чоң жардам берет, бирок концентрациясы көбөйүп кетсе 2 мг/л фотосинтезди жана фосфордук алмашууну бузат.

Алюминийдин кыртышта өтө көбөйүп кетиши кыртыштын кислоталуулугун жогорулатып, эритменин рН төмөндөтөт. Аны элестетүү үчүн төмөнкү схеманы талдап көрөлү.

Алюминий катиондору кыртыштын синирип алуучу комплексинин (ППК-КСК) составында болот, бирок, кыртыштагы нейтралдуу туздардын (КСИ) таасиринен алюминий катиондору сыртка сүрүлүп чыгат:



Катион алмашуучу процесстин натыйжасында пайда болгон алюминий хлориди гидролизге учурап, кыртышка ашыкча $[\text{H}^+]$ иондорун бөлүп чыгарат. Натыйжада кыртышта $[\text{H}^+]$ көбөйүп, кыртыштын рН 7ден төмөндөгөн сайын топурактын кислоталуулугу жогорулайт.



Галлий кварц термометрлерин, лампаларды жана өзгөрмө токту туруктуу токто айландыруучу түзөткүчтөрдү жасоодо, жарым өткөргүч бирикмелерди (CuSb, GaAs), оңой эрүүчү куймаларды (600Сден төмөн) алууда жана вакуумдук аппараттарды жасоодо пайдаланылат.

Индий жарым өткөргүчтөрдү жасоочу техникада (ZnSb, ZnAs) колдонулат. 20 % индий кошулган Вуд (Bi, Sn, Pb куймасы) куймасынын (620С) эрүү температурасы 450С төмөндөйт. Индий күзгү жасоодо, чагылдыргыч катары, рефлекторлордо, прожекторлордо, тиш жасоочу техникада жана ювелирдик буюмдарды жасоодо пайдаланылат. Галлий көбүнчө коргошун менен калийдин куймасы түрүндө кислоталарга чыдамдуу тетиктерди алууда колдонулат.

14.4. Скандий подгруппасындагы элементтер

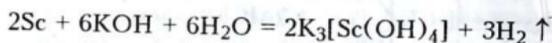
Скандий Д.И. Менделеев алдын ала айткан үч элементтин биринчи ачылганы болуп эсептелет. d- элементтердин баштоочусу болуп саналат. Анын подгруппасындагы элементтер күмүш түстүү жалтырак металлдар, жер кыртышында өтө аз таралган элементтер. Сырткы валенттик электрондору (n-1) d^1ns^2 , б.а. $\text{Э}^0 - \text{Зe}^- = \text{Э}^{+3}$ окистенүү даражасын көрсөтүшөт. Алардын калыбына

келтиргич касиети Sc ден Ac ди көздөй жогорулайт. Скандий менен иттрий жеңил, калгандары оор металлдарга кирет.

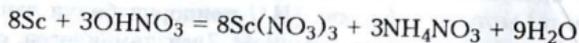
Бул металлдар химиялык касиеттери боюнча калыбына келтиргичтер. Ысытканда кычкылтек, күкүрт, азот жана галогендер менен реакцияга кирет:



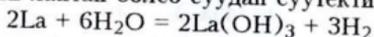
Скандий щелочтордун суудагы эритмелеринен суутекти сүрүп чыгара алат:



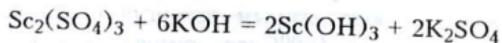
Бул металлдар кислоталарда да оной эрийт:



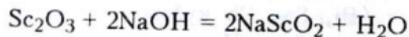
Ал эми лантан болсо суудан суутекти сүрүп чыгарат:



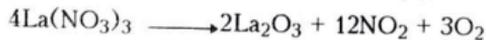
Скандий подгруппасындагы элементтердин оксиддери негиздик оксиддер болуп саналат, бирок, алар сууда эрибегендиктен, алардын гидрооксиддерин тиешелүү туздарына щелочторду кошуудан алышат:



Скандий оксиди амфотердик касиетти көрсөтөт:

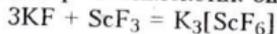


Скандий, иттрий, лантан оксиддери $\text{Э}_2\text{O}_3$ өтө кыйындык менен эригендиктен, аларды элементтердин нитраттарын ысытып ажыратуудан алышат:



Бул оксиддерге $\text{Э}(\text{OH})_3$ гидроксиддери туура келет. Алардын ичинен скандий гидроксиди амфотердик касиетти көрсөтөт, ал эми $\text{Y}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ac}(\text{OH})_3$ катарында негиздик касиеттери жогорулайт.

Скандий туздарынын ичинен ScCl_3 , $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ сууда жакшы эришет да, суу эригенде гидролизге учурашат. Элементтердин Э^{+3} бирикмелери комплекстик бирикмелерди пайда кылууга жөндөмдүү келишет:



Скандий подгруппасындагы элементтердин бирикмелеринин ичинен Sc_2O_3 ферриттердин куймаларын алууда, ЭЭМ де колдонулуучу машиналардын, радиотехникалардын тетиктерин жасоодо пайдаланылат.

Иттрий оксиди Y_2O_3 радиотехникада азыр кеңири колдонулуучу эсептөөчү приборлордун тетиктерин жасоодо, иттрий кошулган ферриттердин куймаларын алууда колдонулат.

Лантан оксиди La_2O_3 оптикалык айнектердин жарыкты чагылдыруу жөндөмдүүлүгүн жогорулатууга пайдаланылат.

Скандий подгруппасындагы металлдардын стандарттык электроддук потенциалдары терс сан болгондуктан, аларды негизинен балкып эриген хлориддерин, нитраттарын электролиздөө ыкмасы жана жогорку температурада бирикмелеринен активдүү металлдар менен калыбына келтирүүдөн алышат:



Скандий подгруппасындагы металлдар сейрек кездешип өндүрүлгөндүктөн, негизинен ар түрдүү куймалардын касиеттерин жакшыртуу үчүн кошулат. Мисалы, лантан тез күйүүчү куймаларды даярдоодо пайдаланылат. Ал эми лантан бирикмелери глазуурларды, сүрөт ишинде колдонулуучу оптикалык айнектерди жасоодо жана айыл чарба өсүмдүктөрүнүн өсүшүн тездетүүчү микроэлемент катарында колдонулат.

14.5. Лантаноиддер жана актиноиддер

Биз жогоруда лантаноиддер лантанга, ал эми актиноиддер актинийге окшош деп белгилегенбиз. Алардын көпчүлүк физикалык жана химиялык касиеттери окшош. Ошондуктан төмөн жакта алардын жаратылыштагы бирикмелери, алынышы жана колдонулушуна кыскача токтолуп өтөлү.

Лантаноиддер жаратылышта лантан менен иттрий кендеринен составында кездешет. Сейрек кездешүүчү металлдардын негизги минералдары: моноцит - ErO_4 , бастезит ErFCO_3 , лопарит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Er})_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ эсептелет.

Лантаноиддердин ичинен прометий жер шарында кездешпейт. Ал 1947 ж. урандын ядросунун бөлүнүшүндө жасалма жол менен алынган. Калган лантаноиддердин жаратылышта туруктуу изотоптору бар.

Актинийдердин ичинен уран, нептуний жана плутоний жаратылышта кездешет. Мисалы, торит ThSiO_4 , уранит $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$, $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$ же U_3O_8 ж.б. Калгандары ядролук реакциялардын жардамы менен U^{239} дан жасалма түрдө 1940-1961 ж. алынган. Бирок кээ бир элементтердин бир нече гана атомдору алынгандыктан алар жөнүндө маалыматтар аз. Эгерде актиноиддердин биринчи жети элементи жакшы изилденсе, калгандары жөнүндө маалымат жокко эсе.

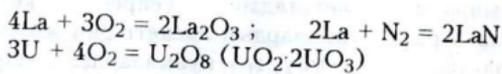
Лантаноиддер бар кендери биринчи иретте азот же күкүрт кислотасы менен иштетилет. Алынган эритмелерден лантаноидтерди ион алмашуу

хроматографиясынын жардамы менен бири-биринен фракциялап бөлүп алышат.

Лантаноиддерди алардын хлориддеринин же фториддеринин эритмелерин элетролиздөө менен жана активдүү металлдар менен калыбына келтирип алууга болот.

Лантаноиддер негизинен болоттун сапатын жакшыртуу үчүн колдонулат. Чоюндун составына кошулган лантаноиддер (мишметаллдар-аралашма металлдар), мисалы, ферродерий анын сапатын, бекемдигин жогорулатат. Мындан тышкары лантаноиддер айнек чыгаруучу өнөр жайда түстүү айнектерди жасоодо пайдаланылат.

Химиялык активдүүлүгү боюнча лантаноиддер менен актиноиддер щелочтуу жана щелочтуу жер металлдарынан кийин турушат. Стандарттык элетроддук потенциалдары терс чоңдуктар $Ce = -2,48$, $Gd = -2,40$, $Th = -2,39$, $Lu = -2,25$. Нымдуу абада тез окистенишет, $200^{\circ}C-400^{\circ}C$ ге чейин ысыгканда абада күйүп, тиешелүү оксиддерди, нитриддерди пайда кылышат.

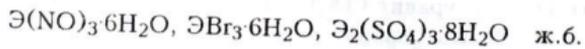


Күкүм түрүндөгү церий абада өз алдынча күйүп кетет. Анын ушул шпрофордук касиети «Кремней» деп аталган куймаларды (алардан оттук жасалат), караңгыда жарык чыгаруучу ок дарыларды даярдоодо колдонулат.

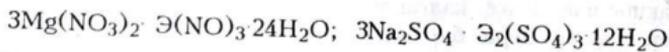
Лантаноиддер бөлмө температурасында галогендер, ал эми ысытканда азот, күкүрт, кремний, фосфор, суутек менен аракеттенишет, көпчүлүк металлдар менен интерметаллиддерди пайда кылат. Кислоталарда эрийт, щелочтор менен аракеттенишпейт.

Лантаноиддердин оксиддери E_2O_3 жогорку температурада эрийт, негиздик касиетти көрсөтүшөт, алар сууда эрибейт, туз жана азот кислоталарында жакшы эрийт. Гидрооксиддери $E(OH)_3$ орун алмашуу реакциясынын жардамы менен алынат, сууда начар эриген заттар.

Туздарынын ичинен лантаноиддин хлориддери ECl_3 , нитраттары $E(NO)_3$, сульфаттары $E_2(SO_4)_3$ сууда жакшы, ал эми фториддери EF_3 , карбонаттары $E_2(CO_3)_3$, фосфаттары EP_4 начар эришет. Сууда эриген туздары ар түрдүү составдагы кристаллогидраттарды - аквакомплекстерди пайда кылат:



Лантаноиддерге тиешелүү кош туздар да белгилүү:



Лантаноиддердин оксиддери, нитриддери, карбиддери жогорку температурада эригендиктен отко чыдамдуу керамикаларды жасоодо пайдаланылат.

Лантаноиддерге негизинен E^{+3} мүнөздүү, бирок церийдин Ce^{+4} , мисалы, CeF_4 , $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ж.б., ал эми европий, самарий жана иттербийдин E^{+2} бирикмелери белгилүү: ErO , $\text{Er}(\text{OH})_2$ - негиздик касиетти көрсөтүшөт. BaSO_4 сыяктуу SmSO_4 , Er SO_4 сууда эрибейт.

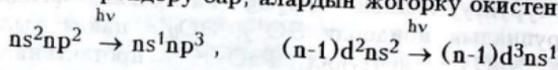
Актиноиддерге E^{+3} , E^{+4} башка E^{+5} жана E^{+6} мүнөздүү. Алар жогорку окистенүү даражаларында туруктуу келишет. Pa_2O_5 , PaCl_5 жана оксиддердин аралашмасынан турган группалык иондорду EO^{+2} , EO_2^{+2} пайда кылышат. Мисалы, UO_2^{+2} - уранил, NpO_2^{+2} - нептунил, PaO_2^{+2} - протактинил ж.б. Көрсөтүлгөн иондордун туздары көп алынган. Мисалы, $(\text{PaO}_2)_2\text{SO}_4$, PaO_2OH , PaO_2Cl , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, UO_2Cl_2 ж.б. белгилүү.

Актиноиддер, анын ичинен уран атом бомбаларын жана реакторлорду иштетүүдө, отун катарында колдонулат.

15 - глава. ТӨРТҮНЧҮ ГРУППАНЫН ЭЛЕМЕНТТЕРИ

15.1. VI грппанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү

Төртүнчү группанын башкы подгруппасынын элементтеринин ичинен С менен Si металл эместер, ал эми калай менен коргошун жана кошумча подгруппанын элементтери металлдар. Башкы подгруппадагы элементтердин сырткы электрондук катарында ns^2np^2 , ал эми калгандарында $ns^2(n-1)d^2$ төрттөн электрондору бар, алардын жогорку окистенүү даражасы Θ^+4 же Θ^-4 .



Бардык элементтер бирикмелеринде инерттүү газдын конфигурациясына ээ болушу үчүн төрт электронду кошуп же берип жибериши керек

$$\begin{aligned}\Theta^0 - 4e^- &= \Theta^+4, \\ \Theta^0 + 4e^- &= \Theta^-4\end{aligned}$$

№15.1-таблицада төртүнчү группанын элементтеринин негизги физикалык константалары келтирилген.

Таблицада көрсөтүлгөндөй р-элементтер негизинен Θ^-4 , Θ^+2 , Θ^+4 , d-элементтер көбүнчө Me^+2 , Me^-4 окистенүү даражасын көрсөтүшөт.

Элементтердин ичинен көмүртектин, кремнийдин жана калайдын бир нече аллотропиялык түрлөрү белгилүү. Көмүртек - алмаз, графит, аморфтуу көмүртек - карбин, кремний - кристаллдык жана аморфтук, ал эми калай - тетрагоналдык, ромбикалык, боз калай түрүндө кездешет. Титан, цирконий, гафний гексагоналдык торчолордо кристаллданышат. Алмаз, цирконий, кремний катуу, ал эми калай менен коргошун жумшак металлдарга кирет.

15.2. Көмүртек жана кремний

Көмүртек таза түрүндө үч аллотропиялык түрдө кездешет. Алардын ичинен алмаз - кубдук, ал эми графит гексагоналдык системадагы кристаллдык торчолорду пайда кылса, аморфтуу көмүртек-карбин структурасыз зат болуп саналат.

Көмүртек кандай гана аллотропиялык түрдө болбосун жытсыз, даамсыз, кыйындык менен балкып эриген зат. Ал дээрлик органикалык эриткичтерде, сууда эрибейт.

Алмаз түссүз, тунук, өтө катуу зат. Ал жарыкты абдан жакшы чагылдырат. Электр тогун өткөрбөйт, жылуулукту начар өткөрөт, кислоталардын жана щелочтордун эритмелеринде туруктуу болот. Алмаз жаратылышта Түштүк Африкада, Бразилияда, Мексикада, Индияда, АКШнын

Төртүнчү группанын элементтеринин физикалык константалары

Элементтин аты, символу	Атом радиусу, А	Ион радиусу, А	Иондоштуруу энергиясы, эВ	Терс электрлүүлүгү	Тыгыздыгы, г/см ³	Балкыш эрүү температурасы, °С	Электрондук конфигурациясы	Окстенүү даражасы	Стандарттык электроддук потенциалы φ°, в
<i>Башкы подгруппанын элементтери</i>									
Көмүртек, С	0,77	C ⁺ 40,20 C ⁻ 42,60	11,26	2,5	алмаз 3,5 граф. 2,26	3500	[He] 2s ² 2p ²	C ⁺ 2, C ⁻ 4	Ме эмес
Кремний, Si	1,18	Si ⁺ 40,39	8,15	1,8	крист. 2,33	1423	[Ne] 3s ² 3p ²	Si ⁺ 2, Si ⁺ 4 Si ⁻ 4	Ме эмес
Германий, Ge	1,39	Ge ⁺ 4 0,44 Ge ⁺ 2 0,65	7,88	1,8	5,36	937,2	[Ar] 4s ² 4p ²	Ge ⁺ 2, Ge ⁺ 4 Ge ⁻ 4	Ме эмес
Калай, Sn	1,58	Sn ⁺ 4 0,67 Sn ⁺ 2 1,02	7,34	1,8	тегр. 7,31 ромб. 6,56	231,8	[Kr] 5s ² 5p ²	Sn ⁺ 2, Sn ⁺ 4 Sn ⁻ 4	Sn/Sn ⁺ 2 -0,14 Sn/Sn ⁺ 4 +0,05
Коргошун, Pb	1,75	Pb ⁺ 4 0,76 Pb ⁺ 2 0,26	7,41	1,8	11,34	327,4	[Xe] 6s ² 6p ²	Pb ⁺ 2, Pb ⁺ 4 Pb ⁻ 4	Pb/Pb ⁺ 2 -0,13 Pb/Pb ⁺ 4 +80
<i>Кошумча подгруппанын элементтери</i>									
Титан, Ti	1,49	Ti ⁺ 3 0,69 Ti ⁺ 4 0,64	6,82	1,5	4,49	1677	[Ar] 3d ² 4s ²	Ti ⁺ 2, Ti ⁺ 3 Ti ⁺ 4	Ti/Ti ⁺ 2 -1,75
Цирконий, Zr	1,58	Zr ⁺ 4 0,82	6,93	1,4	6,52	1852	[Kr] 4d ² 5s ²	Zr ⁺ 2, Zr ⁺ 3 Zr ⁺ 4	
Гафний, Hf	1,57	Hf ⁺ 4 0,82		1,3	13,31	2222	[Xe] 5d ² 6s ²	Hf ⁺ 2, Hf ⁺ 3 Hf ⁺ 4	

Каллифорния штатында, Якутия көп кездешет. Сүрүлүп, өтө жылмаланган алмаз бриллианттар деп аталат.

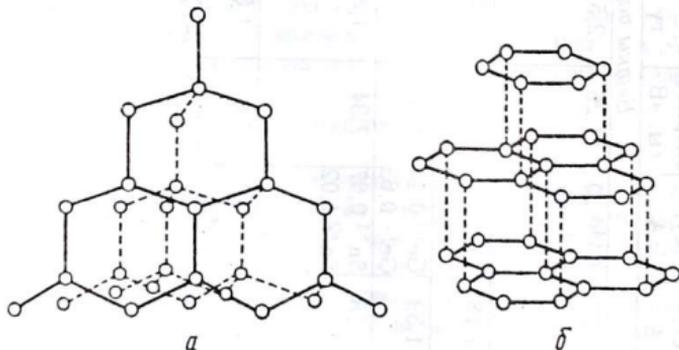
Тунук эмес алмаздан кесүүчү, жылмалоочу буюмдар, техникада бургулар, металлдарды көзөгүчтөр, айнек кесүүчү аспаптардын тетиктери ж.б. жасалат.

Графит тунук эмес майланышкан зат, алмазга караганда жаратылышта көп кездешет. Сибирде, Цейлондо графиттин көп запастагы кендери кездешет, графиттен карандаштын өзөгүн, металлдарды эритүүчү тигелдер, электроддор, кара боёктор жасалат.

Жасалма ыкма менен алынган графит (кокс менен кремнеземду электрмештерде 3000°C ге чейин ысытуудан алынат) атомдук реакторлордо нейтрондордун ылдамдыгын азайтуучу зат жана электрод катары кеңири колдонулат.

Алмаз менен графиттин мындай кескин айырмачылыктары алардын кристаллдарынын түзүлүшү менен түшүндүрүлөт (15.1 -сүрөт). Алмазга sp^3 гибридешүү жооп берет. Көмүртектин ар бир атому тетраэдрдин борборунда жайгашат да, анын төрт чокусунда башка көмүртектин төрт атому бирдей аралыкта жайгашкан.

Ал эми графитке sp^2 гибридешүүсү туура келет. Анда көмүртектин атомдору өз ара параллель жайгашкан. Бирок алты бурчтук тегиздиктердин ортосундагы аралыктарга салыштармалуу чоң болот да, Ван-дер-Ваальс күчтөрү начар болот. Жыйынтыктап айтканда графиттин кристаллдары өз ара параллель жайгашкан начар байланышкан тегиздиктерден турат. Ошондуктан сырткы күчтөрдүн таасиринен, алар жалпак бөлүкчөлөргө оңой бөлүнүп кетет.



15.1-сүрөт. Алмаздын (а) жана графиттин (б) кристаллдарындагы көмүртектин атомдорунун жайгашышы

Карбин катуу зат, биринчи жолу 60- жылдарда советтик окумуштуулар тарабынан алынган, ал көмүртектин полимери болуп саналат



Карбинге sp гибридизациясы мүнөздүү, ал көмүртектин жарым өткөргүчтүк касиетине ээ болгон дагы бир аллотропиясы.

Аморфтуу көмүртек көмүр, таш көмүр, жыгач көмүрү, кокс, сөөк көмүрү ж.б. түрүндө кездешет. Ышты катуу, суюк, газ отундарын толук эмес күйгүзүүдөн алышат. Ыштан типографиялык, теринин кара боёктору, туш, каучукту резинага айландырууда бириктирүүчү зат катары пайдаланылат.

Жыгач көмүрү жыгачты кургак буулантып айдоодон, б.а. жыгачты абасыз ысытуудан алынат, металлургияда жогорку сапаттуу чоюндарды өндүрүүдө, жезди рафиндөөдө (кошумча тазалоодо) жана активдештирилген көмүрдү алууда колдонулат. Активдештирилген көмүр жакшы адсорбент катары газдарды, бууну, жыттуу заттарды жакшы сиңирип алат, противагаздарды толтурууда, медицинада, үй-тиричилигинде кеңири колдонулат.

Кокс- бул таш көмүрдү кургак буулантып айдоодон, б.а. таш көмүрдү абасыз ысытуудан алынат. Кокс негизинен металлургияда отун катары жана таза металлдарды алууда калыбына келтиргич катары колдонулат.

Кремний таза түрүндө эки аллотропиялык түрдө кездешет. Кристаллдык кремний боз, жалтырак, морт сына турган зат, Моостун шкаласы боюнча катуулугу 7-ге барабар, кристаллдары октаэдр формасында болот, электр тогун жакшы өткөрөт.

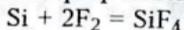
Аморфтук кремний- күрөң түстөгү күкүм, ал көп аралашмалардан турат жана кристаллдык кремнийге караганда химиялык реакцияларга жеңил кирет.

Кремний ферросилиций түрүндө темирди жана болотту өндүрүүдө, кремний органикалык бирикмелерди синтездөөдө кеңири колдонулган $SiCl_4$ жана суутекти алууда, ар түрдүү кремний кошулган куймаларды, кислотага туруктуу материалдарды жасоодо кеңири пайдаланылат. Көмүртек менен кремний галогендер ж.б. металл эместер менен аракеттенишет.

Көмүртек менен кремнийдин химиялык касиеттери жөнүндө сөз болгондо алардын аморфтук жана кристаллдык түрлөрүн эске алуу зарыл. Кристаллдык көмүртек (алмаз) жана кремний дээрлик инерттүү заттар. Аларга көпчүлүк химиялык реагенттер таасир эте алышпайт. Жогорку температурада алмаз, кристаллдык кремний кычкылтек, азот кислотасы жана «падыша арагы» менен аракеттенишет. Химиялык реакцияга алмазга караганда графит, аморфтуу көмүр жеңил киришет. Көмүртек менен кремний абада күйөт жана башка окистендиргичтер менен окистенишет:



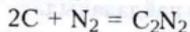
Кремний фтор менен бөлмө температурасында реакцияга кирет:



Ал 1000°C де азот менен, ал эми 2000°C де көмүртек менен аракеттенишет:



Жогорку температурада көмүртек азот менен кошулуп, уулуу газ - дицианды пайда кылат:

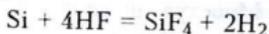


Көмүртек менен кремний окистендиргичтин да ролун аткарышат:

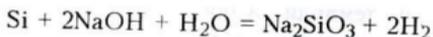


Көмүртектин сүүтек менен болгон бирикмелери - углеводороддор органикалык химия курсунда кеңири окулат.

Көмүртектин металлдар менен болгон бирикмеси карбиддер - Al_4C_3 , CaC_2 , VC , ZnC , Fl_3C , ал эми кремнийдин металлдар менен бирикмеси силициддер деп аталат - Mg_2Si , Al_4Si_3 . Кислоталардын эритмелери көмүртек менен кремнийге таасир кылбайт. Кремний плавик кислотасында HF гава эрийт.



Көмүртектен айырмаланып, кремний щелочтор менен реакцияга кирип, сүүтекти бөлүп чыгырат:



15.3. Көмүртек бирикмелери

Көмүртек менен кремний жаратылышта кеңири таралган. Алар органикалык жана органикалык эмес заттардын составына кирет.

Көмүртек минерал түрүндө (көмүр кислотасынын туздары MeCO_3) жана эркин абалында жаратылышта кеңири таралган. Мисалы, сода- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, пирсонит - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, магнезит- MgCO_3 , доломит- $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, акиташ шпаты (акиташ, мрамор, бор) CaCO_3 - ветерит- BaCO_3 , темір шпаты- FeCO_3 , марганец шпаты MnCO_3 , цинк шпаты - ZnCO_3 ж.б.

Сууда эриген туздар $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, ал эми абада көмүртек CO_2 түрүндө кездешет. Жер кыртышында көмүртек ар түрдүү органикалык заттардын составында болот. Мисалы, белоктордун, майлардын, углеводдордун, витаминдердин, нефтинин парафиндин, асфальттын,

органикалык дары- дармектердин ар түрдүү органикалык боёктордун, каучук ж.б. заттардын негизги составынын көмүртек түзөт.

Мындан тышкары жаратылышта графит жана алмаз катуу көмүр кендери түрүндө көп кездешет. Антрациттин составында көмүртек 90 % ке жакын болот, кадимки таш көмүрдө 75-90 %, күрөң көмүрдө 65-75 %, трофто 55-65 % көмүртек болот. Суюк нефтинин составында 83-86 % көмүртек бар. Жаратылыш газында углеводороддордон турары белгилүү.

Көмүртек бирикмелеринин ичинен карбиддер кеңири колдонулат. IV, V, VI группанын кошумча подгруппасындагы Ti, V, Cr карбиддери катуулугу, температурага туруктуулугу жагынан техникада кесүүчү, бургулоочу ж.б. аспаптар түрүндө кеңири колдонулат.

Азыркы мезгилде бир нече металлдардан турган, баалуу касиеттерге ээ болгон вольфрам карбидин алмаштыруучу татаал карбиддер кеңири пайдаланылууда көмүртек менен кремнийдин бирикмеси (карборунд) SiC жана бор карбиди B₄C өтө катуулугу, температурага туруктуулугу жана химиялык жактан инерттүүлүгү менен айырмаланат.

Тескерисинче кээ бир карбиддер суу жана кислота менен активдүү реакцияга кирет. мисалы кальцийдин карбиди сууда ацетиленди бөлүп чыгарат:



Көмүртектин кычкылтек менен болгон бирикмелеринин ичинен CO жана CO₂ белгилүү, 3000°C тегерегинде ушул эки оксиддин ортосунда термикалык теңдештик жетишилет:



Көмүртек кош оксиди дем алуу, чирүү ачуу процессинде бөлүнүп чыгат, ал абадан 1,5 эсе оор, түссүз, жытсыз газ. Көмүр кычкыл газы төмөнкү температурада суюктукка айланат, андан ары температураны төмөндөтүүдөн карга окшогон «куркак муз» деп аталган массага айланат. Көмүр кычкыл газынын суудагы эритмеси начар кислота:



Активдүү металлдар CO₂ ден кычкылтекти тартып алып, көмүртекти калыбына келтирет:



Өтө чоң басым астында CO₂ аммиак менен кошулуп, айыл чарбасында кеңири пайдалынган карбамидди пайда кылат:



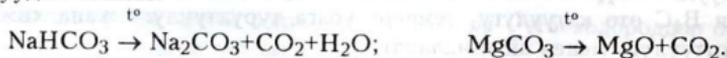
Көмүртек кош оксиди карбонаттар жана щелочтордун эритмелери менен аракеттеншет.



Лабораторияда CO_2 Кипп аппаратында төмөнкү реакциянын негизинде алынат.



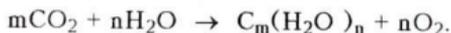
Мындан тышкары CO_2 гидрокарбонатты NaHCO_3 же магнийдин карбонатын бысытуудан алынат:



Көмүртектин кош оксиди акиташ таштарын күйгүзгөндө бөлүнөт:

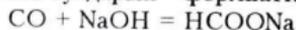


Көмүр кычкыл газы абага көбүрөөк бөлүнүп чыкканы менен аны өсүмдүктөрдүн жашыл жалбырагы сиңрип фотосинтез процесси таза кычкылтекти бөлүп чыгарып турат.

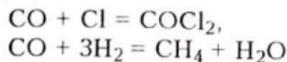


Ошондуктан жалпысынан атмосферада CO_2 белгилүү өлчөмү сакталып турат. Көмүртектин кош оксиди CO_2 кант чыгаруучу өнөр жайларда, соданы алууда, ар түрдүү суусундук ичимдиктерин чыгарууда, карбонаттарды, гидрокорбонаттарды синтездөөдө, муздаткычтарда, жашылча-жемиштерди консервалоодо жана өрт өчүрүү ишинде кеңири колдонулат.

Көмүртек оксиди CO түссүз, жытсыз уулуу газ. Ошондуктан ал "ИС" газы деп аталат, сууда дээрлик эрибейт, туз пайда кылбоочу оксиддерге кирет. Бирок, ал жогорку температурада реакцияга кирип кумурска кислотасынын HCOOH туздарын - формиаттарды пайда кылат.

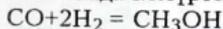


Көмүртектин (II) оксиди калыбына келтиргич катары көпчүлүк заттар менен реакцияга кирет.

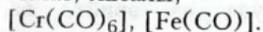


Акыркы реакция көмүртек оксидин гидратташтыруу (Фишер реакциясы) деп аталат да, техникада катуу жана суюк углеводородду (жасалма нефтини) алууда колдонулат.

Техникада көмүртек оксидинен метил спирти алынат.



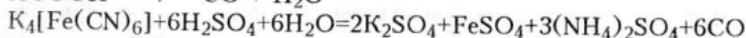
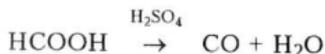
Көмүртек оксиди CO полярдуулугу өтө аз молекула болуп саналат. Ал комплекстик бирикмелерде лиганд катары жана металлдардын карбонилдерин пайда кылат, мисалы,



Газдардын аралашмаларынан көмүртек оксидин CuCl дун аммиактагы эритмеси аркылуу бөлүп алууга болот, себеби ал туруктуу комплексти пайда кылат: $[\text{CuCO} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$

Көмүртек (II) оксиди кандын составындагы гемоглобин менен реакцияга кирип, натыйжада анын кычкылтектеги сиңирүү жөндөмдүүлүгүн начарлатат. Ошондуктан адам баласы CO менен дем алганда кычкылтектин жетинсиздигинен өлүмгө дуушар болот.

Лабораторияда CO кумурска кислотасына жана сары кан тузуна $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрацияланган H_2SO_4 кошуудан алынат.



Көмүтөк (II) оксидин жогорку температурада кычкылтек жетпшсиз чөйрөдө көмүрдү күйгүзүүдөн алышат.

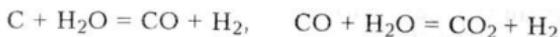


Техникада өтө ысытылган көмүрдүн үстүнөн көмүртек (IV) оксидин өткөрүүдөн пайда болот:



Өнөр жайларда көмүртек оксиди генератор, суу газы ж.б. аралашмалар түрүндө алынат. Генератор газы (~25 % CO, 70 % N_2 , 4 % CO_2 жана аз сандагы CH_4 , H_2O) атайын жасалган генератор мештеринде таш көмүрдү күйгүзүүдөн бөлүнүп чыгат.

Ал эми суу газын алуу үчүн ушул эле генератордо күйүп жаткан көмүрдүн үстүнө суунун буусу жиберилет.

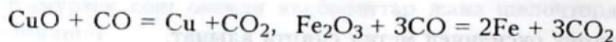


Аралашма газ суу менен кошо абаны өткөрүүдөн да алынат.

(50 % CO, 15 % H_2 , 5 % CO_2 , 50 % N_2),

Көмүртек (II) оксиди органикалык синтезде колдонулат. Андан метанол, кумурска кислотасы, фосген, ж.б. алынат, күчтүү калыбына келтиргич

болгондуктан металлургияда металлдарды оксиддерин калыбына келтирип алууда пайдаланылат.



Көмүртек (II) оксиди CO туз пайда кылбоочу, ал эми көмүртек (IV) оксиди CO₂ туз пайда кылуучу, кислоталык оксид болуп саналат. Көмүр кычкыл газы CO₂ көмүр кислотасынын ангидриди деп да аталат.

Ага эки негиздүү көмүр кислотасы H₂CO₃ туура келет.

Көмүр кислотасы начар кислота, сууда аз эрийт, баскычтуу диссоцияланат:

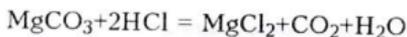


Көмүр кислотасы негизинен карбонаттарды CaCO₃, Na₂CO₃ ж.б., гидрокарбонаттарды Mg(HCO₃)₂, KHCO₃ пайда кылат. Көмүр кислотасынын туздарынын ичинен гидрокарбонаттар сууда жакшы эрийт.

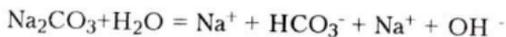
Гидрокарбонаттар жана карбонаттар ысытканда ажырап кетишет.



Карбонаттар кислоталардын таасиринен да ажырайт.



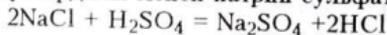
Карбонаттардын жана гидрокарбонаттардын суудагы эритмелери щелочтуу реакцияны көрсөтүшөт.



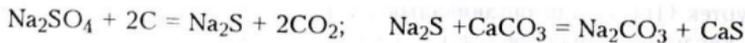
Көмүр кислотасынын туздарынын ичинен сода - Na₂CO₃·10H₂O, иччилүүчү сода - NaHCO₃, поташ - K₂CO₃ жана акиташ таштары - CaCO₃ техникада зор мааниге ээ. Суусуз CaCl₂ менен кургатылган Na₂CO₃ кальцинирленген сода деп аталат.

Сода адам баласына мурунтан эле белгилүү болгон. Аны самын жана айнек жасоодо кеңири колдонушкан. Соданы деңиздин түбүндө өскөн өсүмдүктөрдү күйгүзүүдө же содасы бар көлдөрдөн алышкан, өнөр жайларда соданы үч түрдүү ыкма менен алып жүрүшөт.

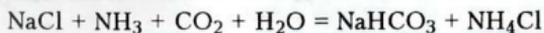
а) *Леблан ыкмасы.* Мында кайнатма туз менен концентрацияланган H₂SO₄ жардамы менен натрий сульфаты алынат.



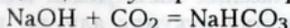
Алынган натрий сульфатын көмүр, андан кийин кальцийкарбонаты менен кошуп ысытышат.



б) Сольвей ыкмасы боюнча соданы NaCl эритмеси аркылуу аммиакты жана көмүр кычкыл газын өткөзүп алышат:

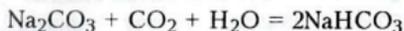


в) Щелочтун эритмеси аркылуу CO₂ өткөзүп соданы алышат:

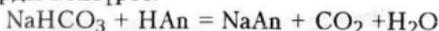


Азыр сода көбүнчө Сольвей ыкмасы менен алынат, ал техникада өтө керектүү продуктулардын бири. Соданы айнек, самын жасоодо, текстиль өнөр жайында, бура, фосфат ж.б. заттарды алууда, минералдык майларды тазалоодо, кир кетирүүчү зат катары жана суунун шорлуулугун жоюуда пайдаланышат.

Ичилүүчү сода - NaHCO₃ ак кристаллдык зат, сууда жакшы эрийт, анын суудагы эритмеси щелочтуу реакцияны көрсөтөт, ичилүүчү соданы содага көмүр кычкыл газын кошуудан алышат.



Ичилүүчү сода NaHCO₃ медицинада ашказан маңызынын кислоталуулугу жогорулаганда нейтралдаштыруу үчүн, ачыткыч катары нан бышырууда кеңири колдонулат, себеби ичилүүчү сода камырдагы органикалык кислоталар менен аракеттенишип көмүр кычкыл газын бөлүп чыгарат. Бөлүнүп чыккан CO₂ камырды көптүрөт:

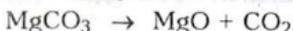


Ысытканда да NaHCO₃ термикалык ажыроого дуушар болуп CO₂ бөлүнүп чыгат:

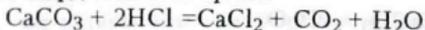


Поташ K₂CO₃ химиялык касиети жана алуу ыкмасы боюнча содага окшош. Бирок Сольвей ыкмасы менен поташты алууга болбойт, себеби KHCO₃ ичилүүчү содага караганда сууда жакшы эрийт. Поташ K₂CO₃ самын, айнек өндүрүүдө жана боек катарында пайдаланылат.

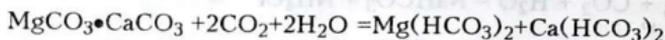
Магний жана кальций карбонаттары MgCO₃, CaCO₃ жаратылышта кеңири таралган: магнезит - MgCO₃, доломит MgCO₃·CaCO₃. Аларды ысытса ажырайт.



Кислоталарда жакшы эрийт.



Жаратылыштагы магнезит $MgCO_3$ жана доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ абадагы көмүр кычкыл газынын таасиринен гидрокарбонаттарды пайда кылуу менен ажырайт:

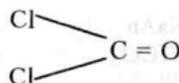
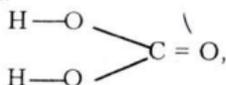


Магнезит менен доломит отко чыдамдуу материалдарды жана башка магний, кальций туздарын алууда колдонулат. Жасалма ыкма менен алынган магний гидроксокарбонаты $(MgOH)_2CO_3$ тиш жуучу күкүмдү алууда, кагаз, каучук чыгарууда толуктоочу зат катары пайдаланылат, ак магнезия медицинада колдонулат.

Кальций карбонаты $CaCO_3$ жаратылышта акиташ таштары - бор, мрамор түрүндө тоо кендеринде кездешет. Химиялык касиети жагынан $CaCO_3$ магний карбонатына окшош. Ал курулуш материалдары - цемент, акиташ катары кеңири колдонулат. Магний, кальций гидрокарбонаттары суунун убактылуу шорлуулугуна алып келет, бирок аларды кайнатса эле суунун убактылуу шорлуулугу жоюлат:



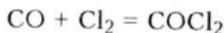
Магний жана кальций сульфаттары $MgSO_4$, $CaSO_4$, хлориддери $MgCl_2$, $CaCl_2$ суунун туруктуу шорлуулугун пайда кылышат. Көмүртек башка бирикмелеринин ичинен маанилүүлөрү көмүртек оксихлориди $COCl_2$, тетрахлориди CCl_4 , оксисульфиди COS , дисульфиди ж.б. Көмүртек оксихлориди фосгенди $COCl_2$ көмүр кислотасынын хлор ангидриди катарында кароого болот.



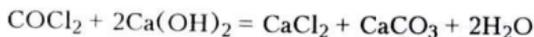
Ал сууда гидролизге учурайт дагы, эки кислотаны пайда кылат,



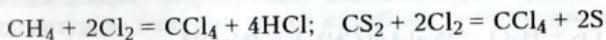
Фосген техникада көмүртек оксиди менен хлордун аракеттенишинен алынат.



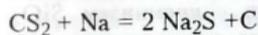
Фосген өтө уулуу зат, ал биринчи дүйнөлүк согушта ууландыруучу зат катары колдонулган. Азыркы кезде көпчүлүк органикалык бирикмелерди, боек заттарын алууда пайдаланылат. Фосгенден сактануу үчүн өчүрүлгөн акиташ колдонулат.



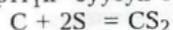
Көмүртек галогениддеринин ичинен CCl_4 жакшы эриткич, ал түссүз, өзүнө мүнөздүү жыты бар суюктук, эриткич катары жана медицинада кеңири колдонулат. Ал метанга же көмүртек сульфидине хлорду кошуудан алынат:



Көмүртек сульфиди CS_2 түссүз, өзүнө мүнөздүү жыты бар зат, ал калыбына келтиргичтин да, окистендиргичтин да касиетин көрсөтөт.



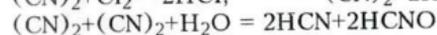
Техникада көмүртек дисульфиди ысытылган жыгач көмүрүнүн үстүнөн күкүрттүн буусун өткөрүүдөн алынат:



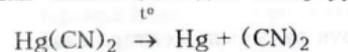
Ал майларды, чайырларды ж.б. эритүүчү органикалык эриткич катары колдонулат.

Көмүртектин азот менен болгон бирикмелеринин ичинен дициан $(\text{CN})_2$, синиль кислотасы HCN чоң мааниге ээ.

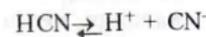
Дициан - түссүз, кескин жыттуу, өтө уу газ, химиялык жактан калыбына келтиргичтин жана окистендиргичтин ролун аткарат, диспропорция реакцияларына дуушар болуучу зат.



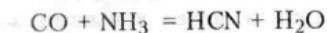
Дициан сымап цианидин ажыртуудан алынат.



Синиль кислотасы HCN - түссүз, кескин жыттуу, уу суюктук, анын суудагы эритмеси начар кислота болуп эсептелинет:

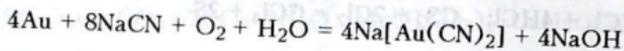


Синиль кислотасы техникада көмүр оксиди менен аммиакты жогорку температурада ысытуудан алынат:



Синиль кислотасынын туздары **ц и а н и д д е р** деп аталат. Синиль кислотасы уулуу зат катары айыл чарбасынын зыянкечтери менен күрөшүүдө, көпчүлүк органикалык заттарды алууда пайдаланылат. Туздарынын ичинен NaCN , KCN -

алтынды алууда, гальваностегияда жана гальванопластикада, синиль кислотасынын башка туздарын алууда колдонулат. Натрий жана калий цианиддери абадагы кычкылтектин, суунун катышуусунда алтынды жана күмүштү эритет.

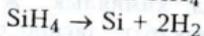


15.4. Кремнийдин бирикмелери

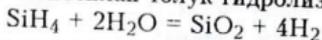
Кремний жаратылышта кремний кош оксиди - кремнийзем SiO_2 жана кремний кислотасынын туздары-силикаттар түрүндө көп кездешет. Мисалы, талаа шпаты - альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, ортоклаз KAlSi_3O_8 топурак-каолин- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, асбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$. Жаратылыштагы минералдардын ичинен кварц, тоо хрусталлы, түтүндүү топаз, аметист, агат ж.б. составы. Кремнийдин кош оксиди SiO_2 болуп эсептелинет.

Кремний бирикмелеринин ичинен силандар терең пилденген $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 ж.б. Бирок, көмүртектен айырмасы кремний суутек менен узун чынжырлуу бирикмелерди пайда кылбайт, себеби көмүртекке караганда кремнийдин терс электрдүүлүгү төмөн.

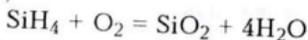
Моносилан SiH_4 метандан CH_4 туруксуз болот да, тез эле ажырап кетет:



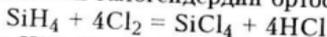
Сууда моносилан толук гидролизденет:



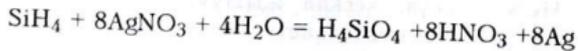
Силан күчтүү калыбына келтиргич болгондуктан ал кычкылтекте өз алдынча күйөт,



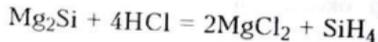
Силан менен галогендердин ортосундагы реакция жарылуу менен жүрөт.



Силан KMnO_4 , Hg^{+2} , Fe^{+3} , Ag^+ , Cu^{+2} иондорун калыбына келтире алат.



Моносилан башка силандар сыяктуу эле магний силициди менен туз кислотасынын аракеттенишинен алынат.



Кремний көмүртек сыяктуу эле магнийдин силициди менен каныккан жана каныкпаган бирикмелерди пайда кылат.

Кремнийдин металлдар менен бирикмелери силициддер деп аталат. Алар карбиддер сыяктуу катуу, жогорку температурада балкып эриген

затгар. Силициддердин ичинен темир силициди-ферросилиций техникада кеңири колдонулат.

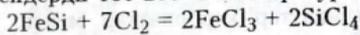
Кремний карбиди-карборунд SiC катуулугу ж.б. касиеттери жагынан алмазга жакын. Карборунду жасалма түрдө кремний кош оксидин жогорку температурада көмүртек менен калыбына келтирүүдөн алышат.



Карборунддан металлдарды ж.б. буюмдарды курчутуучу, жылмалоочу таштар, андан, металлдык кремнийден жана глицеринден жогорку температурага туруктуу силит электроддору жасалат.

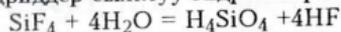
Кремний галогениддери химиялык жактан өздөрүнүн органикалык аналогдорунан кескин айырмаланышат, мисалы, органикалык галогениддерди калыбына келтирүүдөн өздөрүнө таандык углеводдор алынса, кремний галогениддеринен силандар алынбайт. Углеводдордо галоген, башка атомдор алмашууга даяр болсо, кремний галогениддеринде андай касиет байкалбайт. Алар негизинен галоген ангидриддердин касиеттерин кайталашат.

Кремний галогениддери негизинен ферросилиций FeSi менен галогендерди $180-200^\circ\text{C}$ температурада ысытуудан алынат.

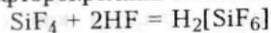


SiCl_4 -кремний органикалык бирикмелерди алууда кеңири колдонулат. Анын сууда оңой гидролиздениши жана аммиак менен бирдикте жасалма түтүндү алууда пайдаланышат.

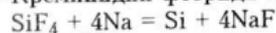
Кремний фториди SiF_4 түссүз, кескин жыттуу газ, ал галоген ангидриддер сыяктуу гидролиз реакциясынын негизинде ажырайт.



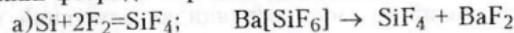
Пайда болгон HF кремний фторидинин ашыкчасы менен аракеттенишип, гексафторкремний кислотасын пайда кылат.



Кремнийдин фториди активдүү металлдар менен калыбына келет:

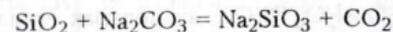


Кремний фториди бир нече ыкма менен алынат:



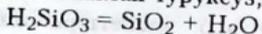
Кремний кычкылтек менен эки түрдүү бирикмени пайда кылат: SiO_2 жана SiO . Кремний кош оксиди өтө көп таралган, анын кварц, тридимит жана кристоболит кристаллдык, ал эми кизельгур, трекел инфузур топурагы аморфтук заттар.

SiO_2 сууда жана көпчүлүк кислоталарда эрибейт, оксиди щелочтун, соданын эритмелеринде жакшы эрийт.

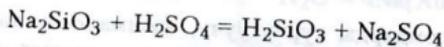


Кремний кош оксиди: курулуш материалы катары кыш, цементтин эритмелерин даярдоодо, айнек, фарфор жасоочу өнөр жайларда, кварц айнектерин, ферросилицийди алууда пайдаланылат.

Кремний кислотасы H_2SiO_3 коллоиддик эритмени пайда кылат, ал химиялык жактан туруксуз, температура жогоруласа тез эле ажырап кетет.



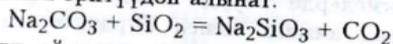
Кремний кислотасы начар кислоталардын катарына кирет, аны сууда жакшы эриген силикаттарга күкүрт, туз кислотасын таасир этүүдөн алышат.



Кремний кислотасы коллоиддик эритменин составынан диализдин жардамы менен бөлүнүп, натыйжада анын гели алынат. Кургатылган кремний кислотасынын гели сликогель деп аталат. Силикогелдер жакшы адсорбенттер, ошондуктан алар ар түрдүү газдарды, буу сиңирүүчү майды, нефтини тазалоочу зат катары пайдаланылат.

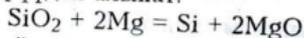
Кремний кислотасынын золу менен жыгачты, кездемелерди, кагазды майласа, суу өткөрбөөчү жана күйүүгө чыдамдуу болуп калышат.

Кремний кислотасынын туздары **с и л и к а т т а р** деп аталат. Силикаттардын ичинен Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 , CaSiO_3 сууда жакшы эригендиктен аларды эригич айнектер деп аташат. Силикаттар карбонаттар менен кумду балкытып эритүүдөн алынат.



Эригич айнектер кагаздын, кездемелердин, жыгачтын көндөйлөрүн толтуруу жана ар түрдүү желимдерди даярдоо үчүн колдонулат.

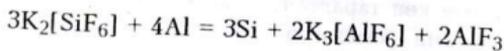
Лабораторияда аморфтук кремний SiO_2 ни магний менен калыбына келтирүүдөн алынат.



Магнийдин ордуна алюминийди, көмүртекти, темирди пайдаланууга болот. Бирок металлдарды аз санда алуу керек. Эгерде металлдар көп болсо, кремнийдин ордуна силициддер алынат. SiO_2 ни көмүртек менен калыбына келтирүү оной жана арзан болот.



Өтө таза кристаллдык кремний калий гексафторосилицидин алюминий менен калыбына келтирүүдөн алынат.

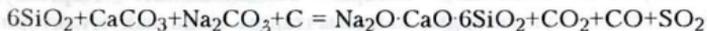


Жаратылыштагы силикаттар поликремний кислотасынын туздары, алардын көпчүлүгүнүн составында алюминий болгондуктан, кээде жаратылыштагы минералдарды **а л ю м о с и л и к а т т а р** деп аташат. Мисалы, талаа шпаты - ортоклаз - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, ак топурак - коалин - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, слюда - $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, асбест - $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ж.б. Минералдар менен тоо-тектери абанын, суунун таасиринен акырындык менен

майдаланып быркырап топуракка жана кумга айланат, акыры кыртыш пайда болот.



Силикаттар айнек жасоодо колдонулат. Айнекти $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ деген жалпы формула менен туюндурууга болот, аны алуу үчүн SiO_2 менен акиташты жана соданы кошуп ысытуу керек.



Кээде соданын ордуна натрий сульфаты пайдаланылат. Эгерде Na_2CO_3 тү K_2CO_3 менен алмаштырса кыйындык менен балкып эриген, химиялык идиштер жасала турган айнектер алынат. Хрусталь айнегинин составын $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ түзөт, ал эми айнектердин өңүн өзгөртүү үчүн башка металлдардын оксиддерин кошушат. Көк түстөгү айнектерге Co_2O_3 , Cr_2O_3 , жашылдарга - Cu_2O , ал эми рубин айнектерине алтындын жана селендин күкүмдөрү кошулат. Айнектерге ар түрдүү бирикмелерди чайырларды кошуп ар кандай касиеттерге ээ айнектерди алууга болот. Алар машина, самолет жана кемелердин терезелерин жасоодо пайдаланылат.

Топурак, кум, акиташ таштарын цилиндрлик мештерде (клинкерлерде) ысытуудан цемент алынат. Цементтин негизги компоненттери CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 болот. Цементти таш, кум жана суу менен кошуп цементтин эритмесин, андан кийин бетонду, темир кошуп темир бетонун алышат. Камыр сымал абалынан катуу абалга өтүшү цементтин катышы деп аталат.

15.5. Германий, калай жана коргошун бирикмелери

Германий Д.М.Менделеев алдын-ала касиеттерин айтып, мезгилдик таблицада ордун ачык калтырган элемент. Ага чоң окумуштуу кремнийге окшош элемент деп, эксилиций деген ат берип кеткен. Андан он беш жылдан кийин 1886-жылы немец окумуштуусу К.Винклер оргиродит минералынан эксилицийди таза бөлүп алып, анын физикалык-химиялык касиеттерин изилдеп, ага өзүнүн туулуп өскөн өлкөсүнүн аты-германий деген ат берген.

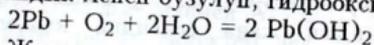
Германий күмүш түспөл жалтырак, катуулугу 6,5 барабар, алмаз тибинде кристаллдаша турган металл. Кремний сыяктуу германий өткөргүчтүк касиетке ээ. Германийден техникага керектүү детекторлор, фотоэлементтер, диоддор, электрондук лампалардын күчөткүчтөрү - триоддор жасалат.

