

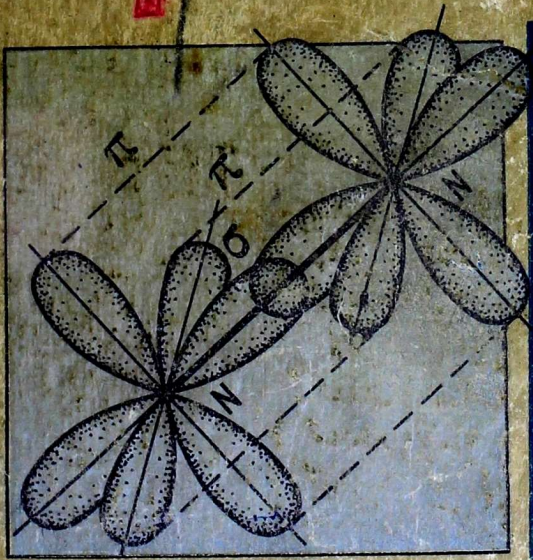
ХАГАДИМШЕОХ



Крысмендеев

ЖАЛПЫ ХИМИЯНЫН ТЕОРИЯЛЫК НЕГИЗДЕРИ

ш



Меэгрмадер	IA	IIA	IIIB													
1																
2	3 Li	4 Be														
3	11 Na	12 Mg														
4	19 K	20 Ca	21 Sc													
5	37 Rb	38 Sr	39 Y													
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	
	s	d	f													

Аванс

Боєков

	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	VIIIБ			IB	IIБ	IIIA	IVA	VA	VI A	VII A	0	
														1 H	2 He	
										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
0 b	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
2 o	103 Ls	104 Ku	105 (Ns)													
	d								p							

Дел № 15 ГР: ХК - 96 "1"

~~Иванов~~

Дел № 15 ГР: БК - 98 к 2.

~~Иванов~~

дел. № 33466

КИРИШҮҮ

Бизди курчаган материалдык дүйнө өзүнүн формаларынын жана кубулуштарынын чексиз көп түрдүүлүгү менен мүнөздөлөт. Алар дайыма өзгөрүүгө дуушар болуп турат. Темирди дат басат, жыгач күйөт, бак-дарактар күзүндө саргарып жалбырактарын таштайт, балдар чоңоюп өсүп жетилет, биз карыйбыз, ал түгүл өсүмдүктөр солуп, жаныбарлар өлүшөт жана ажыроо (чирүү) процессинде таптакыр өзгөрүүгө дуушар болот. Бул кубулуштар илгери эле адамдарды ойлондуруп, аларды түшүнүүгө, тереңирээк үйрөнүүгө түрткү болгон. Өзгөрүүлөрдүн маңызын түшүнүү биздин табигатты — материяны изилдеп үйрөнүүбүзгө шарт түзөт. Табигаттын чексиз көп формаларынын жана кубулуштарынын маңызын түшүнүү, закондорун ачуу, илимий жоболорун теориялык жактан негиздөө, аларды илимде, техникада, өндүрүштө, б. а. коомдун ишмердүүлүгүндө колдонуу милдети табигый илимдерге — химияга, физикага, биологияга, ж. б. таандык. Мына ушул табигый илимдердин бири *химия* — заттар жана алардын айланыштары жөнүндөгү илим. Заттар химиялык элементтердин атомдорунун ар түрдүүчө байланышынын жана жайланышынын натыйжасында пайда болгондуктан, химиянын объектиси — химиялык элементтер, алардан пайда болгон бирикмелер болуп эсептелет.

Ошентип, химия — химиялык элементтерди, бирикмелерди, алардын составын, касиеттерин, түзүлүштөрүн, өз ара айланыш процесстерин, химиялык реакциялардын ишке ашуу себептерин, шарттарын ж. б. закон ченемдүүлүктөрүн үйрөткөн илим. Бүгүн илимде 105 химиялык элемент жана алардан пайда болгон миллиондогон химиялык бирикмелер белгилүү болсо, илимий лабораторияларда химик окумуштуулар тарабынан жылына миңдеген жаңы бирикмелер алынып жатат. Демек, химия изилдөө объектисин күндөн күнгө кеңейтип олтурган илим. Ошондуктан химиянын азыркы мезгилдеги абалын мүнөздөй турган бөтөнчөлүктөрү өтө көп экендиги шексиз. Алардын бардыгын атап олтурбастан кээ бирөөлөрүнө гана токтоло кетели.

Өткөн кылымда өз алдынча жашоого укук алган органикалык эмес химия менен органикалык химия сыяктуу химия илиминин чоң тармактарынын ар бири, бир жагынан, өздөрүнүн мүнөздүү өзгөчөлүгүн

сактап келе жатса, экинчи жагынан, алардан өрчүп чыккан химиянын жаңы тармактарынын изилдөө объектилеринин окшоштуктары аларды бөлүп турган чектерди жоюп бара жаткансыйт. Алсак, комплекстик бирикмелердин химиясы органикалык эмес химиядан өрчүп жетилип өзүнчө бөлүнгөн, элементарорганикалык бирикмелердин химиясы органикалык химиядан бөлүнүп чыккан. Азыр буларды жогоруда аталган органикалык эмес же органикалык химиянын кайсынысына таандык экендигин так бөлүп көрсөтүү мүмкүн болбой калды, себеби алардын изилдөө объектилери да, методдору да заттарды алуу жолдору да окшош. Бул жагынан химия илиминин тармактарынын ортосундагы чектер жоюлуп бараткандай сезилсе, экинчи жагынан, изилдөөнүн кеңейиши менен информациянын укмуштуудай өсүшү химия илиминин тармактарынын андан ары дифференцияланышына (бөлүнүшүнө), алардан улам жаңы тармактын пайда болушуна алып келүүдө. Мисалы, органикалык эмес химияда — гидриддердин химиясы, өтмө элементтеринин химиясы, урандын химиясы, сейрек жер элементтеринин химиясы ж. б., ал эми органикалык химияда — белоктун химиясы, майлардын химиясы, углеводдордун химиясы, аминокислоталардын химиясы ж. б.

Башка табигый илимдер менен химия илиминин өз ара байланышы тереңдеп, алардын ортосунан илимдин жаңы тармактары жаралууда. Алсак, химия, физика, биология, геология ж. б. табигый илимдердин негизинде илимдин жаңы тармактары — физикалык химия, химиялык физика, биологиялык химия, биоорганикалык химия, биоорганикалык эмес химия, космос химиясы, кванттык химия, геологиялык химия, биологиялык-геологиялык химия ж. б. жаралды.

Эгерде мурда өзүнүн объектисин туура тандоонун жана анализдин ыкмаларын кеңири колдонуунун негизинде гана химия илим катары өнүгүп бутуна турса, азыркы мезгилде изилдеп-анализдөөнүн толуп жаткан: химиялык, физикалык жана физикалык-химиялык жаңы ыкмалар колдонулуп, аларды ишке ашырган так куралдардын жана аспаптардын түрлөрү өтө тездик менен көбөйүүдө. Мисалы, изилдөөнүн рентгенографиялык, спектроскопиялык, термогравиметриялык, хроматографиялык, электрохимиялык, массалык-спектроскопиялык, спектралдык, экстракциялык ж. б. методдору реакциялардын механизмин, молекулалардын структурасын, бирикмелердин пайда болуу шарттарын, физикалык-химиялык касиеттерин, тазалыгын далилдөөгө мүмкүндүк берүүдө.

XIX кылымда химия эмпирикалык илим болсо, XX кылымда ал теориялык жактан бекем фундаменттүү табигый так илимге айланды. Теориялык химиянын өрчүшүндө XIX кылымдын аягындагы илимий ачылыштар (электрон, рентген нурлары, радиоактивдүүлүк ж. б.) чоң роль ойноду. Бул ачылыштардан кийин атомдун түзүлүшүнүн теориялары, мезгилдик закондун физикалык маңызы, химиялык байланыш теориялары негизделди жана иштелип чыкты.

Химия илиминин алгачкы негизги тармагы органикалык эмес химия

же минералдык химия бардык химиялык элементтер (органикалык бирикмелерди түзгөн көмүртектен башкалары), алардан пайда болгон жөнөкөй жана татаал заттар жөнүндөгү илим.

Органикалык эмес химиянын негизги милдеттерин төмөнкүдөй мүнөздөөгө болот:

Химиялык элементтердин атомдорунун түзүлүшүнө жана касиеттерине жараша алардан алынган бирикмелердин пайда болуу шарттарын, составын, касиеттерин жана түзүлүшүн кеңири изилдеп, илимий негиздерди иштеп чыгуу;

Мезгилдин талаптарына жооп бергидей, эл чарбасынын, техниканын, практиканын муктаждыктарын канааттандыра алгыдай касиеттерге ээ болгон жаңы заттарды жана материалдарды жаратуу.

Бул милдеттерди ишке ашыруу үчүн физика, кристаллография, химиянын методдору жана теориялык көз караштары колдонулат. Органикалык эмес химиянын теориялык фундаменти катарында атомдун түзүлүшү, химиялык байланыштын теориялары жана Д. И. Менделеевдин мезгилдик закону кызмат кылат. Теориялык химиянын көз караштарынын негизинде элементтер менен алардын бирикмелеринин физикалык жана химиялык касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшүнүн закон ченемдүүлүктөрүн, жаңы бирикмелердин пайда болуу жана аларды алуу шарттары сыяктуу маанилүү маселелер түшүндүрүлдү. Булар өз иретинде техниканын таламдарын канааттандыргыдай касиеттерге ээ болгон жаңы заттарды жана материалдарды багыттуу синтездөө милдеттерин ишке ашырууга мүмкүндүк берди.

Китепте жалпы химиянын негиздери — заттардын түзүлүшү, химиялык байланыш, химиялык процесстердин энергетикасы, координациялык бирикмелердин химиясы, кислота-негиздик теориялар, эритмелер, электрохимия сыяктуу теориялык маселелерди чагылдырган азыркы мезгилдеги көз караштар кеңири баяндалган.