Калай күмүшкө окшогон жалтырак, үч түрдүү аллотропиялык (тетрагоналдык, ромбикалык, боз порошок) түрдөгү зат. Калайды чоюп иштеткенде кристаллдардын сүрүлүүсүнөн ага мүнөздүү "калай кыйкырыгы" деп аталган үн чыгат.

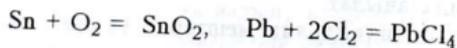
Кристаллдык ак түстөгү калай 13,2° Сден төмөнкү температурада өтө майда боз күкүмгө айланат. Ал кубулушту "калай чумасы" деп коюшат. Калай негизинен ак тунукелерди, бронза, баббит, типографиялык жана кандоочу куймаларды, фольга, подшипниктерди жасоодо жана темирдин бетин калай менен каптоодо пайдаланылат.

Коргошун өтө жумшак, бычак менен да кесилүүчү, көгүш келген, түспөл металл. Коргошун кислоталардын таасирине туруктуу болгондуктан керектүү аппаратураларды, γ-нурларын жакшы сиңиргендиктен радиоактивдүү нурлардын таасиринен калканыч катары пайдаланылат. Коргошундун көпчүлүгү жеңил эрүүчү куймаларды, кандагычтарды жана аккумуляторлорду жасоодо колдонулат.

Германий, калай, коргошун физикалык касиеттери боюнча металлдарга таандык касиеттерди көрсөтсө, химиялык касиеттери боюнча шартына жараша металлдык, металл эместик да касиеттерди көрсөтүшөт. Алар бөлмө температурасында окистенишпейт, бирок коргошун абада суунун таасиринен акырындык менен бузулуп, гидроксидди пайда кылат.



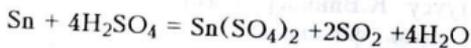
Жогорку температурада бул металлдардын бардыгы кычкылтек, күкүрт, галогендер менен аракеттенишет.



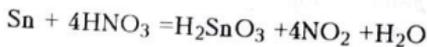
Металлдар менен германий, калай, коргошун аракеттенишип германиддерди, станиддерди, плюмбиддерди пайда кылышат.



Металлдардын электрохимиялык чыңалуу катарында көрсөтүлгөн элементтер суутекке жакын жайгашкандыктан кислотада начар эришип, суу менен аракеттенишпейт. Бирок концентрациялары жогору болгон кислоталарда акырындык менен эришет.



Ал эми концентрацияланган азот кислотасында калай эрип, β - калай кислотасын пайда кылат:



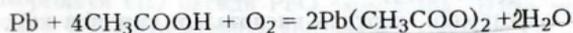
Калай концентрациясы жогору щелочтордо эрип, станиит кислотасынын гүздарын - станииттерди пайда кылат:



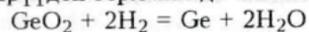
Коргошун ысык суюлтулган щелочтордо эрип, гидроксоплюм-биттерди пайда кылып, суутекти бөлүп чыгарат.



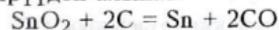
Коргошун ошондой эле уксус кислотасында абадагы кычкылтектин таасири менен эрийт.



Германий жаратылышта германит CaGeS_4 , аргиродит Ag_8GeS_6 түрүндө кездешет. Бул минералдар жаратылышта өтө сейрек кездешкендиктен германийди түстүү металлдарды өндүрүүдө кошумча продукт катары GeSe_4 түрүндө алышат. Анын концентрациясын көбөйтүү үчүн бир нече ирет буулантып, андан кийин гидролиз реакциясынан жардамы менен германий оксидин $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, аны кургаткандан кийин 700°C суутек менен калыбына келтирүүдөн германийди алышат.



Калай жаратылышта калай ташы - каситерит - SnO_2 минералы түрүндө кездешет. Андан калай көмүр менен жогорку температурада калыбына келтирүүдөн алынат.

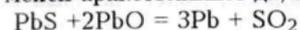


Коргошундун галенит же коргошун жалтырагы - PbS деген минералы жаратылышта көп кездешет, коргошун уран жана торий кендеринде болот. Анын ангелизит - PbSO_4 , церусит - ак коргошун PbSO_3 деген минералдары белгилүү.

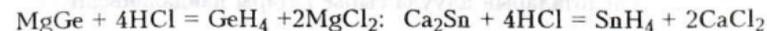
Коргошун техникада коргошун жалтырагын PbS күйгүзүп, андан алынган оксидди көмүр менен калыбына келтирүүдөн алышат.



Эгерде коргошун жалтырагын толук эмес күйгүзсө, анда PbS ашыкчасы PbO менен аракеттенишет да, коргошун алынат.



Негизинен Ge , Sn , Pb E^{+2} жана E^{+4} , E^{-4} бирикмелерди пайда кылышат. Германийге көбүнчө Ge^{+4} , ал эми коргошунга Pb^{+2} окстенүү даражалары мунөздүү. Оксиддеринин ичинен SnO , PbO , GeO , негиздик касиетти көрсөтсө, ал эми SnO_2 , PbO_2 амфотердик, көбүнчө кислоталык касиетти көрсөтүшөт. Ушул металлдардын суутек менен бирикмелери MeH_4 түздөн-түз алынбайт, аларды орун алмашуу реакциялардын жардамы менен алышат.



Калай (II) оксиди SnO кара күрөн түстөгү күкүм. Аны Sn(OH)_2 ысытуудак алышат:



Ал эми калайдын гидрооксиди туздарына щелочту кошуудан алынат.



Калай (II) оксиди жана гидрооксиди амфотердик касиетти көрсөтүшөт:



Калай (IV) оксиди амфотердик, көбүнчө кислоталык касиетти көрсөтөт.

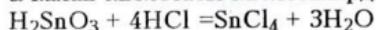
SnO_2 ак эмалдарды жана глазуурларды даярдоодо пайдаланылат. Ага эки түрдүү α -жана β -калай кислоталары тиешелүү калай хлоридине аммоний гидрооксидин кошуудан α -калай кислотасы алынат:



α -калай кислотасына $m\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формуласы туура келет. Бул кислота щелочтун ашыкчасы менен аракеттениши калайдын гексагидроксостаннатын пайда кылат.



α -калай кислотасы кислоталарда да эрийт.



Калайдын (IV) оксиди щелочтордо эрип, калай кислотасынын туздарын пайда кылат.



Калай кислоталарынын H_2SnO_3 коллоиддик эритмелери кездемелерди боёодо жана атайын чыт кездемелерин жасоодо пайдаланылат.

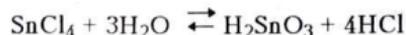
Калай галогениддеринин SnCl_2 , SnCl_4 ичинен SnCl_2 күчтүү калыбына келтиргич. Ал күмүштүн, алтындын, сымаптын ж.б. металлдардын иондорун калыбына келтирет.



Калай тетрахлориди SnCl_4 суутектин хлоридинин молекулаларын кошуу алып, гексахлор-калай кислотасын пайда кылат.

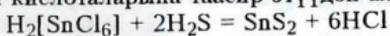


SnCl_4 гидролизинин натыйжасында α -калай кислотасы алынат:



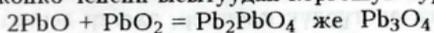
Калай тетрахлориди нымдуу абада түтөгөндүктөн, атайын түтүн пайда кылуучу зат катары, өтө кыйындык менен эриген заттарды (фосфорду, күкүрттү ж.б.) эритүү үчүн, калай кислоталарын алууда сырьё катары пайдаланылат.

Калай сульфиддеринин ичинен SnS_2 көбүрөк колдонулат. Аны калай менен күкүрттүн түздөн-түз аракеттенишинен жана күкүрттү суутек сульфидин калай кислоталарына таасир этүүдөн алышат:



калай сульфиди алтынга окшош түскө ээ болгондуктан “сусандык алтын” деген ат менен жыгачтан жана гипстен жасалган буюмдардын сырткы бетин каптоодо пайдаланылат.

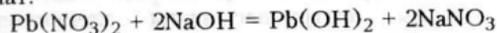
Коргошун (II) оксиди PbO сары жана кызыл модификацияда кездешет. Аны көпкө чейин ысыгуудан коргошун суриги Pb_3O_4 алынат.



Техникада сурик Pb_3O_4 сыя боек катары белгилүү, ал боёк менен кораблдердин сууда такай жүрүүчү бөлүктөрү сырдалат, антикоррозиялык майлагыч катары пайдаланылат. PbO жана ага жооп берген $\text{Pb}(\text{OH})_2$ амфотердик касиетти көрсөтүшөт.



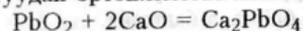
Коргошун (II) гидроксидин туздарына щелочторду кошуп, чөкмө түрүндө алышат:



Коргошун (II) оксиди PbO оптикалык айнектерди жасоодо пайдаланылат.

Коргошун (IV) оксиди PbO_2 кара күрөң түстөгү күкүм, амфотердик, көбүнчө кислоталык касиетти көрсөтөт, ага мета коргошун H_2PbO_3 , орто коргошун H_4PbO_4 кислоталары туура келет. Аталган кислоталар туруксуз, бирок аларга туура келген туздар белгилүү.

Коргошун (IV) оксиди менен кальций оксидин жогорку температурада ысыгуудан ортоплумбат алынат.



Коргошун кош оксиди PbO_2 боёк, күкүрт, оптикалык айнектерди чыгаруучу өнөр жайларда, органикалык бирикмелерди окистендирүүдө, кислоталык аккумуляторлорду жасоодо пайдаланылат.

Коргошун сульфаты PbSO_4 жана хлориди PbCl_2 сууда жана кислоталарда эрибейт, бирок щелочтордун ашыкчасында жакшы эришет.

Коргошундун негизги карбонаты $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ак боёк катары - коргошун агы деген ат менен белгилүү, ал орун алмашуу реакциясынан алынат.



Коргошун ацетаты $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ коргошун канты деген ат менен белгилүү. Коргошундун бардык бирикмелери уулуу келет, алар кездемелерди боёдо пайдаланылат.

Тетраэтилкоргошун $Pb(C_2H_5)_4$ учма суюктук. Ал бензиндин сапатын жакшыртуу үчүн кошулат.

Германий бирикмелеринин ичинен $GeCl_4$ маанилүү, ал таза германийди алууда пайдаланылат.

Таза германийдин жарым өткөргүч катары жарык энергиясын электр энергиясына айландыруучу приборлорду жасоодо пайдаланылат. Ал эми GeO_2 инфракызыл жарыкты чагылдыруучу айнектерди жасоодо колдонулат.

Таза калай көбүнчө металлдардын куймаларына (баббит, бронза, ак темир) кошулуучу компонент катары жана кандоо иштеринде пайдаланылат. Калай менен капталган жука темирден ар түрдүү идиштер, электр аспаптары, тагычтар, өтө жука фольгалар жасалат.

Калай менен коргошун куймаларынан басмаканада (84-62 % Pb , 4-8 % Sn , 20 % Sb , 2-4 % Hg), подшишниктерди жасоодо (80-60 % Pb же Sn жана Sb менен Cu кошулат), жеңил кандоочу (80-60 % Pb , 17-40 % Sn , 2,5 % Sb) же (90-50 % Sn калганы Pb) куймаларды алууда пайдаланылат.

15.6. Титан подгруппасынын элементтери

Титан подгруппасындагы титан, цирконий, гафний d - элементтерге кирет, төртүнчү группанын башкы подгруппасындагы элементтерден айырмаланып терс окистенүү даражаларын көрсөтүшпөйт, аларга негизинен Me^{+4} мүнөздүү, бирок Me^{+2} , Me^{+3} бирикмелери да белгилүү.

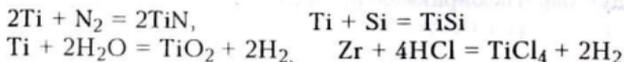
Титан, цирконий, гафний күмүш түстүү жалтырак, чоюлчаак, ийилчек, жеңил, катуу металлдар. Алардын α - (гексагоналдык) жана β - (ортосу борбордуштурулган куб) модификациялары белгилүү. Бул металлдардын тыгыздыгы, балкыш эрүү, кайноо температуралары, электр өткөргүчтүгү, катуулугу титандан гафнийди көздөй жогорулайт, бирок ал катарда чоюлчаактыгы начарлап, морт сынгыч касиеттери байкала баштайт.

Кадимки температурада титан, цирконий, гафний коррозияга туруктуу жогорку температурада кычкылтек менен реакцияга кирип, металлдардын үстүнкү бетиоксиддер менен капталат:

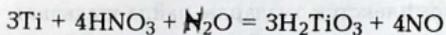


Эгерде титан $610^\circ C$ нин тегерегинде күйө баштаса, цирконий $180-285^\circ C$ дин тегерегинде эле күйүп, тиешелүү диоксиддерди пайда кылат.

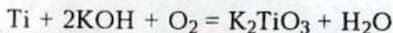
Титандын подгруппасындагы металлдар $700-800^\circ C$ температурада азот, күкүрт, көмүртек, галогендер менен аракеттенишет, суудан, суюлтулган кислоталардан суутекти сүрүп чыгарышат.



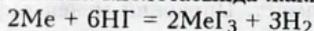
Концентрациясы жогору азот жана кукурт кислоталарынан суутекти сүрүп чыгара алышпайт. Эгерде металлдын сырткы бетинен оксиддерин кырып таштасак, анда алар концентрацияланган азот кислотасында эрип, титан кислотасын пайда кылат.



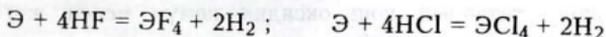
Балкып эриген щелочтордун эритмесинде титан аракеттенишип титанаттарга Me_2TiO_3 айланат.



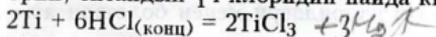
Титан, цирконий, гафний суутектин галогениддери менен аракеттенишет, бирок плавик кислотасында жакшы эрийт



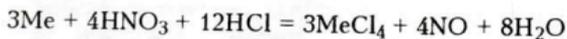
Газ абалында суутектин фториди менен хлориди бул металлдарды тетрагалогениддерине чейин окистендиришет:



Концентрацияланган туз кислотасында цирконий менен гафний эрибейт, ал эми титан эрип, титандын үч хлоридин пайда кылат:



Үч металл тең «падыша арагында» жакшы эрийт.



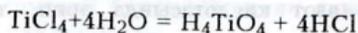
Титандын кычкылтек менен болгон бирикмелеринин титан кислоталары H_2TiO_3 менен H_4TiO_4 техникада көп колдонулат. Жаратылышта TiO_2 рутил, брукит, анатаз деген минералдар турундо кездешет.

Титан, цирконий, гафний оксиддери MeO_2 суу жана суюлтулган кислоталар менен аракеттенишпейт. Бирок негиздик оксиддер же щелочтор менен ысытканда реакцияга кирип, тиешелүү титанаттарды, цирконаттарды, гафнаттарды пайда кылышат.



Металлдардын өзгөрмө составдуу гидроксиддери алардын туздарына щелочту таасир этүүдөн алынат, бирок алар кислоталык касиетти көрсөтүшөт. HTiO_4 - орто титан, H_2TiO_3 - мета титан кислотасы, ал эми $\text{Zr}(\text{OH})_4$ же $\text{Hf}(\text{OH})_4$ коллоиддик абалга тез эле өтүп кетишет.

Титан, цирконий, гафний тетрагалогениддери MeF_4 сууда оной гидролизденет.



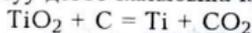
Металлдардын тетрагалогениддери комплекстик туздарды пайда кылышат.

Титандын (IV) туздарынын толук эмес гидролизинен титанил-иону TiO^{+2} бар туздар алынат.

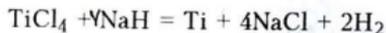


Титан, цирконий жаратылышта минералдар түрүндө кездешет: TiO_2 рутил (күрөң-кызыл призма), брунит (кара-күрөң төрт бурч) анатаз (жалпак ромбиктик призма), ильменит FeTiO_3 , титанит же сфен $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ жана перовскит - CaTiO_3 деген минералдар түрүндө кездешет. Цирконий менен гафний сейрек, чачыранды элементтерге кирет. Цирконийдин негизги минералдары: циркон ZrSiO_4 жана баддалейт ZrO_2 , ал эми гафний өзүнчө минерал түрүндө кездешпестен, цирконий минералдарынын составында болот.

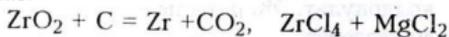
Титан биринчи жолу титандын кош оксидин көмүр менен жогорку вольтуу догоо калыбына келтирилип алынган.



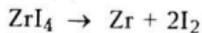
Мында титан менен бирге титан нитриди да алынат. Ошондуктан таза титан TiCl_4 тү активдүү металлдар же алардын гидриддери менен болоттон жасалган туюк идиште ысыгуудан алынат.



Цирконий титан сыяктуу эле металлургияда кендеринен калыбына келтирилип алынат.



Ал эми таза цирконий вакуумда галогениддерди ысыгып ажыратуудан алынат.



Гафний цирконий кендеринен бөлүнүп алынат. Алардын бөлүнүшү комплекстик бирикмелеринин кайноо температураларынын жана эригичтигинин түрдүүлүгүнө негизделинген. Таза гафний HfCl_4 калыбына келтирүүдөн алынат.



Титан жана анын бирикмелери негизинен техникада минералдык ак боёкторду жасоодо пайдаланылат. TiO_2 ден жасалган ак боёк суутек сульфидинин таасиринен карарып кетпейт.

Металлургияда титан ар түрдүү металлдарды, куймаларды алууда пайдаланылат. Титан кошулган болот жеңил куюлуп, оңой чоюлат, купроферротитан, титаномангон, купротитан ж.б. техникада кеңири пайдаланылат. Азыркы кезде титан ракеталык техникада көп керектелинет. Титандын алюминий жана хром менен болгон куймалары кубаттуу трубиналардын калактарын, компрессорлордун дискаларын жана самолет, автомобилдердин тетиктерин жасоодо пайдаланылат. Титандын бирикмелеринен глазурлар, эмалдар, ал эми согуш техникасында түтүндүү пашкалар, снаряддар, фототехникада стандарттык спектрлерди чыгаруучу аппараттар жасалат.

Титан галогениддеринин ичинен $TiCl_4$, абада гидролиздин таасиринен түтөгөндүктөн, ал аммиак менен кошуп жасалма түтүн пайда кылуу үчүн пайдаланылат. Ал эми $TiCl_3$ күчтүү калыбына келтиргич болгондуктан, аны алтынды, күмүштү, сымапты калыбына келтирүү үчүн колдонушат.

Титан нитриди TiN , карбиди TiC өтө катуу заттар болгондуктан аларды баалуу таштарды материалдарды жылмалап түздөчү абразив катары пайдаланышат, электр тогун өткөргөндүктөн, андан электр догосун алуучу электроддор жасалат. Азыркы мезгилде титан карбидинин негизинде алынган татаал карбиддер вольфрамды жана анын карбидин алмаштыруучу катуу, жогорку температуратурада балкып эрүүчү материал катарында пайдаланылууда. Титан карбосилициди өтө жогорку температуратурада - $3050^{\circ}C$ де балкып эриген өтө катуу материал катары колдонулат.

Цирконий титан сыяктуу эле металлургияда көпчүлүк металлдарды алууда газдарды синирип алуучу жана дезотизатор катары пайдаланылат. Металлургияда цирконий ферроцирконий ж.б. куймалар түрүндө, ядролук реакторлордо эң керектүү ысыкка чыдамдуу конструкциялык тетиктер жасалат жана ал нейтронду синирип алуучу зат катары колдонулат. Цирконийдин кычкылтек менен болгон бирикмелеринин ичинен ZrO_2 жана $ZrSiO_4$ отко чыдамдуу материал катары, айнек өндүрүшүндө жана ар түрдүү эмалдарды, глазурларды жасоодо, каучукту вулканизациялоодо, адамдардын ички органдарын анализдөөдө $BaSO_4$ түн ордуна рентген нурларын чыгаруучу заткаатары колдонулат. Цирконийкарбиди, нитриди, силициди абразив жана жылуулукту сактоочу материал катары пайдаланылат.

Гафний жана анын бирикмелери электронду жакшы бөлүп чыгаргандыктан негизинен рентген жана радиотехникада колдонулат.

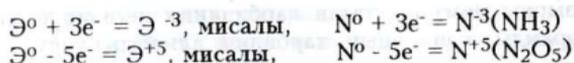
16-глава. БЕШИНЧИ ГРУППАНЫН ЭЛЕМЕНТТЕРИ

16.1. Бешинчи группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү

Бешинчи группанын башкы подгруппасынын элементтеринин ичинен азот менен фосфор металл эместер, ал эми калгандары жана кошумча подгруппадагы элементтер металлдар. Башкы подгруппанын элементтеринин сырткы электрондук катмарында $ns^2 np^3$, ал эми кошумча подгруппадагыларда $ns^2(n-1)d^3$ болгон бештен электрондору болот. Ошондуктан алардын бардыгы кычкылтек боюнча Э^{+5} туура келген окистенүү даражасын көрсөтө алышат.



Бешинчи группанын элементтери инерттүү газдын конфигурациясына ээ болушу үчүн бирден үчкө чейин электронду кошуп, же шартка жараша бирден бешке чейинки электрондорун берип жиберishi мүмкүн.



Групадагы элементтер бири-биринен атомдук радиустары, сырткы электрондук катмардагы электрондорунун бөлүнүп жайгашышы жана жаратылышы боюнча айырмаланышат. 16.1.таблицада ушул группанын элементтеринин константалары жана сырткы орбиталдардагы электрондордун бөлүнүшү келтирилген.

Таблицада көрсөтүлгөндөй азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут р-элементтерге, ал эми V, Nb, Ta d-элементтерге кирет.

Металл эместер негизинен Э^{-3} жана $\text{Э}^{+1} - \text{Э}^{+5}$ ке чейин, металлдарга көбүнчө Me^{+3} , Me^{+5} окистенүү даражалары таандык.

Бешинчи группанын элементтери бир группада жайгашканы менен алардын физикалык жана химиялык касиеттеринде кескин айырмачылыктар байкалат. Башка подгруппадагы элементтерде жогорудан төмөн карай атомдук, иондук радиустары, иондоштуруу энергиясы, терс электрдүүлүгү азайып жаткандыгы алардын металл эместин касиеттери төмөндөп, ал эми металлдык касиеттеринин жогорулашы менен байланыштуу. Кошумча подгруппанын элементтеринде аталган көрсөткүчтөр жогорудан төмөн карай азаят, бирок өтө аз өзгөрөт. Себеби бул элементтердин акыркы электрондору эң сырткы орбиталда эмес, $(n-1)d$ жайгашкан. Ошондуктан бул элементтер терс окистенүү даражаларын көрсөтүшпөйт, аларга металлдык касиеттер мүнөздүү.

Бешинчи группанын элементтеринин физикалык константалары

Элементтин аты, символу	Атом радиусу, А ^o	Ион радиусу, А ^o	Иондошуу энергиясы, эВ	Терс электр-лүүлүгү	Тыгыздыгы, г / см ³ (-253°С)	Балкып эрүү темп-расы, °С	Электрондук конфигурациясы	Окстенүү даражасы	Стандарттык электроддук потенциалы φ ^o , в
Азот, N	0,71	N ⁻³ 1,48 N ⁺⁵ 0,15	14,53	3,0	1,027 (-253°С)	-209,96 -195,8	[He] 2s ² 2p ³	N ⁻³ , N ⁺¹ , N ⁺⁵	металл эмес
Фосфор, P	1,01	P ⁻³ 1,86 P ⁺⁵ 0,35	10,48	2,1	1,82	44,2	[Ne] 3s ² 3p ³	P ⁻³ , P ⁺¹ , P ⁺⁵	металл эмес
Мышьяк, As	1,16	As ⁻³ 1,91 As ⁺⁵ 0,47	9,81	2,0	5,70	817	[Ar] 4s ² 4p ³	As ⁻³ , As ⁺¹ , As ⁺⁵	As / As ⁺³ +0,30
Стурьма, Sb	1,34	Sb ⁻³ 2,08 Sb ⁺⁵ 0,62	8,64	1,8	6,68	630	[Kr] 5s ² 5p ³	Sb ⁻³ , Sb ⁺¹ , Sb ⁺⁵	Sb / Sb ⁺³ +0,20
Висмут, Bi	1,46	Bi ⁻⁵ 0,74	7,29	1,8	9,80	271,3	[Xe] 6s ² 6p ³	Bi ⁻³ , Bi ⁺¹ , Bi ⁺⁵	Bi / Bi ⁺³ +0,23
Вандий, V	1,34	V ⁺² 0,72 V ⁺⁵ 0,59	6,74	1,6	6,11	1917	[Ar] 3d ³ 4s ²	V ⁺² , V ⁺⁵	V ⁺² / V ⁺³ - 0,20
Ниобий, Nb	1,43	Nb ⁺² 1,03 Nb ⁺⁵ 0,66	6,88	1,6	8,58	2487	[Kr] 4d ³ 5s ²	Nb ⁺² , Nb ⁺⁵	1,40 / 5,5 ⁺ - 0,7
Тантал, Ta	1,42	Ta ⁺² 1,12 Ta ⁺⁵ 0,66	7,88	1,5	16,69	2997	[Xe] 5d ³ 6s ²	Ta ⁺² , Ta ⁺⁵	-

16.2. Азот жана фосфор

Азот кадимки шартта молекуласы эки атомдон турган жытсыз, даамсыз, түссүз газ. Суюктукка айланган азот сууга, ал эми катуу азот - карга окшогон кристаллдык зат. Азот күйүүгө жана дем алууга жардам бербейт. Ал уулуу эмес, бирок азот атмосферасында кычкылтектин жетишсиздигинен жаныбарлар өлүп калышат. Ушул себептен элементке “азоос” деген ат берилген, ал грекче “жашоого жардам бербейт” деген түшүнүктү билдирет.

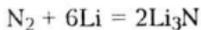
Фосфор ак, кызыл, кара түстөгү үч аллотропиялык модификацияда кездешет. Ак фосфор өтө уулуу зат. Анын 0,15г адамды өлтүрө алат, абада өзүнчө эле күйүп кеткендиктен аны суунун алдында сакташат. Ал караңгыда жарык чыгарат (албарстынын оту).

Кызыл фосфор күнүрүт-кызыл күкүм. Ал органикалык эриткичтерде эрибейт, уулуу эмес, кыйындык менен күйөт. Кызыл фосфор 250-300°C де ак фосфорду ысытуу менен алынат, өзүнчө күйүп кетпейт, аны ачык эле сакташат.

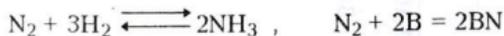
Кара фосфор 200°C де ак фосфорду 12000 атм басымда ысытуудан алынат, ал башка модификацияларынан айырмаланып электр тогун жакшы өткөрөт, уулуу эмес, графитке окшош.

Азоттун молекуласында үчтүк байланыш болгондуктан, ал салыштырмалуу инерттүү келет. Ал эми фосфорду 800°C ге ысытсак, термикалык диссоциацияга учурайт да P₂ ге айланат. Ошондуктан алар негизинен активдүү элементтерге кирет. Азот бирикмелеринде N⁻³, N⁻², N⁻¹, N⁺¹, N⁺², N⁺³, N⁺⁴, N⁺⁵, ал эми фосфор P⁻³, P⁺³, P⁺⁵ окстенүү даражаларын көрсөтөт. Азот менен фосфор окстендиргичтердин жана калыбына келтиргичтердин да касиеттерин көрсөтө алышат. Азоттун окстендиргич касиети көмүртекке салыштырмалуу жогору, ал эми кычкылтекке караганда азыраак болот.

Азот бөлмө температурасында литий менен реакцияга кирип, литий нитридин пайда кылат.



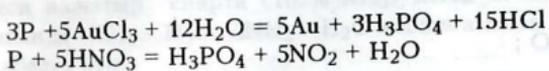
Ысытканда азот менен фосфор металлдар, суутек, бор ж.б элементтер менен реакцияга кирет, мисалы:



Кальций карбидин азоттун чөйрөсүндө ысытканда кальций цианиди пайда болуп, көмүр бөлүнүп чыгат:



Азот жана фосфор кычкылтек, галогендер, күкүрт, асыл металлдар бирикмелери, кислоталар менен реакцияга кирет, бирок азоттун фосфордон айырмасы галогендер менен N^{+5} ке жооп берген бирикмени пайда кылбайт.



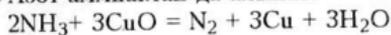
Азот менен фосфор жаратылышта көп таралган элементтер. Азот эркин абалда атмосферанын составында көлөмү боюнча 78,08 %, массалык үлүшү 75,60 % болот, ал эми бирикмелер түрүндө жер кыртышында, өсүмдүк менен жаныбарлардын организмде кездешет. Азоту бар минералдардын өнөр жайларда манилүүлөрү чили ($NaNO_3$) жана калий селитрасы (KNO_3), ошондой эле азот таш көмүдүн жана чым көңдүн составында болот. Азот белоктун негизги составдык бөлүгүн түзөт, ал эми азотсуз белок, белоксуз тиричилик жок. Азот атмосферасындагы NH_3 , NO , NO_2 , HNO_3 өңдүү бирикмелери мезгил-мезгили менен улам толукталып турат. Латынча азот "нитрогениум" - "селитраны жаратуучу" дегенди билдирет.

Фосфор жаратылышта жалаң бирикмелер түрүндө кездешет. Ал дагы азот сыяктуу өсүмдүктөр менен жаныбарлардагы белоктун составына кирет. Фосфор өсүмдүк уругунда, жаныбарлардын скелеттеринде көп болот. Алсак, адамдын организмде болжол менен 1,5 кг фосфор болсо, анын ичинен 1,4 кг сөөктө болот. Ошондуктан академик А.Е. Ферсман фосфорду "жашоонун жана ойлонуунун элементи" деп атаган.

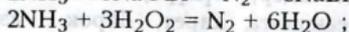
Фосфордун негизги минералы апатит $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl)$ болуп саналат. Апатит составына жараша фторапатит - $3Ca_3(PO_4)_2CaF_2$, хлорапатит - $3Ca_3(PO_4)_2CaCl_2$, гидроксоapatит - $3Ca_3(PO_4)_2Ca(OH)_2$ деп аталат. Фосфор жаратылышта фосфит $Ca_3(PO_4)_2$ да кездешет.

Фосфор фосфат-аниону PO_4^{-3} - түрүндө органикалык полимердин - нуклеин кислоталарынын составына кирет. Ал эми нуклеин кислоталары болсо тирүү клетканын тукум куучулук белгилеринин алмашуусуна катышат. Азот жана азоту бар бирикмелерден жана абадан алынат. Өнөр жайда аны абадан алуудан мурда башка газдарды CO_2 , NH_3 , H_2S , H_2O ж.б. бөлүп, андан кийин абаны атайын аппаратта кысып, төмөнкү температурада суюктукка айландырат. Алынган суюк абаны кайрадан буулантканда биринчи иретте азот бөлүнөт, себеби суюк азоттун кайноо температурасы $-195,5^\circ C$, кычкылтектики - $183^\circ C$, аргондуку $-185,8^\circ C$ барабар.

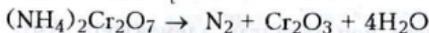
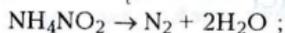
Азот аммиактан да алынат:



Мындай ыкма менен алынган азоттун составында бир аз NH_3 жана H_2O болот. Аларды сыңирип, бөлүп алышат. Мындан тышкары окстендиргичтердин: $NaOBr$, N_2O , NO , NO_3^- , O_2 таасири менен да аммиактан азотту алууга болот:



Азот лабораторияда аммоний туздарын жогорку температурада ысытып алынат:

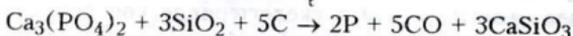


Азот аз санда азот кислотасы менен активдүү металлдардын аракеттенишинде бөлүнөт:



Азот тамак-аш продуктуларын консервалоодо, аммиакты синтездөөдө, азот кислотасын, нитриддерди, металл цианиддерин жана кальций цианидин алууда пайдаланылат.

Фосфор өнөр жайларда майдаланган кальций фосфатын - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, кум SiO_2 жана коксту кошуп жогорку температурада ысытуудан алынат:



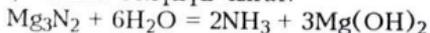
Алынган ак фосфорду буулантып, атайын идиште суунун алдына чогултушат.

Фосфордун көпчүлүгү ширенке жасоого, мылтыктардын капсулаларын, күйүүчү жана түтөөчү снаряддарды даярдоого, анын башка маанилүү бирикмелерин алууга жумшалат.

Ширенке жасоонун технологиясы төмөнкүдөй болот: күчтүү окистендиргичтердин (KClO_3 , MnO_2 , PbO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) бири жана айнектин күкүмдөрүн желим (мездровой клей) кошулган паста менен аралаштырып жасашат. Ал эми ширенкенин кутучасынын бети кызыл фосфор, желим кошулган паста менен капталат.

16.3. Азот бирикмелеринин касиеттери жана колдонулушу

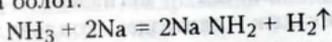
Азоттун металлдар менен болгон бирикмелери *нитриддер* деп аталат. Жеңил металлдардын нитриддери AlN , Mg_3N_2 , K_3N сууда эригенде гидролиз жүрүп, аммиак бөлүнүп чыгат:



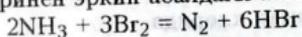
Оор металлдардын нитриддери катуу, балкып эрүү температуралары жогору, термикалык жана химиялык жактан туруктуу заттар. Ошондуктан, алар техникада өтө туруктуу материал катары колдонулат.

Азоттун суутек менен бирикмелеринин ичинен эң манилүүсү - аммиак NH_3 . Аммиак түссүз, кескин жыттуу абадан алда канча жеңил газ. Сууда жакшы эрийт; 1 көлөм сууда 750 көлөм аммиак эрийт. Аммиактын суудагы эритмеси нашатыр спирти (10 % NH_3) деген ат менен белгилүү. Ал -79°C муздатканда $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составга жооп берген гидраттар түрүндө катуу абалга өтөт.

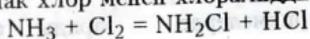
Аммиактын суудагы эритмеси начар электролит, кислотанын жана негиздин касиетин көрсөтөт. Мисалы, аммиактагы суутек атомдору металлдар менен орун алмашса металлдардын тузу катары амид, имид жана нитриддери пайда болот:



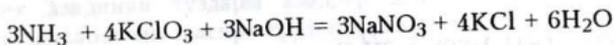
Аммиакты калыбына келтиргич катарында окистендиргичтердин таасиринен эркин абалдагы азотко чейин окистенет:



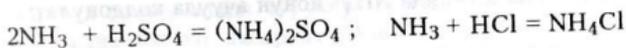
Аммиак хлор менен хлорамидди пайда кылат:



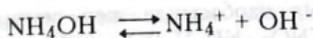
Эгерде аммиакты, KClO_3 жана NaOH менен аралаштырып 300°C ге чейин ысытса, азот кислотасына чейин окистенет:



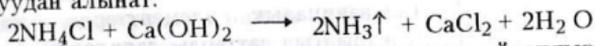
Ошондуктан аммиак кислоталар менен аракеттенишкенде негиздик функцияны аткарып, аммоний туздарын пайда кылат:



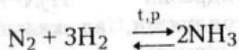
Аммиактын суудагы эритмеси негиз болгондуктан гидроксил ионун бөлүп чыгарып диссоциацияланат:



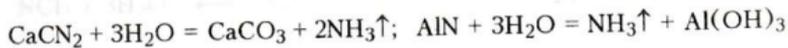
Аммиак лабораторияда аммоний туздарын щелочтор менен кошуу ысытуудан алынат:



Техникада аммиак таш көмүрдү кокска айландырууда кошумча продукт катары бөлүнөт. Аммиак өнөр жайларда азот менен суутектин жогорку температурада жана басымда аракеттенише пайда болот.

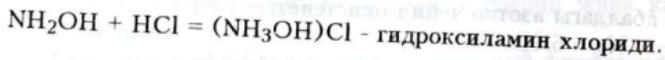


Лабораторияда аммиак кальций цианамидинен жана алюминий нитридинен алынат:

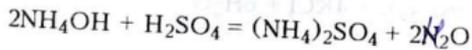


Аммиак көбүнчө азот кислотасын, анын туздарын: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, соданы жана карбамидди $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ алууда пайдаланылат. Суусуз аммиак муздаткычтарда төмөнкү температураны алууда колдонулат. Аммиактын 3-10 % эритмелери (нашатырь спирти) медицинада кеңири пайдаланылат. Суюк аммиак жакшы эриткич болгондуктан көпчүлүк химиялык бирикмелердин NaNH_2 , KNH_2 , CaH_2 , NaN ж.б. электролит эритмелерин алууда, аммоний менен кальций нитраттары менен бирдикте жер семирткич катары колдонулат.

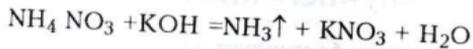
Аммиактагы суутектин бир атомун гидроксил тобу менен алмаштырсак гидроксилламин NH_2OH алынат. Гидроксилламин негиздин ролун аткаргандыктан кислоталар менен органикалык синтезде колдонулуучу гидроксилламиндин туздарын пайда кылат:



Аммоний иону NH_4^+ химиялык бирикмелерде заряды бирге барабар болгон щелочтуу металлдардын катиондорундай роль аткарат. Аммоний гидрооксиди кислоталар менен нейтралдаштыруу реакциясына кирип, туздарды пайда кылат:



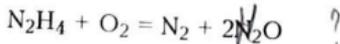
Аммоний туздары щелочтор менен реакцияга киргенде, аммиакты бөлүп чыгаруу касиети аналитикалык химияда NH_4^+ ионун ачууда колдонулат:



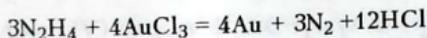
Келтирилген реакциялар аммонийге тиешелүү, жер семирткичтерин ажыратып билүүдө пайдаланылат, себеби айыл чарбасында жер семирткич катары төмөнкү туздар $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , KNO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ж.б. колдонулат.

Аммоний хлориди NH_4Cl гальваникалык элементтерде, каңдоо иштеринде, аммоний нитраты NH_4NO_3 жарылгыч заттарды даярдоодо, ал эми аммоний гидрокарбонаты NH_4HCO_3 кондитердик продуктуларды жасоодо пайдаланылат.

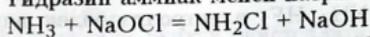
Азоттун суутек менен болгон дагы бир бирикмеси гидразин $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$. Гидразинде азот N^{-2} окистенүү даражасына ээ болгондуктан, ал калыбына келтиргич болуп саналат. Гидразин кычкылтек, галогендер менен жеңил окистенет:



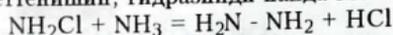
Күчтүү калыбына келтиргич катары гидразин баалуу металлдарды калыбына келтирүү үчүн колдонулат. Мисалы, гидразин алтынды алуу үчүн пайдаланылат:



Гидразин аммиак менен натрий гипохлоритин ысытуудан алынат:

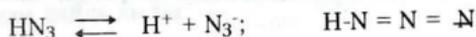


Пайда болгон туруксуз хлорамин NH_2Cl аммиактын бир молекуласы менен аракеттенишип, гидразинди пайда кылат:



Гидразин кычкылтекте күйгөндө көп жылуулук бөлүнүп чыккандыктан ал ракеталык отундардын негизги составдык бөлүгү катары пайдаланылат.

Азот суутек менен суутек азидин HN_3 пайда кылат. HN_3 -түссүз, кескин жыттуу суюктук, ал начар кислота болуп саналат:



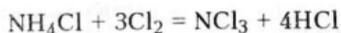
Суутек азидинин туздары азиддер деп аталат. Металлдардын азиддерине күкүрт кислотасын таасир этүүдөн алынат:



Суусуз суутек азиди туруксуз болот да жылуулук бөлүп чыгаруу менен суутекке жана азотко ажырайт. Азиддер галогениддерге окшош. Щелочтуу металлдардын азиддери сууда жакшы эрийт, ал эми AgN_3 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, HgN_3 болсо начар эришет.

Суутек азиди жана оор металлдардын азиддери катуу урунганда жарылып кеткендиктен, аларды согуш техникасында пайдаланышат. Мисалы, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ жарылуучу заттардагы детонаторлорду жасоо үчүн пайдаланылат.

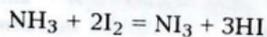
Аммиактагы суутек атомдору галогендер менен да орун алмашат. Алардын ичинен азот хлориди (NCl_3) аммоний хлоридинин каныккан эритмеси аркылуу хлорду өткөрүүдөн алынат:



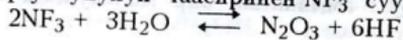
Азот (III) хлориди саргыч, кескин жыттуу суюктук. Таза түрүндө же башка заттар менен бирдикте аралашмасын ысытканда жарылып кетет. Суу менен тез эле гидролизге учурайт:



Азот (III) иодида (NI_3) иод менен аммиактын аракеттенишүүсүнөн алынат:

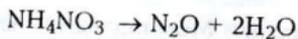


Азот (III) иодида сууда эрибеген кара күкүм. Ысыганда же бөлөк заттарга тийгенде иоддун буусун бөлүп чыгаруу менен жарылат. Азот (III) фториди NF_3 аммоний гидрофторидин NH_4HF_2 электролиздөөдөн алынат. Электр учкунунун таасиринен NF_3 сууда гидролизге учурайт;



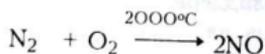
Азот кычкылтек менен бир нече оксидди: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 пайда кылат. Алардын ичинен N_2O менен NO туз пайда кылбайт, калгандары туз пайда кылуучу оксиддер.

Азот (I) оксиди түссүз, жакшы жыты, таттуу даамы бар газ. Ал сууда жакшы эрийт, бирок химиялык реакцияга кирбейт, аммоний нитратын ажыратуудан алынат:



N_2O туруксуз болгондуктан бөлмө температурасында эле азотко жана кычкылтекке ажырап кетет, ошондуктан чала күйгөн күкүрт, фосфор, жыгач - чычала, анын чөйрөсүндө ачык күйөт. Аз саңда N_2O медицинада наркоз катары пайдаланылат, анын концентрациясы көп болсо нерв системасын дүүлүктүрүп, мас кылат.

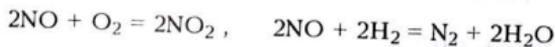
Азот (II) оксиди NO түссүз, сууда начар эриген газ. Ал азот менен кычкылтекти 2000°C де жогору ысытуудан алынат:



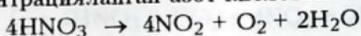
Ал атмосферада чагылгандын электр зарядынын натыйжасында пайда болуп турат. Лабораторияда 30-35 % түү азот кислотасында жезди эритүү менен алынат:



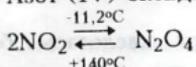
Азот (II) оксиди абадагы кычкылтек менен азот (IV) оксидине чейин жеңил окистенет, ал эми суутек менен азотко чейин калыбына келет:



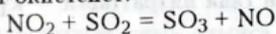
Азот (IV) оксиди NO_2 кескин жыттуу абадан оор, күрөң түстүү, дем алуу органдарынын былжыр челин дүүлүктүрүүчү, уулуу зат. Ал концентрацияланган азот кислотасын ысытып ажыратканда бөлүнөт:



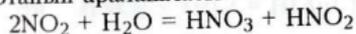
Азот (IV) оксиди $-11,2^\circ\text{C}$ түссүз димерге N_2O_4 айланат:



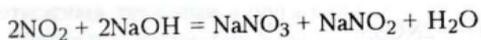
NO_2 оксиди күчтүү окистендиргич болгондуктан көмүр, күкүрт, фосфор анын чөйрөсүндө күйүп кетишет, күкүрт (IV) оксиди SO_2 (VI) оксидине SO_3 чейин окистенет:



Азот (IV) оксидин суууда эритсек азот кислотасы менен азоттуу кислотанын аралашмасы алынат:



NO_2 кислоталык оксид болгондуктан щелочтор менен реакцияга кирип туздарды пайда кылат:



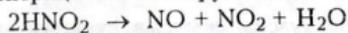
Азот (III) оксиди N_2O_3 төмөнкү температурада күңүрт-көк суюктук, -102°C ден төмөн температурада кристаллдашат, ал эми $+3,5^\circ\text{C}$ де кайнап, азот (II) жана (IV) оксиддерин пайда кылуу менен ажырайт.



Азот (III) оксидине азоттуу кислота HNO_2 жооп берет. Ал нитриттерге кукурт кислотасын таасир этүүдөн алынат:

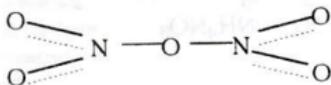


Азоттуу кислота өтө суюлтулган абалында гана болот, начар электролит, концентрациясы жогорулаганда HNO_2 азот оксиддерине ажырап кетет:

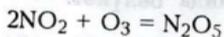


Азоттуу кислотанын туздары - нитриттер деп аталат, бөлмө температурасында туруктуу. Алардын ичинен натрий нитрити NaNO_2 органикалык синтезде, боек, дары - дармек заттарын даярдоодо пайдаланылат.

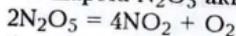
Азот (V) оксиди N_2O_5 боз түстөгү кристаллдык зат. Газ абалында N_2O_5 төмөнкү структурага ээ:



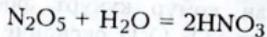
N_2O_5 концентрациясы жогору азот кислотасынын суусун азайтуудан жана NO_2 озон менен окистендирүүдөн алынат:



Кадимки шартта N_2O_5 акырындык менен NO_2 жана O_2 ажырайт:

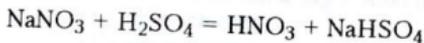


Азоттун (V) оксидинин суудагы эритмеси азот кислотасы болуп саналат:

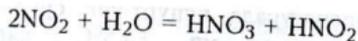
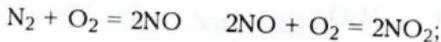


Анын туздары *нитраттар* деп аталат.

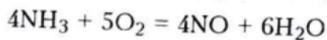
Илгери азот кислотасын лабораторияда жалаң гана нитраттарга күкүрт кислотасын кошуу менен алышкан:



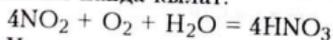
Азыркы мезгилде азот кислотасын өнөр жайда абадан электр догосунун таасири менен алынган оксидди сууда эритип алышат:



Синтездик аммиак өнөр жайларда өндүрүлө баштагандан тартып, көп өлчөмдөгү, арзан азот кислотасы аммиакты катализдик ыкма менен окистендирүүдөн алынат:

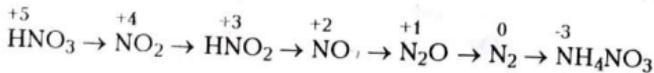


Азот (IV) оксиди кычкылтектин чөйрөсүндө суу менен кошулуп, азот кислотасын пайда кылат:

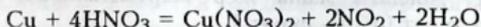
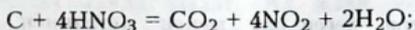


Химиялык жактан таза азот кислотасы тузсуз, жытсыз суюктук, анын суудагы эритмеси кучтуу электролит.

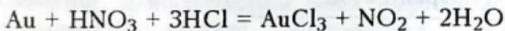
Концентрацияланган азот кислотасы түз тийген жарыктын таасиринен ажырайт, ошондуктан аны күңүрт идиштерде сакташат. Азот кислотасында азоттун окистенүү даражасы +5 болгондуктан, ал эң күчтүү окистендиргич болуп саналат:



Концентрациясы жогору азот кислотасы алтын менен платинадан башка металлдардын бардыгын жана көмүртекти окистендире алат:



Азот кислотасы менен туз кислотасынын аралашмасы $\text{HNO}_3 : 3\text{HCl}$ «падыша арагы» деп аталат, асыл металлдарды эритүүдө пайдаланылат:



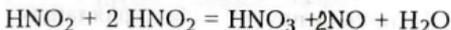
Туз кислотасы ашык алынса, комплекстик кислота пайда болот:



Азот кислотасынын көпчүлүгү азот жер семирткичтерин алууда жарылгыч заттарды, органикалык боекторду, нитрожибекти, нитролакты, азот кислотасынын туздарын алууга пайдаланылат.

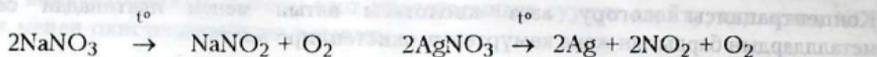
Көпчүлүк нитраттар NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ жалаң гана жер семирткич катары пайдаланылбастан, ок дарыларын жасоодо колдонулат. Ал эми күмүш нитраты AgNO_3 «ляпис» деген ат менен тетиктерди күмүш менен каптоодо, химиялык лабораторияларда аналитикалык реагент катары жана медицинада кенири пайдаланылат. Бардык нитраттар металлдардын, алардын оксиддеринин, гидроксиддеринин азот кислотасы менен болгон реакцияларынан алынат.

Азоттуу кислота HNO_2 бөлмө температурасында туруксуз болгондуктан, азот кислотасына жана азот (II) оксидине ажырайт:



Азоттуу кислотанын туздары нитриттер деп аталат. Нитриттер негизинен ар түрдүү нитрокомплексерди алууда, техникада органикалык азо-боекторду даярдоодо, амвндерди диазоттоштуруу үчүн колдонулат.

Азоттун жаратылыштагы айланышы. Азот кислотасынын туздары - нитраттар негизинен сууда жакшы эрийт, ысытканда кычкылтекти бөлүп чыгаруу менен ажырайт. Эгерде магнийге чейинки металлдардын нитраттарын ысытсак, алар нитрит менен кычкылтекке, ал эми магнийден жезге чейинкилери - металл менен азот (IV) оксидине жана кычкылтекке, ал эми металлдардын электрохимиялык катарындагы жезден кийинки элементтердин нитраттары таза металлга, азот (IV) оксидине жана кычкылтекке чейин ажырайт:

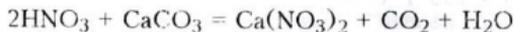


Нитраттардын көпчүлүгү селитра деген ат менен негизинен жер семирткич катары пайдаланылат. Абадагы жана жер кыртышындагы азот жаратылышта тынымсыз алмашып турат (16.1 - сүрөт.).



16.1- сүрөт. Азоттун жаратылыштагы айланышы

Негизинен жер кыртышындагы азоттун бардыгы өсүмдүктөр сиңире албаган органикалык бирикмелер түрүндө болот, бирок алар бактериялардын таасири менен минералдык заттарга - аммиакка, CO_2 , H_2O жана тузга ажырайт. Аммиактын мындай ыкма менен бөлүнүп чыгышы *аммонийлештирүү* процесси деп аталат. Бул бөлүнгөн аммиак жер кыртышындагы кислоталар менен аракеттенишип өсүмдүктөргө жеткиликтүү аммоний туздарына айланат, бирок аммиактын көпчүлүгүн нитриттештирүүчү бактерияларды азот кислотасына чейин окистенишине керектелинет. Бул процесс аммиактын нитриттешүүсү деп аталат. Пайда болгон азот кислотасы кыртыштагы карбонаттар менен аракеттенишип, нитраттарды көбөйтөт:



Атмосферадагы азот жер кыртышына өсүмдүктөрдүн бөтөнчө беденни тамырында жашоочу түймөк бактерияларынын жардамы менен тамырга топтолот. Бул бактериялар абадагы азотту сиңирип алышы, өсүмдүктөрдөгү белокторду синтездөөгө керек азоттуу бирикмелерди пайда кылат. Бактериялар өлгөндөн кийин алардагы топтолгон азот минералдашып, кыртышта өсүмдүктөргө керектүү туздарды пайда кылат. Мындан тышкары чагылгандын

чаргылдашында атмосферада азот оксиддери пайда болуп, алар сууда эрип азот кислотасын пайда кылат. Ал жаан менен жерге түшүп, топуракты азот нитраттары менен кошумча байытат.

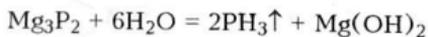
Бирок бул азоттун бардыгы эле кыртышта топтоло бербейт. Тескерисинче кыртыштагы белоктордун чыришинен азот аммиак түрүндө атмосферага учуп кетип, сууда жакшы эриген нитраттар сугат суулары аркылуу кыртыштын азоту агып кетет, денитриттештирүүчү бактериялардын таасиринен эркин азот атмосферага кайрадан бөлүнүп чыгат.

Ошентип, атмосферадагы жана кыртыштагы азоттун балансы сакталат. Жаратылыштагы азоттун үзгүлтүксүз айланышынын натыйжасында өсүмдүктөргө керек азот бирикмелери толукталып турат. Адам баласы өсүмдүктөрдүн түшүмүн чогултуп алган сайын кыртыштын азоту азайтып турат. Аны толуктоо максатында органикалык, минералдык, бактериялык жер семирткичтерди кыртышка чачып турушат. Жер семирткичтердин жардамы менен өсүмдүктөрдүн түшүмүн жогорулатуу агрохимия илиминин милдети.

16.4 Фосфор бирикмелеринин касиеттери жана колдонулушу

Фосфор суутек менен газ абалындагы - PH_3 , суюктук түрүндөгү - P_2H_4 , катуу абалдагы - P_{12}H_6 өңдүү гидриддерди пайда кылат. Алардын ичинен PH_3 *фосфин* деп аталат, да касиеттери жагынан аммиакка окшош келет.

Фосфин PH_3 түссүз, сармысак жыттанган, уулуу газ. Аммиакка салыштырмалуу туруксуз келет. Ал фосфиддер менен кислоталардын аракеттенишинде, щелочтуу жана щелочтуу жер металлдарынын фосфиддеринин гидролизинде бөлүнүп чыгат:



Фосфин туруксуз болгондуктан ысытканда ажырайт, кычкылтекте күйөт:



Күчтүү окистендиргичтер менен аракеттенишип фосфиндер фосфор кислотасына чейин окистенишет:



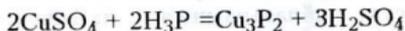
Фосфин аммиакка окшош негиздик касиетти көрсөтөт. Фосфоний иону - (PH_4^+) кислоталар менен PH_3 түн аракеттенишинен пайда болот:



Фосфонийдин PH_4^+ туздары аммоний NH_4^+ туздарына караганда туруксуз болот, сууда жана щелочтордо фосфинди бөлүп чыгаруу менен ажырап кетишет.



Фосфин начар кислота катары туздар менен орун алмашуу реакциясына кирип натыйжада фосфиддерди пайда кылат:



Фосфиддер ичинен цинк фосфиди Zn_3P_2 айыл чарбасында колдонулат. Ал чычкан сымал кемирүүчүлөргө каршы “зоопид” препараты катары пайдаланылат.

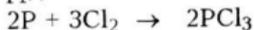
Фосфиддер түздөн-түз фосфорду металлдар же алардын оксиддери менен кошуп ысытуудан, фосфаттарды көмүр менен калыбына келтирүүдөн алынат:



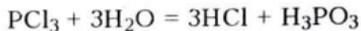
Фосфор металлдар менен сууда гидролизге учураган составы өзгөрмөлүү бирикмелерди пайда кылат. Мисалы, феррофосфор - Fe_2P , Fe_3P , хромофосфор - Cr_3P , Cr_2P ж.б.

Фосфор металл эместер, айрыкча галогендер менен түздөн-түз реакцияга кирет. Фосфор галогениддеринин ичинен хлориддери жакшы пайдаланат.

Фосфор үч хлориди PCl_3 балкып эриген фосфор үстүнөн хлорду өткөрүүдө алынат:



PCl_3 76°C де кайнай турган түссүз, кескин жыты бар суюктук. Абадагы суу буусунун таасиринен гидролизденип суутек хлориди менен фосфордуу кислотаны H_3PO_3 пайда кылат:



Фосфор пентахлориди PCl_5 фосфор үч хлориди аркылуу хлорду өткөрүүдөн алынат:



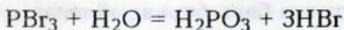
PCl_5 катуу кристаллдык зат. Туруксуз болгондуктан ал нымдуу абада түтөп гидролизге учурайт:



Фосфор пентахлориди күчтүү окистендиргич болгондуктан ал металлдарды окистендирет:

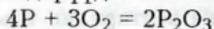


Фосфор хлориддери органикалык заттарды синтездөөдө пайдаланылат, ал эми PBr_3 менен PI_3 суутек бромиди менен суутек подидин алуу үчүн колдонулат:



Фосфор кычкылтек менен P_2O_3 жана P_2O_5 деген оксиддерди пайда кылат.

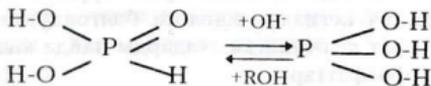
Фосфор (III) оксиди фосфорду кычкылтек жетишсиз жерде окистендирүүдөн алынат:



Төмөнкү температурада анын димери P_4O_6 туруктуу P_2O_3 боз түстөгү кристаллдык зат, 23°C балкып эрийт. Ал бөлмө температурасында суу менен кошулуп фосфорду кислотаны пайда кылат:

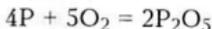


P_2O_3 менен H_3PO_3 калыбына келтиргич касиеттерге ээ. Фосфордуу кислота сууда жакшы эриген, ак түстөгү кристаллдык зат. Суудагы эритмесинде эки таутомердик форманы пайда кылат:

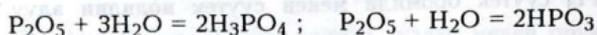


Щелочтордун таасиринен теңдештик сол жакты көздөй жылат да, эки негиздүү кислотанын туздары Me_2HPO_3 , ал эми спирттердин таасиринен теңдештик оң жакты көздөй жылат. Фосфордуу кислотанын туздары фосфиттер деп аталат. Орто фосфиттер азырынча белгисиз. Ал эми фосфиттердин кычкыл туздары, мисалы, NaH_2PO_3 натрий дигидрофосфити, Na_2HPO_3 натрий гидрофосфити жакшы изилденген.

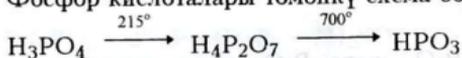
Фосфор (V) оксиди P_2O_5 фосфор кислоталарынын ангидриди болуп саналат да фосфордун кычкылтек атмосферасында күйүшүндө алынат:



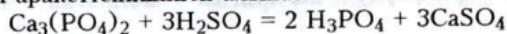
Фосфор жаңы күйгөндө ак түтүн пайда болуп, акырындап карга окшогон массага алынат. Ал сууну, нымды жакшы тартып калгандыктан P_2O_5 кургаткыч катарында пайдаланылат. P_2O_5 сууда эригенде температурасына жараша метафосфор HPO_3 , пирофосфор $H_4P_2O_7$ жана орто фосфор кислоталары алынат:



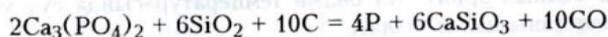
Фосфор кислоталары төмөнкү схема боюнча бири-бирине айланат:



Орто фосфор кислотасы H_3PO_4 кальций фосфатынын күкүрт кислотасы менен аракеттенишинен алынат:



Жаратылыштагы фосфориттерден көмүр менен калыбына келтирилип алынган фосфорду күйгүзгөндө фосфор ангидриди алынат:



Алынган P_2O_5 сууда эритип фосфор кислотасын алабыз:

Лабораторияда орто фосфор кислотасы 32 % HNO_3 менен фосфорду окистендирүүдөн алынат:



Таза орто фосфор кислотасы $42,40^\circ C$ де балкып эрүй турган түссүз кристаллдык зат, сууда жакшы эрийт, үч негиздүү кислота болгондуктан ал фосфат, гидрофосфат жана дигидрофосфат деп аталган туздарды пайда кылат:

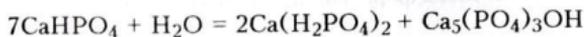
Na_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$ - орто туздар, фосфаттар

Na_2HPO_4 , $CaHPO_4$ - кычкыл туздар, гидрофосфаттар

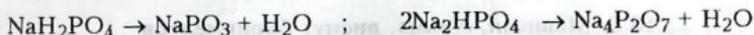
NaH_2PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$ -- дигидрофосфаттар

Туздар ичинен дигидрофосфаттардын бардыгы, жана гидрофосфаттар менен фосфаттардын ичинен щелочтуу металлдардын, аммоний туздары сууда жакшы эрийт.

Сууда начар эриген кальций гидрофосфаты сууда акырындык менен ажырап, кальций дигидрофосфатын- $Ca(H_2PO_4)_2$ жана гидроксофосфатын - $Ca_5(PO_4)_3OH$ пайда кылат:



Кычкыл фосфаттарды ысытканда метафосфатка жана пирофосфатка айланат:



Фосфор кислотасы медицинада, тамак-аш өнөр жайында (ачыткыч), текстиль жана силикат өнөр жайларында пайдаланылат. Фосфор кислотасына караганда анын туздары - фосфаттар кеңири колдонулат. Мисалы, Na_3PO_4 ирилүүчү сууларды тазалоо жана шорлуулугун азайтуу үчүн пайдаланылат. Натрий фосфаты металлдан, металл эместерден, айнектен жасалган буюмдарды тазалоодо кир кетирүүчү зат катары колдонулат. Na_3PO_4 түн суудагы эритмеси менен мраморду, үй-буюмдарын, линолеумду, паркетти, машиналардын радиаторлорун жууп тазалашат.

Фосфор кислотасынын көпчүлүк туздары фосфор жер семирткичтери катары колдонулат. Алардын ичинен преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$, фосфорит уну-өтө майдаланган табигый фосфаттар, диааммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, аммофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, лейнофос $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, нитрофоска - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{KCl}$, томасшактар кеңири пайдаланылат. Фосфаттар негизинен фосфор кислотасы менен негиздердин нейтралдашуу реакциясынын натыйжасында алынса, аммофос менен диааммофос фосфор кислотасы менен аммиактын аракеттенүүсүнөн алынат:



Преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ жер семирткич болгону менен жаныбарлардын тоюттарына фосфор-акиташы катары кошулуп берилет. Ал эми темир, марганец фосфаттары металлдан жасалган буюмдардын бетин дат басуудан сактоо үчүн (металлдарды фосфатташтыруу) пайдаланылат.

Ортофосфор кислотасынын негизинде кийинки жылдарда айыл чарбасында пестицид катары пайдаланылуучу заттар, фосфор органикалык бирикмелер синтезделинип алынууда. Пестициддер катары метафосфор кислотасы жана анын туздары уулуу болгондуктан айыл чарбасында колдонулат.

Ортофосфор кислотасынан айырмаланып, калган фосфор кислоталары полимердик бирикмелер болуп саналат. Полифосфор кислоталары $-\text{PO}_3 - \text{O} - \text{PO}_3 -$ структурасына ээ болот, алардын туздары полифосфаттар деп аталат. Полифосфор кислоталарынын ичинен дифосфор, пирофосфор кислотасы $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ төрт негиздүү, сууда жакшы эриген, ортофосфор кислотасына караганда күчтүү кислота. Анын туздары *дифосфаттар* же *пирофосфаттар* деп аталат.

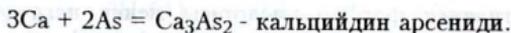
Метафосфор кислотасына HPO_3 да полимердик кислоталар $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ таандык. Алардын ичинен суудагы эритмелеринде туруктуусу $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_8$ -натрий үч метофосфаты. Анын $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ деген кристаллогидраттары белгилүү.

16.5. Мышыяк, сурьма, висмут бирикмелери жана алардын колдонулушу

Мышыяк, сурьма, висмуттун азот менен фосфордон айырмасы металлдык касиетти көрсөтүшөт. Бирок алардын бирикмелеринин химиялык касиеттери азот менен фосфорго окшош. Алар Э^{+3} , Э^{+5} , Э^{-3} окстенүү даражаларына жооп берген бирикмелерди пайда кылат. Бул металлдар электр тогун, жылуулукту жакшы өткөрүшөт. Алар өтө оңой майдалангандыктан көбүнчө күкүм түрүндө болушат.

Мышыяктын үч аллотропиялык түрү бар: α - мышыяк боз түстөгү металл, β - мышыяк кара түстөгү аморфтун зат, γ - мышыяк сары түстөгү зат. Булардын ичинен туруктуусу, металлдык жалтыракка ээ болгон α -мышыяк.

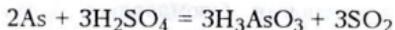
Мышыяк, сурьма, висмут активдүү металлдар менен аракеттенишип арсенид, стибид жана висмутиддерди пайда кылышат:



Кадимки температурада As, Sb, Bi инерттүү келишет, бирок ысытканда алар хлор, суутек, кычкылтек менен аракеттенишет:

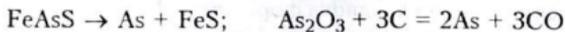


Мышыяк, сурьма, висмут металлдар сыяктуу кислоталар менен аракеттенишет, бирок суутекти бөлүп чыгара алышпайт.



Мышыяк жаратылышта мышыяктуу колчедан (FeAsS) "алтын боёк" же аурипигмент (As_2S_3) жана аз санда эркин, ал эми сурьма болсо, сурьма жалтырагы (антимонит Sb_2S_3), висмут болсо, висмут жалтырагы (висмутин Bi_2S_3) түрүндө кездешет.

Бул металлдардын минералдарын абасыз ысытууда же күкүрттүү бирикмелерин күйгүзүп, анан тиешелүү калыбына келтиргичтер менен калыбына келтирип алышат:



Мышыяк көбүнчө бирикмелер түрүндө колдонулат. Таза мышыяк коргошундун куймаларынын катуулугун арттыруу үчүн кошулат.

Сурьма менен висмут атайын куймаларды алууда пайдаланылат. Алар типографияда колдонулуучу: 25 % Sb, 60 % Pb, 15 % Sn куймаларды жана Вуддун 50 % Bi, 12,5 % Sn, 25 % Pb, 12 % Cd куймаларын алууда пайдаланылат.

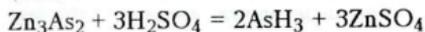
Вуддун жана ага окшогон төмөнкү температураларда (65-75⁰C) балкып эриген куймалар өрткө каршы конструкцияларды, сигнал бергичтерди жасоодо пайдаланылат.

Висмут жана анын куймалары төмөнкү температурада электр тогун жакшы өткөргөндүктөн техникада кеңири колдонулат.

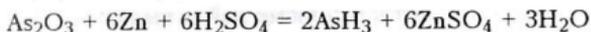
Сурьма куймалардын катуулугун жогорулатуу үчүн да кошулат. Сурьма калай, коргошун жана жез кошулган куймалар подшипниктерди вкладыштарды жасоодо пайдаланылат. Составында 6-22 % сурьмасы бар куймалар баббиттер деп аталат. Баббиттер катуу, сүрүлүүгө жана коррозияга туруктуу болгондуктан станок курууда, темир жолдо жүрүүчү машиналардын, автомобилдердин тетиктерин жасоодо колдонулат.

Составы 82 % Pb, 3 % Sn, 1,5 % Sb турган куймалардан атайын тамга басуучу шрифтер жасалат. Мындан тышкары мылтыктын сурьма огун, телеграф, телефон жана электр зымдарын, аккумуляторлорду жасоодо колдонулуучу коргошунга кошулат.

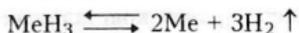
Мышьяк, сурьма, висмут суутек менен аммиакка окшош учма бирикмелерди - арсинди AsH₃, стибинди SbH₃, висмутинди BiH₃ пайда кылышат. Алар көбүнчө орун алмашуу реакцияларынын жардамы менен алынат:



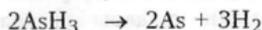
Мындан тышкары металлдардын оксиддерин атомдук суутек менен калыбына келтирүүдөн да бөлүнүп чыгат:



Металлдардын суутек менен бирикмелерин AsH₃, SbH₃, BiH₃ ысытканда термиклык диссоциацияга дуушар болушат. Мындай реакцияларды металлдарды анализдик аныктоодо пайдаланылат:



Эгерде арсинди айнек түтүкчөгө салып ысытсак, мышьяктын бөлүнгөнүнөн, мышьяк күзгүсү пайда болот:



Мышьяк кычкылтек менен As₂O₃, As₂O₅ оксидерди пайда кылат. Мышьякты күйгүзгөндө ак түстөгү, сууда начар эриген As₂O₃ пайда болот. Айыл чарбасында бул бирикме "ак мышьяк" деген ат менен зооцид катары пайдаланылат.

As₂O₃ тү сууда эриткенде орто арсенит кислотасы H₃AsO₃ пайда болот:



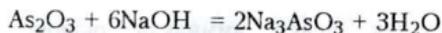
Ал суудагы эритмеде метаарсенит кислотасы HAsO₂ менен теңдештик абалда жүрөт:



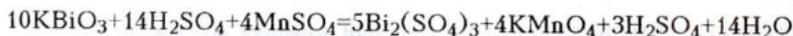
Бул кислоталарга ортоарсенит жана метаарсенит туздары жооп берет.

Na₃AsO₃, NaAsO₂, гидроарсениттер Na₂HAsO₃, CaHAsO₃ жана дигидроарсениттер NaH₂AsO₃, Ca(H₂AsO₃)₂ жооп берет.

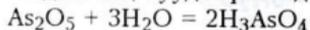
As₂O₃, Sb₂O₃ амфотердик, ал эми Bi₂O₃ - негиздик касиетти көрсөткөн оксиддер:



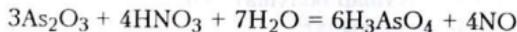
Кислоталардын ичинен HSbO₂, H₃SbO₃ эритмеде гана туруктуу, H₃SbO₃ менен Bi(OH)₃ катуу заттар. Висмут кислоталарынын HBiO₃, H₃BiO₄ туздарынан висмутаттар күчтүү окстендиргичтер катары аналитикалык химияда Mn⁺² ионун аныктоодо колдонулат:



Мышьяктын (V) оксиди As₂O₅ абадан нымды сиңирип алуучу катуу кристаллдык зат, сууда эригенде арсенит кислотасын пайда кылат:



Арсенит кислотасы As₂O₃ тү азот кислотасы менен окстендирүүдөн алынат:



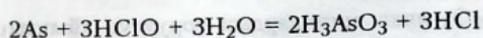
Орто мышьяк кислотасы H₃AsO₄ сууда жакшы эриген кристаллдык зат. Диссоциация даражасы фосфор кислотасыныкына жакын.

Ал үч негиздүү кислота болгондуктан үч түрдүү туздарды (орто жана кычкыл) пайда кылат: ортоарсенаттар - Na₃AsO₄, Ca₃(AsO₄)₂, гидроарсенаттар - Na₂HAsO₄, CaHAsO₄; дигидроарсенаттар - Na₂H₂AsO₄, Ca(H₂AsO₄)₂ ж.б.

Кычкыл чөйрөдө арсенат кислотасы жана анын туздары арсенаттар окстендиргичтер болуп эсептелет.

Орто мышьяк кислотасы менен бирге мета арсенат кислотасы жана анын туздары - метаарсенаттар белгилүү.

Металлдарды же алардын күкүрттүү бирикмелер күчтүү окистендиргичтер менен кошкондо тиешелүү кислоталар жана аларга туура келген ангидриддер алынат:



Мышьяк, сурьма, висмут галогендер менен ар түрдүү бирикмелерди пайда кылат.

Галогениддердин агрегаттык абалдары да ар түрдүү: AsCl_5 , SbCl_5 , AsCl_3 - суюктуктар, ал эми SbCl_3 , BiCl_3 кристаллдык заттар.

Металлдардын сульфиддери Me_2S_3 , Me_2S_5 тиоангидриддер болуп саналат да, аларга тиешелүү тиокислоталар жооп берет:

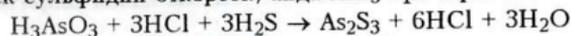
H_3AsS_4 - тетратиоарсенат кислотасы;

H_3AsOS_3 - тритиоарсенат кислотасы;

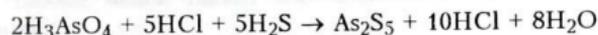
$\text{H}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$ - дитиоарсенат кислотасы;

$\text{H}_3\text{AsO}_3\text{S}$ - монотиоарсенат кислотасы.

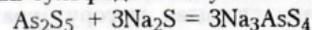
Эгерде орто арсенат кислотасынын туз кислотасындагы эритмеси аркылуу суутек сульфидин өткөрсөк, анда AsS_3 түн сары чөкмөсү алынат:



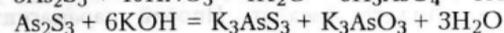
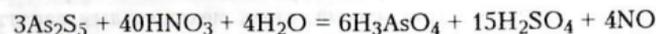
Ал эми орто мышьяк кислотасынын туз кислотасындагы эритмеси аркылуу суутек сульфидин өткөрсөк, анда As_2S_5 алынат:



Мышьяк менен сурьма сульфиддери щелочтуу металлдардын жана аммоний сульфиддери менен тиоарсенат H_3AsS_4 жана тиоарсенит - H_3AsS_3 кислоталарынын туздарын пайда кылат. Мисалы, мышьяк (V) сульфиди менен натрий сульфидин кошуп ысытсак натрий тиоарсенаты алынат:



Мышьяк, сурьма, висмут сульфиддери кислоталарда, щелочтордо, карбонаттарда жакшы эрийт.



Тиокислоталар туруксуз болгондуктан жеңил эле суутек сульфидин бөлүп чыгаруу менен ажырап кетишет:



Мышыяк, сурьма, висмут бирикмелери техникада, айыл чарбасында пайдаланылат. Алсак, As_2S_3 сары, Sb_2S_3 - кызыл түстөгү минералдык боекторду жасоодо, мындан тышкары Sb_2S_3 каучукту вулканизациялоодо жана кызыл түстөгү резина алууда пайдаланылат.

Висмут (III) оксидинен Bi_2O_3 ички органдардын ооруусун айыктыруучу дары-дармектерди жасоодо, полимерлерди алууда катализатор, эмаль, фарфор, айнек өндүрүүдө флюс катары колдонулат. Висмут туздарынан жалтырак перламур өңдүү боектор жасалат, алар жолдогу белгилердин сурөтүн тартууда пайдаланылат.

Мышыяк бирикмелери медицинада, ветеринарияда жана айыл чарбасында колдонулат. Өтө аз өлчөмдөгү мышыяк бирикмелери азот жана фосфор бирикмелеринин организмде тез сиңирилишин жаратат. Натыйжада мээнин иштешин жакшырат. Көп дарылардын: норвсенол, сольварган ж.б. составында мышыяктын бирикмелери бар.

Мышыяк бирикмелери уулуу заттар болгондуктан алар көбүнчө айыл чарбасынын зыянкечтерине пестициттер, инсектициддер, зооциддер, фунгициддер, бактерициддер, гербициддер катарында колдонулат.

Жыйынтыктап айтканда аталган уу заттарды колдонууда агын суу, көл, ичилүүчү суулардын, жер кыртышын, б.а. айлана - чөйрөнүн булганышына сак болуу керек.

16.6. Ванадий подгруппасындагы элементтер, алардын бирикмелери

Ванадий, ниобий, тантал жогорку температурада балкып эриген, салыштырмалуу катуу кубдук сингониядагы кристаллдарды пайда кылган, бозомтук, болотко окшогон жалтырак металлдар. Алардын тыгыздыгы, балкып эрүү жана кайноо температуралары элементтердин катар номери өскөн сайын жогорулайт. Ниобий менен танталга салыштырмалуу ванадий катуураак келет.

Ванадий катуулугу жагынан болоттон жана кварцтан жогору турат. Ал жакшы жылмаланып, өзүнүн жалтырактыгын көпкө дейре сактайт. Таза ванадий жакшы чоюлат жана атайын формага куюлат. Суутек атмосферасында ысытылган ванадийдин чоюлчаактыгы азайып, морт майдалангыч болуп калат.

Ниобий катуулугу боюнча темирге жакын, анын механикалык сапаттары жакшы, чоюлат жана өтө жука тунукеге жасалат. Ниобий парамагниттуу металл.

Тантал оор металлдарга кирет. Анын чоюлгчаактыгы ниобийден да жакшы, болот сыяктуу жакшы иштетилет. Бирок тантал электр тогун, жылуулукту начар өткөрөт. Анын электр өткөргүчтүгү жезге салыштырганда 7 эсе төмөн. Ниобий жогорку температурада, вакуумда өтө аз бууланат. Ошондуктан ал ысытуучу лампаларды жасоодо пайдаланылат.

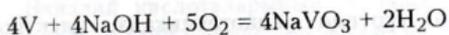
Химиялык касиети боюнча кристаллдык металлдарга караганда алардын күкүмдөрү бир топ активдүү келишет. Алар жогорку температурада кычкылтек менен реакцияга кирип жогорку оксиддерин пайда кылышат:



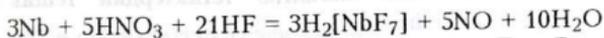
Ысытканда ванадий подгруппасындагы металлдар галогендер, күкүрт, азот менен реакцияга кирип галогениддерди, сульфиддерди, нитриддерди пайда кылат.



Ванадийге суу, суутек галогениддеринин суудагы эритмелери (HF-башкасы), бром суусу, суюлтулган күкүрт кислотасы, щелочтордун суудагы эритмелери таасир кылбайт, бирок плавик кислотасында, концентрациясы жогору күкүрт, азот кислоталарында, «падыша арагында» жакшы эрийт. Күчтүү окистендиргичтерде: аммоний персульфатында, балкып эриген селитрада, щелочтордо эрип, ванадий кислотасын жана анын туздарын - ванадаттарды пайда кылат:



Ниобий менен тантал азот жана плавик кислоталарын аралашмасында гана эрийт:

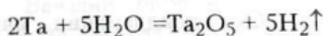


Ванадий, ниобий, тантал өз ара жана Fe, Co, Ni, Cu, Al, Cr ж.б. металлдар менен ар түрдүү куймаларды, жогорку температурада көмүртөк, бор менен кошулуп карбиддерди, силициддерди, бориддерди пайда кылат:

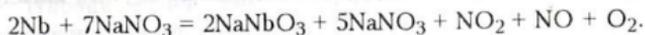


Металдардын электрохимиялык чыңалуу катарында V, Nb, Ta алюминий менен цинктин ортосунан орун алышкан.

Ниобий менен тантал кызартып ысытылган аблында суудан суутекти сүрүп чыгарат.

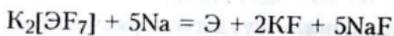
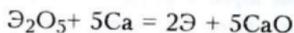


Ошондой эле Nb менен Ta туз кислотасында, HNO₃ менен HF аралашмасында, балкып эриген щелочто, селитрада туздарды пайда кылышат:



Ванадий, ниобий, тантал чачыранды элементтерге кирет, алардын атайын кендери жокко эсе. Ошондуктан V, Nb, Ta башка металлдар менен чогу кездешишет. Бул металлдар темир кендеринде күрөң темир - темирдин ванадаты $Fe(VO_3)_2$ колумбит $Fe(NbO_3)_2$ жана танталит $Fe(TaO_3)_2$ минералдары түрүндө кездешет.

Аталган металлдарды алууда алгач кендерди байытышат, андан кийин тиешелүү металлдардын оксидине V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 жана фторид комплекстерине $K_2[ЭF_7]$ айландырышат, жогорку температурада металлотермиялык ыкма менен калыбына келтиришет:



Алынган металлдарды вакуум мештеринде иштетип тазалашат.

Ванадийдин техникада негизинен феррокуймалары жана туздары колдонулат. 1-3 % ванадий кошулган болоттун физикалык-механикалык касиеттери жакшырат, алардан тез кесүүчү аспаптар, машиналардын рессорлору, корпустары, брондору жана блиндаждар, ар түрдүү конструкциядагы мештер жасалат.

Ниобий күкүм, тунуке, зым түрүндө радиотехникада, электрондук лампаларды жасоодо, токту түзөтүүчү электроддорду даярдоодо пайдаланылат. Ниобий кошулган болоттун (12%) коррозияга чыдамдуулугу жогорулагандыктан алардан сууга тийишип жүргөн деңиз кеаелеринин корпустары жасалат. Ниобий болоттон жасалган тетиктердин тешиктерин кандаган жерлерин дат басуудан сактайт.

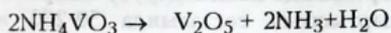
Танталдан ар түрдүү формадагы түтүктөр, калыңдыгы ар кандай тунукелер, электроддор, радиоаппаратуралардын тетиктери, күчөтүүчү жана кубаттуу генератордук лампалар, стабилизаторлор, өзгөрүлмө токту түзөткүчтөр, кислотага чыдамдуу сыйымдуулуктар, хирургиялык жана тиш дарылоочу атайын аспаптар жасалат. Тантал жасалма кездемелер-жибек чыгаруучу аппараттардын фильрин жасоодо, газдарды жакшы сиңирип алгандыктан вакуумдук техникада кеңири пайдаланылат.

Ванадий, ниобий, тантал Me^{+2} , Me^{+3} , Me^{+4} , Me^{+5} типтеги бирикмелерди пайда кылат.

Металлдардын MeO , Me_2O_3 , MeO_2 , Me_2O_5 оксиддеринин ичинен MeO , Me_2O_3 -негиздик, MeO_2 -амфотердик, Me_2O_5 кислоталык касиетти көрсөтүшөт.

Мисалы, VO менен V_2O_3 кө $V(OH)_2$, $V(OH)_3$ деген негиздер жооп берет. VO_2 амфотердик, ал эми V_2O_5 ванадий кислотасынын H_3VO_4 ангидриди деп аталат.

Ванадий кислотасынын ангидриди аммоний метаванадатын ажыратуудан жана үч хлордуу ванадилди VOCl_3 гидролиздөө ыкмасы менен алынат:

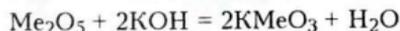


Ниобий Nb_2O_5 , тантал Ta_2O_5 оксиддерине салыштырмалуу V_2O_5 сууда дурус эрийт. Натыйжада мета ванадий HVO_3 , орто ванадий H_3VO_4 жана диванадий же пированадий $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ кислоталары пайда болот:

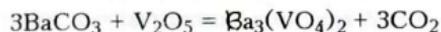


Ванадий кислоталары туруксуз, бирок туздары метаванадаттар, ортованадаттар салыштырмалуу туруктуу келишет.

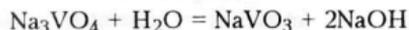
Металлдардын Me_2O_5 оксиддери щелочтордо да эрийт. Бирок, алардын ичинен V_2O_5 кадимки температурада, ал эми Nb_2O_5 , Ta_2O_5 щелочтор менен балкып эригенде аракеттенишет:



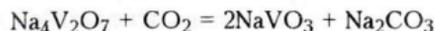
Ванадий кислоталарынын туздарын негизинен тиешелуу карбонаттарды V_2O_5 менен жогорку температурада ысытуудан алышат.



Ал эми метаванадаттар менен пированадаттар ортованадаттардан алынат.



Пированадаттар көмүр кычкыл газынын таасири менен метаванадаттарга айланып кетет:



Ванадий бирикмелеринин ичинен карбиддери, нитриддери оор өнөр жайларда, кесүүчү, тегиздөөчү аспаптарды даярдоодо пайдаланылат. Ал эми V_2O_5 күкүрт кислотасын жана анын туздарын алууда катализатор катары, NH_4VO_3 ванадий кислоталарын эритмелеринен бөлүп алууда жана микро жер семирткич катары пайдаланылат:

Ниобий менен тантал бирикмелеринин ичинен, алардын карбиддери, нитриддери, силициддери техникада көп колдонулат. Тантал кошулмаларынын ичинен Ta_2O_3 менен $\text{K}_3[\text{TaF}_8]$ катализатор катарында колдонулат.

Ниобий Nb_2O_5 оксиди инфракызыл нурду өткөрбөөчү айнектерди жасоодо пайдаланылат.

Кийинки мезгилде ванадий айыл чарбасында колдонулуучу микроэлемент катары пайдаланылууда. Негизинен кыртыштын составында 50-260 мг/кг ванадий бирикмелери болот. Ванадий микроэлемент катары өсүмдүктөрдүн жашыл жалбырагын өңүн ачып, алардагы азоттун, хлорофилдин көбөйүүшүнө жардам берет. Натыйжада фотосинтез жакшы жүрүп, өсүмдүктөр азотту жакшы өздөштүрөт. Микро жер семирткич катары NH_4VO_3 , $NaVO_3$ пайдалануу менен бирге, алардын 0,05 % эритмелери курт-кумурскаларды жок кылуу максатында инсектофунгицид катары пайдаланылат. Мындан тышкары $NaVO_3$ медицинада антисептик катары колдонулат.

Ванадий кислоталарынын ичинен метаванадий кислотасы HVO_3 айнекти, керамиканы боеодо, сүрөт ишинде, лактар жасоодо колдонулат.

Азыркы мезгилде танталды сынган сөөктү бириктирүү максатында кеңири пайдаланышат.

17-глава. АЛТЫНЧЫ ГРУППАНЫН ЭЛЕМЕНТТЕРИ

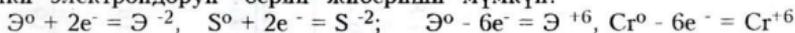
17.1. VI группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү

Алтынчы группанын башкы подгруппасынын элементтеринин ичинен кычкылтек менен күкүрт таза металл эмесин касиетин көрсөтүшөт, ал эми селен менен теллурга металлдык касиеттер да мүнөздүү. Полоний радиоактивдүү элемент болгондуктан ал жөнүндө толук маалымат жок. Жалпы алганда кычкылтек, күкүрт, селен, теллур көпчүлүк минералдардын составында кездешкендиктен *халькогендер* деп аталат.

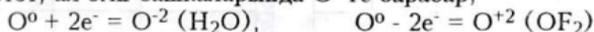
Алтынчы группанын кошумча подгруппасындагы d-элементтер: хром, молибден, вольфрам металлдар болуп саналат. Группадагы элементтердин жалпы окшоштуктары алардын жогорку окстенүү даражасы Θ^{+6} га барабар, себеби сырткы электрондук катмарында ns^2np^4 жана $ns^2(n-1)d^4$ болгон алтыдан электрондору болот.



Группадагы элементтер инерттүү газдын конфигурациясына ээ болушу үчүн, алар эки электронду кошуп, же шартка жараша бирден алтыга чейинки электрондорун берип жибериши мүмкүн:



Бирок кычкылтектин атомунда бош d- орбиталдары жок болгондуктан группадагы башка элементтердей Θ^{+4} жана Θ^{+6} окстенүү даражасын көрсөтө албайт. Кычкылтек фтор менен болгон бирикмесинде гана O^{+2} ни көрсөтөт, ал эми башкаларында O^{2-} ге барабар,



Мындан тышкары алтынчы группанын башкы жана кошумча подгруппасындагы элементтер бири-биринен атомдук радиустары, сырткы атомдук орбиталдагы электрондордун жайгашышы жана жаратылышы боюнча айырмаланышат.

17.1-таблицада алтынчы группанын элементтеринин константалары жана сырткы орбиталдагы электрондордун бөлүнүшү көрсөтүлгөн.

Келтирилген маалыматтарга ылайык алтынчы группанын башкы подгруппасынын элементтерине төмөнкү жалпы касиеттер таандык: p-элементтердин катарында жогорудан төмөн карай атомдук, иондук радиустары узарып, пондошуу энергиясы, элементтердин терс электрдүүлүгү азайып олтурат.

Демек жогорудан төмөн карай металл эмесин касиеттери начарлап, металлдык касиеттери даана байкала баштайт. Металлдар менен болгон бирикмелеринде бардык p-элементтерге Θ^{-2} окстенүү даражасы мүнөздүү.

Алтынчы группанын элементтеринин физикалык константалары

Элементтин аты, символу	Атом радиусу, A°	Ион радиусу, A°	Иондошуу энергиясы, эВ	Терс электрлүүлүгү	Тыгыздыгы, г/см ³	Балкып эрүү температурасы, °С	Электрондук конфигурациясы	Окисленүү даражасы	Стандарттык электроддук потенциалы φ° , В
<i>Башкы подгруппанын элементтери</i>									
Кычкылтек, O	0,66	O ⁻² 1,36	13,61	3,2	1,43	-183	[He] 2s ² 2p ⁴	O ⁻² , O ⁺²	металл эмес
Күкүрт, S	1,01	S ⁻² 1,86 S ⁺⁶ 0,30	10,36	2,5	2,06	112,8	[Ne] 3s ² 3p ⁴	S ⁻² , S ⁺² S ⁺⁴ , S ⁺⁶	металл эмес
Селен, Se	1,13	Se ⁻² 1,98 Se ⁺⁶ 0,35	9,75	2,4	4,82	220,9	[Ar] 4s ² 4p ⁴	Se ⁻² , Se ⁺² Se ⁺⁴ , Se ⁺⁶	Se/Se ⁻² -0,78
Теллур, Te	1,33	Te ⁻² 2,22 Te ⁺⁶ 0,56	9,01	2,1	6,25	450	[Kr] 5s ² 5p ⁴	Te ⁻² , Te ⁺² Te ⁺⁴ , Te ⁺⁶	Te/Te ⁺² -0,98
<i>Кошумча подгруппанын элементтери</i>									
Хром, Cr	1,25	Cr ⁺² 0,83 Cr ⁺³ 0,64 Cr ⁺⁶ 0,52	6,76	1,6	7,2	1900	[Ar] 3d ⁴ 4s ¹	Cr ⁺² Cr ⁺³ , Cr ⁺⁶	Cr ⁺² /Cr ⁺³ -0,41 Cr ⁰ /Cr ⁺³ -0,71
Молибден, Mo	1,36	Mo ⁺⁴ 0,68 Mo ⁺⁶ 0,65	7,10	1,8	10,2	2610	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	Mo ⁺² , Mo ⁺⁴ , Mo ⁺⁶	
Вольфрам, W	1,37	W ⁺⁴ 0,68	7,98	1,8	19,1	3410	[Xe] 5d ⁴ 6s ¹	W ⁺² , W ⁺³ , W ⁺⁶	

Ал эми кошумча подгруппада d-элементтердин бардыгы металл болгондуктан терс окистенүү даражасын көрсөтүшөйт. Булардын окистенүү даражалары E^0 дөн E^{+6} га чейин өзгөрөт. d-металлдардын атомдук, иондук радиустары жогорудан төмөн карай өтө аз өзгөрөт, себеби атомдун эң сырткы деңгээлинен ядрону карай экинчи деңгээлинин (n-1)d-орбиталы электрондор менен толтурулуп жатат.

Бул элементтердин иондошуу энергиясы, терс электрдүүлүгү жогорудан төмөн карай азайбастан тескерисинче көбөйүп жаткандыгы металлдык активдүүлүгүнүн азайышын шарттайт. Демек хромо караганда вольфрамдын металлдык активдүүлүгү төмөн, жогорку окистенүү даражасындагы бирикмелеринин туруктуулугу жогору.

17.2. Кычкылтек жана анын бирикмелери

Кычкылтек өңсүз, жытсыз, даамсыз, абадан 1,107 эсе оор, нормалдуу шартта бар литринин массасы 1,429 г барабар, бардык газдар сыяктуу эле төмөнкү температурада (-183°C) суюктукка, андан ары ($-218,7^{\circ}\text{C}$) катуу абалга өтөт.

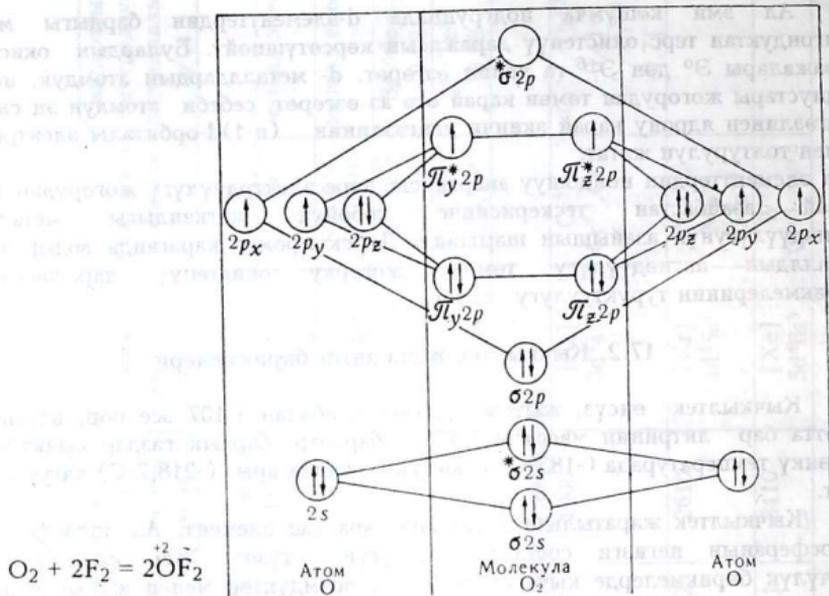
Кычкылтек жаратылышта өтө көп таралган элемент. Ал литосферанын, атмосферанын негизги составдык бөлүгүн түзөт. Жер кыртышындагы көпчүлүк бирикмелерде кычкылтек болот, өсүмдүктөр менен жаныбарлардын организмдеги углеводдун негизги составдык бөлүгү, ал эми суунун 88,89 % кычкылтектен турат.

Кычкылтектин биологиялык мааниси өтө зор, ансыз жаныбарлар жашай албайт жана өсүмдүктөр өспөйт. Кээ бир гана анаэробдук деп аталган жөнөкөй организмдер-ачыткычтар (дрожжи), кээ бир бактериялар гана кычкылтексиз жашай алат. Жаныбарлардын дем алуу процесси, өсүмдүктөрдөгү фотосинтез кубулуштарынын натыйжасында кычкылтектин жаратылыштагы балансы сакталып турат. Мындан тышкары жаныбарлардын жана адамдардын организмде кычкылтек кандын составына кирип, андагы гемоглобин менен оңой ажырап кетүүчү оксигемоглобинди пайда кылат. Кан тамырлардагы капиллярларда оксигемоглобин кайрадан гемоглобинге жана кычкылтекке ажырап денеге таралат.

Кыртыштагы жүрүп турган бардык процесстер - чирүү, минералдашуу татаал органикалык заттардын жөнөкөй бирикмелерге айланышы ж.б. кычкылтекке байланыштуу. Ошондуктан кычкылтектин биологияда, медицинада ж.б. тармактарда мааниси өтө жогору.

Дагы бир белгилей кетүүчү нерсе кычкылтек парамагниттик касиетке ээ болгон элемент. Себеби молекулалык кычкылтектен эки жалкы электрон бар (17.1-сүрөт).

Кычкылтек өтө күчтүү окистендиргич фтор менен болгон бирикмелеринде гана O^{+2} окистенүү даражасын көрсөтөт.



Ошондуктан кычкылтек оксигендиргич катары боюнча фтордон кийинки орунда турат, калган бардык химиялык элементтер менен O⁻² оксигенүү даражасын көрсөтөт. Анын элементтер менен болгон бирикмелери оксиддер деп аталат. Металлдардын оксиддери - негиздик, металл эместердик - кислоталык оксиддерге кирет. Кээ бир металлдардын оксиддери амфотердик касиетти көрсөтүшөт. Жогоруда аталган оксиддер жалпысынан туз пайда кылуучу оксиддер деп аталат, мисалы,

- негиздик оксиддер - Na₂O, K₂O, CaO, FeO;
- кислоталык оксиддер - CO₂, SO₂, P₂O₅, NO₂;
- амфотердик оксиддер - Al₂O₃, Fe₂O₃, ZnO ж.б.

Алардан башка туз пайда кылбаган оксиддер (N₂O, NO, CO) ж.б. да кездешет.

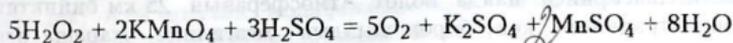
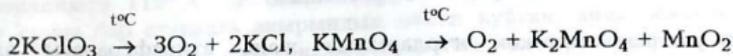
Абага салыштырмалуу кычкылтектен күйүү процесси алда канча тез жүрөт. Оксигенүү реакциялары жылуулукту жана жарыкты бөлүп чыгаруу менен жүрөт.



Дем алуу процесинде кычкылтек көмүртек менен реакцияга кирип көмүр кычкыл газын пайда кылганда жылуулукту бөлүп чыгарат. Демек, жаныбарлар менен өсүмдүктөрдүн дем алуу процесинде алардын жашоосуна керектүү болгон энергия бөлүнүп чыгып турат.

Нормалдуу оксиддерден башка кычкылтек пероксиддерди (Na_2O_2 , H_2O_2), супероксиддерди (KO_2 , CsO_2) жана озониддерди (KO_3 , CsO_3) ж.б. пайда кылат.

Кычкылтектин алынышы. Лабораторияда кычкылтек көп сандаган кычкылтектүү заттарды окистендирүүдөн алынат



Кычкылтекти биринчилерден болуп швед окумуштуусу Шееле (1772-ж.), андан кийин англия окумуштуусу Пристли (1774-ж.) оксиддерди ажыратуудан алышкан. Ал эми Лавуазье абанын негизги составдык бөлүгүн кычкылтек түзөөрүн далилдеген.

Кычкылтек өнөр жайларда негизинен абаны фракциялык буулантып айдоодон алынат. Суюк абаны буулантканда биринчи фракциясы катары азот ($-195,8^\circ\text{C}$), анан кычкылтек (-183°C) бөлүнөт. Суюк кычкылтек атайын болоттон жасалган идиштерде сакталат. Техникада сууну электролиздегенде кычкылтек бөлүнүп чыгат.

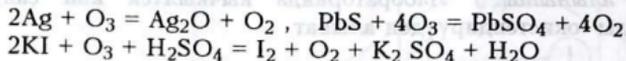
Кычкылтектин колдонулушу өтө көп тармактуу. Кычкылтек негизинен химиялык жана металлургиялык өнөр жайларда азот жана күкүрт кислотасын өндүрүүдө, металлдардын оксид, пероксиддерин алууда, кендерди күйгүзүүдө, көпчүлүк органикалык синтездөдө кычкылтектин ролу өтө жогору. Кычкылтек металлдарды кесүүдө, ширетүүдө, кварц айнегин эритүүдө, чоюн, болот өндүрүүдө, газ генераторлорунда кеңири пайдаланылат. Кычкылтектин концентрациясын жогорулатканда көпчүлүк химиялык процесстер ылдамдайт.

Суюк кычкылтекти ыш, жыгач көмүрү, чымкөң, жыгачтын таарындылары жакшы сиңирип алышат, ошондуктан ал жарылгыч аралашмаларды даярдоодо колдонулат. Булардан жасалган аралашмалар оксликвит деген ат менен жардыруучу зат катары тоо-кен иштеринде, геологиялык чалгындоодо, газ түрүндөгү кычкылтек медицинада ооруган адамды жасалма дем алдыруу үчүн пайдаланылат.

Кычкылтектин молекулалары эки атомдон турат. Анын үч молекуладан турган модификациясы O_3 озон деген ат менен белгилүү. Озон көгүлтүр келген, өзүнө тиешелүү жагымдуу жыты бар газ, сууда кычкылтекке караганда 15 эсе көп эрийт. Озон деген сөз "жыттануучу" дегенди түшүндүрөт. Озон туруксуз зат, өз алдынча эле акырындык менен кычкылтекти пайда кылып ажырай берет, күчтүү окистендиргич болуп саналат, себеби ал атомдук жана малекулалык кычкылтекке бөлүнүп турат.

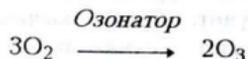


Ал көпчүлүк металлдарды, күмүштү, сымапты, металлдардын сульфиддерин, подиддерди окистендирет. Озон түрдүү боектордун өңүн өчүрүп, каучуктарды күйгүзөт!



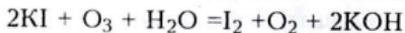
Озон абада ультракызгылт көк нурларынын жана атмосферадагы электр разряддарынын таасиринен пайда болот. Атмосферанын 25 км бийиктигинде озондун концентрациясы көп, бирок жылдын мезгилине жараша өзгөрүп турат. Жердин үстүнкү бетинин температурасын озондук катмарга байланыштуу. Эгерде, ал катмар жок болгондо, жерге ультракызгылт көк нурлар өтө көп өтүп, жердин бетиндеги тирүү жаныбарлардын баарын күйгүзүп жибермек.

Озон лабораторияда атайын болоттон жасалган озонаторлор деп аталган аппараттарда алынат.



Озон адамдын организмине 0,0001 мг/л ден ашкандан кийин тескери таасирин тийгизет. Ошондуктан озонду суудагы майда бактерияларды жок кылуу (сууну стерилдештирүү), тамак-аш сакталуучу складдардын абасын тазалоо үчүн падаланышат. Озондун атмосферасында кээ бир шараптар, тамекилер тазартат.

Озондун бар экендигин аныктоо үчүн крахмал менен калий иодида синирилген кагаз пайдаланылат. Озондун таасиринен калий иодидинин эритмесинен крахмалды көк түскө боёчу иод болунуп чыгат:



17.3. Күкүрт жана анын бирикмелери

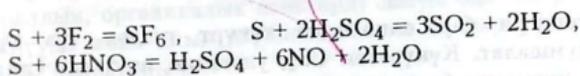
Таза күкүрт саргыч, сууда эрибеген, морт, оңой майдалануучу кристаллдык зат. Ал спиртте, эфирде начар, бирок күкүрттүү көмүртекте, бензолдо, ацетондо жакшы эрийт. Күкүрттүн үч аллотропиялык модификациясы белгилүү: ромбиктик, моноклиндик жана пластикалык күкүрт.

Ромбиктик α-күкүрт 95,6°С ден төмөнкү температурада, моноклиндик β-күкүрт 95,6°С ден жогорку температурада жашай алышат. Ал эми булардан айырмаланып, пластикалык күкүрт балкып эриген күкүрттү чубуртуп сууга куйганда алынат. Сагызга окшогон жумшак, чоюлгуч зат.

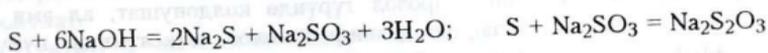
Күкүрттү акырындап ысытканда 119°C де эрийт, ал эми 160°C де күрөн түскө боелот, андан ары 200°C ге чейин кайрадан коюулана баштайт. Температура 250°C ге жеткенде күкүрт кайрадан суюла баштайт да, $444,6^{\circ}\text{C}$ де кайнайт.

Ромбиктик күкүрт $112,8^{\circ}\text{C}$ де, ал эми анын моноклиндик модификациясы 119°C де балкып эрийт. Эгерде өтө ысытылган күкүрттү муздак суусу бар стаканга акырындык менен куйсак, анда резинага окшогон чоюлчаак, сары-күрөн пластикалык-аморфтук күкүрт алынат. Күкүрттүн моноклиндик, пластикалык модификациялары сактаганда акырындык менен ромбиктик күкүрттүн модификациясына айланат.

Күкүрт күчтүү окистендиргичтер менен аракеттенишкенде калыбына келтиргичтин ролун аткарат:



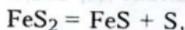
Ал эми калыбына келтиргичтер менен аракеттенишкенде окистендиргич катары реакцияга кирет:



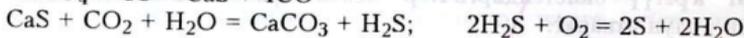
Күкүрт жаратылышта эркин абалда жана өзүнчө кен түрүндө кездешет. Мындан тышкары жаратылыш газынын составында H_2S , SO_2 болот. Күкүрт сульфид, сульфат кендери өтө көп таралган, мисалы, темир колчеданы - пирит FeS_2 , цинк обманкасы - ZnS , коргошун, сурьма, висмут жалтырактары PbS , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оор шпат BaSO_4 , ачуу туз $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, глаубер тузу $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ж.б. Таза күкүрт кендери Түркмөнстанда, Волга жээгинде, Кавказда, Америкада, Италияда, Японияда табылган. Күкүрт өсүмдүктөрдөгү жана жаныбарлардагы белоктордун составында болгондуктан анын биологиялык мааниси чоң, суутек сульфиди H_2S белок заттарынын чиришинен бөлүнүп чыгып турат. Күкүрт айрыкча адамдардын чачындагы жаныбарлардын жүнүндөгү, мүйүзүндөгү, туягындагы белоктордун составында арбын болот. Күкүртү бар бирикмелер сармысакка, пиязга ж.б. ачуу даам, кескин жыт берип турат. Жаратылышта сульфаттардын H_2S ке чейин калыбына келтирүүчү жана суутектин сульфидин күкүрткө чейин кычкылдандыруучу бактериялар болот. Ал эми элементтик күкүрт өтө майда жаныбарларды, бактерияларды өлтүрөт, бирок адамдар менен жаныбарлар үчүн зыяны дээрлик жокко эсе.