Мына ушунун негизинде азыркы мезгилдеги органикалык эмес жана жалпы химиянын негиздерин тереңирээк үйрөнүүгө мүмкүндүк түзүлөт.

Автор профессор К. Сулайманкуловго, Ү. Асановго, Иманакунуовго, Б. Мурзаибраимовго, доценттер: С. Адыловго, Д. Чынгышбаевге, С. Молдобаевге, Э. Кыдырмышевге китепти талкуулодо баалуу кеңештерин бергендиктери үчүн өзүнүн ыраазычылыгын билдирет. Китеп боюнча каалоолорунуздарды жана пикирлериниздерди төмөнкү адрес боюнча жазып жибериниздер: 720024, Фрунзе шаары — 24, Белинский көчөсү 101, СССРдин 50 жылдыгы атындагы Кыргыз мамлекеттик Университети, химия факультети.

1-ГЛАВА

АТОМДУН ТҮЗҮЛҮШҮ

§ 1. АТОМДУН ТАТААЛДЫГЫ. ЭЛЕКТРОН

Бардык заттар андан ары бөлүнбөгөн өтө майда атомдордон тургандыгы тууралуу көз караштар биздин эрага чейинки мезгилдерден тартып өткөн кылымдын аягына 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 бөлүнөөрү, ал эми эгерде 96490 кулон (26,8 а/с) электр тогу өтсө электроддордо бир валенттүү иондордун 1 моль бөлүнөөрү аныкталган.

1 моль иондордун саны $6,02 \cdot 10^{23}$ бөлүкчөгө барабар. Бир түрдөгү иондордун касиеттери окшош болгондуктан, ар бир ион электродго бирдей сандагы электр зарядын берүү керек. Мындан бир иондун эң кичине элементардык зарядын таап алуу жеңил: $e = \frac{96490}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ кулон.

Мындай тажрыйбалар ар бир эки валенттүү элементтин иону электродго 2 эсе, үч валенттүү элементтин иону 3 эсе көп электр зарядын берерин же 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 сордурулган вакуумдалган айнек түтүктөрдүн электр разряддарын изилдей башташкан. 1870—1879-жылдары Крукс мындай түтүктөрдүн көп түрлөрүн конструкциялагандыктан, алар крукс түтүгү деп аталган. Мындай абасы сордурулган (0,001 атм) түтүктүн эки учуна катодду жана анодду туташтырып, жогорку (чоң) чыңалуудагы (1000 вольт) электр тогун жиберсек түтүктөгү газ электр тогун өткөрө баштайт да, жарык чыгарат. Эгерде түтүктүн ичинде неон болсо — «неон жарыгы» — ачык кызыл жарык, же башка газ болсо ага мүнөздүү жарык чыгат. Эгерде түтүктөгү газдын басымын 10^{-6} атм. чейин азайтсак, түтүк-

түн жарык берүүсү токтолуп, бирок айнек түтүктүн капталдарында флуоресценттик жарык сакталып калат. Бул катоддон анодду көздөй багытталган терс заряддуу бөлүкчөлөрдүн агымы *катод нурлары* деп аталат.

1879-жылы бул терс заряддуу бөлүкчөлөрдүн агымы (катод нурлары) Стонейдин сунушу боюнча *электрондор* деп аталды. Электрондун заряды электр зарядынын мүмкүн болгон эң кичине элементардык бирдиги болуп эсептелет.

Катод нурларын изилдөөнүн натыйжасында Крукс алардын төмөнкү касиеттерин көрсөткөн:

1. Катод нурлары түз сызыктуу таралып, алардын жолундагы буюмдардын көлөкөсү экранга түшөт.

2. Алар кинетикалык энергияга ээ болгондуктан жолундагы жеңил нерселерди кыймылга келтирет.

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

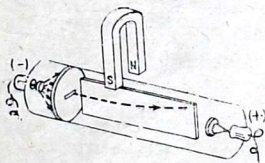
4. Катод нурлары түтүктүн капталдарына урунганда, алардын энергиясынын бир бөлүгү жылуулук энергиясына айланат.

5. Катод нурлары магнит жана электр талаасында оң уюлду көздөй кыйшайт (1-сүрөт). Демек, катод нурлары терс заряддалган бөлүкчөлөр.

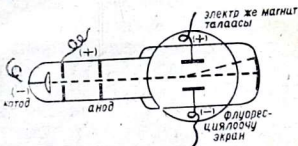
6. Катод нурлары өтө жука металлдан жасалган пластинкалардан (мисалы, 1 мм калыңдыктагы алюминий пластинкасы) өтүп кетет.

7. Суунун буусу менен каныктырылган аба аркылуу катод нурлары өтүп баратып өздөрүнүн жолунда тумандуу издери — «тректерди» калтырат.

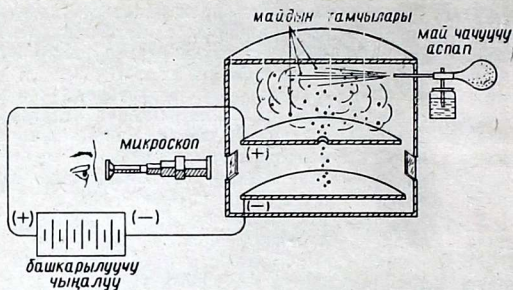
Катод нурларынын касиеттерин изилдөө алардын түтүктөгү газдын жаратылышына, тажрыйбанын шартына, электрондордун материалдарына же башка шарттарга көз каранды эместигин көрсөттү.



1-сүрөт. Катод нурларынын электр жана магнит талааларында кыйшаюусу.



2-сүрөт. Электрондун зарядынын массага катышын аныктоо үчүн жасалган Томсондун аспабынын схемасы.



3-сүрөт. Милликендин аспабынын схемасы.

1897-жылы Дж. Томсон катод нурларынын касиеттерин изилдөө үчүн схемасы 2-сүрөттө келтирилген аспапты конструкциялаган.

Бул аспапта катод нурлары электр жана магнит талааларынын таасири менен учуп бараткан түз багытын өзгөртүп, белгилүү бир бурчка оң электродду же оң уюлду көздөй кыйшайт. Электр жана магнит талааларынын чыңалуусу, катод нурларынын ылдамдыгы, алардын кыйшаюу бурчу боюнча Томсон электрондун зарядынын массасына болгон катышын эсептеп чыгарган: $\frac{e}{m} = 1,76 \times 10^8 \text{ Кл/г.}$

Эми, электрондун зарядын же массасын аныктоо милдети турган эле. Электрондун зарядынын өлчөмүн 1909-жылы Р. Милликен (АКШ) заряддалган майдын тамчыларына электр талаасынын таасирин ченөөнүн натыйжасында аныктаган (3-сүрөт).

Майдын өтө майда тамчылары камерага атайын аспаптын жардамы менен чачылат. Алар өздөрүнүн оордук күчүнүн таасири менен акырын ылдый түшүшөт. Камеранын ичиндеги майдын тамчыларына микроскоптун жардамы менен байкоо жүргүзүлөт. Рентген нурлары же радиоактивдүү нурлар менен таасир кылганда майдын тамчылары заряддалышат, бирок электр талаасы таасир кылбаса, өздөрүнүн оордук күчтөрүнүн таасири менен ылдый түшө берет. Эгерде конденсатордун пластинкаларын заряддасак, ошол замат майдын тамчыларынын ылдый түшүү ылдамдыгы өзгөрөт. Ылдыйкы пластинка терс, үстүнкү плас-

тинка оң заряддуу болгондуктан, алардын чыңалуусун өзгөртүп отуруп майдын тамчылары «кыймылсыз илинип» калгандай абалга жетишүүгө болот, ал түгүл, чыңалуу көбөйсө тамчы үстүнкү пластинкага тартылып жогору жылышы мүмкүн. Бул конденсаторлордун чыңалуусун, айрым тамчынын массасын жана өлчөмүн билип Милликен алардын зарядын аныктап, электрондун заряды: $e^- = 1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл} = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ эл. ст. бирд. барабар}$ деген корутундуга келген. Эми $\frac{e}{m}$ катышы белгилүү болгондуктан электрондун массасын табуу жеңил эле:

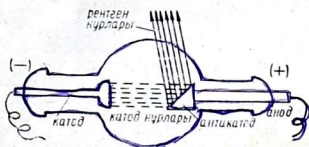
$$m_e = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}}{1,76 \cdot 10^{-8} \text{ Кл/г}} = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г.}$$

Электрондун тажрыйба жүзүндө аныкталган заряды $1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$ пайдаланууга ыңгайсыз өтө кичине сан болгондуктан, ага терс электр заряддарынын чен бирдиги — 1 деген маани ыйгарылган. Электр зарядынын бул бирдиги атомдун түзүлүшүн, химиялык байланышты, химиялык бирикмелерди ж. б. талкуулаганда чоң роль ойнойт. Электрондор металлдарды кызарта ысытканда да, күйүү процессинде да бөлүнөт. Бул фактылар атом татаал, анын составында электрон бар экендигин далилдейт.

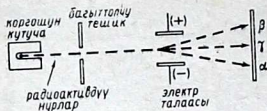
§ 2. РЕНТГЕН НУРЛАРЫ ЖАНА РАДИОАКТИВДҮҮЛҮК

В. Рентген катод нурларынын касиеттерин изилдеп жатып, 1895-жылы катод нурлары түтүктүн айнегине тийгенде андан көзгө көрүнбөгөн нурлардын чыгаарын байкап, аларды X-нурлары деп атаган. Алар фотопластинкага таасир кылат, жыгач, картон, ткандар, ал гана эмес жеңил металлдардын пластинкаларынан да оной өтүп кетет. Оор металлдар (Pb, Ba, Hg, Bi) бул нурларды өткөрбөйт. Бул нурлардын булагы катод нурларынын жолуна коюлган ар кандай катуу заттар болушу мүмкүн, X-нурларын өзгөчө платина көп бөлүп чыгарат (4-сүрөт).

Бул нурлар электр жана магнит талааларында кыйшайбайт, газдарды иондоштурат, б. а. X-нурлары өткөн газ электр



4-сүрөт. Рентген түтүгүнүн схемасы.