Күкүрттүн өзүнчө жайгашкан кендеринен $160-170^{\circ}\text{C}$ чейин ысытылган суунун жардамы менен тереңде жаткан күкүрттү балкып эриген абалга өткөрүп, анан чоң басым, кысылган аба менен жердин үстүнкү бетине агызып

чыгарышат. Күкүрт бирикмелеринен ар кандай химиялык реакциялардын жардамы менен алышат:



Металлдардын сульфат кендеринен күкүрттү көмүр менен калыбына келтирип алышат. Бул процесс үч стадиядан турат:

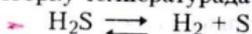


Таза күкүрттүн кендери бар өлкөлөрдө күкүрт түздөн түз күкүрт кислотасын өндүрүүгө жумшалат. Күкүрттөн CS_2 , ультамин, ачуу газ (иприт), кара дары, органикалык күкүрттүү боектор, ширеңкелер жасалат. Өнөр жайда күкүрт каучукту вулканизациялоодо, электр техникасында изоляциялоочу зат катары, ал эми айыл чарбасында курт кумурскаларды, бактерияларды жок кылууда күкүрттү өтө майдалап, аэрозол түрүндө колдонушат, ал эми эгин сакталуучу жайларды, кампаларды дезинфекциялоо максатында күкүрттү күйгүзүүдө, алынган SO_2 газы менен ышташат.

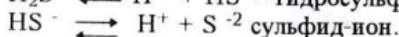
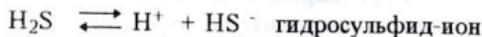
Күкүрт суутек менен кычкылтек сыяктуу эле сууга окшош суутек сульфидин H_2S , ошондой эле суутек пероксидине жакын суутек дисульфидин H_2S_2 пайда кылат.

Суутек дисульфиди H_2S_2 эркин абалда өтө туруксуз, бирок анын туздары - дисульфиддер көп кездешет. Мисалы, пирит FeS_2 .

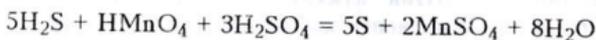
Суутек сульфиди жагымсыз жыгтлуу (сасыган жумуртка сыяктуу) жогорку температурада күкүрткө жана суутекке оңой ажырап кетүүчү газ.



Анын суудагы эритмеси эки негиздүү начар кислота болуп саналат.

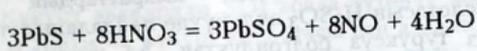


✓ Суутек сульфиди күчтүү калыбына келтиргич:

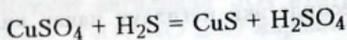


— Суутек сульфидинин суудагы эритмеси кислота болуп саналат. Анын туздары сульфиддер деп аталат. Сульфиддердин ичинен щелочтуу металлдар, жегич жер металлдары жана аммоний сульфиддери сууда жакшы эрип,

идролизге дуушар болушат. Металлдардын сульфиддери да H_2S сыяктуу үчтүү калыбына келтиргичтер.



Сульфиддер жаратылышта металл кендери катары көп кездешет. Лабораторияда сульфиддерди жөнөкөй орун алмашуу реакцияларынын кардамы менен алынат.

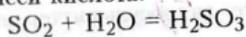


Сульфиддерди металлдарды жана күкүрттү алууда, ар түрдүү минералдык, органикалык боёкторду даярдоодо, нитробирикмелерди калыбына келтирүүдө жана айыл чарбасына зыян келтирүүчү курт-кумурскаларды жок кылууда пайдаланылат.

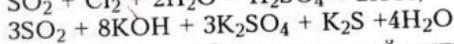
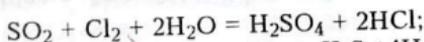
Дисульфиддердин ичинен $(NH_4)_2S_2$, Na_2S_2 , K_2S_2 аналитикалык химияда мышьяк, сурьма, калай сульфиддерин эритүүдө, ал эми полисульфид, тиосульфат жана сульфаттардын аралашмасы терини иштетүүдө кеңири колдонулат.

Күкүрттүн кычкылтек менен болгон бирикмелеринен SO_2 , SO_3 чоң мааниге ээ. SO_2 - күкүрттүү, кислотанын H_2SO_3 , ал эми SO_3 - күкүрт кислотасынын ангидриди болуп саналат.

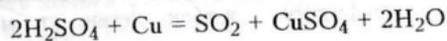
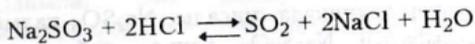
SO_2 кадимки температурада түссүз, кескин жыттуу газ. Анын суудагы эритмеси кислота:



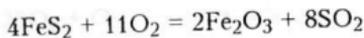
Күкүрт кош оксиди калыбына келтиргичтин жана окистендиргичтин касиеттерин көрсөтөт:



Лабораторияда SO_2 күкүрттү күйгүзүүдөн, сульфиттерге туз кислотасын, концентрациясы жогору күкүрт кислотасына жезди таасир этүүдөн алынат.

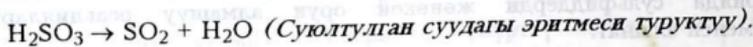


Металлургиялык процесстерде металл сульфиддерин күйгүзүүдө кошумча продукт катары бөлүнөт:

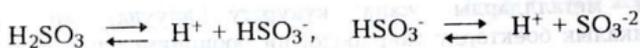


SO₂ органикалык боёктордун өңүн өчүрүүдө, кездемелер, кагаз, целлюлозаны, жибекти, чайырды, терини ж.б. агартуу үчүн, муздаткычтарда, сульфиттик ыкма менен целлюлозаны алууда, имараттардын ичин дезинфекциялоодо, күкүрттүү кислотасын H₂SO₃ өндүрүүдө пайдаланылат.

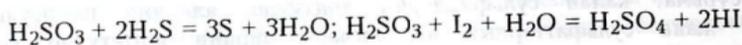
Күкүрттүү кислота H₂SO₃ туруксуз болгондуктан, ал күкүрттүү газ жыгтанып турат:



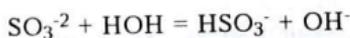
Күкүрттүү кислота суудагы эритмесинде эки негиздүү начар кислота болуп эсептелинет:



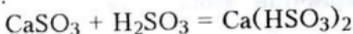
Күкүрттүү кислота калыбына келтиргичтин жана, окстендиргичтин да ролун аткарат.



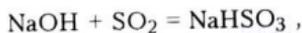
Сууда жакшы эриген металлдардын сульфиттери гидролиздин натыйжасында щелочтуу реакцияны көрсөтүшөт.



Сульфиттер күкүрттүү кислота менен аракеттенише гидросульфиттер пайда болот:



Сульфиттер щелочтордун, соданын эритмеси аркылуу SO₂ өткөрүүдөн алынат.



Сульфиттер жана гидросульфиттер техникада, мисалы, Na₂SO₃ калыбына келтиргич катары, натрий тиосульфатын Na₂S₂O₃ алууда пайдаланылат. Кальций гидросульфити Ca(HSO₃)₂ сульфиттүү жибек деген ат менен целлюлоза өндүрүүдө колдонулат.

Күкүрт ангидриди менен күкүрт хлориди аракеттенишкенде хлордуу тионил алынат:



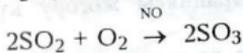
Алынган күкүрттүү кислотанын хлорангидриди органикалык синтезде хлорлоо үчүн колдонулат.

Күкүрт ангидриди SO_3 абада түтөөчү жалтырак кристалдык зат. Анын суудагы эритмеси күкүрт кислотасы деп аталат.

Жогоруда көрсөтүлгөн SO_3 тө жана H_2SO_4 күкүрттүн окистенүү даражасы максималдуу S^{+6} болгондуктан күчтүү окистендиргич болуп эсептелинет:

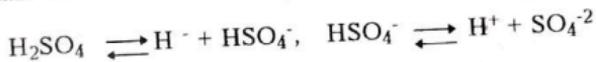


Күкүрт ангидриди SO_3 күкүрт кош оксидин күкүм катализаторлордун (Pt , Fe_2O_3 , V_2O_5 , NO ж.б) жардамы менен окистендирүүдөн алынат.

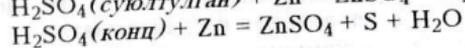
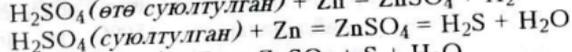
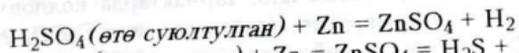


Күкүрт кислотасы - H_2SO_4 май сымал, оор суюктук, суу менен бардык көлөмдө аралашат. Күкүрт кислотасынын эритмелерин даярдоодо аны аздан сууга кошуп, тынбай аралаштырып туруу керек. Эч качан кислотанын үстүнө сууну куйбоо керек!

Күкүрт кислотасы сууну өтө тез тартып алат. Ошондуктан ал органикалык заттарды көмүргө айландырып жиберет, кургаткыч катары пайдаланылат. Анын суудагы эритмеси күчтүү эки негиздүү кислота болуп саналат.

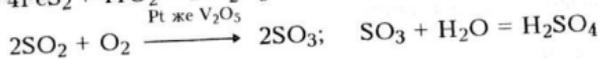
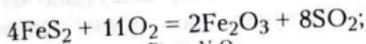


Күкүрт кислотасы металлдар жана башка калыбына келтиргичтер менен концентрациясына жараша аракеттенишет.

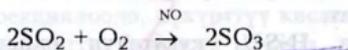


Күкүрт кислотасын алууда негизинен контакт жана нитроздук ыкма пайдаланылат. Эки ыкмада тен алгач SO_2 алып, андан кийин катализаторлордун катышуусунда окистендирип, алынган SO_3 сууга эритип жогорку концентрациядагы күкүрт кислотасын алышат.

Күкүрт кислотасын кантаттык ыкма менен өндүрүүдө төмөнкү реакциялар пайдаланылат:

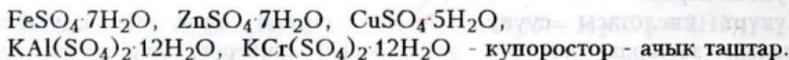


Нитроздук ыкмада деле FeS_2 күйгүзүлөт. Бирок SO_2 ни SO_3 көчөйи окистендирүүдө катализатор катары азот (II) оксиди пайдаланылат.



Күкүрт кислотасынын жардамы менен туз, уксус, кремний кислоталары, минералдык жер семирткичтер, жарылгыч заттар, органикалык боектор, дары-дармек заттары алынат, нефть продуктуларын тазалоодо, органикалык бирикмелерди сульфирлөөдө жана аккумуляторлордо электролит катарында пайдаланылат. Химиялык лабораторияларда концентрациясы жогору күкүрт кислотасы кургатуучу зат катары колдонулат.

- Күкүрт кислотасынын орто туздары - *сульфаттар*, ал эми кычкыл туздары - *гидросульфаттар* деп аталат. Сульфаттар, ар түрдүү түскө боелгон, сууда жакшы эрий турган кристаллдык заттар. Алардын составында бир нече кристаллдашкан суусу болот, жалпысынан *купоростор* ачык таштар деп аталат.



Сульфаттар туруктуу келишет. Алар жакшы электролиттер, күчтүү окистендиргич болуп эсептелет.



- Сульфаттар жаратылышта ар түрдүү минералдар түрүндө көп кездешет. Өнөр жайларда, айыл чарбасында, медицинада ж.б. тармактарда колдонулат. Мисалы, K_2SO_4 - калий сульфаты жер семирткич катарында, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ шорлуу топуракты жакшыртуу үчүн пайдаланылат. 150°C ге чейин кургатылган гипс алебастр $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ деген ат менен пайдаланылат.

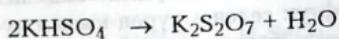
Темир купоросу $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ уухимикат катары, жыгачтарды консервалоодо, сыя даярдоодо, ал эми глаубер тузу $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ медицинада, ветеринарияда, сода жана айнек чыгаруучу өнөр жайларда ж.б. колдонулат.

Күкүрттүн S^{+6} окистенүү даражасына туура келген бирикмелеринин ичинен маанилүүлөрү пирокүкүрт $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, тиокүкүрт $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ кислоталары жана алардын туздары. Пирокүкүрт кислотасын күкүрт кислотасынын толук эмес ангидриди катары кароого болот.

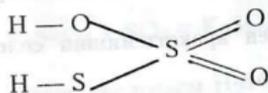
Концентрациясы жогору күкүрт кислотасына SO_3 кошуудан өзүнчө кристаллдык пирокүкүрт кислотасы $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ алынат, аны сууда эриткенде кайрадан күкүрт кислотасына айланып кетет:



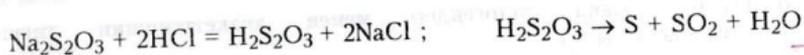
Пирокүкүрт кислотасы $H_2S_2O_7$ органикалык боёкторду, фармацевтикалык препараттарды алууда пайдаланылат. Анын туздары - пиросульфаттар гидросульфаттарды ысытуудан пайда болот.



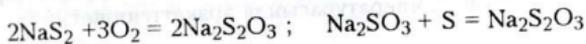
Күкүрт кислотасынын бир кычкылтеги күкүрт менен орун алмашса тиокүкүрт кислотасы H_2SO_3S алынат:



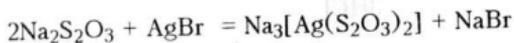
Тиосульфаттарга күчтүү кислоталарды таасир этүү менен тиокүкүрт кислотасы алынат, бирок ал туруксуз болгондуктан тез эле ажырап кетет:



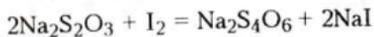
Тиокүкүрт кислотасынын туздары - тиосульфаттар полисульфиддерди окистедирүүдөн жана сульфиттерди күкүрт менен ысытуудан алынат.



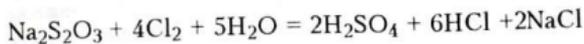
Тиосульфаттар күчтүү калыбына келтиргичтер. Алардын ичинен $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ гипосульфит деген туура эмес ат менен сүрөт ишинде колдонулат, анын сүрөттү сактап калуу (закрепление) касиети күмүш бромиди менен комплекстик бирикмени пайда кылуу жөндөмдүүлүгүнө негизделинген.



Натрий тиосульфатынын под менен реакциясы иодометриялык анализде пайдаланылат.



Натрий тиосульфатынын хлор же бром менен окистениши кездемелерди актоодо жумшалган ашыкча алынган хлорду сиңирип алууда, ветеринарияда жана медицинада пайдаланылат.

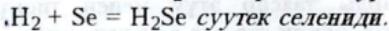
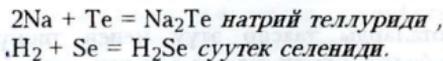


17.4. Селен, теллур жана алардын бирикмелери

Селен менен теллур физикалык касиеттери боюнча күкүрткө окшош, бирок сырткы жалтырактыгы боюнча айырмаланат, алардын эки негизги аллотропиялык модификациялары бар. Аморфтук селен - күрөң-кызыл түстөгү күкүм, ал эми кристаллдык селен боз түстөгү жалтырак металл. Аморфтук теллур күрөң түстүү күкүм, кристаллдык теллур жалтырак металл.

Селендин электр өткөргүчтүгү жарыкта караңгыга салыштырмалуу 1000 эсеге жакын көтөрүлгөндүктөн ал жарым өткөргүч катары теллурдан көбүрөөк колдонулат.

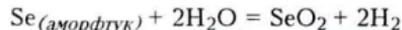
Селен менен теллур металлдар, суутек менен аракеттенишип селенид, теллуриддерди пайда кылышат:



Кычкылтек жана галогендер менен аракеттенишип тишелүү бирикмелерди пайда кылат:



Кристаллдык селен суу менен аракеттенишпейт. Селендин аморфтук күкүмүн ысытканда суудан суутекти сүрүп чыгарат, ал эми теллурдун бардык модификациялары суу менен бөлмө температурасында аракеттенишет,



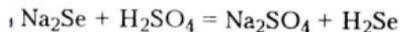
Күчтүү окистендиргичтердин таасиринен алар тишелүү селен H_2SeO_4 жана теллур H_2TeO_4 кислоталарына чейин окистенишет:



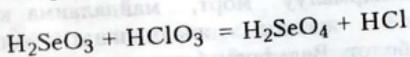
Күкүрт сыяктуу селен менен теллур щелочтордун эритмелеринде жакшы эрийт.



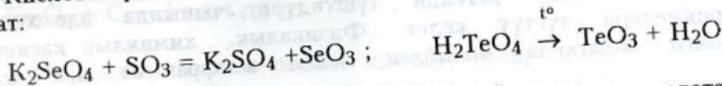
Бирикмелеринен H_2Se жана H_2Te түссүз - сасык газдар. Алардын суудагы эритмелери күкүрттүү суутек H_2S кислотасына салыштырмалуу күчтүү кислоталар. Бул кислоталардын туздары селениддер жана теллуриддер деп аталат. Селенид жана теллурид ал кислоталарда эриткенде тишелүү кислоталар алынат, мисалы,



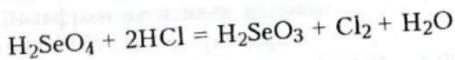
SeO₃ жана TeO₃ сууда эригенде селендүү H₂SeO₃ жана теллурдуу H₂TeO₃ кислоталарды пайда кылат. Бул кислоталар хлорит жана азот кислоталарынын таасиринен окистенишип, селен жана теллур кислоталарына H₂SeO₄, H₂TeO₄ айланат:



Кислоталардын ангидриддери SeO₃, TeO₃ төмөнкү реакциялардан алынат:



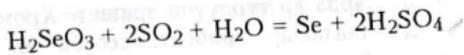
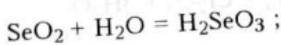
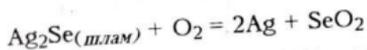
Селен кислотасы H₂SO₄ күчтүү кислота, ал күкүрт кислотасы сыяктуу сууну өзүнө тез тартып алып, органикалык заттарды көмүргө айландыра алат. Эгерде күкүрт кислотасы HBr жана HI окистендирсе, ал эми селен кислотасы HCl окистендире алат.



Теллур кислотасы H₂TeO₄ салыштырмалуу начар кислота, себеби теллурдун металлдык касиети күчтүү.

Жаратылышта селен менен теллур металлдардын сульфиддери, көбүнчө жез, күмүш жана коргошун менен болгон бинардык бирикмелер түрүндө кездешет.

Ошондуктан алар негизги металлдарды алгандан кийинки продуктуларды кайрадан иштетүүдөн алынат, б.а шламдарды эритип, калыбына келтиришет:



Селен негизинен электр тогун туруктуу токко айландыруучу селен түзөткүчтөрүн, фотоэлементтердин жана күн батареяларын жасоодо колдонулат. Селен айнектин жашыл өңүн өчүрүш, түссүз айнекке айландырууда жана каучукту вулканизациялоодо пайдаланылат, кээ бир металлдардын селениддери (ZnSe, CdSe) жарым өткөргүч катары колдонулат.

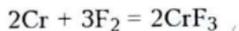
Теллур коргошун куймаларына кошулса, алардын пийлгичтиги жана коррозияга чыдамдуулугу жогорулайт. Жарым өткөргүч катары теллур селенге караганда азыраак колдонулат. Теллурдун бирикмелери каучук өндүрүшүндө жана кээ бир фунгициддерди алууда пайдаланылат.

17.5. Хром подгруппасынын элементтери

Хром подгруппасындагы элементтер Cr, Mo, W катуу, жалтырак жогорку температурада балкып эрий турган металлдар. Бирок хром молибден менен вольфрамга салыштырмалуу морт, майдаланма келет. Молибден катуу болгону менен жакшы жылмаланат, жогорку температурада аны кандоого, чоюга болот. Вольфрам бардык металлдардын пчинен өтө жогорку температурада эригендиги (3410°) менен айырмаланат.

Хром грекче "боёк" дегенди түшүндүрөт, чынында эле хромдун бардык бирикмелери түстүү келет. Физикалык, химиялык касиеттери боюнча хромго караганда молибден менен вольфрам өз ара жакын болушат.

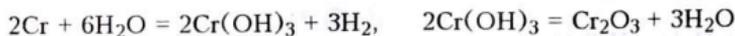
Хром подгруппасындагы металлдардын окстенүү даражалары Э^{+2} , Э^{+3} , Э^{+6} га барабар. Алар бөлмө температурасында фтор менен күчтүү аракеттенишет.



Ысытканда Cr, Mo, W башка галогендер, кычкылтек, күкүрт, азот, бор, көмүртек, кремний ж.б. реакцияга кирет.



Хром подгруппасындагы металлдар электрохимиялык чыңалуу катарында цинк менен темирдин ортосунда жайгашкан. Ошондуктан ысытканда суудан суутекти сүрүп чыгармак, бирок пайда болгон оксиддер аларды андан ары сууда эришин токтотот.

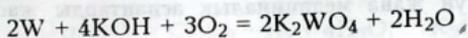


Хром, молибден, вольфрам кислоталарда ар түрдүүчө эришет. Хром азот кислотасында жана падыша арагында таптакыр эрибейт, себеби ал азот кислотасынын таасиринен кислотада эрибеген оксид Cr_2O_3 менен капталып калат, ал эми туз жана күкүрт кислоталарында жакшы эрийт. Тескерисинче, молибден менен вольфрам туз жана күкүрт кислоталарында эрибейт, ал эми азот кислотасында жана падыша арагында жакшы эришет.

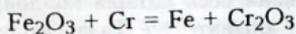


Хром подгруппасындагы металлдардын щелочторго таасири ар түрдүүчө. Мисалы, хром өтө жогорку температурада щелочтордо эрибейт, ал эми

молибден менен вольфрам щелочтордо молибдат, вольфраматтарды пайда кылышат:



Хром подгруппасындагы металлдар салыштырмалуу активдүү болгондуктан, өзүнөн кийинки металлдарды калыбына келтире алышат.

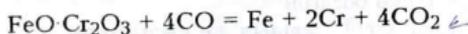


Хром жаратылышта негизинен хромдуу темир $Cr_2FeO_4(Cr_2O_3 \cdot FeO)$, сары крон же крокоит $PbCrO_4$ жана хром охрасы Cr_2O_3 түрүндө кездешет.

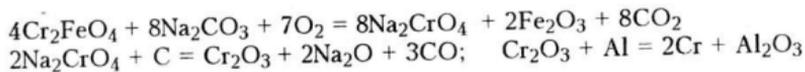
Молибден жаратылышта молибден жалтырагы MoS_2 , сары коргошун кени $PbMoO_4$, молибдаттар - повеллит $CaMoO_4$, патериат $CaMoO_4$, белонозит - $MgMoO_4$, молибден охрасы MoO_3 , молибденит MoS_2 , вульфенит $PbMoO_4$ деген минералдар белгилүү.

Вольфрам негизинен вольфрамит $FeWO_4$ $MnWO_4$, шеелит $CaWO_4$, штольнит $PbWO_3$ минералдары түрүндө кездешет.

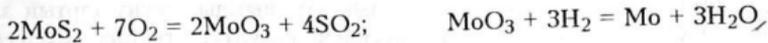
Хром хромдуу темирди электр мештеринде көмүр менен жогорку температурада калыбына келтирүүдөн алынат:



Жогорку температурада хромдуу темирди сода менен эритип, алынган хроматты көмүртек, алюминий менен калыбына келтиришет:



Молибден менен вольфрамды алууда алардын жаратылыштагы бирикмелерин күйгүзүп, алынган оксиддерди көмүр же суутек менен калыбына келтиришет.



Өтө таза хром, молибден, вольфрам электролиз ыкмасы менен алынат.

Хром негизинен куймаларды, алууда колдонулат, 1-2 % хрому бар болот өтө катуу, бекем болуп, андан ар түрдүү аспаптар, машиналардын тетиктери, мылтык стволдору, валдар, бронялар (катуу каптоо) жасалат. Ал эми болоттордун составында 12 % ке жакын хрому болсо дат баспаган болот деп аталып, турмушта кеңири колдонулат.

Хром өзү катуу жана ар түрдүү химиялык реактивдерге туруктуу болгондуктан металлдардын бети хром менен капталат, алар автомобиль курулушунда, сааттардын корпусун жана медициналык аспаптарды жасоодо пайдаланылат.

«Нихром» (хром менен никелдин), «Хромаль» деген куймалардын каршылыктары өтө жогору болгондуктан аларды турмушта ар түрдүү ысытуучу приборлорду, өнөр жай мештеринде ысытуучу элемент катары колдонулат.

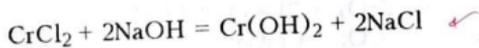
Хром бирикмелери өнөр жайда протрава жана боёк катары колдонулат. Хроматтар менен бихроматтардан анилин боёктору алынат. Таза моливден жана вольфрам хром сыяктуу болоттун составына кошулат. Вольфрам өтө жогорку температурага чыдамдуу болгондуктан андан ар түрдүү ысытуучу элементтер, антикатоддор, электр лампочкаларынын жарык кылуучу зымдары жасалат. Мындан тышкары вольфрам жана анын карбиддери жогорку сорттогу кесүүчү жана иштетүүчү болотторду алууда колдонулат. Вольфрам кошулган куймалардын бири дүйнөгө белгилүү болгон - "победит". Анда 80-85 % вольфрам бар.

Хром бирикмелеринде Cr^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} га туура келген окстенүү даражасын көрсөтөт. Cr^{+2} күчтүү калыбына келтиргич, тез эле Cr^{+3} ке айланып кетет. Хромдун Cr^{+3} бирикмелери туруктуу болот. Күчтүү окстендиргичтер аны CrO_4^{-2} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ иондоруна чейин окстендирет. Хром бирикмелеринин бардыгы ар түрдүү түскө боёлгон:

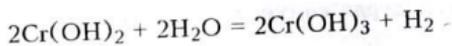
Cr^{+2} нин бирикмелери - көгүлтүр, Cr^{+3} - жашыл же кызыл-көк,

Cr^{+6} сары же саргыч-күрөң болот.

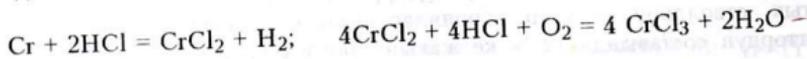
Хром (II) оксиди CrO кара күкүм, негиздик оксид, ага $\text{Cr}(\text{OH})_2$ гидрооксиди жооп берет. Ал хром туздарына щелочторду кошуудан алынат.



Хром (II) гидрооксиди сууда эригенде суутекти бөлүп чыгарат.

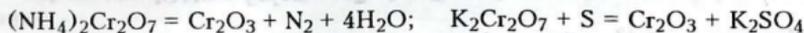


Хром (II) хлориди CrCl_2 кристаллдык зат, нымды, сууну тартып алууга жөндөмдүү. Суудагы каныккан эритмесинен көгүлтүр түстөгү $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллогидрат пайда болот. Хром хлоридин хром менен туз кислотасынын аракеттенишинен алышат, эгерде туз кислотасы ашык алынган болсо, CrCl_2 эритмедеги кычкылтек менен окстенип CrCl_3 пайда кылат.



Хромдун Cr^{+3} бирикмелери туруктуу жана көп таралган. Хром (III) оксиди Cr_2O_3 жаратылышта хромдун охрасы деген ат менен кездешет.

Лабораторияда жана өнөр жайда Cr_2O_3 тү жогорку температурада хромду күйгүзүүдөн жана бирикмелерин ажыратуудан алышат.



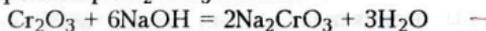
Хром оксиди Cr_2O_3 хромду, жарылгыч заттарды алууда, жашыл боёкторду даярдоодо пайдаланылат. Cr_2O_3 түн негизинде даярдалган “хром жашылы” деген боёк ысыкка жана атмосферанын таасирине чыдамдуу болгондуктан, ал боёк менен машиналардын, металл конструкцияларынын сырткы беттери сырдалат. Мындан тышкары Cr_2O_3 китеп басмасында, литографияда, фосфор менен айнекти көгүлтүр түскө боёдо колдонулат. Хром (III) оксидине көгүш же жашыл түстөгү $\text{Cr}(\text{OH})_3$ гидроксиди туура келет, аны хромдун хлоридине щелочторду кошуудан алышат:



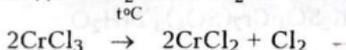
Хром (III) гидроксиди амфотердик касиетти көрсөтөт.



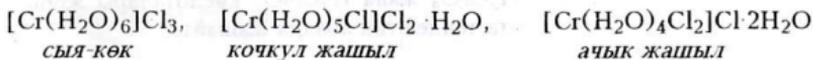
Хром (III) оксидин щелочтор же сода менен эритсек метакромду HCrO_2 жана ортокромду H_3CrO_3 кислоталарынын туздары - метакроматтар NaCrO_2 , ортокроматтар Na_2CrO_3 алынат.



Хром (III) хлориди CrCl_3 сыя кызыл түстөгү кристаллдык зат. CrCl_3 ысытканда CrCl_2 жана Cl_2 ге чейин ажырайт.



Хлориддердин суудагы эритмесин буулантуудан составы $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристаллогидрат алынат. Ал түсү үч башка изомердик формада пайда болот.



сыя-көк

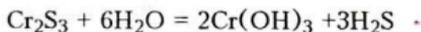
кочкул жашыл

ачык жашыл

Cr^{+3} көп сандаган комплекстик бирикмелерди пайда кылат.



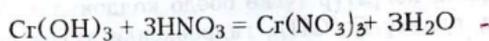
Хром сульфидин Cr_2S_3 суудагы эритмелеринен алынбайт, себеби ал сууда гидролизге дуушар болот.



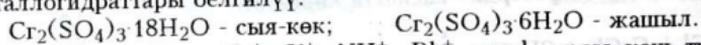
Ошондуктан аны төмөнкү реакциялардын жардамы менен алышат.



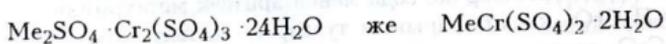
Хромдун Cr^{+3} бирикмелеринин ичинен $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ көбүрөөк колдонулат. Хром (III) нитратынын $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ эритмеси ачык жарыкта сыя-көк, ал эми көлөкөдө кызыл түстө болуп көрүнөт. Ысытканда ал жашыл болуп калгандыктан $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ боёк чыгаруучу өнөр жайларда колдонулат. Аны орун алмашуу реакцияларынын жардамы менен алышат.



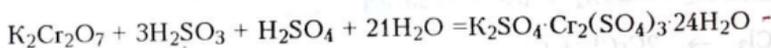
Хром (III) сульфатынын $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ар түрдүү түстөгү жана составдагы кристаллогидраттары белгилүү.



Хром сульфаты менен Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ сульфаттары кош туздарды, ачык таштарды, хромдуу ачык таштарды пайда кылышат:

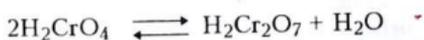


Сыя түстөгү ачык таштарды ысытканда жашыл түскө өгүп кетет. Лабораторияда хромдуу квасцтар $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, күкүрттүү кислота же спирт менен кычкыл чөйрөдө калыбына келтирүүдөн алынат.



Хром ачык таштары тери, боёк өндүрүүчү өнөр жайларда жана басмаканаларда, ал эми $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ чыг кездемелерин жашыл түскө боёу үчүн пайдаланылат.

CrO_3 - кислоталык оксид, ага H_2CrO_4 жана $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоталары жооп берет, суудагы эритмесинде эки кислота тендештик абалда жашайт:

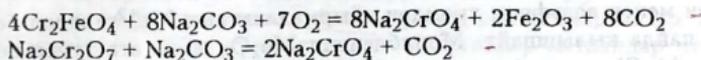


CrO_3 күчтүү оксидендиргич, ага спирт куюп жиберсе реакция жарылуу менен жүрөт. CrO_3 өтө уулуу зат, аны K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ж.б. туздарына күкүрт кислотасын таасир этүүдөн алышат.

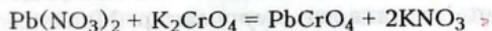


Хром оксиди CrO_3 хромдоодо, препараттык химияда, медицинада пайдаланылат.

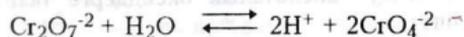
Хром кислотасынын H_2CrO_4 туздары хроматтар төмөнкү реакциялардан алынат:



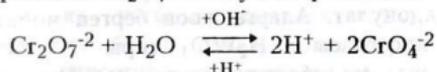
Жаратылышта кездешүүчү коргошун хроматы PbCrO_4 -сары- күрөң, сары боекторду даярдоодо колдонулат. Аны лабораторияда коргошун нитратына калий хроматын кошуудан алышат



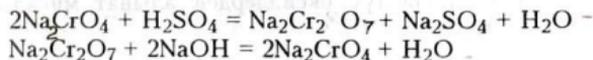
Дихром кислотасына $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дихроматтар же бихроматтар туура келет. Дихроматтардын суудагы эритмелери кычкыл чөйрөнү көрсөтүшөт. Себеби, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ сууда диссоциацияланып 2H^+ жана 2CrO_4^{2-} ажырайт:



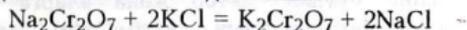
Мындай теңдештик чөйрөгө жараша да өзгөрүп турат, эритмеге кислота кошсо хромат иону CrO_4^{2-} дихромат ионуна $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ал эми щелочту кошсо, тескерисинче $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ иону CrO_4^{2-} ге өтөт.



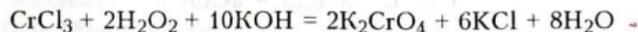
Реакция молекулалык түрдө төмөндөгүчө жазылат:



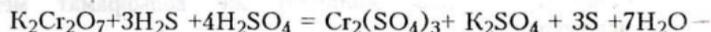
Дихроматтарды хроматтар сыяктуу эле жөнөкөй орун алмашуу реакциясынын негизинде алышат.



Мындан тышкары хроматтар менен дихроматтарды хром (III) бирикмелерин суутек пероксиди менен окистендируудөн алышат.



Хром кислоталарын туздары өтө күчтүү окистендиргичтер болгондуктан алар S^{-2} ни S^0 ге чейин окистендирет:



Хроматтар менен дихроматтар техникада, терини иштетүүчү, текстиль, боёк, фармацевттик өнөр жайларда кеңири пайдаланылат. Калий дихроматы $K_2Cr_2O_7$ менен концентрациясы жогору күкүрт кислотасынын аралашмасы (1:1) "хромпик" деген ат менен химиялык лабораторияда идиштерди тазалоо үчүн пайдаланылат.

Молибден менен вольфрам хромдон айырмаланышып Me^{+2} ге жооп берген бирикмелерди пайда кылышпайт. Молибдендин Mo_2O_3 жана ага туура келген $Mo(OH)_3$ жана $MoCl_3$ деген бирикмелери белгилүү, бирок вольфрамдын WCl_3 деген бирикмеси жок. Сульфиддеринин ичинен Mo_2S_3 жаратылышта кен түрүндө кездешет.

$Э^{+4}$ бирикмелеринен MoO_2 , WO_2 деген оксиддери белгилүү, алар сууда начар эрийт, туруксуз болгондуктан металл (III) оксидине оңой айланышат.

$MoCl_4$ менен WCl_4 сууну өтө тез сиңирип алуучу заттар. Металлдардын дисульфиддери MeS_2 жаратылышта кездешет. MoS_2 "моллокиит" деген ат менен сүрүлүүгө дуушар болгон беттерди майлоочу май катары колдонулат.

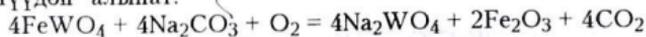
Металлдардын Me^{+5} ке жооп берген бирикмелеринин ичинен $MoCl_5$ жана WCl_5 гана белгилүү. Ал эми Me^{+6} ге жооп берген бирикмелери көбүрөөк; оксиддери MoO_3 менен WO_3 кислоталык оксиддерге таандык. Аларды төмөнкү реакциялардан алышат.



MoO_3 менен WO_3 тиешелүү металлдарды алууда, химиялык реакцияларда катализатор катары колдонулат. Аларга жооп берген молибден кислотасы H_2MoO_4 ак, вольфрам кислотасы H_2WO_4 сары түстөгү кристаллдык заттар. Алардын туздары молибдаттар жана вольфраматтар деп аталат. Аммоний молибдаты $(NH_4)_2MoO_4$ аналитикалык химияда реагент катары колдонулат. Алар тиешелүү оксиддерден алынат, мисалы,



Натрий менен калийдин вольфраматтары $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $K_2WO_4 \cdot 2H_2O$ техникада рентген аппараттарынын экрандарын жасоодо, боёк заттарын алууда пайдаланат. Кездемелерди отгон, суудан сактоо жана аларга оор салмак берүү максатында аларды вольфраматтардын эритмелери менен каныктырышат. Техникада натрий вольфраматы вольфрам кендерин иштетүүдөн алынат.



Натрий вольфраматы Na_2WO_4 вольфрамды жана анын башка бирикмелерин алууда колдонулат.

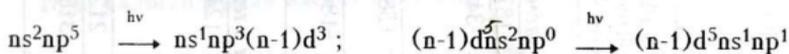
Молибден көгү $Mo_2O_5 \cdot 3MoO_3$ жана вольфрам көгү $W_2O_5 \cdot 3WO_3$ көк боёк катары кеңири колдонулат. Аларды молибдат же вольфрамат менен кислоталарды кошуп ысытуудан алышат.

18- глава. ЖЕТИНЧИ ГРУППАНЫН ЭЛЕМЕНТТЕРИ

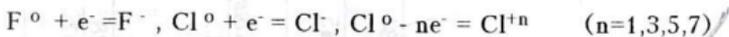
18.1. VII- группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү

Жетинчи группанын башкы подгруппасындагы p элементтер F_2, Cl_2, Br_2, I_2 галогендер деп аталат. Алар күчтүү окистендиргичтер жана типтүү металл эместердин тобун түзүп турушат. Галогендер металлдар менен түздөн - түз кошулуп туздарды пайда кылышат. Ошондуктан «галоген» грекче «туз пайда кылуучу» деген түшүнүктү билдирет. Алардын туздары фториддер, хлориддер, бромиддер, иодиддер, жалпысынан галиддер деп аталат. Астат радиоактивдүү элемент болгондуктан, анын касиети салыштырмалуу аз изилденген.

Жетинчи группанын кошумча подгруппасындагы d - элементтер: Mn, Tc, Re металлдар болуп саналышат. Эки подгруппадагы элементтердин окшоштуктары алардын эң жогорку окистенүү даражалары Θ^{+7} ге барабар болгондугунда. Жети электрон p - элементтердин сырткы электрондук катмарында $ns^2 np^5$, ал эми d - элементтердикинде $(n-1)d^5 ns^2$ жайгашкан:



Галогендердин атомдук радиустары чоңойгон сайын, алардын терс электрдүүлүгү $F^0 > Cl^0 > Br^0 > I^0$ катарында азаят да, нейтралдуу атомдордун окистендиргич касиети начарлайт. Булардын ичинен фтор эң күчтүү окистендиргич болуп саналат. Ал бардык бирикмелеринде F^{-1} окистенүү даражасын көрсөтөт, себеби фтордо бош d - орбитал жок. Калган галогендер Θ^{-1} ден Θ^{+7} чейинки окистенүү даражаларын көрсөтө алышат.



Суутектин мезгилдик таблицанын чет жагында пунктир менен көрсөтүлүшүнүн себеби, ал галогендерге окшош $H^0 + e^- = H^-$ окистенүү даражасын көрсөтөт. Ошондуктан кээ бир адабияттарда суутектин касиеттери галогендер менен бирге каралып жүрөт.

Кошумча подгруппадагы элементтер галогендерден айырмаланып терс окистенүү даражасын көрсөтүшпөйт, бирок аларга окшош Θ^{+7} ге барабар болгон окистенүү даражасын көрсөтүшөт. Мындан тышкары эки подгруппадагы элементтер бири - биринен атомдук радиустары, сырткы атомдук орбиталда электрондун бөлүнүшү жана жаратылышы боюнча айырмаланышат (18.1-таблица).

Жетинчи группанын элементтеринин физикалык константалары

Элементтин аты, символу	Атом радиусу, Å	Ион радиусу, Å	Иондоштуруу энергиясы, эВ	Терс электрдүүлүгү	Тыгыздыгы, г/см^3	Балкып эрүү температурасы, $^{\circ}\text{C}$	Электрондук конфигурациясы	Окстенүү даражасы	Стандарттык электроддук потенциалы φ° , В
Фтор, F	0.86	F ⁻ 1.33	17.42	4.0	1.32	-187.9	[He]2s ² 2p ⁵	F ⁻	метал эмес
Хлор, Cl	1.07	Cl ⁻ 1.81	13.01	3.0	2.45	-34.0	[Ne]3s ² 3p ⁵	Cl ⁻ , Cl ⁺ Cl ⁺³ , Cl ⁺⁵ , Cl ⁺⁷	метал эмес
Бром, Br	1.19	Br ⁻ 1.96	11.84	2.8	5.51	+58.2	[Ar]4s ² 4p ⁵	Br ⁻ , Br ⁺ Br ⁺³ , Br ⁺⁵	метал эмес
Йод, I	1.37	I ⁻ 2.20	10.45	2.6	8.75	+184.5	[Kr]5s ² 5p ⁵	I ⁻ , I ⁺ I ⁺³ , I ⁺⁵ , I ⁺⁷	метал эмес

Башкы подгруппанын элементтери

Марганец, Mn	1.30	Mn ⁺² , 0, 91 Mn ⁺³ , 0, 70 Mn ⁺⁴ , 0, 52 Mn ⁺⁷ , 0, 46	7.43	1.5	7.21	1244	[Ar]3d ⁵ 4s ²	Mn ⁺² , Mn ⁺³ Mn ⁺⁴ , Mn ⁺⁷	Mn / Mn ⁺² 1.05 Mn ⁺² / Mn ⁺³ -1.51
Технеций, Tc	1.36	Tc ⁺⁷ 0.56	7.28	1.9	11.5	2127	[Kr]4d ⁵ 5s ²	Tc ⁺	
Рений, Re	1.37	Re ⁺⁴ 0.72 Re ⁺⁷ 0.56	7.87	1.9	20.9	3180	[Xe]5d ⁵ 6s ²	Re ⁺⁴ , Re ⁺⁷	

Кошумча подгруппанын элементтери

Марганец, Mn	1.30	Mn ⁺² , 0, 91 Mn ⁺³ , 0, 70 Mn ⁺⁴ , 0, 52 Mn ⁺⁷ , 0, 46	7.43	1.5	7.21	1244	[Ar]3d ⁵ 4s ²	Mn ⁺² , Mn ⁺³ Mn ⁺⁴ , Mn ⁺⁷	Mn / Mn ⁺² 1.05 Mn ⁺² / Mn ⁺³ -1.51
Технеций, Tc	1.36	Tc ⁺⁷ 0.56	7.28	1.9	11.5	2127	[Kr]4d ⁵ 5s ²	Tc ⁺	
Рений, Re	1.37	Re ⁺⁴ 0.72 Re ⁺⁷ 0.56	7.87	1.9	20.9	3180	[Xe]5d ⁵ 6s ²	Re ⁺⁴ , Re ⁺⁷	

Галогендердин атомдук жана иондук радиустары чоңоюп, иондошуу энергиясы, терс электрдүүлүгү жогорудан төмөн карай азайышы алардын окстендиргич касиеттеринин, реакцияга кирүү активдүүлүгүнүн төмөндөп жаткандыгы таблицадагы маалыматтардан ачык көрүнүп турат. Алар металлдар менен бириккенде Γ^{-1} , ал эми металл эместерде - Γ^{+1} ден Γ^{+7} чейинки окстенүү даражасын көрсөтүшөт.

Кошумча подгруппадагы элементтердин, таблицада көрсөтүлгөндөй, атомдук, иондук радиустары, иондошуу энергиялары, терс электрдүүлүктөрү жогорудан төмөн карай чоңойгону менен өтө аз өзгөргөндүктөрү көрүнүп турат. Мунун себеби акыркы электрон сырткы дңгээлдин орбиталдарында эмес, ички (n-1)d-орбиталдарга жайгашкандыгына байланыштуу. Ал эми технеций менен ренийдин ошол константалары өтө эле аз же эки элементтики бирдей сандык мааниге барабар болуп калгандыгы лантаноиддик кысылуу менен түшүндүрүлөт. Кошумча подгруппадагы бардык металлдар металл эместер менен бирикме пайда кылышат. Ал бирикмелерде металлдардын окстенүү даражалары Ξ^0 дөн Ξ^{+7} ге чейин өзгөрөт.

18.2. Галогендердин касиеттери, алынышы жана колдонулушу

1) Фтор жашыл сымал уулуу, ал эми хлор саргыч жашыл түстөгү эки атомдуу кескин жыттуу газдар. Фтордун аты грекче «жок кылуучу өлүм» деген маанини түшүндүрөт. Чындыгында эле фтор өтө активдүү металл эмес болуп саналат. Фтор - $188,2^{\circ}\text{C}$ де кайнайт жана -218°C де эрийт. //

Хлордун аты «хлорос» - «саргыч жашыл» деген сөздөн келип чыккан. Чоң басымда хлор 0°C де саргыч суюктукка айланат. Суюк хлордун тыгыздыгы $1,57 \text{ г/см}^3$ барабар, ал -34°C де кайнайт жана -101°C де тоют. 0°C бир көлөм сууда беш көлөм хлор эрийт, аны хлор суусу дешет. Хлор дем алуу органдарын дүүлүктүрүш жөтөлтөт, көп өлчөмдөгү хлор менен дем алганда жаныбарлар өлүмгө дуушар болушат.

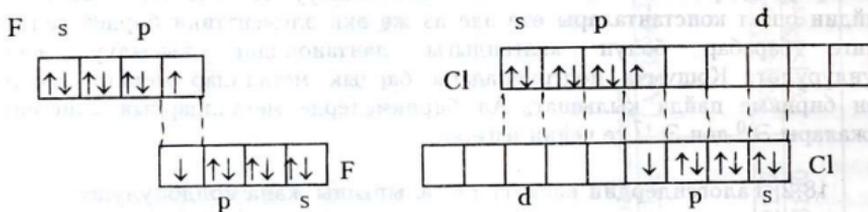
2) Бром кара-күрөң түстөгү тыгыздыгы 3.12 г/см^3 болгон кескин жыттуу суюктук. Ал терини, көздү дем алуу органдарын дүүлүктүрөт. Бром териге тийсе көпкө чейин айыкпаган жарат пайда болгон. Хлорго караганда бром сууда жакшы эрийт. //

3) Иод тыгыздыгы 4.93 г/см^3 , сыя түстүү металлдык жалтырактыгы бар, кескин жыттуу катуу зат. Ысытканда иод суюктукка айланбастан түз эле сыя көк түстөгү бууга айланат. Ошондуктан иоддун аты грекче «иодос» - сыя деген сөздөн келип чыккан. Иоддун сууда эригичтиги салыштырмалуу төмөн, сууга караганда калий иодинде, органикалык эриткич - бензолдо, көмүртек сульфидинде, эфирде, спирте жакшы эрийт. Элементтик иод крахмалды көгөртөт, ал эми иоддун иону андай касиетти кайталабайт. //

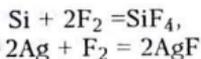
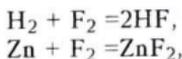
Химиялык касиети боюнча фтор активдүү металл эмес. Фтордо бош d-атомдук орбиталдар жок болгондуктан, анын ички орбиталындагы жупташкан электрондорду дүүлүктүрүш, жалкы электронго чейин айландырууга мүмкүн

эмес. Ал эми калган галогендерде бош орбиталдар болгондуктан, мисалы хлорго төмөндөгү Cl^- , Cl^+ , Cl^{+3} , Cl^{+5} , Cl^{+7} окистенүү даражалары мүнөздүү. Хлор $3s^23p^5$ абалында - Cl^+ , $3s^23p^43d^1 - Cl^{+3}$, $3s^23p^33d^2 - Cl^{+5}$, $3s^13p^33d^3 - Cl^{+7}$ ге барабар окистенүү даражаларын көрсөтө алат.

Фтордун молекуласы хлор молекуласына караганда активдүү, анын пайда болуу жылуулугунун аз болушу ж.б. касиеттери да бош d- атомдук орбиталдар менен байланыштуу. Фтордо d-орбитал жок болгондуктан F_2 молекуласында жалгыз бир коваленттик байланыш, ал эми Cl_2 де коваленттик байланыштан башка бош d-орбиталдардын эсебинен кошумча байланыштар пайда болот.



Фтор активдүү болгондуктан бардык металлдарды, суутекти, бромду, подду, күкүм түрүндөгү S, Si, B, C оңой эле окистендире алат. P, Na, K, Rb кадимки температурада, ал эми Zn, Sn, Al, Ag, Cu ысытканда фтордо күйүп кетишет.



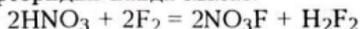
Галогендердин активдүүлөрү, б.а. таблицанын жогору жагында жайгашкандары активдүүлүгү начар \ominus^- - терс заряддагы галогендерди эритмеден сүрүп чыгара алышат:



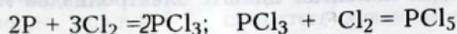
Органикалык заттар фтордо көмүргө айланышат. Ал эми татаал заттар SiO_2 , H_2S , NH_3 фтордо окистенгенде көп сандаган жылуулук бөлүнүп чыгат. Фтор активдүү металл эмес кычкылтекти бирикмелеринен сүрүп чыгарып, суудан суутекти тартып алат:



Азот кислотасынан фтор суутекти сүрүп чыгарып, азоттун үч оксифторидин пайда кылат.



Хлор фтордон кийинки активдүү галоген. Ал кычкылтек, азот, аморфтук көмүртектен башка бардык элементтерди окистендире алат.



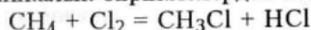
Хлордун суудагы эритмеси «хлор суусу» деп аталат да, ичүүчү сууларды бактериялардан тазалоо үчүн колдонулат, себеби хлор сууда эригенде туруксуз гипохлорит кислотасын $HClO$ пайда кылат. Ал өз кезегинде атомдук кычкылтекке чейин ажырайт, суунун тазаланышы кычкылтектин бөлүнүп чыгышы менен түшүндүрүлөт:



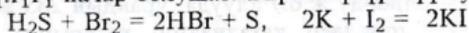
Хлор өзүнөн кийинки - таблицанын төмөн жагындагы галогендерди бирикмелерден сүрүп чыгарат.



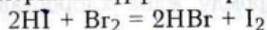
Органикалык бирикмелерден хлор суутекти тартып алат.



Химиялык касиеттери боюнча бром менен иод хлорго салыштырганда активдүүлүгү начар болушат. Бирок күкүрттүү суутек менен реакцияга кирет.



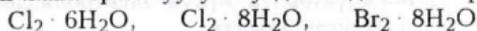
Бром иодоо салыштырмалуу активдүү. Ошондуктан ал иодду бирикмелеринен сүрүп чыгара алат.



Бромдун суудагы эритмеси *бром суусу* деп аталат.

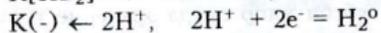


Иод хлор менен бромдон айырмаланып иод суусун пайда кылбайт. Хлор суусун жана бром суусун муздатканда тиешелүү гидраттар бөлүнөт.

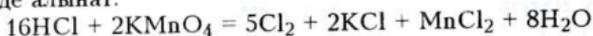


Жаратылышта фтор-плавик шпаты CaF_2 , криолит $Na_3[AlF_6]$, фторапатит $Ca_3(PO_4)_2$, CaF_2 , хлор-хлориддер $NaCl$, KCl , $MgCl_2$ ж.б., бром-бромиддер $NaBr$, KBr - иод аз санда иодиддер түрүндө кездешет. Мындан тышкары фтор жаныбарлардын организмде, сөөктө, тиштин эмалында болот. Өсүмдүктөр ичинен пияз, жасмык фторго бай келет. Ичүүчү суунун составында да фтор (1 л сууда 0.8 мг фтор) болот. Ал эми деңиздерде, океандарда бромид, хлорид, иодид түрүндө галогендер көп кездешет. Адамдын организмдеги иод тамак-аш аркылуу топтолот. Эгерде адамдын организмде иод жетишсиз болсо эндемиялык зоб оорусуна дуушар болот.

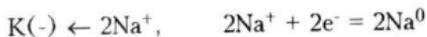
Фтор өтө активдүү элемент болгондуктан аны жалаң гана балкып эриген бирикмелеринин электролизинен алышат. Азыркы учурда фтор балкып эриген калий гидрфторидин $K[HF_2]$ жезден жасалган идиште электролиздөө менен алынат:



Хлор лабораторияда туз кислотасына күчтүү окистендиргичтерди таасир эткенде алынат.



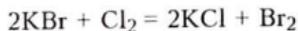
Мындан тышкары хлор өнөр жайда балкып эриген щелочтуу металлдар хлориддеринин электролизинен алынат:



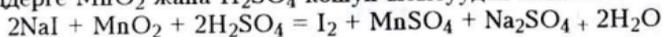
Фтор фтор органикалык заттарды (тефлон- C_2F_4 полимерин, фтор каучуктарды, муздаткычтарда колдонуулучу фреондорду ж.б.) алууда, урандын 235 жана 238 изотопторун бөлүүдө, ал эми фториддер катализатор катарында кеңири пайдаланылат.

Хлор газдарды, кездемелерди актоочу заттарды алууда, ичүүчү сууну тазалоодо, дезинфекциялоодо, дегазацилоодо, бромду жана хлорорганикалык заттарды синтездөөдө колдонулат.

Бромду өнөр жайда жана лабораторияда бромиддердин каныккан эритмеси аркылуу газ абалындагы хлорду өткөрүүдөн алышат.



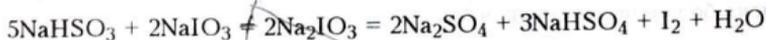
Өнөр жайда под деңизде өскөн өсүмдүктөрдүн күлүн электролиздөө же подиддерге MnO_2 жана H_2SO_4 кошуп ысытуудан алынат.



Иодиддерден хлор же бром менен сүрүп чыгаруудан да иодду алууга болот.



Көп өлчөмдө иод натрий иодатын гидросульфит менен калыбына келтирүүдөн алынат.



Бром органикалык жана органикалык эмес дезинфекциялоочу, актоочу ж.б. иштерге колдонулуучу заттарды алууда пайдаланылат. Иод аналитикалык химияда (иодометрия) органикалык эмес жана органикалык препараттарды даярдоодо, поддун 5 % спирттеги эритмеси антисептик катары, радиоактивдүү изотобу ^{131}I медицинада зоб оорусун дарылоо үчүн колдонулат.

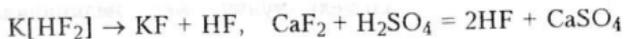
18.3. Галогендер бирикмелери

Суутек галогендеринин HГ суудагы эритмеси кислоталар болуп саналат. Булардын ичинен плавик кислотасы HF начар, ал эми күчтүүсү HI болуп саналат HF, HCl, HBr, HI катарында алардын диссоциация даражасы жогорулайт.

Суутек фториди HF 19.5°C де жогорку температурада түссүз, кескин жыттуу, уулуу газ. Ал дем алуу органдарын дүүлүктүрүп, нымдуу абада түтөп турат. Ал эми 14.5°C тан төмөнкү температурада ал суюктукка айланат. HF дун суудагы эритмеси плавик кислотасы деп аталат. Плавик кислотасы айнектердин бетине сүрөт тартууда пайдаланылат, себеби силикаттарды, кремний (IV) оксидин эритет.



Ошондуктан плавик кислотасын айнек идиште сактабастан эбониттен же коргошундан жасалган идиште сакташат. Коргошун плавик кислотасында эрийт, бирок анын сырткы бети андан ары эрибей турган коргошун фториди менен капталып калат. Плавик кислотасы платина менен алтындан башка бардык металлдарды окстендире алат. Анын туздары фториддер деп аталат. Фториддер сууда начар эрийт. Бирок күмүш фториди башка күмүштүн галогендерине караганда жакшы эрийт. Суутек фторидин төмөнкү реакциялардын негизинде алууга болот:



Суутек хлориди HCl кадимки температурада түссүз, кескин жыттуу, демкиртүүчү, дем алуу органдарын дүүлүктүрүүчү газ. Анын суудагы эритмеси туз кислотасы деп аталат. Туз кислотасында асыл металлдар эрибейт.

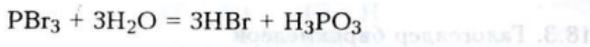
Лабораторияда HCl кайнатма тузга күкүрт кислотасын таасир этүүдөн алынат:



Өнөр жайда суутек хлоридин хлор менен суутекти кошуп күйгүзүүдөн алынат. Бул сульфаттык ыкмага караганда арзанга турат. Себеби ага керек хлор менен суутек кайнатма туздун суудагы эритмесинин электролизинен алынат.

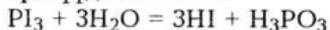
Туз кислотасынын туздары *хлориддер* деп аталат. Хлориддер ичинен AgCl сууда өтө начар эрийт.

Бром суутек менен 300°C ден жогорку температурада гана аракеттенишет. Ошондуктан HBr фосфор бромидин PBr_3 гидролиздөө аркылуу алышат:



Суутек бромиди сууда жакшы эриген газ. Анын суудагы эритмеси туз кислотасы сыяктуу эле күчтүү кислота. Анын туздары бромиддер деп аталат.

HI кескин жыттуу сууда жакшы эриген, түссүз газ. Аны фосфор иодидин сууда эритүүдөн алышат:



Суутек иодидин суудагы эритмеси күчтүү кислота, туздары *иодиддер* деп аталат.

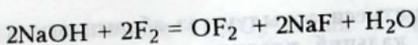
Суутек галогендери негизинен ар бирине тиешелүү туздарды - фторид, хлорид, бромид, иодид ж.б. алууда пайдаланылат. Туз кислотасы хлору бар органикалык бирикмелерди алууда, чайырларды, каучуктарды эритүүдө, боёк заттарын, дарыларды, аммоний хлоридин, көмүр кислотасын, хлорду жана суутекти алууда колдонулат. Адам баласынын жана жаныбарлардын тамак сиңирүү процессинде туз кислотасынын мааниси өтө жогору, себеби ал аш казан зилинин составына кирип, тамакты сиңирүүгө жардам берет. Туз кислотасынын суюлтулган эритмеси тамак-аш өнөр жайында, медицинада пайдаланылат.

Адам баласынын турмушунда көбүнчө кислоталар эмес, алар уулуу заттар болгондуктан, туздары, мисалы, натрий фториди NaF менен натрий-кремний фториди $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ курт-кумурскаларды өлтүрүү үчүн жана жыгачты консервалоодо, барий хлориди $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ инсектицид катары, сымап (II) хлориди же сулема HgCl_2 медицинада дезинфекциялоочу, ал эмн айыл чарбасында дан өсүмдүктөрдүн уруктарын ууландыруучу зат катары пайдаланылат. Сымап (I) хлориди каломель уулуу эмес, медицинада ич өткөрүү үчүн колдонулат.

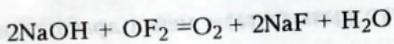
Натрий хлориди NaCl - химиялык өнөр жайдын жаратылыштагы сырьесуу, ал натрий гидроксидин, туз кислотасын, хлорду, хлор акиташын, соданы алууда жана металлургиялык, самын, кайыш чыгаруучу өнөр жайларда пайдаланылат.

Цинк хлориди ZnCl_2 зым карагайларын чирүүдөн сактоо үчүн жана медицинада, кандоо ишинде, күмүш галогендери AgCl , AgBr сүрөт ишинде колдонулат.

Галогендер кычкылтек менен түздөн-түз кошулушпайт. Алардын оксиддери башкача ыкмалар менен алынат. Фтор оксиди натрий гидроксидинин эритмеси (2 %) аркылуу газ абалындагы фторду өткөрүүдө пайда болот:

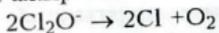


Фтор оксиди OF_2 мүнөздүү кескин жыты бар, түссүз, дем алуу органдарын дүүлүктүрүүчү газ. Ал химиялык жактан активдүү, натрий гидроксидинен кычкылтектеги сүрүп чыгарат.

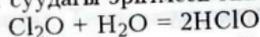


Хлор кычкылтек менен Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7 деген оксиддерди жана HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 сыяктуу кислоталарды пайда кылат.

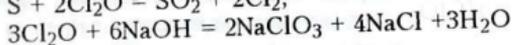
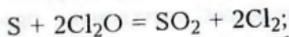
Cl_2O - сары күрөң түстөгү кескин жыттуу газ. Ал дем алуу органдарынын былжырларын дүүлүктүрөт. Бул оксидди ысытканда жарылуу менен ажырайт.



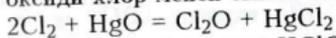
Анын суудагы эритмеси *гипохлорит* кислотасы деп аталат:



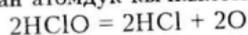
Хлор (I) оксиди Cl_2O күчтүү окистендиргич болуу менен калыбына келтиргичтин касиетин көрсөтө алат:



Хлор оксиди хлор менен сымап оксидинин аракеттенишинен алынат:



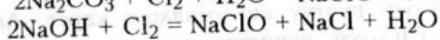
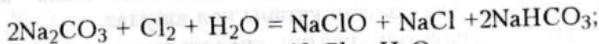
Гипохлорит кислотасы HClO туруксуз, ал өтө суюлтулган эритмеде гана жашай алат, начар кислоталардын тобуна кирет, анын ажырашынан бөлүнүп чыккан атомдук кычкылтек сууну дезинфекциялайт, кездемелерди актайт.



Гипохлорит кислотасы андан ары атомдук кычкылтек менен окистенип хлорит кислотасын HClO_3 пайда кылат.

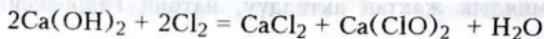


Гипохлорит кислотасынын туздары *гипохлориттер* деп аталат. Гипохлориттер хлор менен щелочтордун жана башка туздардын бирикмелеринен алынат:

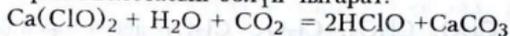


Калий гипохлоритинин KClO суудагы эритмеси «*жевал*» суусу, ал эми NaClO «*лаббарак*» суусу деп аталат.

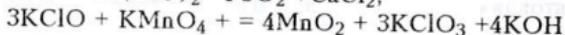
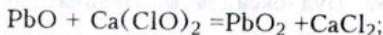
Эгерде өчүрүлгөн акиташтын эритмеси аркылуу газ абалындагы хлорду өткөрсөк, хлор акиташы деп талган кальций хлориди менен гипохлориттин аралашмасы алынат:



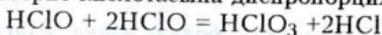
Кальций гипохлорити нымдуу абада көмүр кычкыл газы менен аракеттенишип, гипохлорит кислотасын бөлүп чыгарат.



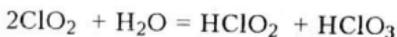
Гипохлориттер күчтүү окистендиргичтер, бирок өтө күчтүү окистендиргичтер менен аракеттешкенде калыбына келтиргичтердин да касиетин көрсөтө алышат:



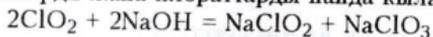
Гипохлорит кислотасына диспропорция реакциясы мүнөздүү:



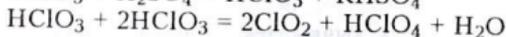
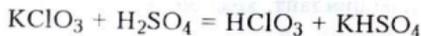
Хлор кош оксиди ClO_2 саргыч жашыл, кескин жыттуу газ, сууда эригенде хлорит HClO_2 жана хлорат HClO_3 кислоталарына айланат:



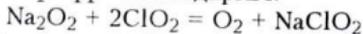
Хлор кош оксиди щелочтор менен кошулуп эки кислотага тиешелүү туздарды - хлориттерди жана хлораттарды пайда кылат.



Хлор кош оксиди калий хлоратына күкүрт кислотасын таасир этүүдөн алынат.



ClO_2 - күчтүү окистендиргич:



HClO_2 туруксуз. Ал кадимки температурада ажырап кетет:

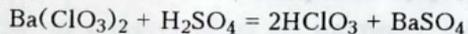


Хлориттердин ичинен NaClO_2 кездемелерди актоочу зат катары пайдаланылат. Ал эми оор металлдардын туздары $\text{Me}(\text{ClO}_2)_2$ ысытканда жана катуу урунганда жарылгандыктан, жарылуучу заттар катары колдонулат.

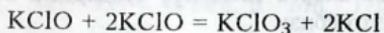
Хлорат кислотасы HClO_3 туруктуу, күчтүү кислоталарга кирет. Анын ангидриди Cl_2O_5 алынган эмес. HClO_3 түн концентрацияланган эритмеси жыгачты күйгүзүп, көпчүлүк заттарды окистендирет:



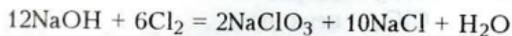
Хлорат кислотасы HClO_3 барий хлоратына күкүрт кислотасын кошуудан алынат.



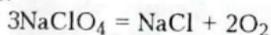
HClO_3 - туздары хлораттар гипохлориттердин эритмелерин ысытуудан, диспропорция реакциясынын негизиндепайда болот.



Мындан тышкары хлораттарды хлорду щелочтордун эритмелери аркылуу өткөрүүдөн алышат.



Хлораттарды акырындык менен ысытканда диспропорция реакциясына дуушар болуп, перхлораттарды - хлор кислотасынын HClO_4 туздарын пайда кылышат. Температураны өтө жогорулатсак, анда пайда болгон NaClO_4 ажырап кетет.



Хлораттардын KClO_3 - бертолет тузу кычкылтекти алууда, шеренкелерди жасоодо, жарылгыч заттарды даярдоодо, ал эми NaClO_3 перхлораттарды алууда сырьё катарында, окстендиргич катары кээ бир өндүрүштөрдө, айыл чарбасында отто чөптөр менен күрөшүү үчүн кенири колдонулат. NH_4ClO_3 жарылуучу заттардын составына кошулат.

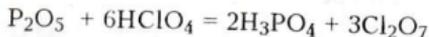
Хлор (VI) оксиди Cl_2O_6 же ClO_3 өтө туруксуз. Ал бөлмө температурасында хлор кош оксидине жана кычкылтекке ажырайт:



Хлор ангидриди Cl_2O_7 май сыяктуу суюктук. Сууда акырындык менен эрип, хлор кислотасын пайда кылат:

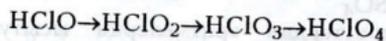


Хлор ангидриди хлор кислотасы менен фосфор оксидин төмөнкү (-10 - -15°C) температурада кошуудан алынат.



Хлор кислотасы женил буулануучу суюктук, суудагы эритмеси күчтүү кислота. Концентрацияланган хлор кислотасы жыгачты, кагазды, кездемелерди көмүргө айландырат. Аны перхлораттарга күкүрт кислотасын таасир этүүдөн алышат.

Жыйынтыктап айтканда хлор кычкылтектүү төрт түрдүү кислотасы бар. Алардын туруктуулугу жана күчтүүлүгү төмөнкүдөй



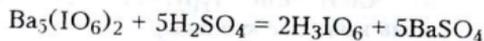
катарда жогорулайт. Кислоталардын жана аларга тиешелүү туздардын аттары төмөндөгүдөй аталгандарын дурус деп эсептейбиз:

HClO - гипохлорит кислотасы,	ClO ⁻ - гипохлорит
HClO ₂ - хлорит кислотасы,	ClO ₂ ⁻ - хлорит
HClO ₃ - хлорат кислотасы,	ClO ₃ ⁻ - хлорат
HClO ₄ - хлор кислотасы,	ClO ₄ ⁻ - перхлорат

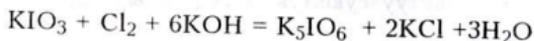
Бром менен поддун гипобромиди, гипоиодиддери да туруктуулугу аз бирикмелер, ал эми бромат менен иодаттардын туруктуулугу хлораттарга караганда жогору болот, б.а.



иретинде кислоталардын туруктуулугу жогорулайт. Иодго жана бромго тиешелүү кычкылтектүү кислоталарды алууда хлорго окшош ыкмалар пайдаланылат. Мисалы, иод кислотасы HIO₄ 2H₂O же H₅IO₆ периодаттар менен күкүрт кислотасын кошуудан алынат:



Ал эми орто периодаттар иодаттарды щелочтуу чөйрөдө окистендирүүдө пайда болот:



Сууда эригичтиги боюнча ортопериодаттардыкы перхлораттарга караганда начар. Ошондуктан алар салыштырмалуу азыраак колдонулат.

Галогендер өз ара металлдар сыяктуу интергалогениддерди пайда кылышат. Подгруппада галогендер канчалык бири-биринен алыс жайгашса, ошончолук интергалогендер көп болот. Мисалы,

ClF, ClF₃, IF₇ - түссүз газдар,

BrF, BrF₃, BrF₅ - ар кандай түстөгү суюктуктар,

IBr, IF, ICl, ICl₃, IF₅ - түстүү кристалдык заттар

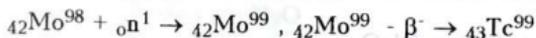
18.4 Марганец подгруппусындагы металлдар

Марганец коргошундай ак, жалтырак, бирок катуу, хромго окшош морт металл. Анын бети жука оксиддер менен капталып турат. Марганецтин төрт түрлүү модификациясы белгилүү:

α - Mn - 727°C чейин, β - Mn - 1101°C,

γ - Mn - 1137°C, σ - Mn - 1187°C

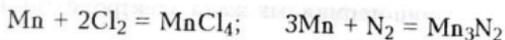
Марганецке Mn^{+2} , Mn^{+4} , Mn^{+5} , Mn^{+6} , Mn^{+7} даражалары мүнөздүү. Технеций Tc жасалма ыкма менен 1937-ж. алынган.



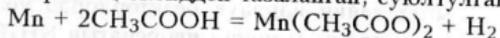
Технецийдин бардык изомерлери радиоактивдүү болот. Анын химиялык касиети марганецке караганда ренийге жакын. Технецийге Tc^{+7} окистенүү даражасы мүнөздүү.

Рений Re сырткы көрүнүшү жагынан платинага окшош металл. Ал жакшы чоюлат жана ар түрдүү формада куюлат. Ренийден жасалган электр лампочкаларынын спиралдары вол фрамга караганда көпкө чыдамдуу. Бирикмелеринде Re^{+3} , Re^{+4} , Re^{+5} , Re^{+6} , Re^{+7} окистенүү даражалары мүнөздүү.

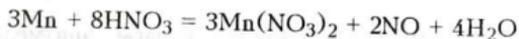
Марганецтин сырткы бети туруктуу оксиддик жука катмар менен капталгандыктан, ал кадимки температурада ар түрдүү химиялык таасирлерге туруктуу келет. Ысытканда марганец окистенет, галогендер, күкүрт, азот, фосфор, көмүртек, кремний менен реакцияга кирет.



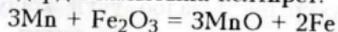
Марганец оксидден тазаланган, суюлтулган уксус кислотасында эрийт.



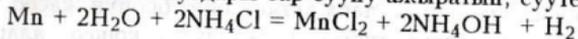
Концентрацияланган күкүрт жана азот кислоталарында марганец жакшы эрийт, бирок кычкылтек бөлүнүп чыкпайт:



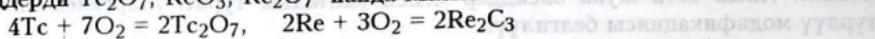
Марганец металлдардын чыңалуу катарында өзүнөн кийинки жайгшкан металлдарды калыбына келтирет:



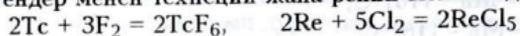
Марганец аммоний туздары бар сууну ажыратып, суутекти бөлүп чыгарат:



Технеций менен рений металлдардын чыңалуу катарында жезден кийин орун алган. Ошондуктан алар суудан, кислоталардан суутекти сүрүп чыгара алышпайт. Алар кычкылтек менен ысытканда аракеттенишип, тиешелүү оксиддерди Tc_2O_7 , ReO_3 , Re_2O_7 пайда кылышат.



Галогендер менен технеций жана рений ысытканда аракеттенишет:



Технеций жана ренийдин төмөнкү сульфиддери белгилүү: Te_2S_7 , TeS_2 , TeS , Re_2S_7 , Re_2S_3 , ReS

Концентрацияланган күкүрт, азот кислоталарында технеций жана рений эрип, тиешелүү кислоталарды пайда кылышат:

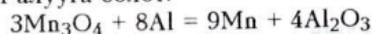


Марганец кеңири таралган элементтердин бири. Ал жаратылышта пиролюзит - MnO_2 , браунит Mn_2O_3 , гаусманит Mn_3O_4 , манганит $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, родохрозит (марганец шпаты) - $MnCO_3$, радонит $MnSiO_3$, гауэрит MnS_2 , марганец жалтырагы MnS түрүндө кездешет. Мындан тышкары марганец темир кендеринде, кыргышта минералдык сууларда, жаныбарлардын жана өсүмдүктөрдүн составында болот.

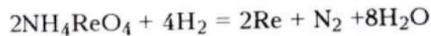
Марганец оксиддүү кендерден металлургияда көмүртекти кошуп калыбына келтирилип алынат. Мында негизинен таза марганец алынбастан, көмүртеги бар анын темир менен болгон куймасы-ферромарганец (60-90 % Mn , 40-10 % Fe) пайда болот:



Азыркы учурда марганецти алюминотермиялык жана электролиттик ыкма менен алууга болот:



Технецийди бир нече килограммга чейин ядролук реакторлордо уранды жана плутонийди ажыратуудан, ал эми ренийди аммоний перренатын NH_4ReO_4 суутек менен калыбына келтирүүдөн алышат:



Мындан тышкары таза ренийди $KReO_4$, NH_4ReO_4 суудагы эритмелерин электролиздөө аркылуу калыбына келтиришет.

Марганец негизинен кара металлургияда чоюн өндүрүүдө чоюндун балкып эрүү температурасын төмөндөтүү, күкүрттөн тазалоо үчүн кошулат. Марганец кошулган болот сүрүлүүгө туруктуу келет, алар темир жол рельстерин, таш майдалоочу машиналарды, танк тетиктерин, бронун жасоо үчүн колдонулат. Эгерде марганецти башка түстүү металлдарга кошсо, алардын катуулугу жогорулайт. Марганецтен жасалган реостаттын ток өткөрүүчү зым

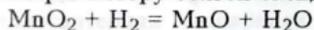
катары колдонулуучу куйма-манганиндин составында 12 % Mn, 84 % Cu, 4 % Ni болот. Марганец кошулган айнектер кызыл түстө болот.

Технеций коррозияга өтө туруктуу. Технецийдин башка металлдар менен болгон куймалары өтө жакшы өткөргүч болуп саналат.

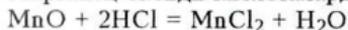
Ренийдин платина менен болгон куймасы - термоэлемент катары 1900°C ге чейинки температураны өлчөө үчүн колдонулат. Электр лампаларынын зымдары ренийден жасалса, вольфрамга караганда көпкө чыдамдуу келет, рений көпчүлүк хмиялык реакцияларда катализатор катарында пайдаланылат.

Марганец оксиддеринин ичинен MnO- негиздик, Mn₂O₃ жана MnO₂- амфотердик, Mn₂O₅, MnO₃, Mn₂O₇- кислоталык оксиддер.

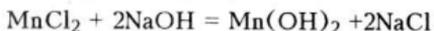
MnO жашыл түстөгү, сууда эрибеген күкүм, ал марганецтин оксигенүү даражалары жогору болгон оксиддерин калыбына келтирүүдөн алынат.



Марганец оксиди кислоталарда жакшы эрийт:



Марганец гидроксиди Mn(OH)₂ жаратылышта пирохроит түрүндө кездешет. Лабораторияда Mn(OH)₂ марганец туздарына щелочторду кошуудан алышат:

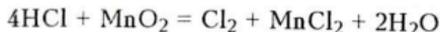


Бирок, Mn(OH)₂ эритмеде аммоний иону болсо чөкмөгө түшпөйт, себеби алардын ортосунда комплекстик бирикме пайда болот.

MnCl₂ - кездемелер боёчу күрөң боёк катары, MnS цинк сульфиди ZnS менен аралаштырганга караганда жарык берген люминофорлорду жасоодо, нитраты Mn(NO₃)₃ - фарфор боёкторун алууда колдонулат. Марганец сульфаты башка сульфаттар менен кош туздарды пайда кылат:

K₂SO₄ · MnSO₄ · 6H₂O, Al₂(SO₄)₃ · MnSO₄ · 24H₂O жана алар чыт кездемелерди боёо үчүн пайдаланылат.

Марганец диоксиди MnO₂ гальваникалык элементтерде деполяризатор, көпчүлүк химиялык реакцияларда, кальций цианидинен карбамидди алууда, суутек пероксидин жана калий хлоратын ажыратууда катализатордун ролун аткарат. Марганец диоксиди окстендиргич катарында хлорду алууда да колдонулат:

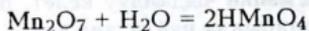


Марганец (VI) оксидине H₂MnO₄ манганат кислотасына туура келет. MnO₃ жана H₂MnO₄ туруксуз болгондуктан алынган эмес, бирок, анын туздары - манганаттар туруктуу келишет.



Манганаттардын ичинен BaMnO_4 , Na_2MnO_4 алтын өндүрүүдө жана заводдордогу химиялык лабораторияларда кеңири пайдаланылат.

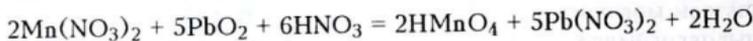
Марганец кислотасынын HMnO_4 ангидриди Mn_2O_7 киргилт жашыл, май сымал суюктук. Марганец (VII) оксиди өтө күчтүү окистендиргич болгондуктан көпчүлүк күйүүчү заттар - кагаз, спирт менен жакындашканда күйүп кетет. Анын суудагы эритмеси марганец кислотасы деп аталат:



Марганец кислотасынын туздары перманганаттар деп аталышат. Марганец ангидриди Mn_2O_7 калий перманганаты менен концентрацияланган күкүрт кислотасынын аракеттенишинен алынат:



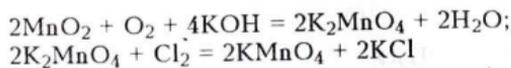
Марганец кислотасы Mn^{2+} нин туздарына күчтүү окистендиргичтерди таасир этүүдөн алынат:



Жогоруда көрсөтүлгөн реакция марганец (II) ионун аныктоо үчүн колдонулат. Mn^{+2} түссүз, ал эми Mn^{+7} сыя түстөгү бирикмелер. Марганец кислотасы күчтүү кислоталардын катарына кирет.

Перманганаттардын ичинен KMnO_4 техникада кеңири колдонулат. Химиялык лабораторияда KMnO_4 кычкылтекти алууда пайдаланылат. KMnO_4 менен фосфорду, күкүрттү аралаштырып глицеринди ага жакындатканда күйүп кетет. Ал кездемелерди, кагаздарды көмүргө айландыра алат. Ошондуктан KMnO_4 органикалык заттарды окистендирүүдө жана жүндөн жасалган кездемелерди, эфир майларын, өсүмдүктөрдүн жана жаныбарлардын майларын актоо үчүн пайдаланылат.

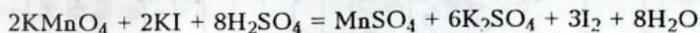
Калий перманганаты жаратылыштагы пиролюзитти MnO_2 калий гидрооксидин кошуп ысытып, андан алынган K_2MnO_4 тү хлор же башка окистендиргичтерди таасир этүүдөн алышат:



Медицинада калий перманганаты күйгөн жерлерди, жарааттарды дезинфекциялоо үчүн пайдаланылат.

Марганецтин төмөнкү жана жогорку окистенүү даражаларына жооп берген бирикмелеринин бири-бирине айлануу реакциялары чөйрөдөгү окистендиргичтер менен калыбына келтиргичтердин жаратылышына жараша

жүрөт. Ошондуктан төмөнкү көрсөтүлгөн реакция аналитикалык химияда көп пайдаланылат:



Технеций кислотасынын HTeO_4 туздары жакшы ингибиторлор болгондуктан көмүртеги аз болотгордун коррозиясын басаңдатуу үчүн колдонулат. Бирок технецийдин жана пертехнаттардын кеңири колдонулушуна технецийдин радиоактивдүүлүгү тоскоол болот.

Рений галогендер менен ReF_6 , ReCl_5 бирикмелерин пайда кылат. Ал суюлтулган плавик жана күкүрт кислоталарында эрибейт, бирок азот кислотасында HReO_4 чейин окистенет. Рений щелочтор менен оксистендиргичтердин таасиринен реакцияга кирип, KReO_4 , NaReO_4 пайда кылат.

19.1. Сегизинчи группанын элементтеринин мүнөздөмөсү

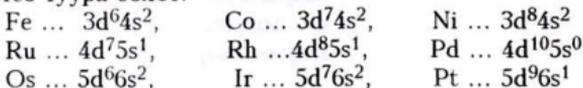
Сегизинчи группанын башкы подгруппасынан инерттүү газдардын тобунан турган p-элементтер He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, ал эми кошумча подгруппасынан темирдин Fe, Co, Ni, рутенийдин Ru, Rh, Pd жана осмийдин Os, Ir, Pt триадаларынан турган d-элементтер орун алышкан. Рутений менен осмий катарындагы элементтер *платина металлдары* деген ат менен белгилүү.

Инерттүү газдардын эң сырткы электрондук катмарындагы атомдук орбиталдар гелийде $1s^2$, ал эми калгандарында ns^2np^6 болуп толтурулгандыктан алар химиялык жактан инерттүү келишет. Алардын ичинен радон радиоактивдүү элемент болуп саналат.

Көп жылдарга чейин инерттүү газдардын валенттүүлүктөрү нөлгө барабар деп эсептелинип аларга мезгилдик системадан сегизинчи группадан орун берип келишкен. Кийинки жылдарда химиктер тарабынан криптондун, ксенондун жана радондун фториддери синтезделип алынган. Аларда инерттүү газдардын окистенүү даражалары сегизге жеткендиктен мезгилдик таблицадагы нөлүнчү группаны сегизинчи группа деп белгилеп жүрүшөт.

Сегизинчи группанын кошумча подгруппасындагы элементтердин эң сырткы электрондук катмарында сегиз, тогуз, он электрону болгону менен алардын көпчүлүгү максималдуу окистенүү даражасын көрсөтө алышпайт. Булардын ичинен рутений менен осмийдин гана окистенүү даражасы сегиз болот.

d-элементтердин сырткы атомдук орбиталдарынын түзүлүшүнө жараша $[ns(n-1)d]$ өз ара окшош темирдин, кобальттын, никелдин тик катарын тизип, көрсөтсө туура болот:



Сегизинчи группанын элементтери бири-биринен атомдук радиустары сырткы атомдук орбиталдагы электрондордун бөлүнүшү жана алардын жаратылышы боюнча да айырмаланышат. 19.1 таблицада ушул элементтердин кээ бир физикалык константалары, сырткы жана эң сырткы атомдук орбиталдагы электрондордун бөлүнүшү көрсөтүлгөн.

Темирдин тик катарындагы металлдардын атомдорунун түзүлүшүнө жараша темирдин өзүнүн максималдуу окистенүү даражасы Fe^{+6} , ал эми рутений менен осмийдики Ru^{+8} , Os^{+8} ге чейин болот. Булардын ичинен темир жер шарында кычкылтек, кремний, алюминийден кийинки жаратылышта кеңири таралган элемент болуп саналат.

Сегизинчи группанын элементтеринин физикалык константалары

Элементти н аты, символу	Атом радиу- су, А ^o	Ион радиу- су, А ^o	Иондош- туруу энергия- сы, эВ	Терс электр- лүүлүгү	Тыгыз- дыгы г/см ³	Балкып эрүү темпера- турасы, °С	Электрондук конфигу- рациясы	Окистенүү даражасы	Стандарттык электроддук потенциалы φ, В	
										<i>Башкы подгруппанын элементтери</i>
Гелий, He	1,22	-	24,58	-	0,14	-268,98	1s ²	-	-	-
Неон, Ne	1,60	-	21,66	-	0,70	-246,03	[He] 2s ² 2p ⁶	-	-	-
Аргон, Ar	1,92	-	15,76	-	1,38	-185,87	[Ne] 3s ² 3p ⁶	-	-	-
Криптон, Kr	1,98	-	14,00	-	2,89	-252,9	[Ar] 4s ² 4p ⁶	-	-	-
Ксенон, Xe	2,18	-	12,13	-	4,53	-107,1	[Kr] 5s ² 5p ⁶	-	-	-
<i>Кошумча подгруппанын элементтери</i>										
Темир, Fe	1,26	Fe ⁺ 20,80	7,87	1,8	7,86	1589	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	Fe ⁺² , Fe ⁺³	Fe/Fe ⁺² - 0,44	
Кобальт, Co	1,26	Co ⁺² 0,80	7,86	1,8	8,83	1495	[Ar]3d ⁷ 4s ²	Co ⁺² , Co ⁺³	Co/Co ⁺² -0,28	
Никель, Ni	1,24	Ni ⁺ 20,79	7,63	1,8	8,90	1455	[Ar]3d ⁸ 4s ²	Ni ⁺² , Ni ⁺³	Ni ⁺² /Ni ⁺³ 0,25	
Рутений, Ru	1,32	Ru ⁺² 0,85	7,36	2,2	12,30	2420	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	Ru ⁺² , Ru ⁺³	-	
Родий, Rh	1,34	Rh ⁺³ 0,78	7,46	2,2	12,42	1966	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	Rh ⁺³ , Rh ⁺⁴	-	
Палладий, Pd	1,37	Pd ⁺³ 0,73	8,33	2,2	12,03	1550	[Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰	Pd ⁺² , Pd ⁺⁴	Pd/Pd ⁺² +0,83	
Осмий, Os	1,34	Os ⁺³ 0,81	8,7	2,2	22,70	2767	[Xe]5d ⁶ 6s ²	Os ⁺⁴ , Os ⁺⁸	-	
Иридий, Ir	1,35	Ir ⁺³ 0,81	9,2	2,2	22,40	2454	[Xe]5d ⁷ 6s ²	Ir ⁺³ , Ir ⁺⁴	-	
Платина, Pt	1,38	Pt ⁺⁴ 0,76	9,2	2,2	21,45	1769	[Xe]5d ⁹ 6s ¹	Pt ⁺² , Pt ⁺⁴	Pt/Pt ⁺² +1,2	

Кобальттын тик катарындагы металлдардын ичинен Co моноизоотоптуу, Э^{+2} , Э^{+3} окистенүү даражаларын көрсөтөт. Ал эми кобальттан айырмаланып Rh^{+} , Ir^{+6} окистенүү даражаларын көрсөтө алышат. Булардын ичинен жер шарында кобальт кеңири таралган. Родий менен иридий асыл металлдарга кирет.

Никелдин тик катарындагы металлдардын атомдорунун түзүлүшүнө жараша никель бирикмелеринде максималдуу Ni^{+4} , ал эми палладий жана платина жупташкан d - электрондорун дүүлүктүрүүдөн баш f - атомдук орбиталдарга өткөрүү аркылуу бирикмелеринде Pt^{+4} , Pd^{+4} , Pt^{+4} , Pd^{+6} көрсөтө алышат. Палладий менен платина асыл металлдардын катарына кирет.

Сегизинчи группанын металлдарынын ичинен Ru, Rh, Os, Ir, Pt, магнитке жакшы тартылышат, бирок өздөрү кошо магниттелбейт. Ошондуктан алар *парамагниттүү* металлдар деп коюшат.

Fe, Co, Ni магнитке тартылуу менен бирге өздөрү да магниттелет, ошол себептен аларда *ферромагниттүүлүк* күчтүүлүк кылат.

Инерттүү газдардын эң сырткы электрондук катмарлары толук сегиз электрондон толтурулган, пондошуу энергиялары өтө жогору, ошондуктан аларга коваленттик байланыш мүнөздүү. Инерттүү газдар өтө сейрек кездешүүчү элементтерге кирет.

Инерттүү газдардын тик катарында гелийден радонду көздөй атомдун радиусу чоңоюп, пондошуу энергиялары тескерисинче азаят. Криптон менен ксенондун пондоштуруу энергиялары фтордукунан алда канча төмөн, ал эми ксенондуку кычкылтек менен хлордукунан да төмөн. Демек жогоруда аталган элементтер инерттүү болбостон орто сызыктуу терс электрдүү элементтер менен бирикме пайда кылышы керек эле. Бул божомолдоо кийинчерээк далилденип, алардын бирикмелери алынды.

Сегизинчи группанын кошумча подгруппасындагы тогуз элементтин бардыгы тең d - элементтер. Булардын касиеттеринин окшоштуктарына жараша темир триадасы - Fe, Co, Ni жана платина металлдары (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) бөлүп, бирок тик катары боюнча да салыштырып: Fe, Ru, Os; Co, Rh, Ir жана Ni, Pd, Pt деп үч топко бөлүп жүрүшөт. Көрсөтүлгөн тик катар боюча элементтердин өз ара окшоштуктары 19.1- таблицадан даана байкалат. Тик катарларда металлдардын асылдуулугу артып, окистенүү даражалары жана туруктуулугу жогорулап олтурат. Мисалы, темирдин тик катарында темирдики $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+6}$, рутенийдики $\text{Ru}^{+4} \rightarrow \text{Ru}^{+8}$, осмийдики $\text{Os}^{+4} \rightarrow \text{Os}^{+8}$ Жогорку окистенүү даражаларынын эң туруктуусу Os^{+8} ге таандык. Никелдин тик катарында мүнөздүү окистенүү даражалары: Ni^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+4} . Мындай көрүнүш горизонталдуу катарларда: Fe - Co - Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt так байкалат. Ошентип сегизинчи группанын металлдарынын эң жогорку Э^{+8} окистенүү даражаларына туура келген бирикмелери кездешкендиктен аларды сегизинчи группанын кошумча подгруппасына жайгаштырышкан.

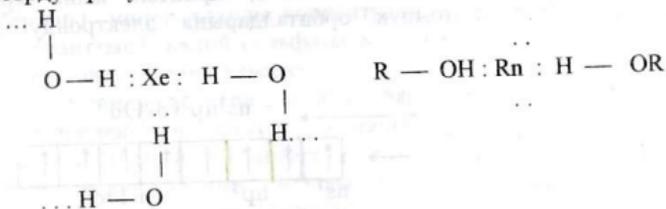
19.2. Инерттүү газдар жана алардын өзгөчөлүктөрү

Инерттүү газдар жаратылышта башка элементтерден айырмаланып эркин түрдө кездешет. Алар минералдык суулардын, жаратылыш газынын, минералдардын, абанын, вулкандын жана нефть менен башка кендерден бөлүнүп чыккан газдардын составынан табылган. Абага караганда минералдык суулардын составында инерттүү газдар көбүрөөк кездешет, себеби аргон азотко караганда сууда жакшы ээрийт. Гелий менен радон радиоактивдүү минералдардын составында көбүрөөк болот.

Инерттүү газдар сызыктуу спектрлерди пайда кылышат. Аларды бири биринен дугалык жана учкудук спектрлеринин жардамы менен айырмалап билүүгө болот.

Химиялык касиеттери. 1962 - жылга чейин инерттүү газдардын бирикмелери алынган эмес, бирок кээ бир инерттүү газдардын комплекстик бирикмелери $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rn} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ мурдатан эле белгилүү болгон.

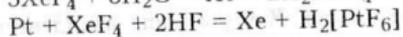
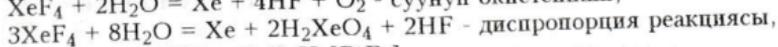
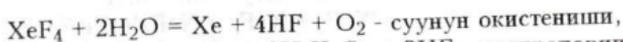
Негизинен инерттүү газдар коваленттик жана донордук - акцептордук байланыштын жардамы менен пайда болот. Алар H_2O , H_2S , SO_2 , HCl , HBr , ацетон, фенол ж.б менен комплекстүү бирикмелерди пайда кылышат. Мында инерттүү газдар - донордун, ал эми жогоруда көрсөтүлгөн бирикмелер - акцептордун ролун аткарышат.



$\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Xe} \cdot 6\text{SO}_2$, $\text{Rn} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ деген комплекстүү бирикмелердин структуралары белгилүү; алар бөлмө температурасында туруктуу. Азыркы мезгилде инерттүү газдардын фтор менен болгон бирикмелери бар.

XeF_6 , KrF_2 , XeF_4 , RnFn , XeF_6 ж.б.

Бул бирикмелерге гидролиз жана окистенүү калыбына келүү реакциялары мүнөздүү.



1962 - жылы Бартлет ксенондун иондук мүнөздөгү комплекстик бирикмесин $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ алгандан кийин инерттүү газдардын химиясы тез өрчүй

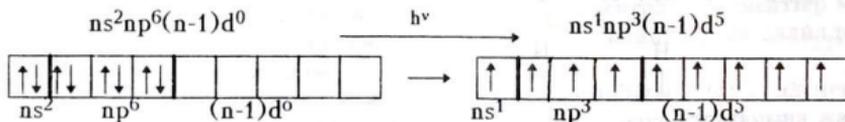
баштады. Негизинен мезгилдер боюнча элементтердин иондоштуруу потенциалдарын салыштырсак, анда алардын мааниси - инерттүү газдарда жогору экендигин көрөбүз. Бирок кээ бир элементтердин иондошуу энергиялары инерттүү газдардыкынан жогору болгондору да бар. Ошондуктан инерттүү газдарды да оң ионго айландырууга болот деген теориялык ойлоп туулат.

Кээ бир элементтердин иондошуу энергиялары

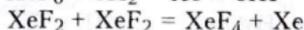
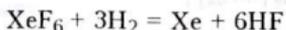
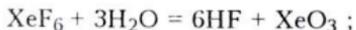
II Мезгил	N 14,53	O 13,61	F 17,42	Ne 21,56
II Мезгил		S 10,36	Cl 13,01	Ar 15,76
IV Мезгил			Br 10,45	Xe 12,13
V Мезгил				Rn 10,75

Күчтүү окистендиргичтер радон, ксенон, криптондон бирден электрондорун тартып алып, аларды оң ионго Rn^+ , Xe^+ , Kr^+ айландыра ала тургандыгы далилденип олтурат.

Гелий менен неондун d-атомдук орбиталдары жок болгондуктан, аларды дүүлүктүрүш, жупташкан электрондорун жалкыланган электронго айландырууга болбойт. Ал эми радон, ксенон, криптон жана аргонду дүүлүктүрүш, алардын бош d-атомдук орбиталдарына электронду сүрүп чыгарууга болот.



Ошондуктан $O[PtF_6]$ сыяктуу эле $Xe[PtF_6]$ синтезделинип алынган. Азыркы учурда инерттүү газдардын Ξ^{+2} , Ξ^{+4} , Ξ^{+6} бирикмелери белгилүү: XeF_2 , KrF_2 , XeF_4 , KrF_4 , RnF_4 , XeF_6 . Көрсөтүлгөн инерттүү газдардын фториддеринде байланыш коваленттүү, ак түстөгү, тез буулангыч кетүүчү кристаллдык заттар, аларга гидролиз, окистенүү- калыбына келүү, диспропорция реакциялары мүнөздүү.



Инерттүү газдардын оксиддеринин ичинен XeO_3 жакшы изилденген, ал өтө тез жарылуучу зат.

Кийинки мезгилде инерттүү газдардын химиясына көп көңүл бурулууда. Келечекте инерттүү газдардын химиясы органикалык эмес химиянын жаңы

бөлүгү болуп, физика-химиялык ыкмалардын жардамы менен терең изилденмекчи.

Инерттүү газдардын алынышы. Инерттүү газдар жаратылышта таза түрүндө абанын, минералдык суулардын, жаратылыш газдарынын составында кездешет. Жер астындагы суулардын составында аба менен бирдикте инерттүү газдар көп болот. Себеби аргон сууда жакшы эрийт, анын суудагы эригичтиги азотко салыштырмалуу жакшы экендиги экспериментте далилденген.

Радиоактивдүү минералдардын дээрлик баарынан гелий, ал эми аргон бир азынан ган табылган. Кээ бир минералдык суулардын составында радон кездешет.

Өнөр жайларда гелий көп өлчөмдө жаратылыш газдарынан, неон суюк абаны фракциялоо менен бөлүнүп алынат.

Абанын негизги компоненттерин алдын ала бөлүп, анан аба аркылуу электр учкунун күйгүзгөндө аргон башка инерттүү газдардын аралашмасы өз алдынча ажырайт. Мында бөлүнүп чыккан кычкылтектеги ысытылган жез, азотту магний таарындысы, литий же кальций, ал эми суунун буусун фосфор оксиди, көмүртөк кош оксиди, натрон акиташы менен сиңирип алгандан кийин инерттүү газдардын аралашмалары калат. Андан ары төмөнкү ыкмалардын бири менен инерттүү газдар бөлүнөт.

Таза гелийди радиоактивдүү минералдарды вакуумда ысытуу (Локбердин), минералдарды концентрацияланган күкүрт кислотасында эритүү (Гильдебранттын), калий сульфаты K_2SO_4 (Клэвения ыкмасы) менен бирдикте балкытып эритүү менен алышат.

Аз өлчөмдөгү неон, гелий бар жаратылыш газдарын ар түрдүү адсорбенттерден (кокс көмүрү, силикогель) өткөрүү (Дьюардын), суюк абаны фракциялоо (Рамзай - Траверстин ыкмасы) аркылуу бөлүнүп алынат. Ушул эле ыкма менен абанын составынан аргон, криптон, ксенон да бөлүнөт. Техникалык кычкылтектин составында 3 % жакын аргон болот.

Радон радий туздарынын экинчи радиоактивдүү бөлүнүшүнөн алынат. Бул учурда бөлүнүп чыккан радий вакуум насосу аркылуу сордурулуп алынат.

Гелийден башка инерттүү газдар электр лампочкаларын толтурууда кеңири колдонулат. Инерттүү газдар менен толтурулган лампочкалар жаркырак ар түрдүү түскө боёлуп көрүнөт. Мисалы, гелий менен толтурулган лампа - кызгылт, неон - кызыл, аргон - көк болуп көрүнөт.

Аргон инерттүү атмосферада металлдарды жана алардын куймаларын эритип алууда, гелий кычкылтек менен аралашма түрүндө сууда сүзүүдө, дирижаблдерди толтурууда, өтө төмөнкү температураны алууда пайдаланылат. Ядролук эсептегичтерди аргон менен толтурушат.

Гелий космостук техникада суюк кычкылтыкти жана суутекти ракетадан бөлүп алууда, химиялык өнөр жайларда металлдарды эритүүдө инерттүү атмосфераны түзүү үчүн колдонулат.

Ксенон фториддери жана оксиддери күчтүү окистендиргич болгондуктан алар баалуу металлдарды, платинаны окистендирүүдө пайдаланылат, ксенон фториди фторлоо ишинде, ал эми техникада жарылгыч зат катары колдонулат. Анын жарылуу касиети үч нитрогалогендерден жакын.

19.3. Темир триадасындагы металлдар

Таза темир жумшак, күмүш сымал жалтырак келет. Ал кургак абада окистенбейт. Таза темир кремний бар темирге караганда тез магниттелет. Эгерде мотордун якорун кремний бар темирден эмес таза темирден жасаса, анда мотордун кубаттуулугу дээрлик эки эсе көбөймөк.

Темирдин төрт модификациясы α -Fe, β -Fe, γ -Fe, δ -Fe бар. Алардын ичинен α -Fe магниттик касиетке ээ болот. Темирдин төрт аллотропиялык түрлөрү кремний, көмүртек, марганец кошулганда бири биринен айырмаланбай калышат. Алардын ичинен γ -Fe көмүртектен көбүрөөк ээрип, цементитти Fe_3C пайда кылат.

Кобальт менен никель сырткы түрү боюнча темирге өтө окшош келишет. Темирден никелди көздөй металлдардын тыгыздыгы жогорулап, ал эми балкып эрүү температуралары төмөндөйт. Кобальт менен никель катуу металлдарга кирет, оңой жылмаланат. Кобальт темир сыяктуу $1121^\circ C$ де магниттелет. Никелдин ферромагниттүү касиети темирге караганда азыраак.

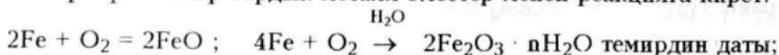
Темирдин балкып эрүү температурасы $1539^\circ C$ болгону менен, ал $600^\circ C$ тегерегинде жумшак болуп калат да, аны ар түрдүү формага айландырууга болот. Ал эми $1000^\circ C$ де темир ичке зымдарга чейин чокулат.

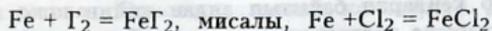
✓ *Темирдин жаратылышта кездешиши.* Темир жаратылышта ар түрдүү минералдын, гемоглобин менен хлорофиллдин составында болот, анын күндө, кометаларда, сатурнда, метеориттерде бар экендиги аныкталган.

Магниттүү темир же магнетин $Fe_3O_4(FeO \cdot Fe_2O_3)$ же $Fe_2[FeO_4]$, кызыл темир же гематит Fe_2O_3 , күрөң темир - $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, шпат темири же сидерит $FeCO_3$ темирдин негизги кендери болуп эсептелет. Мындан тышкары темир полисиликаттар түрүндө кеңири таралган: Шамузит $3(2FeO \cdot Si_2O_7) \cdot (6FeO \cdot Al_2O_3) \cdot 12H_2O$, кнебелит - $(MnFe)SiO_4$, аливин $Fe_2SiO_4 \cdot Mg_2Si_4$, авгит $FeSiO_3$, күкүрттүү колчедан (пирит, марказит) - FeS_2 , магниттүү колчедан $mFeS \cdot nFe_2S_3$. Титандуу темирде $FeTiO_3$, виванитте $Fe(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 50 %ке жакын темир болот.

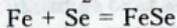
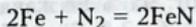
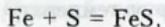
Химиялык касиеттери боюнча темир, кобальт, никель окшош келишет. Бирок кобальт менен никелдин химиялык активдүүлүктөрү темирге караганда төмөн.

Темирде Fe^{+2} жана Fe^{+3} мүнөздүү, бирок ал Fe^+ , Fe^{+4} , Fe^{+6} да пайда кылышы мүмкүн. Темир бардык металл эместер менен реакцияга кирет.





Темирдин төмөнкү бирикмелери белгилүү:



Темир суутек менен бир нече гидриддерди FeH , FeH_2 , FeH_3 , FeH_6 пайда кылат.

Суюлтулган күкүрт жана туз кислотасы менен реакцияга кирип, темир суутекти сүрүп чыгарат:

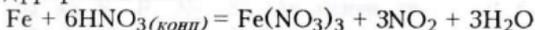


Концентрацияланган күкүрт жана азот кислоталарынан темир суутекти бөлүп чыгара албайт, бирок жакшы ээрийт.

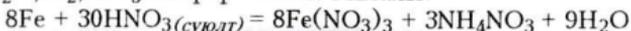


Темир менен аракеттенишкен күкүрт кислотасынын концентрациясы азайган сайын күкүрт калыбына келүү даражасы жогорулайт, б.а SO_2 нин ордуна суюлтулушуна жараша тиешелүү түрдө S , H_2S бөлүнүп чыгат.

Азот кислотасы менен аракеттенишкенде да жогоруда көрсөтүлгөн закон ченемдүүлүк байкалат.