5-сүрөт. α -жана β -нурлардын электр жана магнит талааларында кыйшаюусу.

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 торийдин, радийдин туздары да бөлүп чыгарарын байкап, заттардын мындай касиетин *радиоактивдүүлүк*, ал эми заттарды *радиоактивдүү заттар* деп атоону сунуш кылышкан. Көп жылдык изилдөөдөн кийин ошондой эле нурларды полоний жана актиний да бөлүп чыгарары далилденген. Радиоактивдүү нурлардын касиеттерин изилдөөнүн натыйжасында бул нурлардын абаны иондоштуруу, металлдан өтүп кетүү жөндөмдүүлүгүнөн тышкары көп эндотермиялык реакцияларды жүргүзө тургандыгы байкалган. Мисалы, сууну суутек менен кычкылтекке, аммиакты азот менен суутекке ажыратып жиберет.

Бул нурлар магнит жана электр талаасында кыйшайтат да, фотопластинкада үч кара такты пайда кылат (5-сүрөт).

Аларды α , β , γ -нурлары деп аташат. Бир элемент бир эле убакта нурлардын үч түрүн тең (α , β , γ) бөлүп чыгарбайт.

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. Алар алюминийдин 3 мм пластинкасынан өтүп кетет алат.

α -нурлары оң заряддалган бөлүкчөлөрдүн агымы, 20000 км/сек ылдамдык менен учат да, заттар муну жеңил эле сиңирет, б. а. 0,1 мм калыңдыктагы алюминий пластинкасынан өтө албайт. Бул массасы 4 м. а. б. заряды +2 ге барабар болгон гелийдин ядросу.

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

гогун өткөргүч болуп калат. Бул нурларды *рентген нурлары* деп аташты. Рентген нурларынын ачылганынан бир жыл өткөндөн кийин А. Беккерель (1896-жылы) урандын туздары рентген нурлары сыяктуу көзгө көрүнбөгөн нурларды чыгарууга жөндөмдүү экендигин

Ар түрдүү заттар күйгөндө, ысыганда электрондорду бөлүп чыгаруусу электрон бардык атомдордун составына кире тургандыгын далилдейт. Атом жалпы электронейтралдуу бөлүкчө болгондуктан анын составында заряды электрондордун зарядына барабар, бирок карама-каршы заряддуу оң заряддалган бөлүгү да болуу керек. Алар атомдун ядросунун составындагы протон. Ядро протон менен нейтрондон турат.

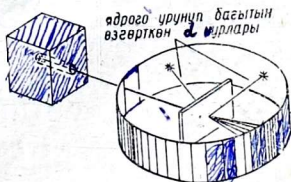
§ 3. АТОМДУН ТҮЗҮЛҮШҮНҮН МОДЕЛДЕРИ

Атомдун биринчи моделин сунуш кылган Дж. Томсондун (1899-ж.) болжолдоосу боюнча атом электрондору тегиз таралып жайланышкан оң заряддуу борпоң тоголок нерсе.

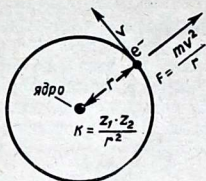
Э. Резерфорд өзүнүн тажрыйбаларынын негизинде 1911-ж. атомдун түзүлүшүнүн планетардык моделин сунуш кылган. Бул тажрыйбалардын маңызын төмөнкүдөй элестетүүгө болот. Өтө жука алтын фольгасын (калыңдыгы 1000 атом) α -бөлүкчөлөрү менен аткыласа, андан өткөн α -бөлүкчөлөрү флуоресценциялоочу экранга тийгенде α -нуру учкун сымал жарк этет. α -бөлүкчөлөр газдардын молекулалары менен кагылышып калышы мүмкүн болгондуктан изилдөө-вакуум камерасында жүргүзүлгөн. α -бөлүкчөлөрдүн дээрлик баары алтын фольга аркылуу түз сызыктуу өтүп, андан өткөндөн кийин бир аз жайылганы байкалган.

Жакшылап текшерип көргөндө өтө сейрек болсо да, флуоресценттик экрандын ар кайсы жеринен жарыктын чартылдашы, б. а. кээ бир α -бөлүкчөлөрү багытын кескин өзгөртүшү байкалган (6-сүрөт).

Мындай кээ бир нурлардын (1/100000) түз бара жаткан багытын кескин өзгөртүшү (бильярддын шарлары кагылышкан сыяктуу) алар нык, катуу массасы оор нерсеге урунганда гана болушу мүмкүн. Андай оор, нык нерсе электрон болушу мүмкүн эмес, себеби электрондун массасы α -нурунун массасынан 7500 эсе кичине болгондуктан α -бөлүкчөсү электронго урунса деле багытын өзгөртмөк эмес. Андай нык жана оор нерсе алтындын атомунун оң заряддуу ядросу гана болушу мүмкүн де-



6-сүрөт. Резерфорддун тажрыйбасынын схемасы.



7-сүрөт. Атомдун планетардык модели жана орбитада айланып жүргөн электронго таасир кылуучу күчтөр.

атомдун диаметри 10^{-8} см жакын болсо, анын ядросунун диаметри 10^{-13} см болот. Эгерде электрондун зарядын z_1 ядронун (протондун) зарядын z_2 , электрондун массасын m , анын орбитада айлануу ылдамдыгын v , орбитанын радиусун r менен белгилесек, атомдун туруктуу абалы төмөнкү шарттын аткарылышын талап кылат:

$$\frac{z_1 z_2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1.1)$$

Тегерек орбита боюнча айланган электронго таасир кылуучу борбордон четтөөчү күчтү $\left(\frac{mv^2}{r}\right)$ ядро менен электрондун ортосундагы кулондук тартылуу күчтөрү $\left(\frac{z_1 z_2}{r^2}\right)$ толук компенсациялап, электрондун берилген орбитада айланып жүрүшүн, б. а. атомдун туруктуулугун камсыз кылат.

Сырттан энергия сиңирип алганына же бергенине жараша электрон чоңураак же кичирээк орбитада айланышы мүмкүн. Бирок, атомдун бул модели атом-молекулалардын сызыктуу спектрлерин пайда кылышын жана атомдун туруктуулугун түшүндүрө албады.

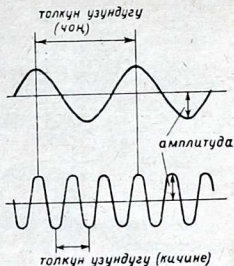
§ 4. ЭЛЕКТРОМАГНИТТИК НУРЛАНУУ. КВАНТТЫК ТЕОРИЯ

Электромагниттик нурлануунун түрлөрү — бул очоктогу оттун жылуулугу, 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 ме-

нен таралып толкундук касиетке ээ болушат. Ээрчишкен эки толкундун бирдей чекиттеринин ортосундагы аралык *толкун узундугу* (8-сүрөт) деп аталат. Берилген чекит аркылуу 1 секундда өткөн толкундардын саны *толкундун жыштыгы* деп аталат.

Толкун узундугунун тескери мааниси толкундук сан ν деп аталат: $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Толкун узундугу (λ) см жана толкун жыштыгы (ν) герц ($\Gamma_{\text{ц}}$) ал эми толкундук сан (ν) см^{-1} менен ченелет.

Ошентип, толкун узундугу кыска болсо жыштыгы көп, демек энергиясы да көп, ал эми толкун узундугу чоң болсо жыштыгы ошончолук аз, демек, энергиясы да аз болот. Толкун узундугу нурлануунун түрүнө жараша өзгөрөт (9-сүрөт).

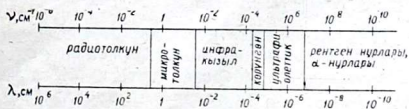


8-сүрөт. Нурлануу энергиясынын толкундары: Толкун узундуктары чоң, жыштыгы аз (а) жана толкун узундуктары кыска, жыштыгы көп (б) толкундар.

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 алат.

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:

$$E = h\nu \quad (1.2)$$



9-сүрөт. Электромагниттик нурлануунун спектри.



10-сүрөт. Фотоэлектрдик эффект.

Таза металлдын бетине түшкөн жарык анын электрондорун бөлүп чыгарат (10-сүрөт). Бул кубулушту «*фотоэлектрдик эффект*» деп аташат.

Кадимки Крукс түтүгүнө жогорку чыңалуудагы токту жиберсе катод нурлары бөлүнөрү белгилүү. Эми токту чыңалуусун акырындык менен азайтып отурсак белгилүү бир чекке жеткенде катод нурларынын бөлүнүүсү токтойт. Мына эми катодго күндүн жарыгын багыттасак, кайра электрондор катоддон анодду көздөй жыла башташат (10-сүрөт). Бул процессти чынжырда ток пайда болгонун көрсөткөн аспап далилдейт. Катодду ар кандай металлдан жасап, аларга толкун узундугу ар түрдүү нурларды багыттап көрүшкөн. Бул учурда вольфрамдын атомдору электрондорду ультра-кызылт-көк нурлардын (толкун узундуктары 10 нм), калий же цезийдин атомдору электрондорду сары нурлардын (толкун узундугу 500 нм) таасиринен бөлүп чыгарары байкалган. Ошентип, тажрыйбалар калий менен цезийге караганда электрондорун бөлүп чыгаруу үчүн вольфрамга көбүрөөк энергия жумшоо керек экендигин айгинеледи. Бул тажрыйбаларды жыйынтыктап А. Эйнштейн жарык энергиясы айрым бөлүкчөлөрдөн турат деген корутундуга келген. Жарыктын бул бөлүкчөлөрүн *фотон* деп аташкан.

$$E_{\text{фотон}} = h\nu \quad (1.3)$$

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

Айнек түтүккө суутек, неон же натрийдин бууларын 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 спектр пайда болот (11-сүрөт).

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

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



11-сүрөт. Суутектин спектри (астында Бальмердин сериясы бөлүп көрсөтүлгөн).

Бул спектрлерди *атомдук спектрлер* деп аташат, себеби айнек түтүктөгү суутектин молекулалары электр разрядынын таасири менен атомдорго ажырагандыктан спектр атомардык суутекке таандык.

1885-жылы Дж. Бальмер (Швейцария) суутектин спектриндеги спектралдык сызыктардын толкундук сандары төмөнкү эмпирикалык катыш менен туюндуруларын көрсөткөн:

$$\bar{\nu} = K \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.4)$$

Мында, ν — толкундук сан; K — Бальмердин турактуу саны ($K = 3,64 \cdot 10^{-7}$ м); $n = 2, 3, 4, 5$ бүтүн сандар.

Кийин суутектин спектринде көрүнгөн областта да, ультра-кызылт-көк областта да, инфракызыл областта да кошумча сызыктардын жаңы сериялары ачылганда Ридберг спектралдык сызыктардын бардык сериясын туюндургандай жалпы теңдемени алган (Ридбергдин теңдемеси):

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.5)$$

Мында $\bar{\nu}$ — толкундук сан; R_H — Ридбергдин турактуу саны ($R_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} = 109677,6$ см⁻¹); n_i — жана n_j — бүтүн сандар (дайыма $n_i > n_j$ болот).

Ридбергдин бул теңдемесин пайдаланып, электрондор өткөн орбиталар белгилүү болсо алардын толкундук сандарын ($\bar{\nu}$) таап алуу жеңил. Мисалы, $n_j = 1$, ал эми $n_i = 2, 3, 4, \dots$ орбиталардын толкундук сандарын эсептеп чыксак төмөнкү маанилерди алабыз:

$n_j = 1$ жана $n_i = 2$ сызыгы үчүн:

$$\bar{\nu} = 109678 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 109678 \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 82289 \text{ см}^{-1}$$

$n_j =$ жана $n_i = 3$ сызыгы үчүн:

$$\bar{\nu} = 109678 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 109678 \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 97492 \text{ см}^{-1}$$

$$n_j = \text{ жана } n_i = 4 \text{ үчүн: } \bar{\nu} = 109678 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 102823 \text{ см}^{-1}$$

$$n_j = 1 \text{ жана } n_i = \infty \text{ үчүн: } \bar{\nu} = 109678 (1 - 0) = 109678 \text{ см}^{-1}$$

Булар кийин ачылган спектр сызыктарынын сериялары — ультра-кызгылт-көк областагы Лаймандын сериясы, көрүнгөн областагы Бальмердин сериясынан кийинки инфракызыл областтарда жайланышкан Пашендин, Брекеттин ж. б. сериялары эле. Суутектин сызыктуу спектрлерин түшүндүрүүгө 1913-жылы Нильс Бор кванттык теорияны пайдаланып, атомдун түзүлүшүнүн теориясын иштеп чыкты.

§ 5. БОРДУН ТЕОРИЯСЫ, СУУТЕКТИН АТОМУНУН ТҮЗҮЛҮШҮ

Биз жогоруда көрсөткөндөй Резерфорддун модели атомдун туруктуулугун, сызыктуу спектрлердин пайда болуу механизмдин түшүндүрө албады.

1913-жылы Н. Бор классикалык механика, электростатика жана кванттык теориянын негиздерин пайдаланып, суутектин атомунун моделин иштеп чыкты. Өзүнүн теориясын жаратууда Н. Бор бир катар постулаттарга таянды.

Электрон ядронун тегерегинде туш келди орбиталар менен эле айлана бербестен, энергиясынын запасына жараша кванттык теориянын шарттарын канааттандырган орбиталарда гана айланат. Берилген орбитада айланганда электрон квант энергияны бөлүп чыгарбайт жана сиңирбейт. Н. Бор суутектин атомундагы электрондун айлана турган орбиталарынын радиустарын жана алардын энергиясынын өлчөмүн эсептеп чыгарган. Бордун постулатына ылайык, электрондун кыймылынын санынын моменти (mvr). Планктын турактуулугунан (h) n эсе чоң орбиталарда гана айланарын көрсөтөт:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1.6)$$

Суутектин атомунда электрон айланып жүрүүгө мүм-

күн болгон туруктуу тегерек орбитанын радиусу бүтүн сан менен аныкталат:

$$r_n = n^2 \cdot a_0$$

Мында n — бирден ∞ ге чейин мааниге ээ болгон бүтүн сандардын катары: a_0 — Бордун биринчи орбитасынын радиусу деп аталган турактуу сан $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,529 = 0,53 \text{ \AA}$.

Ядрого эң жакын жайланышкан биринчи орбитанын ($n=1$) радиусун эсептесек:

$$r_1 = 1^2 (0,33 \cdot 10^{-8} \text{ см}) = 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см же } 0,53 \text{ \AA} \text{ барабар.}$$

Эми суутектин атомунун экинчи, үчүнчү жана төртүнчү орбиталарынын радиустарын тапсак:

$$r_2 = 2^2 (0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см}) = 2,12 \cdot 10^{-8} \text{ см же } 2,12 \text{ \AA}$$

$$r_3 = 3^2 (0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см}) = 4,77 \cdot 10^{-8} \text{ см же } 4,77 \text{ \AA}$$

$$r_4 = 4^2 (0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см}) = 8,48 \cdot 10^{-8} \text{ см же } 8,48 \text{ \AA}$$

$r_1:r_2:r_3:r_4$ катыштары $1^2:2^2:3^2:4^2$ же $1:4:9:16$ катыштарына барабар. Бордун теңдемесин канааттандырган орбиталар *кванттык же стационардык орбиталар* деп аталат. Ядрого эң жакын жайланышкан $n=1$ кванттык деңгээлге эң кичине радиус туура келет ($r_1=0,53 \text{ \AA}$) да, бул деңгээл атомдун *негизги же нормалдуу абалы* деп аталат. Бул абалда электрондун энергиясы эң аз (минималдуу) болот, калган $n=2, 3, 4 \dots \infty$ абалдар дүүлүккөн абалдарга туура келет да бул орбиталардын энергиясынын запасы кванттык деңгээл ядродон алыстаган сайын көбөйүп отурат. Демек, сырттан энергия сиңирилсе атом нормалдуу абалдан ($n=1$) дүүлүккөн абалга же азыраак дүүлүккөн абалдан көбүрөөк дүүлүккөн абалдардын бирине өтөт. Мында, энергиясы аз деңгээлден энергиясы көп деңгээлдердин кайсынысына электрондун өтүшү сиңирилген энергиянын өлчөмүнө жараша болот.

Демек, атом нормалдуу абалында ($n=1$) сырттан энергия сиңирип алууга гана жөндөмдүү болсо, дүүлүккөн абалдарында энергияны сиңире алат да, бөлүп чыгара да алат. Электрондун энергиясынын өлчөмү анын кайсы орбиталда айланышын шарттайт.

Бор башка бир божомолдоолорду колдонбой эле классикалык механика жана электростатиканын негизинде суутектин атомунда айланган электрондун энергиясынын өлчөмү чектүү экендигин көрсөткөн:

$$E = -\frac{K}{n^2} \quad (1.7)$$

И Б Л И О Т Е К А
 Кыргыз Республикасынын
 Билим берүү жана илим министрлиги
 Бишкек

Мындагы n — мурунтан белгилүү бүтүн сан; K — Планктын турактуулугу электрондун массасына жана анын зарядына көз каранды константа:

$$K = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} = 13,6 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1} \text{ же } 1312 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Ошентип, электрон кайсы орбитада айланып жүргөндүгү белгилүү болсо, анын энергиясынын өлчөмүн эсептөө женил: $E = -\frac{13,6 \text{ эВ}}{n^2}$

$n=1$ 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 он заряддуу ионго айланат:

$$H_{(r)} + \infty h\nu = H_{(r)}^+ + e^-$$

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

Электрон энергиясы көп деңгээлдердин биринен n_i энергиясы азыраак жакынкы деңгээлдердин бирине (n_j) өткөндө бул деңгээлдин айырмасына барабар болгон квант энергия бөлүнүп чыгат. Алыскы орбитанын (n_i) энергиясын $E_{ал}$, ал эми энергиясы аз жакынкы орбитанын (n_j) энергиясын $E_{ж}$ менен белгилеп, эки кванттык деңгээлдин айырмасына барабар квант энергиянын өлчөмүн төмөнкү катыштан табабыз:

$$\Delta E = E_{ал} - E_{ж} = -K \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.8)$$

Бөлүнгөн жарык нурунун энергиясы Планк менен Эйнштейндин алдын ала айткандарындай эле квантталган деп эсептелет:

$$|\Delta E| = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (1.9)$$

Энергетикалык бирдиктерден толкун узундугун ченей турган бирдиктерге өтүү үчүн Н. Бор (1.8) тендемени hc чоңдугуна бөлүп Ридбергдин тендемесин алган:

$$\bar{\nu} = \frac{K}{hc} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.10)$$

Мындан мурда белгилүү чоңдуктардын ордуна коюп Ридбергдин турактуу санын эсептеп чыгарган:

$$R_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} = 109737 \text{ см}^{-1}$$

талдарынын энергиялары башкы кванттык сан (n) менен ядронун зарядына (z) көз каранды:

$$E_n = R_n \left(\frac{z^2}{n^2} \right) \quad (1.16)$$

Ал эми көп электрондуу атомдордун орбиталдарынын энергиялары башкы кванттык сан менен ядронун зарядынан тышкары, орбиталдык кванттык сан l ге көз каранды болот, себеби бир эле кванттык деңгээлдин деңгээлчелери энергияларынын өлчөмү менен айырмаланышат. Көп электрондуу атомдордогу электрондор ядронун тартылуу күчтөрүнөн тышкары өздөрүнүн тегерегиндеги башка электрондордун өз ара түртүлүү күчтөрүнүн таасирине да дуушар болушат.