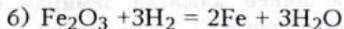
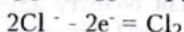
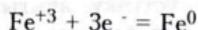
Мында азот кислотасынын концентрациясына жараша NO_2 нин ордуна NO , N_2O , N_2 , NH_3 бөлүнүп чыгат. Мисалы:



Өтө майдаланган темир көмүртек оксиди менен кошулуп темир карбонилин пайда кылат:

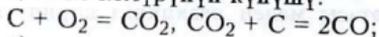


Темир лабораторияда туздарын электролиздөө, оксиддерин суутек менен калыбына келтирүүдөн алынат:

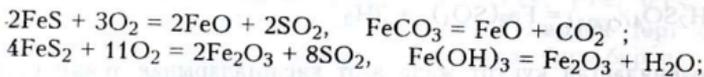


Техникада темирди темир кендерин байытып андан кийин кокс менен домна мештеринде ысытып, калыбына келтирүүдөн алышат. Темирди бул жол менен алганда, биринчи ирээтте көмүртеги көп бирикмелери бар, таза темирге караганда балкып эрүү температурасы төмөн чоюн алынат. Чоюндун составы болжол менен төмөндөгүдөй болот: 95 % Fe жана балкып эрүү температурасын төмөндөтүүчү компоненттер: 4.5 % C, 3 % Si, 2/5 % Mn, күкүрт 0.004 - 0.08 %, фосфор 0.06 - 2.5 % болот. Чоюнду эритүүдө домна мештери кокс, руда, флюстан турган шихта менен толтурулат. Чоюнду алуудагы химиялык процесстерди негизинен төмөндөгүдөй топтоштурууга болот:

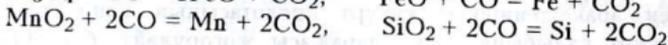
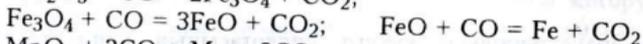
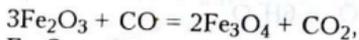
а) кокс көмүрүнүн күйүшү:



б) темир кендеринин күйүшү:



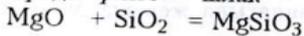
в) элементтердин CO менен калыбына келтирүү ирети:



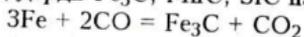
г) бош породадар менен флюстан шлактын пайда болушу:



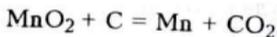
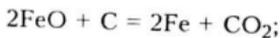
бош порода флюс шлак



Андан ары калыбына келген масса балкып эригенде көмүртек менен карбиддерди Fe_3C , MnC , SiC пайда кылат:



Алынган чоюндун аттары элементтерге P, Ni, Cr, C, Ti, Mo, W, Al жараша ар түрдүү болот. Домна мешинде CO менен калыбына келбеген оксиддер көмүр менен калыбына келтирилет:



Эң акырында домна мешинин үстүнкү ачыгынан- шлакты, төмөнкү жагынан чоюнду бөлүп алышат. Чоюндан болотту алууда ар түрдүү ыкмалар (Бессемер, Мартен жана Тигель ыкмасы) колдонулат. Чоюнду болотко айландыруунун негизги максаты домна мешинен алынган темирди башка аралашмалардан тазалоо жана чоюндагы көмүртекти 2 % ке чейин азайтуу

болуп саналат. Болоттун сапатын жакшыртуу үчүн аз сандагы Cr, V, Mn, Ni ж.б. металлдарды кошушат. Болот составына жараша конструкциялык, инструменталдык болуп бөлүнөт да өнөр жайда кеңири колдонулат. Болот колдонулбаган өнөр жай жокко эсе.

Рутений менен осмийдин химиялык активдүүлүктөрү темирден алда канча төмөн. Алар негизинен платина кендеринен алынат. Рутений зергер буюмдарын, термопараларды жасоодо колдонулат. Осмий менен вольфрамдын куймасы "Орсам" деп аталып, электр лампаларынын зымдарын даярдоодо пайдаланылат. Ал куйма азыр тантал, вольфрам, рений менен алмаштырылууда.

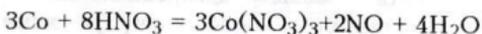
19.4. Кобальт, родий, иридий

Кобальт жаратылышта кобальт шпейси (смаьтит) CoAsS_2 жана кобальт жалтырагы - кобальтит CoAsS түрүндө кездешет. Ал эми анын аналогдору родий менен иридий эркин түрдө кездешет. Физикалык касиети жагынан кобальт темирге окшош, болоттон катуулук кылат. Кобальт өзүнүн магниттүүлүк касиетин 1121°C де жоготот. Кобальттын химиялык активдүүлүгү темирге караганда начарыраак.

Темирден айырмаланып кобальт сууда жана абада туруктуу келет. Жогорку температурада CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 оксиддерди пайда кылат. Азот менен түздөн түз аракеттенишпейт.

Суу буусунун катышуусу менен жогорку температурада кобальт хлор менен күчтүү аракеттенишет. Бирок, CoCl_2 гана пайда болот. Мындан тышкары ал S, P, N_2 , Si, As менен тиешелүү бирикмелерди пайда кылат. CoAs_2 , Co_2Si , CoSi_3 ж.б. Кобальттын карбиди CoC_3 туруксуз зат.

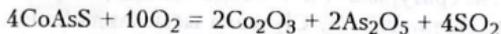
Минералдык кислоталарда темирге караганда кобальт начар ээрийт.



Темирге окшош кобальт карбонилдерди $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $\text{Co}(\text{CO})_4$ жана ал бир нече комплекстик туздарды $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ пайда кылат. Кобальт жаратылыштагы кобальттуу шпейс же смолтит CoAsS_2 , кобальт жалтырыгы же кобальтит CoAsS алынат.

Лабораторияда кобальттын сульфатынын $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ жана NH_4OH аралашмасын электролиздөө менен таза кобальт алынат.

Техникада кобальтты алуу үчүн кобальт кендерин күйгүзүп, биринчи пээтте оксиддердин аралашмасын алышат.



Андан ары алынган оксиддерди туз кислотасында эритип, суутектин сульфиди менен башка металлдарды сульфид түрүндө чөкмөгө түшүрүшөт. Алынган чөкмөнү хлор менен окистендирип, темир гидрооксидин жана кальций арсенатын чөкмөгө түшүрүү үчүн CaCO_3 кошушат. Эритмеге тиешелүү өлчөмдөгү хлор акиташын $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ кошуп, кобальт оксидинен $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кара түстөгү чөкмө алынат. Алынган оксидди суутек менен калыбына келтирүүдөн таза кобальт алынат.



19.5. Никель, палладий, платина

Никель жаратылышта сары никель колчеданы - NiS , кызыл никель колчеданы - NiAs (никелин), брейтаунтит - NiSb , никель колчеданы - NiS_2 , геродофит - NiAsS , ульмарнит - NiSbS , гарниерин - $(\text{Ni},\text{Mg})\text{SiO}_3$ түрүндө кездешет.

Техникада никель гарниериттен күкүрттү оңой берүүчү заттар менен балкытып эритүүдөн алынат. Мурда никель сульфид Ni_2S_3 , ал эми магний ж.б. аралашмалар силикат түрүндө шлактын составында калышат. Андан ары Ni_2S_3 ди күйгүзүп, никел оксидине айландырышат. Алынган оксидди көмүртек менен калыбына келтирип, таза никель алынат.



[Палладий менен платина жаратылышта эркин түрүндө алтын, күмүш, палладий ж.б. асыл металлдар менен бирге учурайт.]

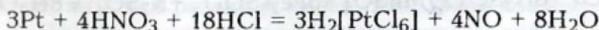
Никель физикалык касиети боюнча темир менен кобальтка жакын. Ал эми палладий менен платина суутекти жакшы адсорбциялашы менен айырмаланат. Ошондуктан алар катализатор катары көпчүлүк химиялык реакцияларды тездетүү үчүн колдонулат.

Никелдин химиялык активдүүлүгү кобальтка салыштырмалуу азырак. Бирок металлдардын электрохимиялык чыңалуу катарында суутекке чейин турат. Палладий күмүш менен коргошундун ортосунан ал эми платина болсо эң акыркы орунда турат.

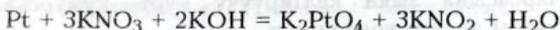
Никель ысытуудан NiS , NiCl_2 , NiBr_2 , Ni_2P , Ni_3P , NiAs_2 деген бирикмелерди пайда кылат. Ал HCl , H_2SO_4 акырындык менен аракеттенишип суутекти бөлүп чыгарат. Никель суюлтулган HNO_3 тө жакшы ээрийт. Кадимки атмосфералык басымда $80^\circ\text{--}100^\circ\text{C}$ никель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ пайда кылат.

Палладий өтө жогорку температурада PdO пайда кылып, бирок андан ары ысытканда ал ажырап кетет. Палладий I_2 , Cl_2 жана ысытканда S , P , As , C менен биригет.

Платина кычкылтектин таасирине туруктуу. Жогорку температурада ал хлор, фтор, күкүрт, мышьяк, фосфор, теллур менен реакцияга кирет. Платина падыша арагында гана эрийт.



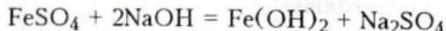
Щелочтор кычкылтектин эң күчтүү окисстендиргичтердин чөйрөсүндө платинаны эрте алышат. Платина менен щелочтуу металлдардын пероксиддери да реакцияга киришет.



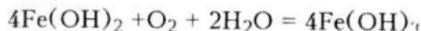
19.6. Темир триадасындагы металлдардын бирикмелери

Темир жана анын бирикмелеринин колдонулушу. Темир негизинен чоюнду жана болотту өндүрүүдө пайдаланылат. Чоюн менен болотсуз бир дагы өнөр жай иштей албайт. Мисалы боз чоюн (3-3.5 %), кара чоюн (2.7 %) автомобиль жана станок чыгаруучу өнөр жайларда, айыл чарба машиналарын жасоодо кеңири пайдаланылат. Хром кошулган чоюн (26 - 30 % Cr) химиялык аппараттарды, хром- никель кошулган куймалар - кыймылдаткычтарды, жез кошулгандары коленвалдарды, маховиктерди, алюминий кошулгандары - мештерди жасоодо пайдаланылат. Темирдин биологиялык мааниси да өтө чоң. Темир кандын гемоглобининин составына кирет. Адамдын организмде 3 г жакын темир болсо, анын үчтөн бири гемоглобиндин составында болот, да өпкөдөн кычкылтекти дененин бардык бөлүктөрүнө жеткирет. Мындан тышкары темир көк боордо жана боордо болот. Темир жетишпеген жаныбарлар оорууга чалдыгат. Темир өсүмдүктөргө да керектүү элемент, ал кычкылтектик алмашууда катышат. Кыртышта темир аз болсо да өсүмдөктөр хлорос ооруусуна чалдыгат, хлорофиллдин функциясы начарлайт, натыйжада өсүмдүктүн өсүшү басаңдай баштайт.

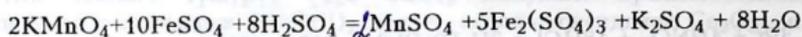
Темир бирикмелери жаратылышта кеңири таралган. FeO негиздик оксид болуп саналат, кислоталарда жакшы ээрийт, гидрооксиди орун алмаштыруу реакциясынан алынат.



Fe(OH)₂ негиздердин бардык химиялык касиеттерин көрсөтөт. Жаңыдан ачылган Fe(OH)₂ ак түстө болот, ал акырындык менен абада окстенүү менен саргыч тартып, акырында кара күрөң гидроксидге айланат:



Темир (II) туздарынын ичинен маанилүүсү $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ темир купоросу жана Мор тузу - $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ болуп саналат. Алар калыбына келтиргич катары химиялык лабораторияда колдонулат.



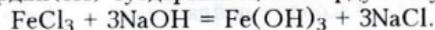
FeSO_4 аналитикалык химияда газдарды анализдөөдө кеңири пайдаланылат. Ал NO ну сиңирип алуу менен күрөң түстөгү $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$ комплексттик бирикмени пайда кылат. Мындан тышкары FeSO_4 , H_2S жана NH_3 сиңирип алуу үчүн жана жыгачтарды консервалоодо, сыя даярдоодо, тери, кездеме боёодо, айыл чарбасына зыян келтирүүчү курт-кумурскаларды өлтүрүүчү уулуу химикаттарды алууда колдонулат.

Темир (III) бирикмелеринин кеңири таралганы Fe_2O_3 . Анын үч модификациясы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (парамагниттүү), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ жана $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ферромагниттүү) белгилүү.

Fe_2O_3 көп өлчөмдө пиритти күйгүзүп, күкүрт кислотасын өндүрүүдө кошумча продукту катары алынат. Ал сууда жана щелочто эрибейт, кислоталарда жакшы эрийт, натыйжада темир (III) туздары алынат.

Fe_2O_3 сурик, мунио, охра деген ат менен бөөк катары, ал эми $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}$ рельестерди, чоюндарды кандоодо пайдаланылат.

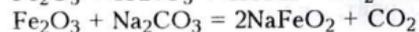
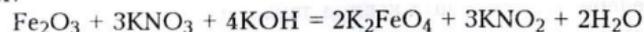
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ жаратылашта кен түрүндө кездешет жана, лабораторияда темирдин(III) туздарына щелочторду кошуудан алынат:



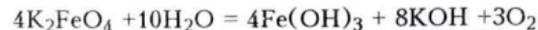
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ амфотердик касиетти көрсөтөт. Бирок негиздик касиети күчтүүрөөк. Ал кош туздарды-кварцтарды пайда кылат.



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ кислота катары H_3FeO_3 - ортоферрат, HFeO_2 - метаферрит кислоталарына туура келүүчү туздарды - феррат жана фериттерди пайда кылат.



Ал туздар реакцияга өтө жөндөмдүү келишет:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ түн коллоиддик эритмеси медицинада кеңири пайдаланылат.

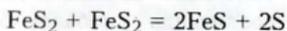
Темир (II, III) оксиддеринин аралашмалары Fe_3O_4 магнитке тартылуучу, электр тогун өткөргүч катары техникада, электролиттик ванналарда колдонуучу аноддорду даярдоодо пайдаланылат.

Темир ачык таштары индикатор катары аналитикалык химияда күмүш нитратын, аммоний радонида менен титирлөөдө колдонулат.

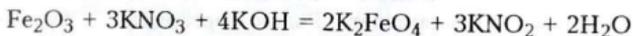
$Fe(NO_3)_3$ кездеме боодо ачыткыч катары пайдаланылат. Темир $Fe^{+3}(III)$ туздары эритмедеги ацетат ионун аныктоодо колдонулат. $Fe(CH_3COO)_3$ кочкул кызыл түстөгү зат.

Темир (III) роданиди $Fe(SCN)_3$ аналитикалык химияда Fe^{+3} сапаттык реактиви катары пайдаланылат. $FeCl_3$ сууда, эфирде, спиртте жакшы эрийт, ал күчтүү окистендиргич катары медицинада кан токтотуучу жана дезинфекциялоочу зат катары колдонулат.

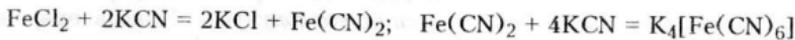
Пирит FeS_2 техникада темирди алууда жана күкүрт кислотасын өндүрүүдө колдонулат. Пиритте сульфиттик байланыш $[S]^{-2}$ пероксиддерге окшош. Ал бир жагынан калыбына келтиргич, экинчи жагынан окистендиргич касиетти көрсөтөт. Пиритке диспропорция реакциясы мүнөздүү жана ал күкүрттү алууда пайдаланылат.



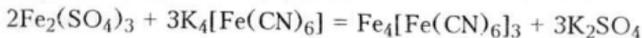
Темир (VI) бирикмелеринен темир кислотасынын H_2FeO_4 туздары - ферраттар алынган. Калий ферраты темир күкүмү менен селитраны ысытуудан алынат:



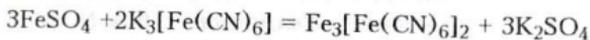
Темир оң жана терс заряддуу комплекстик иондорду пайда кыла алат. Алардын ичинен саргыч канга окшош туз $K_4[Fe(CN)_6]$ жана кызыл канга окшошу $K_3[Fe(CN)_6]$ маанилүү:



$K_4[Fe(CN)_6]$ темир (III) туздары менен күңүрт көк түстөгү берлин лазурунун чөкмөсүн берет.



Ал эми $K_3[Fe(CN)_6]$ темир (II) туздары менен ачык көк түстөгү турнбул көгүн пайда кылат:



Жогоруда көрсөтүлгөн эки реакция Fe^{+2} менен Fe^{+3} ажыратып билүү үчүн аналитикалык химияда кеңири пайдаланылат.

Кобальт жана анын бирикмелеринин колдонулушу. Кобальт негизинен куймалар түрүндө колдонулат. Болотко кобальтты кошсо, анын катуулугу жогорулайт. Хром, вольфрам жана кобальттан турган куйма - "стелит" өтө катуулугу менен айырмаланат жана кесүүчү аспаптарды жасоо үчүн колдонулат.

Жасалма түрдө алынган Co^{50} радиоактивдүү изотобу медицинада рак ооруусу менен каршы күрөшүүдө "кобальт пушкасы" деген ат менен колдонулат.

Кобальт бирикмелери мисалы, Ca_2O_3 өнөр жайда көгүш түстөгү айнектерди чыгарууда пайдаланылат.

Кобальт куймалары кислоталарга туруктуу келишет. 75 % CO - 13 % Si - 7 % Cr - 5 % Mn турган кобальт куймасы кислотага туруктуулугу жагынан платинадан өтөт.

Кобальт бирикмелери ар түрдүү боекторду, эмальдарды даярдоодо пайдаланылат. Кобальт өсүмдүктөр менен жаныбарлардын составында дайыма болот. Ал организмде гемоглобиндин синтезине катышат. Анемия ооруусуна каршы берилүүчү B_{12} витаминин составында кобальт болот. Кобальт көбүнчө өсүмдүктөр үчүн өтө керектүү, ал атмосферадагы азотту жакшы сиңирип алууга жардам берет. Эгерде кобальт кыртышта жана тоютта аз болсо, анда жаныбарлар "лизуха" (кургап кетүү) ооруусуна чалдыгат.

Родийдин платина менен болгон куймасы (90 % Pt - 10 % Rh) термопараларды жасоодо пайдаланылат. Родий зергердик буюмдарды жасоодо колдонулат.

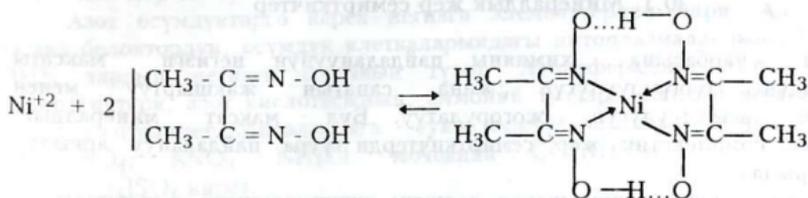
Иридий менен платинанын куймасы (90 % Pt - 10 % Rh) химиялык жактан туруктуу, катуу зат. Ушул куймадан "эталон метр" жасалган жана ал азыркы күндө Парижде сакталууда. Иридий менен осьмий куймасы саат механизмдерин, калемсаптардын учтарын жасоо үчүн колдонулат.

Никель жана анын бирикмелеринин колдонулушу. Никель өнөр жайда негизинен куйма түрүндө колдонулат. Никель кошулган болот чоюлчаак келип, жакшы иштетилет. Андан машиналардын, тепловоздордун тетиктери жасалат. Никельдин темир менен болгон куймасы 36 % Ni - 64 % Fe "Инварь" деген ат менен геодезиялык аспаптарды, өлчөөчү тасмаларды жасоодо колдонулат. Ал эми "платинитт" 36 % Ni - 1 % Cr - 63 % Fe болсо электр лампочкаларынын зымдары жасалат.

Никельдин жез менен болгон куймасынан ар түрдүү тыйындар тыйындар жасалган.

Реостаттардын зымдары : никелинден (31 % Ni , 56 % Cu , 13 % Zn), константинден (40 % Ni + 60 % Cu) жасалат. Нихромдон (60 % Ni + 40 % Cr) электрдик мештерди ысытуучу зымдар жасалат.

Никель негизинен металлдын бетин никелдөөдө кеңири пайдаланылат. Диметилглиоксим деген органикалык реагент эритмеден Ni^{+2} ни бөлүп алууда пайдаланылат. Ni^{+2} диметилглиоксим менен ачык кызыл ички комплекстүү чөкмөнү пайда кылат. Бул реакцияны Л.А.Чугаев ачкан жана аналитикалык химияда колдонулат:



Никелдин биологиялык таасири аз изилденген. Ал микроэлемент катары ферменттердин активдүүлүгүн жогорулатат, күкүрттүү аминкислоталарынын синтезин, Никель темир менен бирге канда гемоглобиндин пайда болушун жакшыртат.

Палладий зергердик иштерде жана “палладий” карасы деген ат менен катализатор катары колдонулат.

Таза платинадан ар түрдүү химиялык идиштер, электроддор жасалат. Мындан тышкары платина зергерчиликте, медицинада тишттин сыртын каптоодо, химиялык өнөр жайларда катализатор катары кеңири колдонулат.

Палладий менен платинанын галиддери көбүнчө металлдардын башка бирикмелерин алууда, ал эми $PdCl_2$, PdI_2 катализатор катары кеңири пайдаланылат. Аналитикалык химияда $PdCl_2$ абадагы CO ну аныктоо үчүн пайдаланылат. $PdCl_2$ менен нымдалган кагаз көмүртек (II) оксидинин таасиринен карарып кетет.

ХИМИЯЛЫК МЕЛИОРАЦИЯ ЖАНА ЭКОЛОГИЯГА БАЙЛАНЫШТУУ ПРОБЛЕМАЛАР

20.1. Минералдык жер семирткичтер

Айыл чарбасына химияны пайдалануунун негизги максаты өсүмдүктөрдүн түшүмдүүлүгүн жана сапатын жакшыртуу менен кыртыштын асылдуулугун жогорулатуу. Бул максат минералдык, органикалык, комплекстик жер семирткичтерди туура пайдалануу аркылуу ишке ашырылат.

Өсүмдүктөрдүн өсүшүн жөнгө салуучу, түшүмдүүлүгүн жогорулатуучу жана кыртыштын асылдуулугун жакшыртуучу химиялык бирикмелер жалпысынан *жер семирткичтерге* кирет. Химиялык составына жараша алар минералдык жана органикалык, ал эми алыныш шартына жараша - өнөр жайлык (азот, калий, фосфор минералдык жер семирткичтери), жергиликтүү (кык, чым көң, күл жана башка) болуп бөлүнөт.

Минералдык жер семирткичтер *жөнөкөй, татаал* жана *микро* жер семирткичтер болуп бөлүнөт. Жөнөкөй жер семирткичтерге азот, калий, фосфор, ал эми бор, цинк, молибден, марганец, жез, кобальт ж. б. - микро жер семирткичтерге таандык.

Комплекстик жер семирткичтер жөнөкөй жер семирткичтерге караганда кеңири колдонулууда. Себеби өсүмдүктөрдүн өсүшү үчүн керектүү өтө зарыл азык-заттар катары гана эмес, экономикалык жактан (ташып келүүдөгү транспорттук чыгымдар ж.б.) да пайдалуу. Азыркы мезгилде айыл чарбасында суюк комплекстик жер семирткичтер кеңири колдонулууда. Мындай жер семирткичтердин составында N, P, K ден башка экинчи азык заттары - Ca, Mg, S жана микроэлементтер Mn, B, Cu, Zn, Mo, Co болот, алар полифосфор кислотасынын негизинде алынат. Бирок бул комплекстик бирикмелерди колдонууда аны чачыратуучу машиналардын тетиктеринин дат басуусун эске алуу зарыл. Айыл чарба өсүмдүктөрүнүн түшүмдүүлүгүн жогорулатуу үчүн органикалык, органо-минералдык, комплекстик жер семирткичтерди колдонуу жакшы натыйжа берүүдө. Бул учурда өсүмдүктөр үчүн керек болгон азык заттардан тышкары кыртыштын гумусу жакшыртылат. Комплекстик, органо-минералдык жер семирткичтерге ар кандай өсүмдүктөрдүн чиринделери, чым көн, суу сактагычтардын түбүндө чогулган кылдыктар, сапропель ж. б. кирет. Шаардан чыкан таштандылар атайын жерлерде иштетилгенден кийин комплекстик жер семирткичтер катары колдонулат. Жалпысынан, жер семирткичтерди пайдаланууда алардын физика-химиялык касиеттерин, өлчөмүн, алыныш ыкмасын билип алуу, алардын ар бир түрүн максаттуу

пайдалану зарыл. Төмөн жакта өсүмдүктөргө өтө зарыл болгон жер семирткичтердин түрлөрүнө, алыныш ыкмаларына жана физика-химиялык касиеттерине кыскача токтолуп өтөлү.

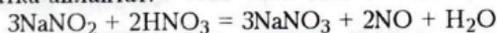
Азот жер семирткичтери.

Азот өсүмдүктөргө керек негизги элементтердин бири. Ал жөнөкөй, татаал белоктордун, өсүмдүк клеткаларындагы цитоплазмалардын РНК жана ДНК лардын негизги составын түзөт. Атмосферадагы азот, азот жер семирткичтери, азот кислотасынын, аммоний туздары азоттун негизги булагы болуп эсептелинет. Мисалы, ага - суюк аммиак, аммиак селитрасы NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , NH_4Cl , мочеви́на $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ жана аммиакаттар $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ кирет.

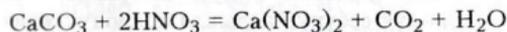
Натрий селитрасында NaNO_3 15-16 % азот жана 26 % натрий бар. Азот кислотасын алуучу заводдордо азот оксиддерин сода, щелочтор аркылуу адсорбциялоо менен алышат.



Андан ары азот кислотасынын жардамы менен пайда болгон нитритти нитратка айлантат:

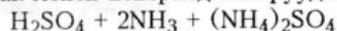


Кальций селитрасы $\{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\}$ 13-15 % азоту бар жер семирткич. Ал 40-48 %түү азот кислотасын акиташ менен нейтралдаштыруудан алынат:



Натрий селитрасы менен кальций селитрасын үрөн себердин алдында пайдалануу жакшы натыйжа берет.

Аммоний сульфатында $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 21 % азот бар. Ал күкүрт кислотасын аммиак менен нейтралдаштыруудан алынат.

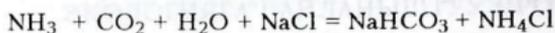


Аммоний сульфатын күкүрт кислотасын башка арзан минералдар $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ менен алмаштыруу аркылуу алууга болот. Эгерде натрий сульфатын пайдалансак, анда аммоний сульфатынан тышкары, химия өнөр жайында кеңири пайдалануучу сода алынат.



Натрий-аммоний сульфатында $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 16 % азот жана 2,5 % органикалык аралашма бар. Бул жер семирткич капролактан өнөр жайынын калдыгы болуп саналат. Кант кызылчасын өндүрүүдө кеңири колдонулат.

Аммонийдин хлориди NH_4Cl (24-25 % азот бар) сода өнөр жайынын таштанды продуктусу катары алынат.



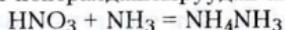
Бул жер семирткич хлордун көптүгүнө байланыштуу картошканын, тамекинин, жүзүмдүн, пияздын, капустанын түшүмдүүлүктөрүн төмөндөтүшү мүмкүн. Ошондуктан NH_4Cl ду күзүндө, дан өсүмдүктөрүнө ылайыктуу талааларга себишет.

Аммоний карбонаты $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (21-24 % азот бар) жана аммоний бикарбонаты NH_4HCO_3 (17 % азот бар) туруксуз келген жер семирткичтер. Аларды аммиактын, көмүр кычкыл газын жана суу буусунун жардамы менен алышат.



Аммоний карбонатынын жана бикарбонатынын өсүмдүктөргө тийгизген таасири аммиак селитрасына окшош, бирок аны тез аранын ичинде колдонуу керек.

Аммиак селитрасы NH_4NO_3 (34,6 % азот бар) азот кислотасын аммиак менен нейтралдаштыруудан алынат.



Аммоний селитрасы сууну өзүнө тез тартып алат. Ошондуктан алардын составына гипси, фосфорит жана сөөк ударын кошуп чыгарышат. Аммиак селитрасы бардык өсүмдүктөрдүн үрөнүн себүүнүн алдында колдонуу зарыл.

Мочевина (карбамид) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 46 % азоту бар амиддик формадагы жер семирткичтердин катарына кирет. Карбамидди алууда газ абалындагы аммиак жана көмүр кычкыл газы пайдаланылат.

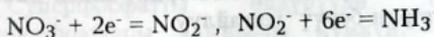


Карбамидди сүйбөлөө мезгилинде ал температуранын таасири астында өсүмдүктөрдү ууландыруучу биуретке өтүп кетиши мүмкүн:

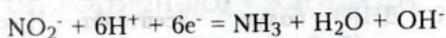


Ошондуктан карбамидди үрөндү себүүдөн 1-2 ай мурда колдонуу керек, бул учурда биурет кыртышта ажырап кеткенге үлгүрөт. Көпчүлүк учурда комплекстик жер семирткичтер катары аммиак селитрасы менен карбамидди жана аммиактын суудагы эритмелеринин аралашмалары (аммиакаттар) колдонулат. Мисалы, КАС аммиак селитрасы менен карбамиддин алашмасы. Бул ачык саргыч келген суюктук жана аны атайын жасалган цистерналарда

сакташат. Минералдык жана комплекстик жер семирткичтер аркылуу өсүмдүктөргө барган азот татаал айланыштардан кийин белоктун составына өтөт. Ушул жерде эскерте кетүүчү нерсе бар. Белоктун негизги составын түзүүчү амин кислоталарын өсүмдүктөрдүн организмдинде синтездөө үчүн азоттун калыбана келген формасы N^{3-} гана керек. Ошундуктан нитраттар, нитриттер өсүмдүктөрдүн тамырында аммиакка чейин углеводородтун жардамы менен айланышы керек.

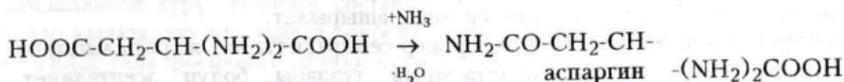


Нитраттын NO_3^- нитритке NO_2^- өтүшү молибдофлавопротеиддик ферменттин таасири астында, ал эми нитриттин аммиакка өтүшү жөнөкөй белоктордун жардамы менен ишке ашырылат, реакциянын натыйжасында бөлүнүп чыккан OH^- тобу кыртыштын кычкылдуулугун азайтат.



Нитраттык азот өсүмдүктөргө эч кандай зыян келтирбестен, көп өлчөмдө өсүмдүктөрдө чогула алат. Бирок мындай нитратты өсүмдүктөргө ашык пайдалануу жаныбарлардын жана адамдардын организмине тескери таасирин тийгизет.

Аммиактагы азот, эгерде өсүмдүк составында углеводдор аз болсо, өсүмдүктү уулантып коюшу мүмкүн. Ал эми өсүмдүктүн составында углеводдор көп болсо, анда ашыкча аммиактагы азот органикалык кетокислоталар: «козу кулак» $HOOC - CO - CH_2COOH$, кетоглутар $HOOC - CO - CH_2 - CH_2 - COOH$ жана фумар $HOOC - CH = CH - COOH$ кислоталары менен бирге аракеттенишип, алгач аминокислоталарды (аспаргин $HOOC - CH_2 - CH - (NH_2)_2 - COOH$ жана глутамин кислоталарын $HOOC - CH_2 - CH_2 - CH - (NH_2)_2 - COOH$ пайда кылат. Андан ары ал кислоталар аммиак менен кошулуп, кислоталардын амиддерин (аспаргинди, глутаминди) пайда кылышат. Мисалы:



Ал эми аспаргин менен глутамин андан ары өсүмдүктөрдүн дем алышынын натыйжасында пептиддик байланыштарды пайда кылып, белокторду түзөт. Өсүмдүктөрдүн организмдинде белоктун синтезделишинен тышкары аларды амин кислоталарына жана аммиакка ажырашы байкалат. Жаш өсүмдүктөрдө белоктордун синтези, ал эми өсүп жетилгендеринде белоктордун ажырашы жүрөт. Мисалы, өсүмдүктүн уруктарында амин кислоталары жана белоктор синтездеде баштайт.

Азоттун жетишсиздигинен өсүмдүктүн өсүшү начарлайт, жалбырактары кичерейип, өсүмдүктүн сөңгөгү ичкерет. Жалбырактары ачык жашыл, андан кийин саргай баштайт.

Өсүмдүктөрдүн азотту сиңиришинде башка катиондордун жана аниондордун ролу жогору. Аммиактын азоттун аш болумдуулугуна кальций, магний жана калий, ал эми нитраттык азоттун аш болумдуулугуна - молибден менен углеводдордун жардамы бар. Өсүмдүктөр жаңыдан өсүп келе жаткан мезгилде нитраттык азот жер семирткичтерин, андан кийинки өсүшүндө аммиактык жер семирткичтерин берүү ыңгайлуу.

Фосфор жер семирткичтери.

Фосфор жаныбарларга керектүү негизги элементтердин бири. Фосфор жана фосфор кислотасысыз бир дагы жандуу клетка болушу мүмкүн эмес. Клетканын ядросу болгон - нуклеопротеиддин составы фосфор кислотасынан турат. Нуклеопротеиддер белоктор менен нуклеин кислотасынын бирикмеси (РНК, ДНК) болуп эсептелет. Нуклеин кислотасынын составында 20 %ке жакын (P_2O_5 ке эсептегинде) фосфор бар. Фосфор көпчүлүк өсүмдүктөрдүн составында болуучу фитин, лецитин, кант фосфаттары ж.б. түрүндө кездешет.

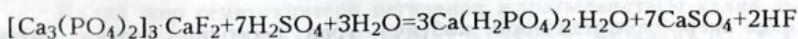
Фитин (изонитрофосфор кислотасынын *кальций-магний-калий* тузу) өсүмдүктөрдүн үрөнүнүн составында көп болот. Лецитин май сыяктуу фосфатиддер тобуна кирет жана өсүмдүк клеткасынын цитоплазмаларында кездешет. Фосфориддердин биологиялык ролу жогору, алардын таасири астында клеткалардагы ар түрдүү зат алмашуу процесстери ишке ашырылат. Кант фосфаттары - организмдеги канттардын фосфордук эфирлери. Булар дем алуу процессинде углеводдордун биосинтезинде (сахароза, крахмал, май, белок) негизги ролду ойнойт. Ошентип, фосфор биоорганикалык көпчүлүк заттардын составына кирүү менен организмдин жашоосун жөнгө салуучу негизги элементтердин бири, биосинтез мезгилинде сарпталган энергияны толуктап туруучу макроэргикалык зат (АТФ) катары фосфордун кызматы жогору. АТФ (аденозин үч фосфор кислотасы) бул негизги энергияны ташып жүрүүчү организмдеги акцептордун ролун аткарат. АТФнын таасири астында бүткүл организмдеги биосинтез процесси ишке ашырылат.

Өсүмдүктөргө керек болгон фосфор жер семирткичтери - жаратылыштагы жана синтезделүүчү фосфор кислотасынын туздары болуп эсептелинет. Жаратылыштагы апатиттер, фосфориттер фосфордун негизги булагы болуп саналат.

Апатит $[Ca_3(PO_4)_2]_3CaF_2$ - хлорапатит, фторапатит, гидроксил-апатит жаратылышта кендер түрүндө кездешет. Фосфориттер - фосфаттык минералдар ар түрдүү топурактардын составында болот. Составы боюнча фосфориттер фторапатитке окшош келишет, бирок андан айырмасы, ар түрдүү топурактын составындагы оксиддер менен чогуу кездешет. Апатиттер менен фосфориттер

фосфор жер семирткичтерин өнөр жайда алууда негизги сырьё катары колдонулат.

Жөнөкөй суперфосфат - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$ (14-15 % P_2O_5 бар) - фторапатитти же фосфоритти, күкүрт кислотасын иштетүүдөн алынат.

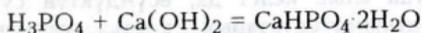


Суперфосфатты өндүрүүдө фосфор кислотасы, кальций гидрофосфоаттары алынышы мүмкүн. Суперфосфат күкүм, сүмбөлөнгөн түрүндө чыгарылат.

Кош суперфосфат - $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (40-50 % P_2O_5 бар) - кальций сульфаты кошулбаган жер семирткич. Өтө майдаланган фосфоритти концентрацияланган фосфор кислотасы менен иштетүүдөн алышат.

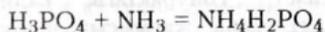


Преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25-35 % P_2O_5 бар) фосфор кислотасын кальций гидроксиди менен нейтралдаштыруудан пайда болот.



Преципитат лимон кислотасынын аммоний тузунда жакшы эрийт, колдонулушу кош суперфосфаттай эле жөнөкөй.

Аммофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (44 % P_2O_5 жана 11 % азоту бар). Аммиак менен фосфор кислотасынан алынат.



Ушундай эле ыкма менен диаммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ синтезделет. Диаммофостун составында 52 % P_2O_5 жана 20 % азот бар.

Фосфорит уну - жаратылыштагы фосфориттердин унга чейин майдаланган түрү. Негизги составы - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Фосфорит уну сууда жана начар кычкылдуу кыртышта эрибейт. Кыртыштын кычкылдуулугу жогорулаган мезгилде гана фосфорит унунун өсүмдүктөр үчүн таасири жогорулайт.

Томасшлак $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$ ($4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) (10 % P_2O_5) - фосфорго бай темир кендери менен акиташты кошуп иштетүүдөн алынат.

Фосфатшлактын химиялык составы томасшлакка окшош, бирок фосфордун үлүшү азыраак (8-12 % P_2O_5 бар). Ал фосфору бар чоюнду болотко айландыруудан алынат.

Нитрофоска составында азот, фосфор жана калий бар жер семирткич. Аны $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$ (K_2SO_4) суусуз ысытуудан алышат.

Фосфор кислотасынын ордуна кийинки убакта полифосфор кислоталарын колдонуу менен концентрацияланган комплекстик жер семирткичтерди алып жүрүшөт. Азыркы күндө *азот-фосфордук*, *азот-фосфор-калийдик* концентрацияланган суюк жер семирткичтер кеңири колдонулууда.

Фосфор жер семирткичтери көбүнчө үрөн себердин астында жана өсүмдүктөр дан байлаган мезгилде кошумча азыктандыруучу зат катары колдонулат, өсүмдүктүн түшүмүн жогорулатат. Фосфору жетишгүү өсүмдүктөрдүн даны чоң, анын составындагы канттын, крахмалдын саны көп болот.

Калий жер семирткичтери.

Калий өсүмдүктүн өсүшү үчүн керек болгон негизги үч элементтин бири. Өсүмдүктүн составында калий ион түрүндө кездешет, клеткалардын составына кирбейт. Бирок, фотосинтез мезгилинде АТФ нын пайда болушуна жардам берет, цитоплазмадагы коллоиддердин туруктуулугун жогорулатат. Натыйжада өсүмдүк убактылуу кургакчылыктан аз да болсо сакталып калат. Калий картошкада крахмалдын, кант кызылчасында канттын, жашылча жемиштерде моносахариддердин арбын топтолушуна алып келет да, өсүмдүктүн суукка, ысыкка, ар түрдүү бактерияларга чыдамдуулуктарын, клетка маңызынын осмотук басымын жогорулатат.

Калийдин жардамы менен өсүмдүктөрдө жогорку молекулалуу бирикмелер - целлюлоза, крахмал, гемицеллюлоза жана пектин заттарынын синтезделиши тездейт, катыйжада өсүмдүктөрдүн сөнгөгү жооноюп бекемдейт. Айыл чарба өсүмдүктөрүн калий, кальций, магний жана аммоний туздары менен азыктандыруу оң таасирин тийгизет. Топурактагы калийдин жетишсиздигинде өсүмдүктүн түшүмү азаят жана жагымсыз шарттарга туруктуулугу бир топ начарлайт. Калий жетишсиз өсүмдүктөрдүн түшүмүн көпкө сактоого болбойт. Калий жетишпеген өсүмдүктөрдүн жалбырактары эрте саргайып, четтери куурап калат. Жалпысынан калийдин жетишсиздигинен көпчүлүк биохимиялык процесстер кечендейт.

Өсүмдүктөрдүн клеткасында калий ион түрүндө гана топтолгондуктан ал терс заряддалган иондордун ассиметриясын сактап туруучу катион жана өсүмдүк клеткасы менен кыртыштагы эритменин ортосундагы электроддук потенциалдарды жөнгө салуучу ион катары кызмат кылат. Калий өсүмдүктөр жаныдан өсүп келе жатканда жана биомассасы көбөйө баштаганда өтө керек. Дан өсүмдүктөрү гүлдөгөндөн кийин калийдин өсүмдүктөргө келиши токтолот. Картошка, кант кызылчасы, капуста бардык учурда калийге муктаж болушат. Айрыкча картошка гүлдөгөн мезгилде, кант кызылчасы менен капуста түйүлгөн учурда калийди көп талап кылышат. Калий айрыкча өсүмдүктөрдүн жалбырактарында топтолот.

Кыртыштагы калий жер семирткичтер аркылуу толукталып турат. Өсүмдүктөгү, кыртыштагы жана жер семирткичтин составындагы калийдин саны K_2O аркылуу аныкталат. Көбүнчө калий жер семирткичтерин күзүндө себишет.

Калий жер семирткичтери негизинен жаратылыштагы калий туздарынын кендеринен алынат. Мисалы, сильвинит $KCl \cdot NaCl$, карналит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, нефелин концентраты $(K,Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, шенит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, ж.б.

Калий хлориди KCl (53-60 % K_2O бар) калий жер семирткич-теринин негиздүүлөрүнүн бири. Ал флотациялык жана галлургиялык ыкма менен сильвинит рудаларынан галлитти $NaCl$ бөлүп алуу аркылуу алынат. Бөлүп алуунун флотациялык ыкмасында KCl жана $NaCl$ ар түрдүү даражада нымдалышына, ал эми галлургиялык ыкмада - сууда эригичтиктерине негизделген.

Калий сульфаты K_2SO_4 (46-50% K_2O бар) шенит минералынан конверсия ыкмасы менен KCl жардамы аркылуу алынат:



Калий-магнезия $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ (29-46 % K_2O жана 9 %ке жакын MgO бар) жер семирткич хлорго сезгич өсүмдүктөрдү азыктандыруу үчүн колдонулат.

Калий нитраты KNO_3 , калий метафосфаты KPO_3 комплекстик жер семирткичтерге кирет.

Калий карбонаты (поташ) K_2CO_3 , составында 63-66,7 % K_2O бар, өсүмдүктүн күлүнөн алынган жер семирткич. Азыркы мезгилде KOH аркылуу CO_2 өткөрүү ыкмасы менен алынат.



Поташ кычкыл кыртыштагы өсүмдүктөрдү азыктандырууда кеңири, ал эми сильвинит $KCl \cdot NaCl$, карналит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ өтө аз өлчөмдө колдонулат.

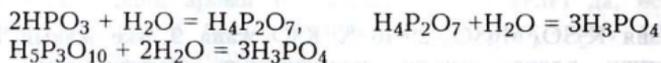
Цемент чаңы - цементти өндүрүүдө бөлүнүп чыккан кошумча продукт болуп саналат. Анын составында калий, кальций карбонаттары, бикарбонаттары болгондуктан калий жер семирткичтери катары кеңири колдонулат, анын составында гипс, кальций оксиди көбүрөөк болгондуктан кычкыл кыртыштагы хлорду сүйбөгөн өсүмдүктөрдү азыктандырууда негизги жер семирткич катары пайдаланылат.

20.2. Комплекстик жана органикалык жер семирткичтер

Эки же андан көп азык заттарынан жана микроэлементтерден турган жер семирткичтер *комплекстик жер семирткичтер* деп аталат. Комплекстик жер семирткичтерге *фосфор-калийлик, азот - фосфордук, азот - калийлик* жана *азот - фосфор - калийлик* туздар кирет. Алынуу ыкмаларына жараша бул жер семирткичтер татаал, татаал-аралашма, аралаш, катуу жана суюк болуп бөлүнөт.

Татаал комплекстик жер семирткичтерге калий селитрасы KNO_3 , аммофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, диаммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, фосфораммомагния NH_4MgPO_4 , полифосфаттар кирет. Булардын составы катион менен аниондон турат жана аралашмалары аз, азык заттары мол болот.

Кийинки кездерде татаал жер семирткичтертер катары полифосфаттар кеңири колдонулууда. Себеби полифосфат анионун пайда кылган P - O - P байланыш сууда оной гидролизге учурайт дагы, өсүмдүктүн өсүү процессиндеги кээ бир физика-химиялык процесстерге өз таасирин тийгизет. Бизге метафосфор HPO_3 , пирофосфор $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, триполифосфор $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, тетраполифосфор $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ ж. б. кислоталары белгилүү. Алар гидролиз реакциясынын негизиде бири бирине оной өтөт.

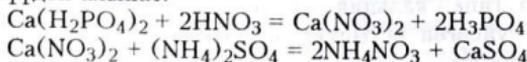


Полифосфор кислоталарын алуу үчүн жогорку температура жана вакуум керек:



Полифосфаттардын ичинен амоний $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, NH_4PO_3 , калий $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ жана калий метафосфаты KPO_3 колдонулат. Полифосфаттардын дагы бир өзгөчөлүгү алардын составына башка азык зат болуучу элементтерди да кошууга болот. Азот - фосфор - калий жер семирткичтери амоний полифосфатына NH_4Cl жана KCl кошуп ысытуудан алынат.

Татаал-аралашма комплекстик жер семирткичтерге нитрофоска $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 , NH_4Cl жана KCl , KNO_3 , CaSO_4 аралашмасы жана нитроаммофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl}$ кирет. Мындай жер семирткичтер жаратылыштагы фосфаттарды азот кислотасынын жардамы менен иштетүүдөн алынат:



Нитроаммофос моноамоний $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, диаммоний $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ фосфаттарынын негизинде калийди кошуп, азот-фосфор-калийи бар татаал-

аралашма алынат. Аралашма комплекстик жер семирткичтерди даярдоодо эч кандай химиялык процесстер жүрбөйт. Алар жөн гана ар түрдүү жер семирткичтердин механикалык түрдөгү аралашмалары болуп саналат. Аралашма комплекстик жер семирткичтердин физикалык касиеттерин жакшыртуу үчүн нейтралдаштыруучу заттарды - борду, акиташ ташын жана фосфорит унун кошушат. Азыр эки түрдүү аралашма жер семирткичтер чагарылат: МРТУ 6-08-141-69 маркасында суперфасфат менен фосфорит унунун аралашмасы (1:1) жана ТУ 6-08-336-75 маркасындагы калий хлориди менен жөнөкөй суперфосфаттын аралашмасы. Аралашма жер семирткичтерди даярдоодо негизинен эки жер семирткичтин ортосунда химиялык реакция жүрбөшү керек.

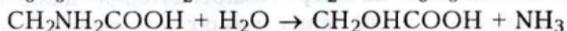
Суюк комплекстик жер семирткичтер негизги үч элементтен N, P, K ден башка Ca, Mg, S жана микроэлементтери бар Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo, Co туздардын эритмесинен турат. Полифосфор кислотасынын негизинде жасалган суюк комплекстик жер семирткичтер кеңири колдонулат. Фосфор кислотасынын кычкылдуулугун $pH=6,5$ ке чейин түшүрүү үчүн аммиак менен нейтралдаштырат. Азоттун санын көбөйтүү үчүн аммиак селитрасына мочевианы кошушат. Суюк комплекстик жер семирткичтерди пайдалануу учурунда гербициддерди, инсектициддерди жана микроэлементтерди кошуп чачууга болот. Мындай ыкма бир топ транспорттук чыгымды үнөмдөөгө өзүнүн чоң салымын кошот.

Органикалык жер семирткичтер.

Органикалык жер семирткичтерге канаттуулардын, малдын кыгы, факелин, чым көң, ачыган ар түрдүү таштандылар, сапропель, үй-тиричилигиндеги, коммуналдык чарбалардагы жана өнөр жайлардагы иштелип чыккан таштандылар кирет. Алардын составында өсүмдүктөргө керектүү болгон бардык макро- жана микроэлементтер болот. Органикалык жер семирткичтердин өсүмдүктөргө жана кыртышка тийгизген таасири чоң жана айыл чарба өсүмдүктөрүнүн түшүмүн жогорулатууга жардам берет. Минералдык жер семирткичтер менен чогуу пайдаланганда органикалык жер семирткичтердин эффективдүүлүгү бир кыйла жогорулайт. Себеби органикалык жер семирткичтердеги өсүмдүктөргө азык болуучу көпчүлүк элементтер минералдардын жардамы менен тез сиңирилип алынат. Органикалык жана минералдык жер семирткичтерди чогуу пайдалануунун дагы бир негизги себеби бар. Эгерде жалгыз эле минералдык жер семирткичтерди колдонсок, анда жердин үстүнкү кыртышынын составы өзгөрүлүп, кычкылдуулугу же щелочтуулугу бузулат. Ал эми органикалык жер семирткичтерди колдонуу аркылуу кыртыштын буфердүүлүгүн жогорулатып, кыймылдуу катиондорду кыртышка топтоп алабыз. Органикалык жер семирткичтерди колдонууда элементтин жаратылышта айланышына жакшы шарт түзүлөт, кыртыштын бетиндеги атмосферада кошумча CO_2 топтолот.

Органикалык жер семирткичтер кыртыштагы азот топтоочу бактерияларга, нитрификаторлорго ж.б. организмдерге азык зат, энергияны топтоочу катары кызмат кылат. Айрыкча органикалык жер семирткичтерди боз топурактуу, гумусу аз кыртыштарга пайдалануу зарыл.

Малдын кыгын жер семирткич катары пайдаланууда малдын алдын кургатуу үчүн салынган саман, чым көң менен кошо пайдаланганы дурус. Ал кыктын физика-химиялык жана биологиялык касиеттерин жакшыртат. Мындай жер семирткичтерди алдын ала ачытып, күзүндө пайдалануу натыйжалуу болот. Малдын алдын кургатуу үчүн салынган саман, чым көң малдын организмнен бөлүнүп чыккан суюктуктардын жана катуу заттардын, ар түрдүү микроорганизмдердин таасири астында ажырап, жөнөкөй минералдык заттарды-аммиактык азотту сиңирип алган азотко бай жер семирткичке айланат. Ал эми аммиак болсо малдын организмнен бөлүнүп чыккан суюктуктардын: мочевианын $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, гипур кислотасынын $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH}$, заара кислотасынын $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ ажырашынан пайда болот:



Заара кислотасы мочевианага айланып, андан ары аммиака ажырайт.



алантоин



Мындай болгондон кийин, эгерде малдын кыгын, таштандыларын туура эмес сактоодон азотту жоготуп коюшубуз мүмкүн.

Кийинки мезгилде органикалык жер семирткич катары ар түрдүү составдагы сапропелдер кеңири колдонулууда. Сапропел агын суулар сакталуучу көлдөрдүн, тосмолордун түбүнө чөгүп калган органикалык жана минералдык азык заттары бар, нымдуулугу жогору таштандылар. Анын составы жана өңү-түсү ар түрдүүчө, өнөр жайлардан, ишканалардан пайдаланылып агып чыккан жана жылдын ар кайсы мезгилинде топтолгон сууларга жараша болот. Ошондой болсо да сапропелдин негизги составы гумин кислоталарынан (11-43 %), фульво-кислоталар (2-24 %), гидролизденбей турган калдыктардан (5-23 %), гемипеллюлозадан (10-53 %), целлюлозадан (0.5-6.0 %), битумдерден (6-17 %) жана сууда жакшы эрий турган заттардан (2-14 %) турат. Сапропелдердин өңү-түсү алардагы эрип жүргөн заттардын жаратылышына жараша болот. Эгерде сапропелдин составында хлорофилл көп болсо анда анын өңү жашыл акиташ көп болсо - боз, калыбына келген темир көп болсо - кара, каротини көп болсо - кызгылт ж.б. болуп көрүнөт. Сапропелдин составында микроэлементтер да арбын. Кандай

гана составдагы сапропель болбосун аны жер семирткич катары пайдаланууда нымдуулугу 50 % тен ашпашы керек.