Ядрога жакын кванттык деңгээлдерден орун алган электрондор алысыраак жайланышкан деңгээлдердеги электрондорду ядронун кулондук күчтөрүнүн таасиринен экрандаштырып (тосуп) турушат. Бул ички электрондор менен ядронун электростатикалык аракеттенишинин натыйжасында сырткы электрондор менен ядронун ортосундагы тартылуу күчтөрүнүн азайышы — *экрандоо эффектиси* деп аталат. Ал эми алыскы электрондорго таасир кылган ядронун оң зарядынын өлчөмү (үлүшү) *ядронун эффективдүү заряды* деп аталат. Ядронун эффективдүү заряды ядродогу протондордун саны (z) менен сырткы электронду ядронун таасиринен экрандаштырган электрондордун орточо санынын (s) айырмасына барабар:

$$z_{\text{эфф.}} = z - s \quad (1.17)$$

Мында, z эфф. — ядронун эффективдүү заряды; z — ядронун жалпы заряды (ядродогу протондордун саны); s — ядро менен алыскы электрондун ортосунда жайланышкан электрондордун саны.

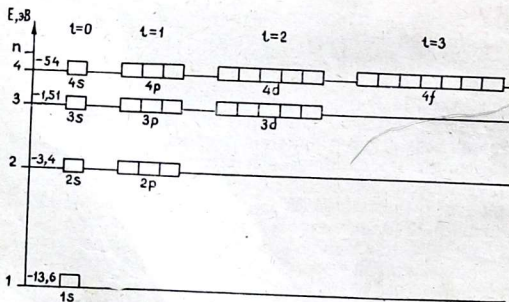
Ошентип, (1.17) формулага ылайык, сырткы электрондорго таасир кылган ядронун зарядынын өлчөмү аларды экрандаштырган электрондордун санына көз каранды. Айтылгандарды мисалдар менен ырастайлы: литийдин электрондук конфигурациясы: ${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1$, б. а. экинчи энергетикалык деңгээлдеги жалгыз электрон $2s^1$ менен заряды $+3$ кө барабар литийдин 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. Же Li^+ иону $1s^2$ электрондордун таасиринен арткан $+1$ ге барабар эффективдүү заряд менен кайсы гана болбосун терс заряддуу ионго таа-

сир 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.

Ядродон алыстаган сайын деңгээлчелердин булуттарынын тыгыздыгы (Ψ^2 функциясы) да өзгөрүп отурат. Мисалы, $n=3$ абалдагы $3s3p3d$ -электрондук булуттардын жайланыш иретин талдап көрөлү. Башкы кванттык саны бирдей болсо да $3s$ -орбиталь $3p$ -орбиталдардан, $3p$ -орбиталдар $3d$ -орбиталдардан ядрого жакын жайланышкан. Мындай шартта ядронун оң заряды $3s$ -орбиталга көп, $3p$ -орбиталга андан азыраак, $3d$ -орбиталга андан да аз таасир кылат, б. а. ички электрондордун ($1s^2 2s^2 2p^6$) экрандоочу таасири $3s < 3p < 3d$ иретте көбөйөт.

Ошентип, электрондордун энергиялары $ns np nd$ -ны карай көбөйүп, ал эми ядро менен байланыш энергиясы азайып олтурат. $n=3$ төн кийинки кванттык деңгээлдердин деңгээлчелериндеги энергетикалык айырмалар азайып, ички электрондук булуттарга кирүү жөндөмдүүлүктөрү электрондук булуттардын симметриясына жараша өзгөрөт (16-сүрөт).

Диаграммада көрсөтүлгөндөй, $2p$ -нын энергиясы $2s$ -деңгээлчесиникинен көп болгондуктан $2p$ -деңгээлчеси $2s$ -тен жогору жайланышкан. Үчүнчү деңгээлдеги s -, p -, d -деңгээлчелердин энергияларынын айырмасы көп, болгондо да $3d$ нын энергиясы $4s$ тин энергиясынан чоң болгондуктан



16-сүрөт. Көп электрондуу атомдордун энергетикалык деңгээлчелеринин диаграммасы.

$3d$ -денгээлчеси $4s$ тен жогору жайланышкан. Жогорку энергетикалык денгээлдердин электрондор менен толуу ирети диаграммада көрсөтүлгөндөй татаалдап отурат.

Атомдун энергетикалык денгээлдеринин электрондор менен толуу ирети бир катар принциптерге жана эрежелерге негизделет, алар: *Паулинин, өтө аз энергиянын принципти* жана *Гунддун эрежеси*.

Паули спектрлерди анализдөөнүн негизинде жана мезгилдик системада элементтердин жайланышын эске алып, жалпы принципти ачкай *атомдо эки электрон бардык жагынан окшош болбоо керек же атомдо бардык төрт кванттык сандын маанилери бирдей болгон эки электрон болууга тыюу салынат*. Ар бир орбиталда спиндери карама-каршы болгон эки гана электрон болушу мүмкүн.

Паулинин принцибин $n=2$ ден тартып эң сырткы кванттык денгээлдерде 8 ден ашык электрон болбойт деген чектөө менен толуктап коюу керек.

Атомдун энергетикалык денгээлдери мурда $n=1$ андан кийин $n=2, n=3...$ ж. б. энергиясынын көбөйүү иретинде электрондор менен толтурулат. Бир денгээлдин ичинде электрондор мурун s -, анан p -, анан d -орбиталдарга ирети боюнча жайланышат. Кайсы денгээлчеге акыркы электрон жайланыша тургандыгы анын энергиясынын запасына жана денгээлчелердин (s -, p -, d -ж. б.) энергетикалык артыкчылыктарына байланыштуу болуп, өтө аз энергиянын принцибине баш иет. Энергетикалык денгээлдерде, денгээлчелерде жана орбиталдарда электрондордун жайланышы алардын ядро менен байланышы бекем болгон абалына жооп берүү керек. Денгээлчелердин энергетикалык артыкчылыктарына жараша берилген шартта электрондор энергиясы аз орбиталдарда жайланышуулары керек. Жаратылышта бардык нерсе туруктуу абалга жетүүгө умтулат, себеби ал абалда алардын энергиясы аз болот. Ошондуктан атом дүүлүккөн абалында туруксуз болуп, энергиясы аз абалга өтүүгө аракеттенет. Электрондор энергиясы аз денгээлчелерди толтуруп, андан кийин гана ирээти боюнча улам кийинки энергиясы көп денгээлчелерге жайланышат. Денгээлчелердин энергиясы ар бир денгээлде s -, p -, d -, f -иретинде өсүп отурат. Төртүнчү кванттык денгээлден ($n=4$) баштап кванттык денгээлдердеги денгээлчелердин энергияларынын көбөйүү ирети бузулат. Алсак, төртүнчү денгээлдин ($n=4$) $4s$ -денгээлчесинин энергиясы, үчүнчү кванттык денгээлдин $3d$ -денгээлчесинин энергиясынан аз болот. Ошондуктан мурун $4s$ -денгээлчеси электрондор менен толгондон кийин гана $3d$ -денгээлчеси толо баштайт

(16-сүрөт). Диаграммдан 4s-денгээлчесинде 3d га караганда энергиянын запасы аз, 5s те 4d га, 6s те 4f ке жана 5d га караганда энергиясынын запасы аз экендиги көрүнүп турат.

Гунддун эрежесине ылайык, берилген денгээлченин 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 жүргөндөгү электростатикалык өз ара түртүлүү күчтөрү, эки электрон эки орбиталда бирден айланып жүргөнүнө караганда көп болот. Энергиясы аз-орбиталдардын саны жетишсиз болгондо гана электрондор жупташууга аргасыз болушат да, мында эки электрондуу бир булут пайда болуп, анын спини нөлгө барабар болот.

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

Гунддун эрежесин түшүнүү үчүн, азот менен марганецтин атомдорунун *p*-жана *d*-денгээлчелеринде электрондордун жайланыш иретин карап көрөлү: азоттун атомунун 2*p*-денгээлчесиндеги үч электрон үч *p*-орбиталда $3p_x^2 3p_y^1 3p_z^0$ эмес, жалгыздан: $3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ жайланышат.

Биринчисинде спиндин суммасы $\frac{1}{2}$ ге, экинчисинде $\frac{3}{2}$ ге барабар. Марганецтин 3*d*-денгээлчесиндеги 5 орбиталда электрондор жупташып $3d_{xy}^2 3d_{xz}^2 3d_{yz}^1 3d_{x^2-y^2}^0 3d_{z^2}^0$ жайланышпастан, жалкыдан $3d_{xy}^1 3d_{xz}^1 3d_{yz}^1 3d_{x^2-y^2}^1 3d_{z^2}^1$ жайланышат. Биринчисинде спиндердин саны $\frac{1}{2}$, экинчисинде $\frac{5}{2}$ ке барабар.

Атомдордун энергетикалык денгээлдеринде жана денгээлчелеринде электрондордун жайланышынын иретин жана санын көрсөткөн формула электрондук формула болот. Элементтин атомунун электрондук формуласын жазганда биринчи иретте энергетикалык деңгээлди көрсөтүүчү сан, андан кийин деңгээлченин тамга менен алынган белгиси жана андагы электрондордун саны — көрсөткүч катарында коюлат. Мисалы, азоттун атому үчүн: $1s^2 2s^2 2p^3$ бул символдор электрондук конфигурациялар деп аталат.

Мисалы: ${}_4\text{Be} = 1s^2 2s^2$; ${}_{19}\text{K} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
 ${}_{25}\text{Mn} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$;

$${}_{63}\text{Eu} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2 4f^7$$

Башкы кванттык сан чонойгон сайын ($n > 3$) кванттык деңгээлдердин ортосундагы энергетикалык айырмалар азайып бир деңгээлдеги деңгээлчелердин электрон менен толуу ирети бузулат. Мисалы, үчүнчү деңгээлде үч түрдүү: s -, p -, d -орбиталдар бар. Симметриясы аз $3d$ -орбиталдардын энергиясы кийинки деңгээлдеги $4s$ -орбиталдын энергиясынан көп болгондуктан, өтө аз энергиянын принцибине ылайык $4s$ -орбиталы электрон менен толгондон кийин гана электрондор $3d$ -орбиталдарына жайланыша баштайт. Төртүнчү деңгээлдин s -, p -, d -, f -орбиталдарынын $4d$ -орбиталы $5s$ -орбиталдан кийин, ал эми $4f$ -орбиталы $6s$ -орбиталдан кийин гана электрондор менен толо баштайт.

Элементтердин катар номеринин өсүшү берилген атомдо протондор менен электрондордун санынын көбөйүшүнө, демек ядро менен электрондордун ортосундагы электростатикалык тартылуу күчтөрүнүн көбөйүшүнө алып келет. Натыйжада ядрого жакын жайланышкан ички кванттык деңгээлдер ныкталып (ядрого жакындап), баштапкы радиустары кичирейет. Мында орбиталдардын ядрону көздөй кирүү (жакындоо) жөндөмдүүлүгү, алардын симметриясына көз каранды. Алсак, берилген деңгээлдеги s -, p -, d -, f -орбиталдарынын ядрону көздөй ныкталып кирүү жөндөмдүүлүгү s -орбиталда максималдуу, p -орбиталда азыраак, d -орбиталда андан азыраак, f -орбиталда андан да азыраак болот, себеби ушул иретте электрондук булуттардын симметриясы да азаят.

16-сүрөттө келтирилген жалпы закон ченемдүүлүктөрдөн четтөөлөр да байкалат, себеби айрым атомдордун электрондук түзүлүшүнө жалпы энергетикалык утушка алып келе турган процесстер да таасир кылат. Алсак, негизги абалда хромдун конфигурациясы ${}_{24}\text{Cr} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4d^4$ болуу керек эле, бирок иш жүзүндө заряды симметриялуу жайланышкан $3d$ -деңгээлчеси жарымына толгон, энергиясы аз конфигурация менен туюндурулат: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

Дагы бир катар мисалдарды келтирели: ${}_{29}\text{Cu} =$

$$= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10};$$

$${}_{42}\text{Mo} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1 4d^5;$$

$${}_{46}\text{Pd} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$$

Келтирилген мисалдарда, энергиясы көбүрөөк $3d$ - же $4d$ -орбиталдарга энергиясы аз $4s^2$ же $5s^2$ -орбиталдардагы электрондордун бирөө (Cr, Cu, Mo) же экөө (Pd) тең өтүп, d -деңгээлчесинин орбиталдарынын баарын жалкы же жупташкан электрондор менен толтурду. Натыйжада атомдун симметриялуулугу жогорулап, энергетикалык утушка алып

Орбиталдарынын бардыгы жупташкан электрондор менен толгон атом, ион же молекулалар диамагниттик касиетке ээ болушат. Мисалы, Mg, Ca-атомдору, Mg^{2+} , Ca^{2+} -иондору диамагниттик касиетке ээ, себеби алардын бардык электрондору жупташкан. Бизге белгилүү болгон бирикмелердин көпчүлүгү диамагниттик касиетке ээ, себеби бирикме пайда кылганда атомдор өз ара электрондук жуптарды пайда кылуу менен аракеттенишет. Карама-каршы спиндүү электрондордун (жупташкан электрондор) спиндик жана орбиталдык магниттик касиеттери өз ара толук компенсациялангандыктан, бир орбиталдагы жупташкан электрон тышкы магнит талаасынын таасирине жооп бербейт. Ошондуктан зат *диамагниттик касиетке ээ* болот.

Эгерде атомдо, иондо же молекулада жалкы электрондор болсо, алардын спиндик жана 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 багытталышат.

Катар номерлери так элементтердин атомдорунда эч болбогондо бирден жалкы электрон болот, ал эми орбиталдарга электрондордун жайланышы максималдуу мультиплеттүүлүк принцибине (Гунддун эрежеси) ылайык жүргөндүктөн көпчүлүк атомдордо бир нечеден жалкы электрондор болот. Атом, ион же молекуланын парамагниттүүлүгүнүн өлчөмү, алардын жалкы электрондорунун санына байланыштуу болот. Өтмө элементтердин иондорунун магниттик моменттеринин өлчөмдөрүн ченеп, *3d*-элементтердин магниттик касиеттери жөнүндө түздөн-түз корутунду чыгарууга болот. Мисалы: Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} иондорунда 0, 1, 2, 3, 4 жана 5 жалкы *d*-электрондору болгондуктан, алардагы магниттик моменттери: $\mu = 0,0; 1,78; 2,80; 3,80; 4,94$ жана 5,92 бордун магнетонуна барабар. Бул эксперименталдык маалыматтардан атомдо, иондо жалкы электрондордун саны канчалык көп болсо, анын парамагниттик касиети ошончолук күчтүү болору көрүнүп турат.

2-ГЛАВА

ЭЛЕМЕНТТЕРДИН МЕЗГИЛДИК СИСТЕМАСЫ

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

§ 9. ЭЛЕМЕНТТЕРДИ СИСТЕМАЛАШТЫРУУНУН БАШТАЛЫШЫ

Элементтердин ар кандай касиеттерин салыштыруу аларды эки чоң топко (металлдар жана металл эместер) бөлүүгө алып келген.

Металлдар — сымаптан башкасынын бардыгы кадимки шарттарда катуу заттар. Алар металлдык жаркырактыгы, созулгучтугу, чоюлгучтугу, электрди жана жылуулукту жакшы өткөргүчтүгү менен айырмаланышат. Металлдар 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 болушпайт, электр тогун өткөрүшпөйт, жылуулукту начар өткөрүшөт. Механикалык жактан иштетүүгө (ийүү, чоюу, жалпайтуу) ийкемдүү болушпайт, чапканда быркырап майдаланып кетет.

Элементтин кайсы топко таандык экендигин, анын химиялык касиеттери, өзгөчө алардын оксиддеринин мүнөзү аныктайт. Металлдардын оксиддери негиздик, ал эми металл эместердин оксиддери кислоталык касиеттерди көрсөтөт. Муну менен катар амфотердик касиетке ээ болгон элементтер да кездешет. Алардын оксиддери негиздик да, кислоталык да касиеттерди көрсөтөт. Ошондуктан бардык элементтерди мындай эки топко бөлүү шарттуу болуп эсеп-

телет. Бул элементтердин эң алгачкы биринчи системасы эле.

Кийин элементтерди, алардын бирикмелери, касиеттери, ички структурасы жөнүндөгү тажрыйбалык маалыматтардын топтолушу менен кандайдыр бир мүнөздүү бөтөнчөлүктөрүн сүрөттөгөн ички белгилерине жараша аларды системага салуу зарыл болду. Ансыз элементтердин жана бирикмелердин касиеттерин, бирикмелердин пайда болушундагы закон ченемдүүлүктөрдү, алардын табигый шарттарын түшүнүү мүмкүн эмес эле.

Элементтерди системалаштыруу багытында көптөгөн окумуштуулар эмгектеништи. Алсак, И. Деберейнер (1829-ж.), Е. Ленссен (1857-ж.), М. Петтенкофер (1858-ж.), Бегье де Шанкуртуа (1857-ж.), Дж. Ньюлендс (1864-ж.), Л. Мейер (1868-ж.) ж. б. Булардын ичинен Л. Мейер мезгилдик законду ачуунун оозунда турган эле. Л. Мейер 1868-ж. элементтин атомдук көлөмү менен атомдук 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 16тик катардан турган таблицасын түзгөн. Бирок бул таблицага суутек, бор сыяктуу элементтер кирбей калган. Чынында Л. Мейер элементтердин атомдук көлөмдөрүнүн мезгилдик кайталанышын далилдеп, мезгилдик законду ачуунун алдында (босогосунда) эле турган, бирок ал закон ченемдүүлүктөрдү өзү терең түшүнүп, жүйөлүү корутундуларды чыгарууга батынган эмес. Ал түгүл Д. И. Менделеевдин бир катар элементтердин атомдук массаларын ондоп өзгөрткөнүнө жана кээ бир элементтердин касиеттерин алдын ала айткандарына Л. Мейер ишенбей чочулап, өзүнүн таблицасынын экинчи вариантын жарыялаганда: ...«Бирок ушундай эң начар жоболордун (закон ченемдүүлүктөрдүн) негизинде азыр кабыл алынган атомдук массаларды өзгөртүү эрте» деп жазган. Бул корутунду Л. Мейердин мезгилдик закондун автору болууга тиешеси жок экендигин айгинелеп турбайбы.

§ 10 Д. И. МЕНДЕЛЕЕВДИН МЕЗГИЛДИК СИСТЕМАСЫНЫН НЕГИЗДЕРИ

Д. И. Менделеев элементтерди системага келтирүүдө атомдук массаны негиз кылып алат да, барыдан мурда ошол кезде белгилүү болгон 63 элементтин ар бирин өзүнчө айрым-айрым карточкаларга жазып, аларды атомдук массаларынын өсүшү 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 жайгаштырат. Мындай жол менен түзүлгөн элементтердин системасынын биринчи вариантын 1869-жылы Д. И. Менделеев көрүнүктүү окумуштууларга жиберип, андан кийин орус химиялык коомунун заседаниинде билдирүү жасайт. Д. И. Менделеевдин мезгилдик законунун негизги жоболору төмөнкүлөр эле:

1. Атомдук массаларынын өсүшү боюнча жайгаштырылган элементтердин касиеттери мезгилдик болуп өзгөрөт;

2. Элементтин атомдук массасынын өлчөмү анын мүнөзүн аныктайт;

3. Жаратылышта көп таралган элементтер жеңил, атомдук массалары кичине болуп касиеттери кескин өзгөрөт, булар азыркы 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, ондоого болот;

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

1869-жылы жарыялаган Д. И. Менделеевдин мезгилдик системасынын таблицасы 17-сүрөттө келтирилген.