Органикалык жер семирткич катары мындан башка саманды, өсүмдүк калдыктарын, шаардан чыккан таштандыларды ачытып алып, көбүгчө күзүндө колдонсо болот.

Химиялык, тамак-аш, текстиль ж.б. өнөр-жайлардан жана коммуналдык чарбалардан пайдаланылып агып чыккан булганыч суулар менен жерди сугаруу даяр жер семирткичтерди берүү менен барабар. Бирок мындай сууларды пайдалануудан мурда атайын жасалган суу сактагычтарга жалпы эрежеге НСП-57 таянып топтоп, аларды экологиялык экспертиза аркылуу баалап, андан кийин колдонуу керек. НСП-101-57 эрежесине ылайык пайдаланылган сууларды топтоочу суу сактагычтар өзөндөн агып келегн суулар аркылуу агып кетүүгө ыңгайлуу жерлерде курулушу керек.

Мындай суу сактагычтарга бардык эле өнөр жайдан чыккан сууларды түздөн-түз топтоого болбойт. Мисалы, тери ийлетүүчү заводдордон, жүн жуучу фабрикалардан чыккан сууларды, алардагы ар түрдүү бактериялардан, гельминттерден ж.б. тазалангандан кийин гана коё берүүгө уруксат берилет. Ошондой эле коммуналдык чарбалардан агып чыккан сууларда да ар түрдүү бактериялар болгондуктан, аларды да түздөн-түз өзөн сууларына кошууга болбойт. Мисалы, мындай сууларда 7 ден - 200 гө чейин гельминттердин жумурткалары жана көп патогендүү заттар болот. Микрофлора, фауналардын таасири астында органикалык заттардын окистенишинен агын сууларда кычкылтек жетишсиз болуп калат. Ал эми кычкылтеги жетишсиз сууларда балыктардын жашай албастыгы баарыбызга маалим.

Ошондуктан коммуналдык чарбалардан агып чыккан сууларды жыл бою кабыл алуучу атайылап жасалган жерлерге (ЗПО) топтошот. Коммуналдык чарбалардан агып келген сууларды жер кыртышы аркылуу өткөзүп, бөлөк жерден агып чыккан суулардан тосуп алышат. Жердин кыртышы аркылуу өткөн мындай суулар бактериялардан, ар түрдүү курт-кумурскалардан, при таштандылардан тазаланат. Андан кийин тазаланган сууларды экологиялык экспертиза аркылуу текшерилет. Мында биринчиден органикалык заттардын окистениши үчүн канча кычкылтек керек болорун (БПК, ПХК) эсептеп чыгышат.

БПК-анализинде суудагы органикалык заттардагы көмүртекти жана суутекти окистендирүүчү кычкылтектин жалпы үлүшүн эсептешет.

ПХК-анализинде жалпы органикалык заттардын окистенүүсүнө керек болуучу кычкылтекти аныкташат. Бул эки чоң анализдин башка тазаланган суунун составындагы Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ жана нитраттык, аммонийлик азот жана фенол, формальдегид, хром, коргошун, калай сыяктуу элементтердин үлүшү текшерилет. Ушул текшерүүдөн кийин гана коммуналдык чарбалардан агып чыккан сууларды айыл чарба өсүмдүктөрүн сугаруу үчүн пайдаланууга болот.

Текстиль өнөр жайларынан, комволдук-нооту жана килем токуучу комбинаттардан агып чыккан сууларды түздөн-түз сугат иштерине колдонуу берүүгө болот. Мындай суулардын минералдуулугу 0,5-2,0 г/л, чөйрөсү начар кычкыл же начар щелочтуу, сульфат, хлорид, карбонаттуу келишет. Органикалык заттардын БПКсы 200 мг/л.

Ал эми кагаз чыгаруучу, пахтавы кайра иштетүүчү өнөр жайлардан агып чыккан суулардын минералдуулугу 2 г/л, составы карбонаттык-сульфаттык, реакциясы щелочтуу келет. Органикалык заттар өтө аз болот да, содасы 200-300 мг/л чейин жетет. Мындай сууларды содадан бөлүп алгандан кийин сугат иштерине колдонуу максатка ылайык.

Химиялык жана фармацевтик, синтедик булаларды, каучукту чыгаруучу өнөр жайлардан агып чыккан сууларды алдын алып нейтралдаштыруудан, натрийдин жана органикалык заттардын үлүшүн азайткандан кийин гана сугат иштерине колдонууга болот.

Тамак-аш өнөр жайларынан агып чыккан суулардын минералдуулугу 2-3 г/л, составы карбонат сульфаттуу жана начар кычкылдуу келет. Мындай сууларды натрий менен калийдин өз ара катышы талашка ылайыктуу. Ошондуктан мындай сууларды чөкмөлөрүнөн тазалап алып, сугат иштерине түздөн-түз колдонууга болот.

20.3. Микро жер семирткичтер

Өсүмдүктөрдүн нормалдуу өсүшү үчүн негизги үч элементтен N, P, K ден башка өтө аз сандагы (0,0001 % жакын) микроэлементтер айрыкча керек. Алардын жетишсиздигинен өсүмдүктөр ар түрдүү ооруга чалдыгып, андан ары өсүүсүн токтотуп, куурап калат. Микроэлементтердин таасири астында өсүмдүктөрдүн түшүмдүүлүгү жогорулайт, алар организмдеги углеводдук, азоттук алмашууларга, окстенүү-калыбына келүү процесстерине активдүү катышат. Микроэлементтер өсүмдүктөрдүн ар түрдүү ооруларга жана сырткы чөйрөгө чыдамдуулугун жогорулатат, жашыл жалбырактагы хлорофилдин үлүшүн көбөйтөт, фотосинтез кубулушун жакшыртат жана жалпы эле өсүмдүктүн өсүү процессиндеги ассимиляция тездейт.

Микроэлементтер нуклеин кислоталары менен ар түрдүү комплекстерди пайда кылып, рибосоманын физикалык касиеттерине, структурасына жана физиологиялык функциясына өз таасирин тийгизип, өсүмдүктөрдүн клеткалары аркылуу азыктануусун жакшыртат.

Микроэлементтер жетишпеген кыртыштарга тиешелүү жер семирткичтерди чачуудан өсүмдүктүн түшүмдүүлүгү 10-15 % ке чейин көбөйгөндүгү белгилүү. Бирок, микро жер семирткичтерди пайдаланууда айлана-чөйрөнү оор металлдар менен булгабоону эске алып, алардын кыртышта көп болуп кетишине жол бербөө керек.

Бордуу микро жер семирткичтер.

Өсүмдүктөрдүн составында бордун орточо үлүшү 0,0001 % же 1 кг кургак массадагы өсүмдүктө 1 мг бор болушу керек. Бор өсүмдүктөр үчүн бардык жашоо мезгилинде керек элементтин бири, айрыкча өсүмдүктүн жакшы гүлдөшүнө жана көп мөмө байлашына жардам берет. Бор жетишсиз учурда азык тамырлуу өсүмдүктөрдүн, тамекинин жалбырагы куурап, беденин саргайышы байкалат, өсүмдүктөр начар гүлдөп, мөмө байлашы начарлайт. Көп өлчөмдөгү бор өсүмдүктөр токсикоз, невроз илдеттерин пайда кылат да, жалбырактарын саргартып жиберет.

Айыл чарбасында бор жер семирткичтерин катары техникалык бор кислотасы, көбүнчө борсуперфосфат жана бор-магний кодонолат. Бор жер семирткичтерин кызылча, зыгыр, азык тамырлуу өсүмдүктөрдү, күн караманы ж.б. өстүрүү үчүн колдонушат.

Жездүү микро жер семирткичтер.

Өсүмдүктүн составында жез 0,0002 % же болбосо 1 кг кургак массага 2 мг жез туура болушу керек. Жез дифенолдорду окистендирүүчү жана монофенолду гидроксилдөөчү катализатордун - белоктордун, ферменттердин составына кирет. Жези бар фермент - цитохромоксидаза көбүрөөк изилденген, ал эми пластоганин белогу өсүмдүктүн өсүшүнө чон жардам берет. Демек, өсүмдүктөрдөгү жездин жетишсиздиги белоктордун, ферменттердин функциясын начарлатат жана өсүмдүктү хлороз, альбиноз, ак чума илдеттерине дуушар кылат. Жез мындан башка өсүмдүктүн суукка, кургакчылыкка, ысыкка чыдамдуулугун арттырат жана өсүмдүк организмдинде фосфордун топтолушуна жардам берет.

Жези бар микро жер семирткичтер катары жез сульфаты, спирттин калдыктары пайдаланылат, алар көбүнчө калий жер семирткичтери менен талаага күзүндө чачылат.

Марганецтүү микро жер семирткичтер.

Марганец бардык өсүмдүккө керек микроэлемент. Өсүмдүктүн составында 0,001 % марганец болушу керек. Марганец көпчүлүк ферменттердин составына кирүү менен окистенүү, фотосинтез процесстерине катышып, өсүмдүктүн канттуулугун көбөйтүп, андагы хлорофилдин үлүшүн жогорулатат, дем алуусун жакшырат. Ошону менен катар марганец өсүмдүктүн сырткы чөйрөдөгү иондорду тандап сиңирүүсүн жакшырат жана фосфордун эски жалбырактан жаңы жалбыракка өтүшүн тездетет. Эгерде кыртышта марганец таптакыр жок болуп калса, анда шалгам, капуста, помидор эч кандай түшүм бербей, өсүмдүктөр хлороз илдетине дуушар болушат.

Марганецтүү жер семирткичтери катары марганец рудаларын иштетүүчү өнөр жайлардын калдыктары колдонулат. Кымбат баалуу марганец сульфаты

$MnSO_4$ теплицаларда гана колдонулат. Кийинки күндөрдө анын ордуна марганецтелген суперфосфат колдонулууда. Марганец жер семирткичтерин үрөндү себердин алдында колдонуу ыңгайлуу.

Молибдендүү микро жер семирткичтер

Молибден өсүмдүктөрдүн 1 кг кургак массасында 0,1-20 мг чейин болушу керек. Ал өсүмдүктүн составындагы нитратгы нитритке чейин калыбына келтирүүчү ферменттердин составына кирип, азот чогултуучу микроэлемент катары кызмат кылат. Ошондуктан молибдендин жетишпегендигинен өсүмдүктөгү азот алмашуу бузулат дагы, организмде көбүнчө нитраттар топтолуп калат. Ал эми жаныбарлардын организмдеги ашыкча нитраттар канцерогендүү бирикмелердин - нитрозоаминдердин топтолушуна алып келет. Мындан тышкары фотосинтезге, өсүмдүктүн дем алуусуна жана нуклеин кислоталарынын биосинтезине, фосфордун өсүмдүккө топтолушуна таасирин тийгизет. Бирок молибдендин нормасы көбүрөөк болуп кетсе, өсүмдүктөр токсикоз илдети менен, ал эми адам баласы богоч ооруусу менен ооруйт. Мындай учурда тоютка жана тамакка молибден туздарын кошуп берүү жакшы натыйжаны берет.

Молибден жер семирткичтери катары аммоний молибдаты, молибден кошулган суперфосфаттар колдонулат. Аммоний молибдатын $(NH_4)_2MoO_4$ фосфор-калий жер семирткичтери менен бирдикте колдонгондо жакшы натыйжа берет. Алар үрөндү себээр алдында колдонулат.

Цинктүү микро жер семирткичтер.

Цинк өсүмдүктүн дем алуусун жөнгө салуу менен бирге анын суукка жана ысыкка чыдамдуулугун жогорулатат, ал өсүмдүктөрдүн фосфорду сиңирип алуусуна жардам берет. Цинк өсүмдүктүн мембранасын калий жана магнийге карата өткөрүмдүүлүгүн өзгөртөт. Эгерде кыртышта цинк жетишпесе, анда өсүмдүктүн организмде органикалык эмес фосфор топтоло баштап, органикалык фосфордун үлүшү азаят. Цинк көпчүлүк ферменттердин составына кирүү менен хлорофилдин топтолушуна, фотосинтездин жакшы жүрүшүнө көмөктөш болот. Өсүмдүк составында цинк жетишпегенде, крахмал, сахароза, органикалык кислоталардын үлүшү азаят, белоктун жалпы синтези бузулат. Цинктүү жер семирткичтери Орто-Азиянын талааларында 1 кг кыртышка 1,4-1,8 мг туура келгендей колдонулат. Цинк жер семирткичтери катары $ZnSO_4$ жана цинк белиласын өндүрүүчү өнөр жайлардын таштандылары - полимикрo жерсемиркич (ПМУ-7) колдонулат.

Кобальттуу микро жер семирткичтер.

Өсүмдүктө 0,00002 % кобальт болот. Ал негизинен РНК жана ДНК синтездөөгө көмөктөшөт. Кобальт окситенүү-калыбына келүү, фотосинтез

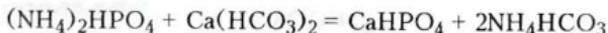
процестерине катышып, организмде азот топтоо системасына өз таасирин тийгизет. Кобальттуу жер семирткичтер үрөндү себээрдin алдында колдонулат.

20.4. Кыртышты химиялык мелиорациялоонун негиздери

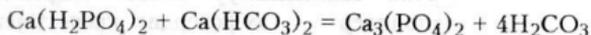
Кычкылдуу кыртыштар.

Өсүмдүк өсүүчү жер кыртышы андагы минералдык жана органикалык азык заттардын составына жараша кара топурактуу, боз топурактуу, кумчополуу ж.б. болуп бөлүнөт. Кыртыштагы жалпы азык заттардын составы айдоо жерлеринин канчалык түшүм берүү жөндөмдүүлүгүн аныктайт. Ошондуктан ар бир айдоо айянттагы кыймылдуу азоттун, фосфордун, калийдин үлүштөрүн агрохимиялык анализдердин жардамы менен аныктап туруп, ал жерлерге тиешелүү органикалык, минералдык жер семирткичтерди колдонуу, кыртыштын сиңирип алуу жөндөмдүүлүгүн билүү зарыл.

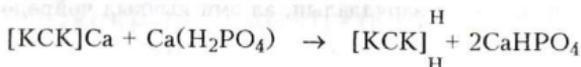
Кыртыштын ар түрдүү анвондорду, молекулаларды эритмелерден ичинен кармап алуучу *кыртыштын сиңирип алуу комплекси* (КСК) деп аталат. Аны биологиялык механикалык, физикалык жана физиака - химиялык деп бөлүп жүрүшөт. Кыртыштын химиялык сиңирип алуу жөндөмдүүлүгү кыртыштагы эрип жүргөн туздардын бири-бири менен аракетенишип, эрибеген же начар эриген комплекстерди пайда кылуусу менен байланыштуу. Мисалы,



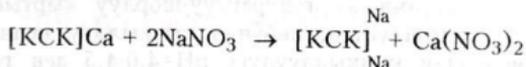
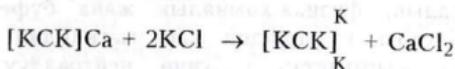
Бул реакция кыртыштын фосфор кислотасын сиңирип алуу жөндөмдүүлүгү менен байланыштуу. Кыртыштын фосфорду сиңирип алуусу боз топурактуу жерге суперфосфатты пайдаланган учурда байкалат.



Жогорку химиялык реакцияларды кыскартып, схема түрүндө жазсак болот.

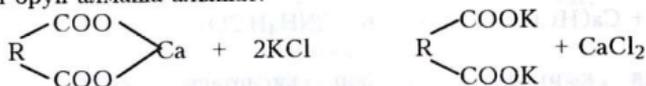


Кыртыштагы майда дисперстүү, минералдык же органикалык терс заряддалган колонддик бөлүкчөлөрдүн эритмедеги башка катиондорго алмашуу сиңирип алынган катион эквиваленттүү түрдө орун алмашышы *кыртыштын физика-химиялык сиңирип алуу же айырбаштоо жөндөмдүүлүгү* деп аталат

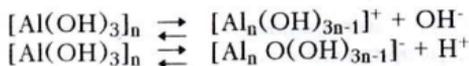


Демек кыртыштын мындай физика-химиялык сиңирип алуу жөндөмдүүлүгү катиондордун орун алмашуу реакциясына байланыштуу болгондуктан, аны кыртыштын айырбаштоочу сиңирип алуу жөндөмдүүлүгү деп аташат. Кыртыштагы минералдык, органикалык жогорку дисперстүү коллоиддик бөлүкчөлөрдүн айырбаштоочу сиңирип алуу жөндөмдүүлүктөрүн жалпысынан кыртыштын сиңирип алуу комплекстери КСК деп билебиз.

Кыртыштын сиңирип алуу комплекстеринин составына гумин, фульвокислоталары жана алардын туздары (органикалык коллоиддер) жана топурактын составындагы оксиддер, силикаттар (минералдык коллоиддер) кирет. Органикалык жана минералдык коллоиддердин сиңирип алуу жөндөмдүүлүктөрү алардын көпчүлүгүнүн терс заряддалган бөлүкчөлөрүнө байланыштуу. Минералдык коллоиддердин ичинен алюминийдин жана темирдин гидрооксиддеринин коллоиддик бөлүкчөлөрүнүн заряддары оң болот. Органикалык коллоиддердеги терс заряддар жана алардын айырбаштоочу жөндөмдүүлүгү гумин кислоталарынын карбоксил - COO^- , фенолдун гидроксил OH^- топторуна байланыштуу. Гумин кислоталарынын молекуласындагы төрт карбоксил группасынын ичинен, нейтралдуу жана кычкыл чөйрөдө, экөө гана орун алмашууга жөндөмдүү келишет. Алардагы эки суутектин иону катиондор менен алмашышат, гумиттерди пайда кылат. Гумустун составындагы мындай катиондор эритмеде оңой эле башка катиондор менен орун алмаша алышат.

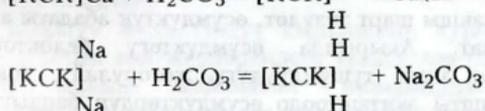
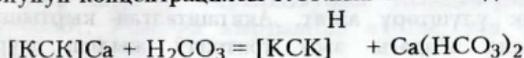


Минералдык коллоиддердеги терс заряддар минералдардын составына жараша болот. Мисалы, алюмогидроксиддин октаэдрдеги минералдарда - алюмосиликаттарда AlO_2^- иондоруна байланыштуу болот. Кыртыштагы минералдар, минералдык коллоиддер амфотердик касиеттерди да көрсөтө алышат. Мисалы, алюминий менен темирдин коллоиддик гидрооксиддери щелочтуу чөйрөдө оң заряддалып, ал эми кычкыл чөйрөдө терс заряддалып калышат:

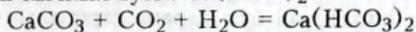


КСК аркылуу сиңирилип алынган катиондордун составы кыртыштын дисперстүүлүгүнө, физика-механикалык, физика-химиялык жана буфердик касиеттерине таасирин тийгизет. Мисалы, кальцийдин жана магнийдин иону менен каныккан кара топурактуу кыртыштар көбүнчө нейтралдуу же кычкылдуулугу төмөн келишет. Ал эми ак топурактуу-шорлуу кыртыштар сиңирип алынган негиздери аз болгондуктан, көбүнчө кычкылдуу келишет. Негизинен кыртыштагы эритмелердин кычкылдуулугу $\text{pH}=4,0-4,5$ ден төмөн

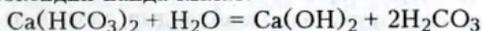
болгондо көпчүлүк өсүмдүктөр өспөйт. Ал эми кыртыштын кычкылдуулугунун жогорулап кетишине, биринчиден, кыртышта эрип жүргөн органикалык кислоталар жана CO_2 түздөн-түз көмөктөш болушат. Экинчиден, кыртыштагы химиялык реакциялардын - алюминийдин, темир туздарынын гидролизинин натыйжасында пайда болгон кислоталардын эсебинен жалпы суутек катионунун концентрациясы КСКнын составында көбөйүп кетет. Мисалы:



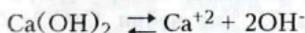
Кыртыштын кычкылдуулугун төмөндөтүү үчүн органикалык жер семирткичтерди чачуу жана акиташтоо керек. Акиташты кычкылдуу жерге чачканда андагы CO_2 жана H_2O таасири астында эрибеген CaCO_3 сууга жакшы эриген кычкыл тузга $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ айланат.



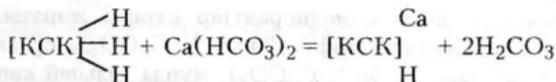
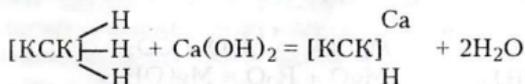
Ал эми кальций гидрокарбонаты сууда жакшы эридиктен кальций гидрооксидин пайда кылат.



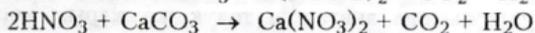
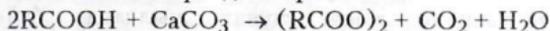
Кальций гидрооксиди күчтүү электролит болгондуктан, ал иондорго тез эле ажырап кетет:



Ошентип, бош жүргөн кальций катиону КСК дагы мурдагы сиңирилип алынган суутектин ионун сүрүп чыгарып, кыртыштын кычкылдуулугун азайтат:

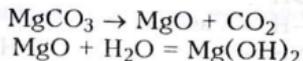
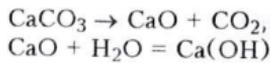


Мындан тышкары акиташ эркин гумин кислоталарын ж.б. органикалык кислоталардын жана нитрификация процессинин натыйжасында пайда болгон азот кислотасын нейтралдаштырат.



Кыртышты акиташтоо жалаң гана эритменин кычкылдуулугун азайтпастан, өсүмдүктөрдүн өсүшүнө жагымдуу таасирин тийгизген микрофлоранын жашоосуна жардам берет. Акиташтагы кальций, кыртыштагы коллоиддердин коагуляциясын жөнгө салып, кыртыштын структурасын жакшырат, борпоң кыртыштар нымдуулукту жакшы сакташат. Кыртышты акиташтоонун натыйжасында өсүмдүктөргө зыян келтирүүчү алюминий, темир жана марганецтин нормадан ашык үлүштөрү азаят. Акиташталган кыртыштарда түймөк бактериялардын жана абадагы азот топтоочу жылып жүрүүчү жаныбарлардын жашоолоруна жакшы шарт түзүлөт, өсүмдүктүн абадагы азотту сиңирип алуусу жакшыртылат. Акырында өсүмдүктөгү белоктордун, каротиндин саны көбөйөт дагы анын түшүмдүүлүгү жогорулайт, тоютун баалуулугу артат. Бирок кыртышты акиташтоодо өсүмдүктөрдүн бардык жер семирткичтерди сиңирип алуусу бирдей болбойт. Акиташталган кыртыштар бир жагынан өсүмдүктөрдүн азот, фосфор жана молибден жер семирткичтерин оңой сиңирип алуусуна ыңгайлуу шарт түзсө, экинчи жагынан алардын калий, бор жана марганец жер семирткичтерин сиңирип алуусун начарлатат. Ошондуктан кыртышты акиташ менен иштетүүдө бул карама-каршылыктарды эске алуу зарыл.

Кыртышты акиташтоочу мелиоранттарга бор, акиташ ташы CaCO_3 , доломит CaCO_3 , MgCO_3 , акиташ чыгаруучу өнөр-жайлардын таштандылары, домна жана мартен шлактары кирет. Акиташ ташы жана бор негизинен кальцит минералынан CaCO_3 турат, азыраак санда доломит MgCO_3 кошулган болот. Башка бирикмелердин, темирдин, марганецтин эсебинен ал ар түрдүү түскө жана катуулукка ээ болот. Бордун составында 55 %ке чейин CaCO_3 болот, акиташтан айырмасы жумшак келет. Доломит 54,4 % CaCO_3 жана 45,6 % MgCO_3 турат, акиташ ташына жана борго караганда катуу минерал. Жаратылыштагы минералдар, акиташ, бор, доломит, акиташ жана доломит унун алуудагы негизги сырьё болуп саналат. Кыртышты акиташтоочу мелиорант катары бышырылган жана өчүрүлгөн акиташтар да колдонулат:



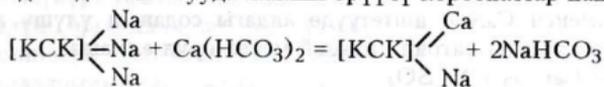
Булardan тышкары акиташтоочу мелиоранттар катары жаратылыштагы жумшак акиташтар; мисалы, акиташ торфу (70-98 % CaCO_3), органикалык, минералдык аралашмасы бар ыш (80-95 % CaCO_3), мурда кальций көп, кургак калган көлчүктөрдүн түбүндөгү минерал, мергель (25-50 % CaCO_3) жана ылай, кум аралашкан минерал пайдаланылат. Кыртышты акиташтоочу жер семирткичтер кыртыш менен акырындап аралашат. Ошондуктан кыртышты акиташтоонун жыйынтыгы экинчи жана үчүнчү жылдарда байкалат. Кыртыштын кычкылдуулугуна жараша акиташты толук же жарым нормада, малдын кыгы менен аралаштырып берүү ыңгайлуу болот.

Шорлуу жана туздуу кыртыштар.

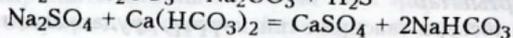
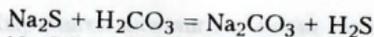
Өсүмдүктөрдүн өсүшүнө тескери таасирин тийгизүүчү, сууда жакшы эрий турган бир валенттүү металлдардын өзгөчө натрийдин туздары менен каныккан кыртыштар шорлуу же туздуу кыртыштар деп аталат. Шорлуу кыртыштагы туздун катмары туздуу кыртышка караганда жукараак болот. Туздуу кыртыштар шорлуу кыртыштардын уламдан-улам калындап топтолушунан пайда болот. Мындай кыртыштар кургак, ээн талааларда жарым чөлдөрдө көбүрөөк кездешет.

Шорлуу жана туздуу кыртыштар, кургак талаа, жарым чөл жана чөл зооналарынын көп жерлериндеги туздуу тоо-тектердин бузулушунан жана жер бетине жакын жайгашкан минералдык жана туздуу суулардын бууланшынан, туздуу жерде өскөн өсүмдүктөрдүн куурашынын натыйжасында кыртыштын үстүнкү бетинде туздардын топтолуусунан пайда болот. Мындай кыртыштагы туздардын составы негизинен карбонаттардан жана сульфаттардан турат. Көбүнчө кыртыштын сырткы бетинде сода көп топтолот, себеби ал хлориддерге, сульфаттарга караганда сууда начар эрийт. Шорлуу кыртыштар сугат иштерин туура эмес жүргүзүүдөн да пайда болот. Эгерде жер алдындагы минералдык суулар кыртышка жакын жайгашса (1,5-2 м) жана кыртыштын структурасы начар болсо, анда алар күндүн ысыгынан жаракалар аркылуу тез эле бууланып, кыртыштын үстүнкү бети туз катмары менен капталып калат.

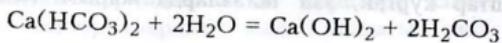
Шорлуу кыртыштын үстүнкү бетинде, топтолгон туздар сууда жакшы эригендиктен, алар күчтүү электролиттердин ролун аткарат. Ошондуктан кыртыштагы калий, натрий ж.б. металлдардын таасири астында коллоиддер майдаланууга дуушар болушат. Өтө майдаланган минералдык ж-а органикалык коллоиддер өсүмдүктөргө азык болуучу заттар менен кошо сууга жуулуп кетет. Натыйжада кыртыштын нымды, абаны сактоо режими бузулат да, ал нымдуу кезде жабышчаак келип, суунун кыртышка терең сиңишине тоскоол болот. Ал эми кургак кезинде катып калып, жарылып кетет. Жаракалар аркылуу кыртыштагы суулар тез буулангандыктан мындай кыртышта өсүмдүктүн тамыры начар таралып, түшүмдүүлүгү начарлайт. Кыртыштын натрийден башка катиондор менен орун алмашуусунун натыйжасындагы кыртыштагы эритмеде сода жана сууда жакшы эрүүчү карбонаттар пайда болот.



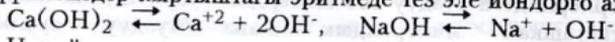
Кыртыштагы сода биялогиялык ыкма менен жана минералдык эришинен пайда болот. Өсүмдүктөрдүн калдыктары минералдык заттардын таасиринен чирип, азот, күкүрт, көмүр кислоталарынын туздарын пайда кылышат. Натыйжада аниондор өсүмдүктөр аркылуу сиңирилип алынат, ал эми натрий катиондору кыртыштагы көмүр кислотасы $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$, суудагы $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ менен аракеттенишип, соданы пайда кылат:



Кыртышта пайда болгон карбонаттар, гидрокарбонаттар сууда эрип, гидролиздин натыйжасында начар кислотаны H_2CO_3 жана күчтүү негиздерди NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ пайда кылат, мисалы:



Күчтүү негиздер кыртыштагы эритмеде тез эле иондорго ажырап кетишет.



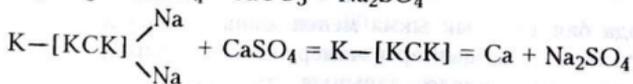
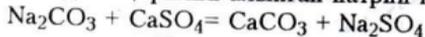
Натыйжада кыртыштагы эритменин составындагы гидроксил ионунун концентрациясы $[\text{OH}^-]$ жогорулап, эритме щелочтуу реакцияны көрсөтөт.

Шорлуу кыртыштагы топтолгон натрий ж.б. металлдардын туздарын суу менен оңой эле жууп таштоого болот. Ал үчүн кыртышты терең айдап, сугаруу керек. Кыртыштан агып чыккан туздуу сууларды терең казылган дренаждар аркылуу атайылап жасалган көлмөлөргө агызып кетүү керек. Мындай мелиорациялык иштерди кеч күздө, качан гана жер астындагы суулар тереңдеп кеткен мезгилде гана жүргүзүү талапка ылайык. Кыртышты суу менен жууп таштагандан кийин мындай жерлерге шорлуу топуракка чыдамдуу келген өсүмдүктөр себилет.

Кыртыштын шорлуулугун мындай ыкма менен жоюуда экинчи шорлуулукту болтурбоого аракет кылуу керек. Ал үчүн суугаруу, дренаж казуу иштерин туура жүргүзүш, жер астындагы суулардын канчалык тереңдикте жатканын аныктоо зарыл. Дренаж үчүн казылган каналдардын түбүн суу өткөрбөөчү материалдар менен каптап коюу талапка ылайык.

Бирок кыртыштын щелочтуулугун суу менен жууп таштоо ыкмасы менен кетире албайбыз. Ошондуктан шорлуу жана туздуу кыртыштарды жакшыртуу үчүн аны гипс кошулган мелиоранттар менен иштетүү керек. Шорлуу кыртыштарды гипс менен иштетүүдө, кошумча органикалык жана азот $\{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\}$, фосфор (жөнөкөй суперфосфат) жер семирткичтерин кошо берип, аянтты терең айдоо керек.

Кыртышты гипс менен CaSO_4 иштетүүдө андагы соданын үлүшү азаят жана КСКда сиңирилип алынган натрий кальций менен орун алмашат.



Пайда болгон натрий сульфаты атайын жасалган дренаждар аркылуу суу менен жуулуп ташталат. Соданын азайышы менен кыртыштын щелочтуулугу төмөндөйт, ал эми КСКдагы натрийдин кальций менен орун алмашышы

кыртыштагы коллоиддик бөлүкчөлөрдүн биригишин-коагуляциясын жакшыргат. Натыйжада кыртыштын физикалык, механикалык, химиялык касиеттери жакшырып, органикалык жана минералдык коллоиддердин кайра топтолушуна шарт түзүлөт. Кыртыш борпоң тартып, андагы сойлоо жүрүүчү микроорганизмдердин жашоо шарты жакшырат.

Кыртышты гипстөөчү мелиоранттарга өтө майдаланган кальцийсульфаты $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фосфор, гипс, цемент өндүрүүчү өнөр жайлардын калдыктары, ылай аралашкан гипс ж.б. кирет.

Кальций сульфатын CaSO_4 жаратылыштагы гипс кендеринен өтө майдалап алышат. Томолоктошуп калбас учун майдаланган гипстин нымдуулугу 8 %тен ашпашы керек.

Фосфор гипс фосфор жер семирткичтери жөнөкөй жана кош суперфосфатты өндүрүүдөгү таштандылар болуп саналат. Өтө майдаланган фосфор гипсте 70-75 % CaSO_4 жана 2-3 % фосфор болот.

Ылай аралашкан гипс майдаланган түрүндө жаратылышта кездешет. Анын составында 60-90 % CaSO_4 жана 1-10% ылай болот. Бардык гипстөөчү мелиоранттар ак түстөгү, нымдуулукту сүйбөгөн күкүмдөр, аларды кургак жерде сакташат. Гипс жалаң гана кыртыштын щелочтуулугун азайтуучу химиялык мелиорант болбостон, ал жакшы жер семирткич болуп саналат. Анын составында өсүмдөктөргө керек болуучу кальцийден башка күкүрт бар. Эгерде өсүмдүккө күкүрт жетишпесе, анын өсүшү жана түшүмү начарлайт. Өсүмдүк күкүрттү кыртыштан SO_4^{2-} аниону жана абадан SO_2 түрүндө сиңирип алат. Күкүрт өсүмдүк организмдинде калыбына келген формасында ар түрдүү белоктордун, кээ бир витаминдердин, ферменттердин, өсүмдүк майларынын составында кезигет.

Белоктордун негизги компоненти болгон амин кислоталарынын: метионин, цистин жана цистеиндин молекулаларынын составына күкүрт бири-бирине оной айлануучу (-S - S -) жана (-S - H) топтору түрүндө жолугат. Дисульфит жана гидросульфо- топторунун бири-бирине оной өтүшү, өсүмдүк организмдеги амин кислоталарынын окстенүү - калыбына келүү процесстерине активдүү катышын шарттайт.

Күкүрт тиамин (B_1) жана биотин витаминдеринин составына кирүү менен өсүмдүк организмдинде зат алмашууну жакшыргат. Тиамин жана биотин витаминдери органикалык амин кислоталарынын карбоксил, амин группаларынын орун алмашуу реакцияларына катализатор болуу менен кээ бир ферменттердин составына кирет. Ошондуктан күкүрт өсүмдүк организмдиндеги углеводдук жана азоттук алмашууларга активдүү катышат.

Кыртыштын эрозиясы. Бузулган кыртышты калыбына келтирүү.

Кыртыштын эрозиясы деп, суунун жана шамалдын таасири астында кыртыштын структурасынын бузулушун айтабыз. Жердин үстүнкү бети агын суулардын, кардын, жаан сууларынын таасири астында майдаланып агып

кегиши суу эрозиясы деп аталат. Мындай кыртыштарды көп пайдалануудан андагы азык заттар кескин түрдө азаят.

Сызыктуу суу эрозиясы каптал жерлердеги жылгалардан топтолуп аккан жамгырдын, кардын сууларынан пайда болот. Себеби мындай учурда кыртыштын капиллярдык түтүкчөлөрү агып келген таштандылар менен бүтөлүп калат дагы, суу кыртышка сиңбестен, агып кетет. Акырындык менен жылганы тереңдетип отуруп, кичинекей арыкты жарга айландырып салат. Сызыктуу суу эрозиясы көбүнчө сел жүргөндөн кийин пайда болот.

Аба эрозиясы деп, катуу шамалдын, бороондун, куюндун таасири астында борпон жана айдалган, малаланган жерлердин үстүнкү бетинин топурактарынын майдаланып учуш кетишин түшүнөбүз.

Негизинен кыртыштын эрозиясы жер шарында кеңири таралган кубулуш. Эрозиянын натыйжасында кыртыштагы минералдык жана органикалык коллоиддер, гумус заттары азайып, кыртыштын физикалык, механикалык физика-химиялык касиеттери начарлайт. Эрозияга дуушар болгон кыртыштардын нымды жана абаны сактап калуу жөндөмдүүлүгү начарлап, ным кезинде жабышчаак, ал эми кургаганда катып калат. Мындай шартта кыртыштагы сойлоп жүрүүчү жаныбарлардын жашоо шарты кыйындап, көпчүлүк ферменттердин активдүүлүгү азаят, өсүмдүктөрдүн өсүшү начарлап, түшүмдүүлүгү начарлайт. Кыртыштын эрозиясы жалаң гана өсүмдүктүн өсүшүнө тескери таасирин тийгизбестен, суу менен кошо бакчага, бак тигилген аянттарга, сугат иштери үчүн атайылап курулган курулуштарга ж.б таштандыларды агызып келүү менен, кошумча материалдык чыгымдын жумшалушына алып келет. Ошондуктан кыртыштын эрозиясына каршы күрөшүү бүткүл элдин милдети.

Биздин өлкөдө кыртыштын эрозиясын изилдөөчү атайын институттар, тажрыйбалык станциялар бар. Өкмөтүбүз тарабынан 1967- жылкы "Кыртышты суу жана аба эрозиясынан сактоо" жөнүндөгү токтому ийгиликтүү иш жүзүнө ашырылууда. Ал эми 1988-жылы жаратылышты коргоо боюнча мамлекеттик комитет түзүлдү. Комитеттин программасында климаты татаал, эрозияга түздөн-түз дуушар болуучу жерлерге атайын суу бөлгүчтөрдү куруу, кыртышты эрозиядан сактоочу чарбалык, агротехникалык, гидротехникалык ыкмаларды пайдалануу жана аянттарга тегерете бак тигүү иштери каралган. Алдын ала эрозияга дуушар болуучу аймактардын картограммаларын, рельефин жана тоо-тектеринин карталарын түзүү зарыл деп белгиленген.

Кыртышты эрозиядан, күндүн нурунан сактап калуу үчүн аянттарга тегерете бир тилкелүү бак-дарактарды, бадалдарды отургузуп, кышында аянтка кар тоштоо, аны акырындык менен эритүү ж.б агротехникалык ыкмаларды кеңири колдонуу керек. Каптал жерлерди туурасынан айдап, тетикчелерди куруу талапка ылайыктуу. Мындай жерлерге жетиштүү өлчөмдө минералдык, органикалык жер семирткичтерди берип тамыры терең кетүүчү жана көп жылдык өсүмдүктөрдү себүү, андан ары ал кыртыштарды айдабастан,

акырындык менен жумшартып туруу зарыл. Суу эрозиясынан сактоонун дагы бир ыкмасы - каптал жерлерге суу бөлгүч каналдарды куруу, аны атайын гидротехникалык эрежелерге ылайык жасаган суу сактагычтарга топтоо зарыл.

Эрозияга көбүрөөк дуушар болуучу каптал жерлерге, агротехникалык жана гидротехникалык комплекстүү ыкмаларды пайдалануудан башка, туурасынан жол салуу, шартка жараша айдоо аянттарын туура бөлүштүрүү иштери жакшы натыйжаны берүүдө. Кыртышты аба эрозиясынан сактап калуу үчүн айдаоган жерлерди жогорку молекулалуу полимерлер менен иштетүү ыкмалары кеңири колдонулууда. Мындай сууда жакшы эриген полимерлер биринчиден, себилген үрөндүн шамал менен учуп кетишине жол берилбейт, экинчиден кыртышты аба эрозиясынан сактайт.

20.5. Айлана-чөйрөнү коргоонун негизги маселелери

Адам баласы жашаган, эмгектенген жана эс алган жаратылыштагы жер, суу, аба, тоо-тектери, өсүмдүктөр, жаныбарлар жана адамдардын колунан жасалган объектилерди айлана-чөйрө деп түшүнөбүз. Айлана-чөйрө адам баласынын күнүмдүк жашоосуна жана эмгектенишине түздөн-түз таасирин тийгизет. Илимий-техникалык революциянын натыйжасында адам баласы менен айлана-чөйрөнүн байланышы жана жалпы эле жаратылышты коргоо маселеси курч мүнөздөгү, актуалдуу маселелердин бири болуп калды. Ошондуктан, жандуу организмдердин өз ара жана алардын айлана-чөйрө менен байланышын окутуучу *экология* илимине бүгүнкү күндө чоң маани берилүүдө.

Айлана-чөйрөнүн организмге тийгизген таасири жалпысынан экологиялык факторлор деп аталат. Экологиялык факторлор негизинен абиотикалык, биотикалык жана антропогендик топторго бөлүнөт.

Абиотикалык топко климаттык, эдафикалык, топографиялык, гидрофизикалык жана гидрохимиялык факторлор кирет. Климаттык факторлордун ичинен температуранын, жарыктын жана нымдуулуктун экологиялык мааниси өтө жогору. Ал эми басымдын, шамалдын тирүү организмге тийгизген таасири илимий түрдө аз изилденген.

Эдафикалык факторлор деп, кыртыштын физикалык, химиялык, механикалык касиеттерине байланыштуу жаныбарларга тийгизген таасирин түшүнөбүз.

Гидрофизикалык жана *гидрохимиялык* факторлор деп, суунун физикалык жана химиялык касиеттерине байланыштуу тирүү организмдерге тийгизген таасирин айтабыз.

Абиотикалык шартка жана климаттык, эдафикалык, гидрофизикалык жана гидрохимиялык факторлорго жараша өсүмдүктөрдүн жана жаныбарлардын организмдинде бир топ өзгөрүүлөр байкалат.

Биотикалык факторлор деп, жандуу жаратылыштын жана өсүмдүктөрдүн бири-бирине тийгизген таасирин түшүнөбүз. Ар бир организм түздөн-түз же кыйр түрдө башка организмдердин таасирине дуушар болот. Мисалы, өсүмдүк жер кыртышынан ар кандай азык заттар менен камсыз болот. Эгерде кыртышка көбүрөөк өлчөмдө азот жер семирткичтерин пайдалансак, анда нитраттык азот өсүмдүктөрдүн жемештери аркылуу адамдын организмин ууландырат жана кээ бир учурларда өлүмгө дуушар кылат. Жыйынтыктап айтканда биотикалык факторлор жандуу организмдердин ортосундагы байланыштардын формаларын аныктайт. Ал байланыштар бирге жашоонун шартында, тамактанууда жана көбөйүүдө байкалат. Ошентип, жаныбарлар жана аларды курчап турган органикалык дүйнө бири-бири менен тыгыз байланышта болуп, жалпы экологияга таасирин тийгизет.

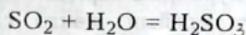
Антропогендик факторлор деп адам баласынын жаратылышка жана айлана-чөйрөгө тийгизген таасирин айтабыз. Адамдар өзүнүн жашаган чөйрөсүнө, абага, сууга, жер кыртышына ж.б. өз таасирин эки жактуу тийгизет. Бир жагынан биологиялык объект катары ал айлана-чөйрөнүн физикалык факторлоруна, тамактануу, дем алуу, зат алмашуу аркылуу көз каранды. Экинчи жагынан адамдар өзүнүн жашоо шартын жаратылыш байлыктарын колдонуу менен жакшыртып алат. Ошентип, адам коому менен жаратылыштын ортосундагы тыгыз байланыштын эсэбинен, кен байлыктары кайра иштелип, натыйжада айлана-чөйрөгө ар түрдүү таштандылар чыгарылат. Мындай өндүрүш менен айлана-чөйрөдөгү зат алмашуулар антропогендик метаболизм же социалдык зат алмашуу деп аталат.

Азыркы адам коомунун өнүгүү этабы, илимий техникалык революциянын натыйжасы жана жер шарындагы адамдардын санынын өсүшүнүн негизинде антропогендик эологиялык факторлор жаратылышка жана айлана-чөйрөгө тескери таасирин тийгизүүдө. Башынан тыгыз байланышта болуп, бирге өнүккөн биосфера менен техносферанын ортосунда келишпеген карама-каршылык келип чыгат, бирок аларды антагонисттик мүнөзгө өткөзбөстөн биосфера менен техносферанын бирге жашоосунда жылмалап, ыгын таап жоюу керек.

Азыркы мезгилде айлана-чөйрөнү жана жаратылышты коргоонун төрт негизги проблемасын: айлана-чөйрөнү ар түрдүү булганычтан сактоо, калкты тамак-аш менен жабдуу, өнөр-жайларды минералдык сырьё менен камсыз кылуу, энергетикалык маселелерди чечүү адам баласынын түздөн-түз милдети.

Аталган проблемалардын ичинен айлана-чөйрөнү, жаратылышты коргоо дүйнөлүк актуалдуу маселелердин бири. Себеби кийинки жылдардагы өнөр жайдын, айыл чарбасынын интенсивдүү өнүгүшүнүн натыйжасында айлана-чөйрөгө бөлүнүп чыккан уулуу заттар биосферанын, деги эле жаратылыштын экосистемасынын өзүн-өзү тазалоо чегинен чыгып кетти. Алсак, деңиздер, океандар нефть ташуучу танкерлерден өтө көп булганууда. Азыр көмүрдү, нефтини, жаратылыш газын отун катары пайдалануудан өнөр жайлардан, өзү

жүрүүчү машиналардан ж.б бөлүнүп чыккан күкүрттү газдын SO_2 , ис газынын CO зыяны өтө көбөйдү. Күкүрттү газ SO_2 нымдуу абада «кислоталык жамгыр» түрүндө жерге түшөт:



Ал эми кислота болсо өсүмдүктөрдүн жаныбарлардын жашоосуна тескери таасир берери баарыбызга маалым. Жамгыр менен кошо түшкөн кислота адамды өпкө ооруусуна дуушар кылып, металлдардын дат басышына, эстеликтердин, көпүрөөлдүн, турак жайлардын, жер кыртышынын ж.б. бузулушуна алып келет. Ал эми ис газы CO дем алуу аркылуу канга барып, кычкылтекке караганда кандын гемоглобини менен тез реакцияга киргендиктен, адамдын организмн ууландырып, өлүмгө дуушар кылат.

Минералдык жер семирткичтерди өндүрүүчү өнөр жайлардан бөлүнүп чыккан азот атмосферанын сиңирип алуу ченеминен 10 эсе ашып кетти. Кийинки мезгилде айлана-чөйрөгө синтездик заттар көбүрөөк таралууда. Алардын көпчүлүгү уулуу келип, суунун, абанын таасиринен эрибегендиктен адамдардын жашоосуна тескери таасирин тийгизүүдө.

Жаныбарлардын организмде жана айлана-чөйрөдө сакталып калуучу радиоактивдүү элементтердин, сымаптын, коргошундун, уу химикаттардын, синтездик кар кетириүүчү заттардын адам баласына жана жаныбарларга тийгизген тескери таасири өтө коркунучтуу. Айтылгандарга кошумча өнөр жайлардан, өзү жүрүүчү машиналардан бөлүнүп чыккан газдарды абадагы кычкылтектин азайышын жана токойлордун ченеми жок кыркылуусунан, капыстан чыккан өрт ж.б. кырсыктардын кесепетинен кычкылтектин толукталбай жатканын эскертип кетсек, айлана-чөйрөнү жана жаратылышты коргоонун кандай социалдык, экономикалык мааниси зор экендигин түшүнбүз.

Айлана-чөйрөнү жана жаратылышты коргоонун проблемаларын чечүүнүн эки жолу бар. Биринчиси, өнөр жайлардан, айыл чарбасынан бөлүнүп чыккан зыяндуу заттарды тазалоо, ал үчүн өндүрүштө атайылап жасалган тазалоочу курулуштарды, бийик чыпкалуу морлорду жасоо керек. Экинчиси, таштандысыз же таштандысы аз технологияны пайдалануу. Ал үчүн сырьёну бир өндүрүштөн иштеткенден кийин, экинчи өндүрүш керектегендей кылып пайдалануу керек. Эми адам баласынын жашоосун курчап турган атмосфераны, жаратылыштагы сууларды жана жер кыртышын коргоонун кээ бир ыкмаларына токтолуп өтөлү.

Атмосферанын составы жана аны булгоочу уулуу заттар.

Атмосфера 78,03 % азоттон, 20,95 % кычкылтектен 0,95 % инерттуу газдардан, 0,03 % көмүр кычкыл газынан жана 3-4 % суу буусунан, аз сандагы чандардан турат. Атмосфера жердин үстүнкү бетин космостук, рентген,

ультракызгылт көк ж.б нурлардын өтүп кетишинен сактап, күн нурунун энергиясын жерге өлчөм менен берип турууга жөндөмдүү. Жер бетинен 20-25 км алыстыкта озондун катмары жайгашкан. Озондук катмар өтө суюк болгондугуна карабастан күндүн ультракызгылт көк нурларын кармап калат.

Атмосфера мындан тышкары климатты, аба ырайын жөнгө салып, температураны, басымды жана нымдуулукту белгилүү өлчөмдө сактайт. Атмосфера кычкылтектин, көмүртектин, азоттун, суунун ж.б. элементтердин жаратылышта айланышын жөнгө салып турат. Атмосферасыз жердин үстүндө эч кандай жашоо болбойт. Адам баласы тамаксыз бир нече жума, суусуз бир нече күн, абасыз бир-эки минута, ал эми атмосферасыз бир секундда да жашай албайт. Ошондуктан атмосферадагы негизги газдардын балансын сактап туруу керек. Атмосферадагы көзгө көрүнбөгөн, өнсүз, жытсыз, уулуу газдарды дем алууда бөлүп таштай албайбыз, ошондуктан бизди курчап турган атмосфераны таза кармоо бүткүл элдик иш.

Атмосферадагы абаны булгоочу булактарга негизинен өнөр жайлар, автомобиль ж.б. транспорттор кирет. Жылына атмосферага 200 млн т. ашык CO , 151 млн т. SO_2 , 50 млн т. ар түрдүү углеводороддор, 250 млн т. ашык аэрозолдор учуп чыгат. Мындан тышкары атмосферага жаратылыштын өзүнүн табигый айланыштарынын натыйжасында коргошун - 8700, мышьяк - 125, уран - 60, кадмий - 40, бериллий менен цирконий - 10, калай + ванадий 4 эсе көп бөлүнүп чыгууда.

Бир автомобиль жылына 4 кг кычкылтекти күйгүзүү менен, 800 кг CO , 40 кг азот оксиддерин, 200 кг чала күйгөн ар түрдүү углеводороддорду, алдегиддерди, көп сандаган коргошунду ж.б. 200 гө жакын заттарды бөлүп чыгарат. 1 литр бензиндин составында 1 г тетраэтилкоргошун бар экендигин эскертип кетүү менен автомобиль транспортуна бөлүнүп чыккан коргошундун зыяндуулугун айтпаса да түшүнүктүү. Коргошун кандын эритроцитине жана нерв системасына тескери таасирин тийгизет.

Өнөр жайлардан бөлүнүп чыккан газдардын составы, алардын өзгөчөлүгүнө жараша болот. Чоюнду эритүүдө, аны болотко айландырууда атмосферага 1 т (чоюнга карата эсептегенде) 4,5 кг чаң, 2,7 кг SO_2 , 0,5-0,1 кг Mn бөлүнүп чыгары аныкталган. Андан башка домна газдары менен кошо атмосферага аз санда мышьяктын, фосфордун, сурьманын, коргошундун бирикмелери жана сымап буусу, циан газы HCN , ар түрдүү чайырлар бөлүнүп чыгат. Көпчүлүк кара металлургиялык заводдордо өзүнчө коксохимиялык цехтер курулган. Таш көмүрдүн бир тоннасын абасыз 900-1100°C ысытканда составы 50-62 % H_2 , 20-34 % CH_4 , 4,5-4,7 % CO , 1,8-4 % CO_2 , 5-10 % азоттон 2-2,6 % углеводороддордон, 0,2-0,5 % кычкылтектен турган 300-320 м³ кокс газы бөлүнүп чыгат. Бөлүнүп чыккан кокс газы мартен мештеринде чоюндан болотту эритип алуу жана калдыктарды кайрадан пайдалануу үчүн колдонулат. Күйүп бүткөн кокс көмүрүн суу менен өчүрүүдө атмосферага бир топ заттар кошумча бөлүнүп чыгат.

Түстүү металлургиядан газ менен чандардан башка уулуу коргошундун, мышьяктын бирикмелери бөлүнүп чыгат. Алюминийди электролиз ыкмасы менен алууда чаң түрүндөгү көп сандаган фтор бирикмелери бөлүнөт. Бир тонна алюминийди алыш үчүн электролизге 33-47 кг фтор керектелет да, анын 65 % жакыны атмосферага тарайт.