Бул таблицаны түзүүдө Д. И. Менделеев атомдук массаларынын өсүү ирети боюнча элементтерди жайгаштырууда касиеттери боюнча берилген орунга туура келбеген учурларда элементке бош орун калтырып кеткен. Мисалы, бардык белгилери боюнча кремнийдин астынан орун ала турган элемент ($A=72$) ошол убакта белгисиз эле. Ошон-

Катар	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	?La=180	Ta=182	W=184		Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208			
12			Th=231			U=240		

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

дуктан ал орунду бош калтырып, ал элементти экасилиций деп шарттуу атап койгон. Бул сыяктуу бош орундарды ошол убакта ачыла элек бир катар элементтерге калтырган эле. Д. И. Менделеев элементтерге орун гана калтырбастан, айрымдарынын касиеттерин алдын ала айткан: экасилиций — германий ($A=72$), экабор — скандий ($A=44$), экаалюминий — галлий ($A=68$). Бул элементтердин алдын ала айтылган касиеттеринин укмуштуудай туура экендигин төмөндө келтирилген экасилиций менен германийдин касиеттерин салыштыруудан ачык айкын көрүүгө болот:

Элементтин касиеттери	Экасилиций	Германий
Атомдук масса, м. а. б.	Es 72	Ge 72,6
сырткы көрүнүшү (түсү)	Боз металл	Боз металл
Балкып эрүү температурасы, К	жогору	1231
Тыгыздыгы, г. см ⁻³	5,5	5,36
Кислота жана щелочтор менен аракеттениши	Кислота, щелочтордун таасирине туруктуу	HCl, H ₂ SO ₄ менен аракеттенишпейт, HNO ₃ менен реакцияланышат
Оксидинин формуласы жана тыгыздыгы, г. см ⁻³	EsO ₂ 4,7	GeO ₂ 4,70
Сульфидинин формуласы жана касиеттери	EsS ₂ Сууда эрибейт; сульфид аммонийдин эритмесинде эрийт.	GeS ₂ Сууда эрибейт; сульфид аммонийдин эритмесинде эрийт.
Хлоридинин формуласы	EsCl ₄	GeCl ₄
Хлоридинин кайноо температурасы, К	373	376
Хлоридинин тыгыздыгы, г. см ⁻³	1,90	1,88
Элементти алуу жолу	EsO ₂ же K ₂ EsF ₆ Натрий менен калыбына келтирүү	K ₂ GeF ₆ натрий менен калыбына келтирүү

Белгисиз элементтин, мисалы, германийдин касиеттерин алдын ала айтуу үчүн Д. И. Менделеев анын жогору жана ылдый жагында жайланышкан элементтердин кремний менен калай гана эмес, алардын оң жагындагы коңшулаш фосфор, мышьяк, сурьманын жана алардын бирикмелеринин касиеттерин да эске алган.

Касиеттери алдын ала айтылган үч элементти: 1875-жылы Лекок 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 ырасталгандан кийин дүйнөнүн окумуштуулары мезгилдик законду дүңгүрөтүп кабыл алышты.

инерттүү газдар белгисиз эле, алар ачылгандан кийин башка элементтер менен бирикме пайда кылбагандыгына байланыштуу валенттүүлүгү нөлгө барабар деп O группасына жайгаштырышкан. Алардын гелийден башкасынын баарынын сырткы электрондук катмарында 8 электрон ($ns^2 np^6$) болот. Кээде инерттүү газдарды VIII группанын башкы подгруппасы кылып жайгаштырышат.

Группа деген кеңири 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 иондор түрүндө жүрөт. Кычкылтек менен бир нече катуу оксиддерди пайда кылат, алардын жогорку оксиддеринин суудагы эритмелери кислоталар, ал эми төмөнкү оксиддери негиздер болуп эсептелишет. Барабара 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 окшош элементтердин тобу.

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

Башкы подгруппаларда элементтердин саны көп болот да, алар узун болот. Бул подгруппаны баштаган элементтер экинчи мезгилден орун алышкан. Бардыгы болуп 8 башкы подгруппа бар, алар IA—VII A жана VIII менен белгиленген. Булардын өзгөчөлүгү — акыркы электрондору ирети менен атомдорунун эң сырткы энергетикалык катмарларынын s- жана p-деңгээлчелерине жайланышат да, алардын бардыгы валенттик электрондор болуп эсептелишет.

Кошумча подгруппалар кыска болуп, элементтеринин

саны да башкы подгруппаларга караганда азыраак болот. Аларды баштаган элементтер 4 мезгилден орун алышкан. Кошумча подгруппаларга I В — VII В жана VIII 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*-деңгээлчелерине жайланышат. *d*-элементтердин II В, III В, кошумча подгруппадагылардан башкасынын бардыгы өзгөрмө валенттүүлүктү көрсөтөт, себеби реакция учурунда булардын *d*-электрондору да химиялык байланыш пайда кылууга катышат. Булардын 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 деңгээлдин *f*-деңгээлчесине жайланышат. Касиеттери өтө окшош бул *f*-элементтерди *лантаноиддер* (сжэ) жана *актиноиддер* же жалпы эле *ички өтмө элементтер* деп аташат да, 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. Алардын акыркы электрондору атомдорунун эң сырткы кванттык катмарынан ичин көздөй эсептегенде 4-энергетикалык деңгээлинин ($n=5$) *g*-деңгээлчесине жайланышмак.

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

Нагыз металлдык элементтерден (щелочтуу металл) башталып, типтүү металл эмес элемент (галоген) менен аяктап, инерттүү газ менен бүткөн элементтердин катары мезгил деп аталат.

Мезгилдердеги элементтердин саны мындайча 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 жайланышса, ошончолук узун болот, б. а. улам кийинки мезгилдеги элементтердин саны көбөйүп отурат.

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

3. 2, 8, 18, 32 натуралдык сандардын катарынын эки эселенген квадраттары болуп эсептелет: $2 \cdot 1^2 = 2$; $2 \cdot 2^2 = 8$; $2 \cdot 3^2 = 18$; $2 \cdot 4^2 = 32$; $2 \cdot 5^2 = 50$ ж. б. Демек, ар бир диададагы элементтердин саны кванттык деңгээлге сыя турган электрондордун максималдуу санына — $2n^2$ ка 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 жайланышкандыктан s -элементтерге окшош деп эсептешет; же лантан менен актиний мүнөздүү d -элементтер болсо да, айрым окумуштуулар аларды f -элементтердин өкүлү катарында эсептешип, тескерисинче лютеций менен лоуренсийди d -элементтерге кошуп жүрүшөт; же асыл газдарды, айрымдары VIII группанын 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 таанышуубуз зарыл. Алар атомдун өлчөмү, иондошуу потенциалы, атомдун электронго тектештиги (сродствосу), терс электрдүүлүгү, кычкылдануу даражасы ж. б.

§ 13. АТОМДУК КӨЛӨМ. АТОМДОРДУН ЖАНА ИОНДОРДУН РАДИУСТАРЫ

Азыркы мезгилдеги теориялык көз караштар боюнча атомду электрондук булут (борпоң тоголок нерсе) катарында элестеткендиктен, анын чегин так аныктоо мүмкүн эмес дегенбиз. Демек, атомдун өлчөмү деген түшүнүккө аныктама берүүгө болбойт жана аны тажрыйба жүзүндө ченеп алуу да мүмкүн эмес. Бирок эки жанаша атомдун ядролорунун ортосундагы аралыкты өлчөөгө болот. Бул аралык эки атомдун электрондук булуттарынын радиустарынын суммасына барабар деп эсептеп, алардын негизинде элементтердин атомдорунун өлчөмдөрү жөнүндө салыштырма маалымат алынат. Мындай жол менен аныкталган атомдордун радиустары эки атомдун ортосундагы химиялык байланыштардын жаратылышына (атомдук, молекулалык, иондук, же металлдык) көз каранды болот.

Алгач, элементтин 1 молунун көлөмүнөн (атомдук көлөм)* атомдордун салыштырма өлчөмдөрүн таап алууга болот деп эсептешкен. Чынында эле элементтин молекулалык (атомдук) массасы менен тыгыздыгы белгилүү болсо, анын молдук көлөмүн (V_M) эсептеп алуу жеңил:

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad (2.3)$$

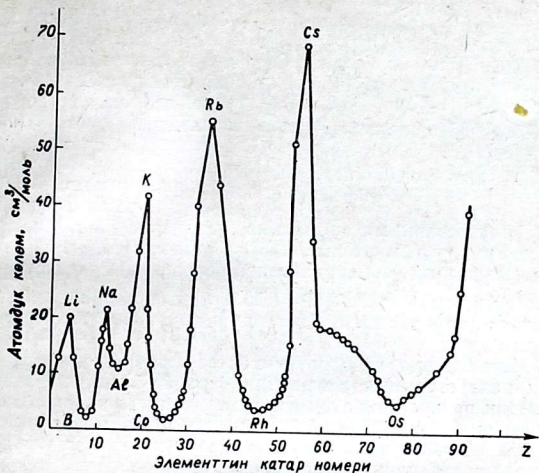
Мисалы, алюминийдин молдук көлөмү:

$$V_{M(Al)} = \frac{26,98 \text{ г/моль}}{2,70 \text{ г/см}^3} \approx 10 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}.$$

Бирок, бул формула боюнча эсептеп табылган атомдук көлөмдү баяндаган чоңдуктар дайыма эле чындыкка жооп бербейт, себеби көпчүлүк заттардын молекулалары катуу абалда, артүрдүү кристаллдык формаларда болушу мүмкүн. Ошондуктан, бир эле элементтин ар түрдүү аллотропиялык формаларынын тыгыздыктары да түрдүү болот, мисалы: алмаз $\rho = 3,51 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, графит $\rho = 2,26 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Демек, жогоруда биз келтирген формулалар боюнча табылган заттардын атомдук көлөмдөрү да түрдүү болору шексиз.

Ошондой болсо дагы элементтердин атомдук көлөмдөрү алардын касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшүн баяндаган негизги көрсөткүчтөрүнүн бири болуп эсептелет.

* Моль түшүнүгү грамм-атом, грамм-ион, грамм-молекуланы да туюндургандыктан, молдук көлөм менен атомдук көлөм бир эле маанини берерин эсиңерге салабыз.



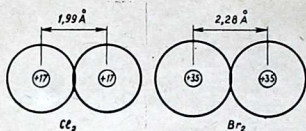
21-сүрөт. Элементтердин атомдук көлөмдөрү.

Элементтердин атомдук көлөмдөрүнүн алардын катар номерлеринен көз карандылыгын баяндаган график 21-сүрөттө келтирилген. Бул графиктен элементтердин катар номерлеринин өсүшүнө жараша атомдук көлөмдөрүнүн мезгилдик өзгөрүшү ачык көрүнөт (21-сүрөт).