Көмүр өнөр жайынан көмүрдүн, пириттин күйүшүнөн атмосферага SO_2 , CO жана чайырлар бөлүнүп чыгат. Нефть өндүрүүчү жана нефтехимикалык өнөр жайлардан атмосферага көп сандаган углеводороддор, күкүрттүү суутек, кескин жыттуу газдар, ал эми синтездик каучукту чыгаруучу заводдордон - стирол, дивинил, ацетон изопрен ж.б. чыгарылат. Башка химиялык заводдордон алардын өзгөчөлүгүнө жараша атмосферага CO_2 , NO_2 , SO_2 , NH_3 , H_2S күкүрттүү көмүртект, хлор жана фтордун бирикмелери, органикалык жана органикалык эмес заттар өндүрүүнүн чаңдары бөлүнүп чыгат.

Курулуш материалдарын чыгаруучу өнөр жайлардан шихталарды, пордаларды майдалоодон, аларды жогорку температурада иштетүүдөн цементтин, акиташтын ж.б. толук күйбөгөн заттардын таштандылары атмосферага таралат. Айыл жерлеринде атмосфераны негизинен мал чарба комплекстери, пестициддер менен ууландырылган үрөн сактоочу кампалар, пахта тазалоочу заводдор булгайт. Мал чарба комплекстери менен жаман жыттуу заттар, аммиак, күкүрттүү суутек атмосферага бөлүнүп чыгат.

Атмосфераны жана айлана-чөйрөнү радиоактивдүү заттар менен булгоо келечектеги адам баласынын укум-тукумуна терең зыян келтириши мүмкүн. Жагымсыз, катуу чыккан үндөр да атмосфераны булгоочу компоненттерге кирет, алар адамдын ден соолугуна тескери таасирин тийгизиш, анын иштөө жөндөмдүүлүгүн төмөндөтөт.

Атмосферанын ар түрдүү жагымсыз заттар менен булганышы адам баласынын ден соолугуна гана тескери таасирин тийгизбестен, жалпы флора жана фаунага да зыян келтирет. Ошону менен бирге курулуштардын, транспорттордун ж. б. коррозиядан бузулушунун эсебинен өлкө чон экономикалык чыгымга дуушар болот.

Атмосферадагы ар түрдүү жагымсыз заттарды адам баласына жана жаныбарларга тескери таасирин тийгизбөөчү гигиеналык ченемдери Саламаттыкты сактоо министрлиги жана Мамлекеттик стандарт тарабынан иштелип чыккан. Гигиеналык ченемдерге ылайык шаарларда, өнөр жайларда ж.б. өндүрүштө зыяндуу заттардын концентрациясынын жашоого зыян келтирбеген төмөнкү чегин - ПДК ны аныктоо иштери жакшы жолго коюлууга тийиш, ар бир атмосферадагы абаны бузуучу заттар үчүн бир жолку жана суткалык ПДКнын нормасы бекитилген. Атмосфераны булгабоо үчүн адамдар байыртан бери эле күрөшүп келүүдө. Алсак завод, фабрикаларга бийик морлорду орнотушкан, андан бөлүнүп чыккан ар түрдүү булганыч заттар шамал аркылуу абага тез тарап кеткен. Кийинки мезгилдерде мындай бийик

морлорго чыпкаларды орнотуп, отунду толук күйгүзүү үчүн кошумча форсуноктарды жана мешти куруу менен химялык нейтралдаштыруучу заттарды колдонуу ыкмалары кеңири колдонулууда. Ал эми мындай ыкма менен сиңирилип, бөлүнүп алынган заттарды башка өнөр жайларга кайра колдонуу жакшы натыйжаларды жаратууда.

Мындан тышкары отундун сапатын жакшыртуу, өнөр жайларды газ отуну менен көбүрөөк жабдуу, темир жолдо электровоздорду кеңири колдонуу аемосфераны булганыч заттардан сактайт. Кийинки мезгилде автомобилдерге куюлуучу бензиндерге коргошунду аз кошуу, аны толук күйгүзүү үчүн кыймалдыткычтарга кошумча форсуноктарды орнотуу келечекте электромобилдерге өтүү маселелери кеңири каралууда.

Автомобиль транспортуна чыккан газдардын таасирин азайтуу үчүн жолдун жээктерине бак-дарактарды отургузуп, кийинки турак жайларды зоналарга бөлүп салуу, гидрокурулуштардын талабына ылайыктуу болот. Жол жээгине бак-дарактардан кийин жапыс үйлөрдү, андан кийин этаждуу, ал эми жолдон алыс зоналарга балдар бакчаларын, дарылоочу жайларды куруу керек. Шаарларда мүмкүн болушунча светофорлордун санын азайтып, бир тарапка жүрүүчү жолдорду пайдалануу зарыл.

Негизинен атмосферанын тазалыгы ГОСТ 17.2.203 - 77, М, 78, ГОСТ 19025 - 73, М, 1973 жана ГОСТ 21393-75, М, 1975 деген Мамлекеттик стандарттардын эрежелерине ылайык текшерилет. Мындай текшерүүлөрдү атайын түзүлгөн көзөмөлдөөчү инспекциялар, алсак, нефтехимия Министрлигинин алдында атайын көзөмөлдөөчү Мамлекеттик инспекциясы түзүлгөн. Атмосферанын санитардык-эпидемиялык анализдерин саламаттыкты сактоо Министрлигинин алдындагы санитариялык-эпидемиялык станциялардын кызматкерлери мезгил-мезгили менен тактап турушат.

Жаратылыш суулары жана алардын булганышы.

Гидросферага жер шарын курчап турган атмосфера, литосфера, биосфера менен тыгыз байланышкан, эркин түрдөгү бардык суулар кирет. Жердеги суулар күн энергиясынын жана гравитациялык тартылуу күчүнүн таасири астында, бир агрегаттык абалдан экинчисине өтүү менен тынымсыз кыймылда болуп, *океан → атмосфера → кургактык* таян турган туюк системаны түзүп турат. Суунун салыштырма жылуулук сыйымдуулугу жогору болгондуктан, ал акырындык менен жылыйт, ошондой эле муздайт, натыйжада суунун таасири менен жердеги климат, аба ырайы белгилүү өлчөмдө өзүнүн туруктуулугун сактайт. Кен байлыктардын топтолушу, жер кыртышынын пайда болушу жана башка көпчүлүк геологиялык өзгөрүштөр суунун физикалык, химиялык касиеттери менен тыгыз байланыштуу.

Суусуз өсүмдүктүн өсүшү, адам баласынын жана жаныбарлардын жашоо тиричилиги болбойт. Суу өсүмдүктөрдүн жана жаныбарлардын клеткаларынын составына кирүү менен ассимиляция, диссимиляция жана көпчүлүк

биохимиялык, биофизикалык процесстердин жүрүшүн жөнгө салып турат. Атмосферадагы суу буусу күндүн радиоактивдүү нурларын жердин үстүнкү бетине өткөрбөөчү чыпка катары кызмат кылат. Суу негизинен, кычкылтектин жана суутектин түтөнбөс булагы.

Суунун жаратылышта кандай чоң мааниси болсо, анын адам баласынын күнүмдүк турмушунда да ошондой эле мааниси зор. Суусуз адамдын тиричилиги өтпөйт. Биздин өлкөдө сууну керектөө жагынан айыл чарбасы - биринчи, өнөр жайы жана энергетика - экинчи, коммуналдык чарбалар - үчүнчү орунду ээлейт. Көп өлчөмдөгү сапаттуу сууларды мал чарба крмплекстери керектейт.

Суунун дүйнөлүк запасы өтө эле көп. Советтик окумуштуулардын 1974-жылкы эсебине ылайык суунун Дүйнөлүк океандагы запасы 1336 млн/км³ көлөмгө жетип, жердин суусунун 95,5 % түзөт. Анын ичинен Арктика жана Антарктидадагы эрибеген муздардын запасы - 24 млн/км³, ал бүткүл ичүүгө жараган суулардын 69 % түзөт.

Жалпы агын суулардын көлөмү 2120 км³ жетип жылына океандарга 45000 км³ сууну агызып кетип турат. Калган суулардын запасы көлдөрдө -176,4 миң, км³, атмосферада 12900км³, жер алдындагы суулар - 23,4 млн/км³, жандуу организмдерде 1120 км³ көлөмдү түзөт. Жогоруда келтирилген маалымтар Жердеги суунун кылымдардан берки запасын көрсөтөт.

Бизди жыл сайын жаңыланып туруучу суунун запасы кызыктырат, ал болжол менен алганда океандарга жыл сайын агып түшүүчү агын суулардын көлөмүнө барабар - 45000 км³. Мындай суулар жамгырдын, кардын, мөңгүлөрдүн эсебинен толукталып турат. Бирок ошого карабастан мындай ичүүгө, турмуш-тиричиликке керектүү болгон суулардын запасы өнөр жайдын, айыл чарбасынын өсүшү менен жылдан жылга азаюуда, жер шарында жыл сайын жаңыланып туруучу суунун запасы бирдей бөлүнгөн эмес. Ошондуктан жаратылыштагы сууларды рационалдуу, комплекстүү ыкма менен колдонуу жана аны ар түрдүү булганыч заттардан таза сактоо илимий-техникалык негизги маселелердин бири.

Ичилүүчү жана күнүмдүк турмушта пайдаланылуучу сууларды булгоочу негизги булактардын бири өнөр жайлар менен коммуналдык чарбаларда пайдаланылган, айыл чарбасында колдонулган, кен байлыктарды, жыгачты иштетүүдөн бөлүнүп чыккан, темир жол жана суу транспортторунун, минералдык жер семирткичтердин, пестициддердин калдыктарын агызып келген суулар булгайт.

Жер астындагы сууларды өнөр жайлардын, коммуналдык жана адамдын күнүмдүк турмушундагы ар түрдүү калдыктар, при мүйүздүү мал чарба комплекстеринин таштандыларын сактоочу жайлар, жер семирткичтер жана пестициддер чачылган эгин талаалары, зыяндуу сууларды сактоочу, чапкалоочу атайын бөлүнгөн талаалар - ЗПО, бургулоочу скважиналар булгайт. Жер

алдындагы суулар көбүнчө микробдук жана химиялык булганычтарга дуушар болушат.

Сууну булганыч заттардан тазалоонун ыкмалары өтө эле көп. Булганыч сууларды атайын сакто учурунда күн нурунун таасири астында өзүнөн-өзү тазаланып калат. Мисалы, 24 сааттын ичинде суудагы 50 % ке жакын бактериялар тазаланат, ал эми 96 саатта - 95 %. Эгерде суу өтө булганып калса, анда суу өзүнөн-өзү тазаланып калбайт. Жаратылыштагы ичилүүчү сууну таза кармоо үчүн өнөр жайлардан, коммуналдык чарбалардан чыккан сууларды атайын жасалган көлмөлөргө топтоп, тазалангандан кийин гана агын сууларга кошууга уруксат берилет. Ошондой болсо да, азыркы мезгилде пайдаланылган сууларды тазалоо үчүн механикалык, химиялык жана биологиялык ыкмалар кеңири колдонулууда.

Азыркы күндө дүйнөлүк океандарды, деңиздерди нефть продуктулары жана башка өнөр жайлардан агып чыккан суулар менен булгабоо жөнүндө Эл аралык келишимге кол коюлган. Суунун составындагы зыяндуу заттардын адамдарга жана жаныбарларга тийгизген минималдык концентрацияларын санитардык гигиеналык нормативдерге ылайык текшерип турушат Мындай нормативдер 1974-жылы чыгарылган «Агын сууларды эл чарбасында пайдаланылган суулар менен булгабоонун эрежелеринде» толук көрсөтүлгөн. Ал эрежеде ичилүүчү жана агын сууларга ПДК сы туура келбеген заттары бар эл чарбасында пайдаланылган сууларды кошпоо керектиги баса көрсөтүлгөн.

Эл чарбасында пайдаланылып чыккан сууларды биринчи иретте сугат иштеринде колдонууга болот, ал үчүн андагы зыяндуу заттардын ПДКсы нормага ылайыктуу болушу менен сууда илээшкен, сүзүп жүргөн заттар болбошу керек. Суунун жаман жыты, даамы, өңү, минералдык составы, суутектик көрсөткүчү, эрип жүргөн кычкылтектик саны текшерилет, эгерде талашка ылайык болбосо кайра тазаланышы керек.

Кыскасын айтканда, жаратылышта суусун коргоо бүткүл мамлекеттик иш. Суу чарба жана мелиорация министринин орун басары сууну коргоо жана пайдалануу боюнча текшерүүчү инспекциясынын Мамлекеттик төрагасы болуп саналат. Суунун тазалыгы ар бир өнөр жайга, айыл чарбасына жана коммуналдык чарбаларга тиешелүү болгон министрликтер менен комитеттердин алдында уюштурулган контролдоо инспекциясы, санитариялык-эпидемиялык кызматкерлер тарабынан үзгүлтүксүз текшерилип турулат.

Кыртышты булганыч заттардан сактоо.

Минералдык ресурстар адам баласынын күнүмдүк турмушу жана келечеги үчүн керектүү байлык болуп саналат. Кен байлыктар сырьё катары көпчүлүк өнөр жай продуктуларын алууда, отун (газ, нефть, таш көмүр), энергия булагы (радиоактивдүү заттар), тоо-тектери курулуш материалдары катары элге кызмат кылууда.

Бирок кен байлыктарды казып алуу менен адам баласы жер кыртышын бузуп, абаны, сууну булгоодо. Ошондуктан кен байлыктарды казып алууда экологиялык пландуу иштерди кошо жүргүзүү зарыл. Мисалы, казылып алынган жерлерди кайрадан толтуруу, зыяндуу газдарды сыртка чыгарбоочу фильтрлерди пайдаланып, таштандысыз, циклдүү технологияны түзүү иштери кеңири жүргүзүлүүгө тийиш. Экологиялык талапка ылайык тарыхый мааниси бар жерлер, кен байлыктар, минералдык суулар, жер алдындагы коммуникациялар, инженердик курулуштар, радиоактивдүү таштандылар көмүлгөн жерлер Мамлекеттик коргоого алынышы керек. Кийинки мезгилде минералдык ресурстарды үнөмдүү пайдалануу үчүн күндүн, шамалдын, суунун, суутектин энергиялары кеңири пайдаланылууда, металлдарды ж.б. курулуш материалдарын алмаштыруучу жасалма пластмассаларды, буларды өндүрүү иши жакшы жолго коюлууда.

Кен байлыктарды, жалпы эле жер кыртышындагы өсүмдүктөрдү жана жаныбарларды коргоо бүткүл Мамлекеттик иш. 1976-жылы кабыл алынган Өкмөттүн токтомуна ылайык ар бир геологиялык изилдөө иштери, кен байлыктарды казып алуу жана аны ташып жеткирүү, минералдык ресурстарды пайдаланууга байланыштуу жасалган иштерден кийин ар бир чарба, өндүрүштү уюштургандар бузулган кыртыштарды, бак-дарактарды калыбына келтирүүгө милдеттүү.

Жер кыртышы, анын өсүмдүктөргө керек азык заттары жыл сайын алмашып, биологиялык айланышка: *кыртыш* → *өсүмдүк* → *кыртыш* дуушар болуп турат. Айдоо жерлерин бир нече жолу кошумча азыктандырбай туруп пайдаланууга болбойт себеби кыртыштагы органикалык жана минералдык коллоиддер, алар менен кошо өсүмдүктөргө керектүү азык заттар суу менен кошо агып кетип турат. Ошондуктан кыртышты рационалдуу түрдө пайдалануу, аны коргоо, айдоо, сугаруу, кургатуу жана жер семирткичтерди чачуу иштери пландуу жүргүзүлүшү керек. Бузулган кыртыштарды тез аранын ичинде калыбына келтирип, анын химиялык ар түрдүү уулуу заттар менен булганышына, кургап кетип шорлуу, туздуу кыртышка, же болбосо ашыкча нымдуу келип, саздак жерге айланып кетишине жол бербөө керек.

Азыркы учурда өсүмдүктөрдү отоо чөптөрдөн, жаныбарларды ар түрдүү оорулардан куткаруу үчүн пестициддерди (гербициддерди, инсектициддерди) эл чарбасында кеңири пайдаланууда. Аталган химиялык заттардын көпчүлүгү суу менен агып, жаратылыш сууларын булгайт. Эгерде тамакка кошулуп калса, адам баласынын ден соолугуна өтө тескери таасирин тийгизет. Ошондуктан, мындай уулуу заттарды кылдаттык менен пайдалануу керек. Кийинки мезгилде окумуштуулар тез ажырап кетүүчү пестициддерди чыгаруунун үстүндө иштөөдө.

1968-жылы Совет өкмөтү “Жер жөнүндөгү закондордун негизин”- кабыл алган. ушул законго ылайык айыл чарбасы үчүн бекитилген бардык жерлер галаачылык иштерине гана пайдаланылат деп, ал эми курулуш, жол салуу

иштери үчүн саздак, шорлуу, кыртышы начар жерлер бөлүп берилсин деп табылган. Кабыл алынган законго ылайык кыртыштын шамал жана суу эрозиясына дуушар болушуна шорлуу, туздуу жана саздуу кыртыштардын пайда болуусуна көмөктөш болгон бардык туура эмес ыкмаларды токтотуу керектиги белгиленген. Эгерде кимде-ким чарба же жеке адам, жер кыртышын коргоо жөнүндөгү законду бузса, ал анда жоопко тартылат деп закондо көрсөтүлгөн.

Кен байлыктарды, жерди, өсүмдүктөрдү, жаныбарларды рационалдуу түрдө пайдалануу жана айлана-чөйрөнү: абаны, сууну, кыртышты булгоочу заттардан сактоо иштер Союздук республикалардын жер жөнүндөгү (1968), саламаттыкты сактоо (1969), суу жана токой чарбасын коргоо (1970, 1977), кен байлыктарды коргоо (1975) закондору кабыл алынган. Жаратылышты коргоо жана жаратылыш ресурстарын рационалдуу пайдалануу иштери өкмөт тарабынан көзөмөлдөөгө алынган.

Жаратылышты коргоо жана жаратылыш ресурстарын рационалдуу түрдө пайдалануу бүткүл дүйнөө мамлекеттеринин иши. Мындай мамлекеттик өз ара келишимдерде ар бир өлкөнүн укугу, суверенитети сакталып, кабыл алынган милдеттерди ар бир өлкө абийирдүүлүк менен так аткарылышы керек экендигин баса көрсөткөн.

Жаратылышты коргоо боюнча Мамлекеттик өз ара келишим мурунтан бери эли бар болучу. Мисалы, 1895-жылы Россия - Япония - АКШ киттерди коргоо боюнча декларацияларды кабыл алышкан. Чымчыктарды коргоо боюнча биринчи эл аралык келишим 1902-жылы Парижде, анан кийин ошол эле жерде 1950-жылы кайрадан кабыл алынган. 1974-жылы СССР, АКШ, Канада, Дания, Норвегия тарабынан Арктикада ак аюларды коргоо боюнча эл аралык келишим түзүлгөн.

1950-жылы Лондондо 20 өлкө деңизди нефть менен булгабоо, андан кийин 1962, 1969-жылдарда нефтини тайтакыр океанга куйбоо жөнүндө келишимге кол коюлган. 1972 жана 1973-жылдары Лондондо дүйнөлүк океанга нефтини жана радиоактивдүү заттарды таштоого тыюу салуучу конвенция кабыл алынган. СССР, Польша, ГДР, Франция, Дания, Швеция, Финляндия тарабынан 1974-жылы Балтика деңизин коргоо, 1976-жылы Жер Ортолук деңизин ар түрдүү буланычтардан сактоо жөнүндө келишимге кол коюлган. 1963-жылы Москвада ядролук куралды атмосферада, космосто, суунун алдында сыноого тыюу салуу жөнүндөгү келишимди 100 дөн ашык өлкөнүн өкүлдөрү тарабынан колдоого алынган.

Айлана-чөйрөнү коргоо ишине ООН активдүү катышууда, 1972-жылы Стокгольмда адам баласын курчап турган чөйрөгө арналып эл аралык конвенция өткөрүлгөн. Конвенциянын чечимине ылайык 1973-жылы ООндун айлана-чөйрө жөнүндөгү программасы кабыл алынган. 1977-жылы Тбилисиде ЮНЕП менен ЮНЕСКО нун келишими боюнча бүткүл дүйнөлүк айлана-чөйрөнү коргоо боюнча конференция өткөрүлгөн.

1948-жылы ЮНЕСКО нун сунушу боюнча Парижде жакын Фонтенбло деген жерде айлана-чөйрөнү жана жаратылыш ресурстарын коргоо боюнча эл аралык союз - МСОП түзүлгөн. 1980-жылы 1-январындагы эсеп боюнча МСОП тун составында 51 мүчөлүк өлкөдөн турган 400гө жакын улуттук, 28 эл аралык уюмдар, бардыгы болуп МСОП тун ишине 105 өлкө катышат.

Жандуу жаратылышты коргоо, сейрек кездешүүчү жаныбарларды Кызыл китепке түшүрүү, аларга аңчылык кылууну токтотуу иштери МСОП тун негизги багыты катары биринчи планга коюлган.

Азыркы мезгилде КМШ өлкөлөрү өзүнө чектеш бардык мамлекеттер менен айлана-чөйрөнү жана жаратылыштын ресурстарын коргоо үчүн келишим түзгөн, 1979-жылы АКШ менен жаратылышты коргоо боюнча кол коюлган келишим эң чоң эл аралык мааниге ээ болуп отурат. Мындан тышкары айлана-чөйрөнүн тазалыгын баалоо жана булгануудан алдын ала сактоо маселеси боюнча атайын мониторингдин системасы иштелип чыккан. Мониторингдин негизги максаты адам баласынын түпкү кызыкчылыгын - ден-соолукту жакшыртуу жана өмүрүн узартуу маселесин коргоо болуп сааналат. Айлана - чөйрөнүн тазалыгы жөнүндөгү мониторинг системасы аркылуу алынган кеңири маалыматтар информациялык борборлордо терең изилденип, ага жараша керек чараларды кандай колдонуу жөнүндө элге так маалыматтар берилип турат.

Айлана-чөйрөнү таза кармоо, жараттылыштын байлыктарын туура пайдалануу жана аны коргоо иши ар бирибиздин негизги милдетибиз экендигин ар дайым эстен чыгарбашыбыз керек. Биз кийинки муундарга жаратылыштын түгөнбөс булактарын бузбастан белек кылып калтырууга милдеттүүбүз. Кийинки муундарыбыз ачык асмандын астында тынч, бейпил заманда жашоолору тийиш.

КОРУТУНДУ

Биз жогоруда жалпы химиянын теориялык негиздери, закон ченемдүүлүктөрү менен бирдикте элементтердин химиясына - алардын касиеттери, алынышы, бирикмелери жана колдонулуш тармактарына кыскача баяндама берип өттүк.

Жыйынтыктап айтканда жалпы химия атайын окутулуучу аналитикалык, физикалык жана коллоиддик, органикалык, биологиялык химиянын негизги пайдубал болуп саналат. Мындан тышкары химиялык процесстердин закон ченемдүүлүктөрү, корутундулары жалпы эле биологиялык, агрохимиялык, медициналык, фармациялык ж.б. экологияга байланыштуу илимдерде кеңири пайдаланылат.

Ошондуктан көпчүлүк окурмандарга жеткиликтүү болсун үчүн жалпы химиянын теориялык негиздери мүмкүн болушунча жөнөкөйлөтүлүп берилди. Жалаң химиктерге керектүү болгон татаал математикалык эсептөөлөр кыскартылып, жөнөкөйлөштүрүлдү.

Бардык жашоо тиричилик элементтердин касиеттери жана алардын бири-бирине айлануу процесстери менен бекем байланыштуу. Ошол себептен китептин экинчи бөлүмү элементтердин химиясына арналды. Алар, Д.И. Менделеевдин мезгилдик таблицасына ылайык группаларга бөлүнүп каралды.

Ар бир группага тиешелүү элементтердин окшоштуктары, айрым өзгөчөлүктөрү белгиленип, элементтердин, алардын бирикмелеринин эл чарбасында колдонуу тармактары, алардын адам баласынын күнүмдүк турмушуна керек экендиги конкреттүү мисалдар аркылуу толукталып көрсөтүлдү.

Химия илими кийинки мезгилде өтө тез өнүгүүдө. Айрыкча космосту өздөштүрүү, космохимиянын өнүгүшүнө байланыштуу адамдын жаратылышка болгон ой жүгүртүүсү тереңдеди. Келечекте биохимиялык, химиялык изилдөөлөр, физика жана физика-химиялык анализдер менен бекем байланышта ишке ашырылмакчы. Акырында айтарыбыз химия илиминин келечеги кең, дагы жаңы элементтер, бирикмелер ачылмакчы.

ТИРКЕМЕЛЕР

1- тиркеме

Кислоталардын, щелочтордун 18°Cдин концентрациялары жана
тыгыздыктары

Концентрациясы, % менен	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	KOH
4	1,027	1,022	1,019	1,046	1,033
8	1,055	1,044	1,039	1,092	1,065
12	1,083	1,068	1,059	1,137	1,100
16	1,112	1,093	1,079	1,181	1,137
20	1,143	1,119	1,100	1,225	1,176
24	1,174	1,145	1,121	1,228	1,217
26	1,205	1,171	1,142	1,310	1,263
32	1,238	1,198	1,630	1,352	1,310
36	1,273	1,225	1,830	1,395	1,358
40	1,307	1,251		1,437	1,411
44	1,342	1,277		1,478	1,460
48	1,380	1,303		1,519	1,515
52	1,419	1,328		1,560	1,564
56	1,460	1,351		1,601	1,616
60	1,503	1,373		1,643	
64	1,547	1,394			
68	1,594	1,412			
72	1,640	1,429			
76	1,687	1,445			
80	1,732	1,460			
84	1,776	1,474			
88	1,808	1,486			
92	1,830	1,496			
96	1,840	1,504			
100	1,838	1,522			

Начар электролиттердин константалары

Начар электролиттер		Диссоциация константасы $K=[K^+][A^-]$	Күчтүүлүк көрсөткүчү $pK=-\lg K$
Аталыштары	Формуласы	[KA]	
Азоттуу кислота	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	3,40
Бор кислотасы, 1-баскычы	H_3BO_3	$5,70 \cdot 10^{-10}$	9,24
Суу, амфотердүү электролит	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74
Иоддуу кислота	HI	$1,67 \cdot 10^{-1}$	0,78
Орто фосфор кислотасы,	$H_2PO_4^-$	$7,51 \cdot 10^{-3}$	2,12
1-баскычы	HPO_4^{2-}	$6,23 \cdot 10^{-8}$	7,21
2 - баскычы	PO_4^{3-}	$2,2 \cdot 10^{-13}$	12,67
3 - баскычы	H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-12}$	1,67
Суутектин пероксиди	HF	$7,4 \cdot 10^{-3}$	3,13
Плавик кислотасы	H_2SO_3		
Күкүрттүү кислота	HSO_3^-	$1,30 \cdot 10^{-2}$	1,89
1 - баскычы	SO_3^{2-}	$5, \cdot 10^{-6}$	5,30
2 - баскычы	H_2S		
Күкүрттүү суутек кислотасы	HS^-	$5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
1 - баскычы	S^{2-}	$1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
2 - баскычы	HCN	$7,2 \cdot 10^{-15}$	9,14
Синиль кислотасы	HCO_3^-	$4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37
Көмүр -" - ,1-баскычы	CO_3^{2-}	$5,61 \cdot 10^{-11}$	10,35
2 - баскычы	CH_3COOH	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73
Уксус кислотасы	$HCOOH$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Кумурска -" -	$H_2C_2O_4$		
«Козу кулак» -" -	$HC_2O_4^-$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,28
1 - баскычы	$C_2O_4^{2-}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	4,19
2 - баскычы	NH_4OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Аммоний гидроксиди	$BaOH^+$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Барий -" - 2 - баскычы	$CaOH^+$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	1,50
Кальций -" - 2 - баскычы	$C_6H_5NH_2$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40
Анилин	C_6H_5N	$2,04 \cdot 10^{-9}$	8,69
Пиридин	$C_2H_5NH_2$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,25
Этиламин			

Суусуз туздардын эригичтиги г/100 г эриткичте

Туздардын формуласы	Температура °С								
	0	10	20	30	40	50	60	80	100
CuSO_4	12,9	14,8	17,2	20,0	22,8	25,1	28,1	34,9	42,4
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4,4	7,5	11,1	15,4	20,6	25,9	31,2	41,1	50,5
KNO_3	11,6	17,7	24,1	31,5	39,1	46,2	52,5	62,8	71,1
NaNO_3	42,2	44,6	46,8	49,0	51,2	53,3	55,5	59,7	64,5
NH_4Cl	23,0	25,0	27,1	29,3	31,4	33,5	35,6	39,6	43,6
NaCl	26,2	26,3	26,4	26,5	26,8	27,0	27,1	27,7	28,4
NaNO_2	41,9	43,8	45,8	47,8	49,6	51,0	52,9	57,0	62,0
K_2SO_4	6,9	8,5	10,0	11,5	13,1	14,2	15,4	17,6	19,4
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	23,8	25,1	26,0	28,8	31,4	34,3	37,1	42,2	47,1
NiSO_4	21,4	-	-	29,8	-	33,4	35,4	38,7	43,4
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	41,4	42,2	43,0	43,8	44,8	45,8	46,8	48,8	50,8

Сууда начар эриген заттардын эригичтигинин көбөйтүндүсү - ЭК

Формуласы	°С	ЭК	Формуласы	°С	ЭК
$\text{Al}(\text{OH})_3$	25	$1,9 \cdot 10^{-33}$	AgCO_3	25	$6,2 \cdot 10^{-12}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	18	$3,8 \cdot 10^{-38}$	BaCO_3	25	$8,1 \cdot 10^{-29}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	18	$4,8 \cdot 10^{-16}$	CaCO_3	25	$4,8 \cdot 10^{-9}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	25	$5,0 \cdot 10^{-12}$	SrCO_3	25	$1,6 \cdot 10^{-9}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ <i>кчн</i>	20	$1,0 \cdot 10^{-17}$	MgCO_3	25	$1,0 \cdot 10^{-5}$
AgCl	25	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Ag_2SO_4	25	$7,7 \cdot 10^{-5}$
AgBr	25	$7,7 \cdot 10^{-13}$	BaSO_4	25	$1,1 \cdot 10^{-10}$
AgI	25	$1,5 \cdot 10^{-16}$	CaSO_4	25	$6,1 \cdot 10^{-5}$
PbI_2	25	$8,7 \cdot 10^{-9}$	SrSO_4	25	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Ag_2S	25	$1,6 \cdot 10^{-49}$	Ag_3PO_4	20	$1,8 \cdot 10^{-18}$
FeS	25	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	18	$3,5 \cdot 10^{-33}$
CuS	25	$8,5 \cdot 10^{-45}$	CaHPO_4	25	$6,0 \cdot 10^{-6}$
MnS	19	$1,4 \cdot 10^{-15}$	MgNH_4PO_4	25	$2,5 \cdot 10^{-13}$
PbS	18	$1,1 \cdot 10^{-29}$	CaCrO_4	25	$2,3 \cdot 10^{-2}$
ZnS	25	$1,2 \cdot 10^{-23}$	BaCrO_4	25	$2,4 \cdot 10^{-10}$

Электролиттердин диссоциация даражасы(18°C)

Аталышы	Формуласы	Диссоциация даражасы, % менен	
		1 н эритме	0,1 н эритме
Азот кислотасы	HNO ₃	82	92
Туз - / - / -	HCl	78	91
Бромдуу суутек	HBr	-	90
Иоддуу - / - / -	HI	-	90
Күкүрт кислотасы	H ₂ SO ₄	51	58
Шавел - / - / -	H ₂ C ₂ O ₄	-	32
Фосфор - / - / -	H ₃ PO ₄	-	26
Күкүрттүү - / - / -	H ₂ SO ₃	-	20
Фтордуу суутек	HF	-	15
Уксус кислотасы	CH ₃ COOH	0,4	1,3
Көмүр - / - / -	H ₂ CO ₃	-	0,17
Күкүрттүү суутек	H ₂ S	-	0,07
Калий гидроксиди	KOH	77	89
Натрий - / - / -	NaOH	73	84
Аммоний - / - / -	NH ₄ OH	0,4	1,3

Кислоталардын, негиздердин жана туздардын суудагы эригичтиги

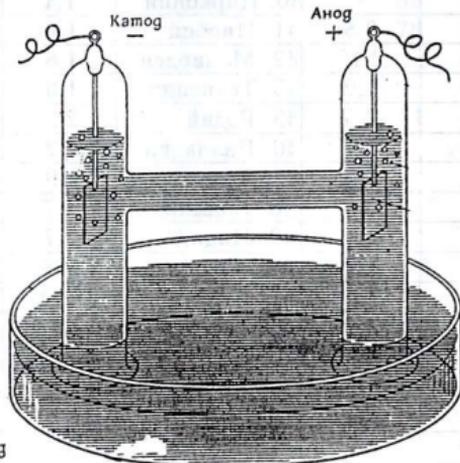
Анион-дор	Катиондор												
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		Э	Э	Э	Э	НЭ	Н	Н	Н	Н	Ж	Н	Н
Cl ⁻	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Н	НЭ	Э
Br ⁻	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Ж	Э	Н	Н	Ж
I ⁻	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	-	-	Н	Н	Н	Н
S ²⁻	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	-	-	Н	Н	Н	Ж
SO ₃ ²⁻	Э	Э	Э	Э	Н	Н	Н	Ж	Ж	Н	Н	Н	Э
SO ₄ ²⁻	Э	Э	Э	Э	Н	НЭ	Э	Э	Э	Э	НЭ	Н	Н
PO ₄ ³⁻	Э	Э	Э	Э	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Ж
CO ₃ ²⁻	Э	Э	Э	Э	Н	Н	Н	Ж	Ж	Н	Н	Н	Н
SiO ₃ ²⁻	Н	Э	Э	Ж	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Ж	Н	Н
NO ₃ ⁻	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э
CH ₃ COO ⁻	Э	Э	Э	Э	Э	Э	Э	НЭ	Э	Э	Э	Э	Э

Э - эрийт, НЭ - начар эрийт, Н - эрибейт, Ж - жашабайт.

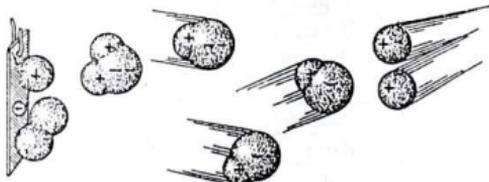
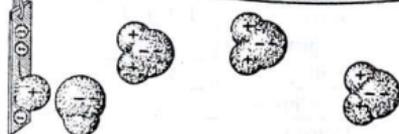
Элементтердин Полинг(χ_p) менен Милликен(χ_m) боюнча ТЭ ру

Элемент, z, аты	Терс электрдүүлүк		Элемент, z, аты	Терс электрдүүлүк	
	χ_p	χ_m		χ_p	χ_m
1. Суутек	2,1	-	40. Цирконий	1,4	-
3. Литий	1,0	0,8	41. Ниобий	1,6	-
4. Бериллий	1,5	2,15	42. Молибден	1,8	-
5. Бор	2,0	1,9	43. Технеций	1,0	-
6. Көмүртек	2,5	2,5	45. Родий	2,2	-
7. Азот	3,0	3,7	46. Палладий	2,2	-
8. Кычкылтек	3,5	3,5	47. Күмүш	1,9	1,4
9. Фтор	4,0	3,9	48. Кадмий	1,7	1,4
11. Натрий	0,9	0,74	49. Индий	1,7	1,8
12. Магний	1,2	1,2	50. Калай	1,8	-
13. Алюминий	1,5	1,6	51. Сурьма	1,9	1,7
14. Кремний	1,8	2,5	52. Теллур	2,1	-
15. Фосфор	2,1	2,8	53. Иод	2,5	2,2
16. Күкүрт	2,5	2,6	55. Цезий	0,7	0,8
17. Хлор	3,0	2,96	56. Барий	0,9	0,9
19. Калшй	0,8	0,91	57. Лантан	1,1	-
20. Кальций	1,0	-	58. Лантановд	1,1-1,3	-
21. Скандий	2,3	1,7	72. Гафний	1,3	-
22. Титан	1,5	-	73. Гантал	1,5	-
23. Ванадий	1,6	-	74. Вольфрам	1,7	2,4
24. Хром	1,6	-	75. Рений	1,9	-
25. Марганец	1,5	-	76. Осмий	2,2	2,3
26. Темпр	1,8	-	77. Иридий	2,2	2,3
27. Кобальт	1,8	-	78. Платина	2,2	2,2
28. Никель	1,8	-	79. Алтын	2,4	2,5
29. Жез	1,9	1,4	80. Сымап	1,9	2,0
30. Цинк	1,6	1,5	81. Таллий	1,8	2,0
31. Галлий	1,6	1,9	82. Коргошун	1,8	2,3
32. Германий	1,8	2,02	83. Висмут	1,9	2,0
33. Мышьяк	2,0	1,8	84. Полоний	2,0	-
34. Селен	2,4	2,2	85. Астат	2,2	-
35. Бром	2,8	2,8	87. Франций	0,7	-
37. Рубидий	0,8	-	88. Радий	0,9	-
38. Стронций	1,0	-	89. Актиний	1,1	-
39. Итрий	1,2	-	90-103. Актиноиддер	1,1-1,5	-

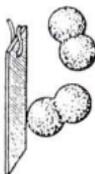
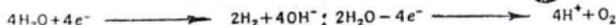
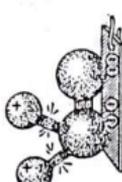
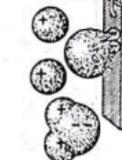
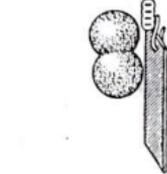
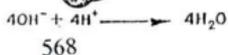
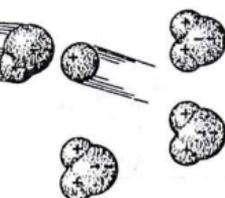
Туздуң суудагы эритмесинин электролизи



- Катод



Анод +


 $\text{H}_{2(g)} \uparrow$ бөлүнөт;

 $\text{O}_{2(g)} \uparrow$ бөлүнөт

ПАЙДАЛАНЫЛГАН АДАБИЯТТАР

1. Джуа И. История химии. М., Мир, 1966.
2. Кузнецов В.И. Общая химия. Тенденции и развития, М., Высшая школа, 1989.
3. Глинка Н.Л. Общая химия, М.-Л., Химия, 1988.
4. Ахметов П.С. Общая и неорганическая химия, М., Высшая школа, 1988.
5. Оганесян Э.Т. Неорганическая химия, М., Высшая школа, 1984.
6. Хомченко П.П., Цытович И.К. Неорганическая химия, М., Высшая школа, 1987.
7. Фролов В. Химия, М., Высшая школа, 1984.
8. Зубович И.А. Неорганическая химия, М., Высшая школа, 1989.
9. Ремсен З.Н. Начала современной химии. Перевод с английского, Л., Химия, 1979.
10. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. Перевод с английского. М., Мир, 1979.
11. Рысмендеев К.Р. Жалпы химиянын теориялык негиздери. Фрунзе, Мектеп, 1988.
12. Кудайбергенов Т.Т. Химия боюнча лекциялар жыйнагы. Фрунзе, 1991.
13. Соколовский Е.М., Зайцева О.С. Практикум по общей химии. 3-е изд. М., Московский университет, 1981.
14. Кудайбергенов Т.Т., Рысмендеев К.Р., Асанов У.А. Жалпы химия жана элементтердин... химиясы. Бишкек, 1994.

МАЗМУНУ

Кирриш сөз

1 бөлүм

	Жалпы химиянын теориялык негиздери	85
1 глава	Химиялык негизги түшүнүктөр	5
1.1.	Химия илиминин мааниси	75
1.2.	Материя жана кыймыл	87
1.3.	Атом-молекулалык окуу. Химиялык элемент	99
1.4.	Химиялык негизги терминдер	10
1.5.	Органикалык эмес бирикмелердин классификациясы	10
1.6.	Заттардын агрегаттык абалдары	20
1.6.1.	Газдык абал жана аны мүнөздөгөн закондор	21
1.6.2.	Суюк абал	27
1.6.3.	Катуу абал	32
1.7.	Стехиометриялык закондор	41
1.7.1.	Массанын жана энергиянын сакталуу закону	41
1.7.2.	Составдын туруктуулук закону	44
1.7.3.	Эселик катыш закону	45
1.7.4.	Эквиваленттер закону	46
1.7.5.	Стехиометриялык эмес бирикмелер	49
1.8.	Химиянын өнүгүү тарыхы	51

2 глава

	Атомдун түзүлүшү	57
2.1.	Атомдун татаалдыгы. Электрон	57
2.2.	Рентген нурлары жана радиоактивдүүлүк	59
2.3.	Атомдун түзүлүшүн түшүндүрүүчү Резерфорд модели	60
2.4.	Бор теориясы	63
2.5.	Кванттык теориянын негиздери	66
2.6.	Кванттык сандар	70
2.7.	Атомдук орбиталдардын толтурулуш прети, принциптер жана эрежелер	73

3 глава

	Элементтердин мезгилдик системасы	79
3.1.	Элементтерди системалаштыруунун башталышы	79
3.2.	Д.И.Менделеевдин мезгилдик закону	83
3.3.	Мезгилдик таблицанын формалары	84
3.4.	Атомдук көлөм. Атом жана ион радиустары	88

3.5.	Атомдун иондошуу энергиясы жана электронго тектештиги	92
3.6.	Элементтердин терс электрдүүлүгү	95
3.7.	Элементтин валентүүлүгү жана окистенүү даражасы	96
3.8.	Элементтердин касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшү	99
3.9.	Мезгилдик закондун мааниси.	100
4 глава	Химиялык байланыш жана молекулалардын түзүлүшү	102
4.1.	Химиялык байланыш жөнүндө жалпы түшүнүк	102
4.2.	Иондук байланыш	104
4.3.	Коваленттик байланыш	108
4.4.	Молекулалык орбиталдар теориясы (МОТ)	111
4.5.	Валенттик байланыш теориясы (ВБТ)	119
4.6.	Коваленттик байланыштын каныгуусу	120
4.7.	Коваленттик байланыштын багыты жана орбиталдардын гибриддешүүсү	124
4.8.	Химиялык байланыштын поляризациясы	130
4.9.	Ван-дер-Ваальс күчтөрү	134
4.10.	Суутектик байланыш	136
4.11.	Металлдык байланыш	139
5 глава	Химиялык процесстердин негизги закон ченемдүүлүктөрү	142
5.1.	Термодинамика жөнүндө жалпы түшүнүктөр	143
5.2.	Ички энергия жана энталпия	144
5.3.	Термохимиялык закондор	146
5.4.	Энтропия жана системанын иретсиздиги	151
5.5.	Эркин энергия. Процессстин багыты	154
5.6.	Химиялык реакциялардын ылдамдыгы	159
5.7.	Химиялык реакциянын ылдамдыгына таасир өтүүчү факторлор	162
5.7.	Химиялык теңдештик жана анын константасы	168
5.9.	Теңдештикти жылыштуруу. Ле-Шателье принциби	172
6 глава	Эритмелер.	174
6.1.	Эритмелер жана алардын концентрациясы	174
6.2.	Эрүү процессиндеги жылуулук эффектилери жана эригичтик	177
6.3.	Эритменин буусунун басымы, тоңуу жана кайноо температуралары	183
6.4.	Осмоз кубулушу жана осмостук басым	187
6.5.	Электролиттер эритмелеринин касиеттери	190
6.6.	Электролиттик диссоциация теориясы	192

6.7.	Күчтүү жана начар электролиттер	202
6.8.	Суунун диссоциациясы жана суутектик көрсөткүч	209
6.9.	Иондук теңдемелер	212
6.10.	Бир тектүү иондордун таасири. Буфердик эритмелер	215
6.11.	Эригичтиктин көбөйтүндүсү	218
6.12.	Туздардын гидролизи	221
7 глава	Окистенүү - калыбына калтирүү реакциялары.	
	Электрохимия	224
7.1.	Жалпы түшүнүктөр	224
7.2.	Окистенүү жана калыбына келүү реакциялары	225
7.3.	Окистенүү - калыбына келүү реакцияларынын теңдемелерин түзүүнүн методдору	228
7.4.	Негизги окистендиргичтер жана калыбына келтиргичтер	233
7.5.	Электрохимиянын негиздери. Электроддук потенциал	235
7.6.	Гальваникалык элементтер	239
7.7.	Электролиз	242
7.8.	Электролиз закондору	246
8 глава	Комплекстик бирикмелер	248
8.1.	Комплекстик бирикмелердин классификациясы	249
8.2.	Координациялык теориялар	251
8.3.	Комплекстик бирикмелердин изомериясы	260
8.4.	Комплекстик бирикмелердин номенклатурасы	268
8.5.	Координациялык байланыш теориялары	270
8.5.1.	Валенттик байланыш теориясы (ВБТ)	271
8.5.2.	Кристалдык талаанын теориясы	275
8.5.3.	Молекулалык орбиталдардын теориясы	279
8.5.4.	Лиганддар талаасынын теориясы (ЛТТ)	282
8.5.5.	Транс-таасир закон ченемдүүлүгү	283
8.6.	Комплекстик бирикмелердин туруктуулугу	286
8.7.	Комплекстик бирикмелердин мааниси	288
9 глава	Коллоиддик эритмелер	292
9.1.	Дисперстик системалар	292
9.2.	Коллоиддик системанын бөтөнчөлүктөрү	297
9.4.	Коллоиддик эритмелердин каспелтери	300
9.5.	Коагуляция жана пептизация	302
9.6.	Лиофильдик жана лиофобдук коллоиддер	303
10 глава	Атом ядросу. Радиоактивдүүлүк	305
10.1.	Атом ядросун жасалма ажыратуу	305
10.2.	Нейтрондун ачылышы	306

10.3.	Протон - нейтрондук теория	307
10.4.	Ядродогу нуклондордун байланыш энергиясы	308
10.5.	Ядронун түзүлүшү	311
10.6.	Радиоактивдүүлүк	313
10.7.	Радиоактивдүү ажыроонун типтери	315
10.8.	Изоптор жана изобаралар	317
	2 бөлүм	
	Элементтердин химиясы	320
<i>11 глава</i>	Элементтердин жалпы мүнөздөмөсү	320
11.1	Химиялык элементтер системасы	320
11.2.	Металлдардын касиеттери	327
11.3.	Металлдарды кендерден алуунун ыкмалары	332
11.4.	Металлдардын куймалары	335
11.5.	Металлдардын коррозиясы	341
11.6.	Металл эместердин касиеттери	344
11.7.	Металл эместерди алуунун ыкмалары	347
<i>12 глава</i>	Биринчи группанын элементтери	351
12.1.	Биринчи группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү	351
12.2.	Суутек	353
12.3.	Суутектин физикалык жана химиялык касиеттери	356
12.4.	Суу, анын физикалык касиеттери	361
12.5.	Суу абалынын диаграммасы	363
12.6.	Суунун химиялык касиеттери	366
12.7.	Щелочтуу металлдар	370
12.8.	Щелочтуу металлдар бирикмелери	371
12.9.	Щелочтуу металлдардын алынышы	376
12.10	Жез подгруппасынын элементтери	379
12.11	Жез, күмүш жана алтындын бирикмелери	382
<i>13 глава</i>	Экинчи группанын элементтери	387
13.1.	Экинчи группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү	387
13.2.	Щелочтуу жер металлдары	389
13.3.	Щелочтуу жер металлдар бирикмелери	390
13.4.	Щелочтуу жер металлдар бирикмелеринин колдонулушу	393
13.5.	Щелочтуу жер металлдарынын алынышы жана колдонулушу	397
13.6.	Цинктин подгруппасындагы элементтер	398
13.7.	Цинк, кадмий жана сынап бирикмелери	400
<i>14 глава</i>	Үчүнчү группанын элементтери	406
14.1.	Үчүнчү группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү	406

14.2.	Бор подгруппасынын элементтери	409
14.3.	Бор подгруппасындагы элементтердин бирикмелери	412
14.4.	Скандий подгруппасындагы элементтер	417
14.5.	Лантаноиддер жана актиноиддер	419
15 глава	Төртүнчү группанын элементтери	422
15.1.	Төртүнчү группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү	422
15.3.	Көмүртек бирикмелери	426
15.4.	Кремний бирикмелери	434
15.5.	Германий, калай жана коргошун бирикмелери	437
15.6.	Титан подгруппасынын элементтери	442
16 глава	Бешинчи группанын элементтери	446
16.1.	Бешинчи группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү	446
16.2.	Азот жана фосфор	448
16.3.	Азот бирикмелеринин касиеттери жана колдонулушу	450
16.4.	Фосфор бирикмелеринин касиеттери жана колдонулушу	459
16.5.	Мышьяк, сурьма, висмут бирикмелери жана алардын колдонулушу	464
16.6.	Ванадий подгруппасындагы элементтер, алардын бирикмелери	468
17 глава	Алтынчы группанын элементтери	473
17.1.	Алтынчы группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү	473
17.2.	Кычкылтек жана анын бирикмелери	475
17.3.	Күкүрт жана анын бирикмелери	478
17.4.	Селен, теллур жана алардын бирикмелери	486
17.5.	Хром подгруппасынын элементтери	488
18 глава	Жетинчи группанын элементтери	495
18.1.	Жетинчи группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү	495
18.2.	Галогендердин касиеттери, алынышы жана колдонулушу	497
18.3.	Галогендер бирикмелери	501
18.4.	Марганец подгруппасындагы металлдар	507
19 глава	Сегизинчи группанын элементтери	512
19.1.	Сегизинчи группанын элементтеринин жалпы мүнөздөмөсү	512
19.2.	Инерттүү газдар жана алардын өзгөчөлүктөрү	515
19.3.	Темир триадасындагы металлдар	518
19.4.	Кобальт, родий, иридий	521
19.5.	Никель, палладий, платина	522
19.6.	Темир триадасындагы металлдардын бирикмелери	523

20 глава	Химиялык мелиорация жана экологияга байланыштуу проблемалар	528
20.1.	Минералдык жер семирткичтер	528
20.2.	Комплекстик жана органикалык жер семирткичтер	536
20.3.	Микро жер семирткичтер	540
20.4.	Кыртышты химиялык мелиорациялоонун негиздери	543
20.5.	Айлана-чөйрөнү коргоонун негизги маселелери	551
	Корутунду	562
	Тиркемелер	563
	Пайдаланылган адабияттар	569
	Мазмуну.	570

Түзөтүүлөр:

Бети	Басылышы	Туурасы
48, (1.23)	$\ominus_{Al}(SO_4)$	$\ominus_{Al_2(SO_4)_3}$
63, (2.7)	Е-ядронун заряды	Е- ядронун заряды
67, (2.13)	$2\pi r = n\lambda$	$2\pi r = n\lambda$
217, 6.25-мис.	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH
241, (7.3)	$\Phi = \Phi^0 - \text{Ln}C$	$\Phi = \Phi^0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln}C$
365	$C=1+2-3=1$	$C=1+2-3=0$
373, 5-обзац	энектр	электр
378, 5-обзац	шолдуу	шорлуу

Асанов Үсөн Асанович, х.и.д., академик, профессор
Кудайбергенов Төрөбай Тургунбекович, х.и.к., доцент
Рысмендеев Кадырақын Рысмендеевич, х.и.д., профессор

Оқуу басылмаcы

ЖАЛПЫ ХИМИЯ

Жогорку оқуу жайларынын студенттери үчүн

Редактору: Акматова Дилде

Компьютердик верстка жана предметтик редактору:
Бердиев Абдулла, х.и.к., у.и.к.

Корректору: Кудайбергенова Алымман

ИБ № 122

Басууга 24.11.98 кол коюлду
Форматы 84x108 / 16 Көлөмү 36 б.т.
Офсеттик кагаз № 1
Офсеттик ыкма менен басылды
Заказ № _____ Пускасы
Келишим баада

EST
AMOUNT
194-129

85e



73 41 41 10.

3

59

1

N^o 45