Графикте 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.

Катуу заттар менен газ абалындагы молекулалардын атомдук радиустарын азыркы мезгилде жанаша жайланышкан эки атомдун ядролорунун ортосундагы аралыгы катарында аныкташат, б. а. коваленттик радиустарды коваленттик байланыштардын узундугу боюнча аныкташат (22-сүрөт).

22-сүрөттө 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.



22-сүрөт. Хлор менен бромдун молекулалары.

Мындай заттардын коваленттик радиустары атомдук радиустарына барабар. Көпчүлүк учурда коваленттик радиустар аддитивдүү касиетке ээ, б. а. коваленттик молекула пайда кылган эки атомдун байланышынын узундугу, алардын коваленттик радиустарынын суммасына барабар болот. Мисалы, төрт хлордуу көмүртектин (CCl_4) молекуласындагы $\text{C}-\text{Cl}$ байланышынын узундугу экөөнүн коваленттик радиустарынын суммасына $0,77 + 0,99 = 1,76 \text{ \AA}$ барабар. Байланыштын эселиги өскөн сайын коваленттик радиус кичиреет (III главаны кара).

Металлдарда ядролорунун ортосундагы аралык атомдук радиустарынын суммасына барабар болот да, коваленттик радиустары атомдук радиустарынан кичине болот (3-таблица), себеби кристаллдык торчонун муундарында жайланышкан металлдын оң иондорунун ортосунда өз ара кулондук түртүлүү күчтөрү аракет кылат.

3-таблица. Кээ бир металлдардын жана металл эместердин атомдук жана коваленттик радиустары.

Элемент	Атомдук радиус, \AA	Жөнөкөй (бирдик) 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
Көмүртек	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 онго карай атомдун ядросунун эффективдүү заряды көбөйүп, атомдун сырткы деңгээлиндеги электрондору менен болгон электростатикалык тартылуу күчү өсөт. Ал эми группаларда болсо улам

жаңы энергетикалык деңгээл электрондор менен толтурулуп жаткандыктан электрондук булуттардын өлчөмү чоңоюп отурат, бирок ядронун эффективдүү заряды дээрлик өзгөрбөйт.

Иондук радиустар 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 сандаган тажрыйбалык ченөөлөрдүн натыйжасында бири-бирин ырастаган чондуктарды алууга болот. Электронейтралдуу атомдордун электрондорун жоготуунун натыйжасында пайда болгон оң заряддуу иондордун өлчөмү баштапкы атомдордон дайыма кичине болот. Тескерисинче, терс заряддуу иондор электрондорду кошуп алуунун натыйжасында пайда болгондуктан баштапкы атомдордон дайыма чоң болот (3-таблица). Атомдук жана иондук радиустардын айырмалары кошуп алган же берген электрондордун санына жараша көбөйүп же азайып отурат. 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 өсүп отурат, бирок эң сырткы электрондорго таасир кылган ядронун эффективдүү заряды анча өзгөрбөйт, дээрлик бир деңгээлде эле болот. Мисалы, щелочтуу металлдарды алсак, жогорудан төмөн карай энергетикалык деңгээлдердин саны көбөйгөнүнө жараша улам атомдорунун радиустары да чоңоёт. Ушул эле жерде атомдун ядросунун заряды да чоңоюп жатат, ага жараша электрондук булуттар ныкталып ядрого жакындап, электрондордун жайланышынын орточо радиусу азаят, себеби ядронун заряды өскөн сайын анын электрондор менен кулондук тартылуу күчү көбөйөт. Алсак, үч протону бар литийдин атомунун үч электрону эки энергетикалык деңгээлде жайланышкан $1s^2 2s^1$. Литийден ылдыйкы натрийдин атомунда $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Жаңы энергетикалык деңгээлдин ($n=3$) эсебинен натрийдин атомунун радиусу литийдикинен алда канча чоң, бирок натрийдин атомунун экинчи деңгээлинин ($n=2$) радиусу (натрийдин ионунун радиусу — Na^+) литийдин атомунукунан кичине, себеби литийдин экинчи деңгээлдеги электрондук булутуна анын ядросунун $+3$ заряды гана таасир этсе, натрийде ошол эле экинчи деңгээлдин электрондоруна натрийдин ядросу $+11$ заряды менен таасир этет. Ошондуктан Na^+ иону литийдин атому-

нан, K^+ иону натрийдин атомунан, Rb^+ иону калийдин атомунан кичине болору түшүнүктүү эмеспи. Бул закон ченемдүүлүк мезгилдик системанын бардык группаларында байкалат.

Элементтин катар номери өскөн сайын сырткы энергетикалык деңгээлге улам жаңы электрон, ал эми ядрого жаңы протон кошулуп тургандыктан мезгилдерде солдон онго карай атомдордун радиустары азаят. Натыйжада мезгилдерде ядронун эффективдүү заряды өсүп, атомдун радиусу азаят. Группалардагы элементтердин атомдук радиустарын салыштырып, улам төмөн жайланышкан мезгилдерде I A группанын элементи менен VII A группанын элементтеринин атомдук радиустарынын айырмасы азайганын байкайбыз. Чынында эле, 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, улам төмөнкү мезгилде элементтердин саны, демек бир эле деңгээлге жайланышкан электрондордун саны да көбөйгөндүктөн, анын ядро менен электростатикалык тартылуу күчү да чоңоюп отурат. Бул радиустун кичирейишине алып келет.

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

§ 14. АТОМДУН ИОНДОШУУ ЭНЕРГИЯСЫ ЖАНА ЭЛЕКТРОНГО ТЕКТЕШТИГИ

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

Атомдун иондошуу энергиясын мүнөздөө үчүн, газ абалындагы электронейтралдуу атомдун ядросу менен өтө начар байланышкан сырткы электронун тартып алып, оң

ионго айландырууга жумшалган энергиянын өлчөмү алынат, ал эми тажрыйбада аныкталган өлчөмү *иондошуу потенциалы* болуп эсептелет.

Дүүлүктөгөн атомдун начар байланышкан бир электронун тартып алууга жумшалган электрдин эң кичине чыңалуусу иондошуу потенциалы (I) деп аталат:

$$A_{(r)}^0 + I = A_{(r)}^+ + e^- \quad (2.4)$$

Мында, $A_{(r)}^0$ — газ абалындагы электронейтралдуу атом; I — иондошуу потенциалы, В; $A_{(r)}^+$ — газ абалындагы оң заряддуу ион; e^- — электрон.

Нейтралдуу атомдон бир электронду тартып алып, бир оң заряддуу ионду пайда кылууга сарпталган потенциал айырмачылыгы биринчи иондошуу потенциалы (I_1); бир оң заряддуу иондун (A^+) электронун тартып алып, эки оң заряддуу ионго (A^{2+}) айландырууга жумшалган энергия экинчи иондошуу потенциалы (I_2), андан ары ирети менен үчүнчү, төртүнчү ж. б. электрондорун тартып алып A^{3+} , A^{4+} ж. б. иондорго айландырууга жумшалган потенциалдар үчүнчү (I_3), төртүнчү (I_4) ж. б. иондошуу потенциалдары деп аталат. Жалпы алганда i электронду тартып алууга жумшалган потенциал I_i иондошуу потенциалы деп аталат.

Ошентип, 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 = $3,827 \cdot 10^{-20}$ кал. Иондошуу потенциалдарын эксперименталдык аныктоонун бир катар ыкмалары бар: электрондук согуу, фотоиондоштуруу, спектрофометрлик ж. б. Мындай жолдор менен аныкталган кээ бир элементтердин атомдорунун иондошуу энергиялары 4-таблицада келтирилген.

Иондошуу энергиясынын сандык маанилери атомдун радиусу менен ядронун зарядына көз каранды. Берилген атомдун улам кийинки электронун жоготууга жумшалган энергиясынын өлчөмү көбөйөт, себеби, бир жагынан ядронун эффективдүү заряды көбөйсө, экинчи жагынан атомдук радиустары кичиреет. Мисалы, I A группанын элементтеринде (Li, Na, K, Rb, Cs) биринчи жана экинчи электрондорду атомдон тартып алууга жумшалган энергиялардын (I_1 менен I_2) ортосундагы айырма абдан чоң. Мында, эң сырткы деңгээлдеги жалгыз электронду ns^1 тартып алууга сарп кылган энергияга караганда $n-1$ деңгээлдеги инерттүү газдардын конфигурациясына ээ болгон бир оң заряддуу иондон электронду тартып алууга алда канча

4 - т а б л и ц а. Кээ бир атомдордун биринчи төрт иондошуу 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	—

көп энергия жумшалат. Бул инерттүү газдардын конфигурациясынын укмуштуудай туруктуулугун түшүндүрөт.

Электрон менен толуп бүткөн d^{10} -конфигурациясы да туруктуу конфигурация болуп эсептелет. Алсак, II Б группанын өтмө элементтеринде эң сырткы ns^2 -электрондорун тартып алгандан кийинки $(n-1)d^{10}$ -конфигурациядан электронду тартып алууга кеткен энергиянын өлчөмү абдан чоң болот.

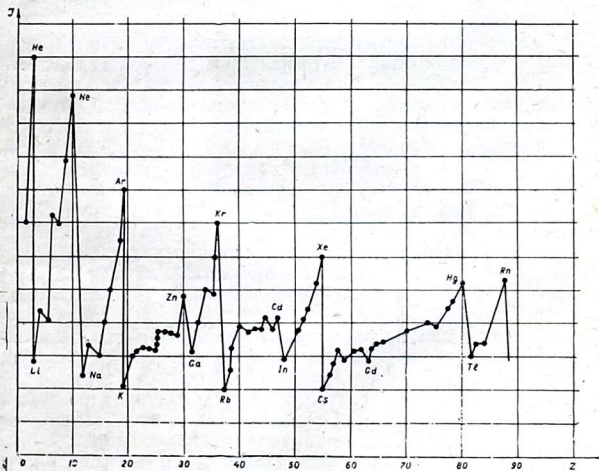
Жалпы алганда, мезгилдерде солдон оңго карай атомдордун иондошуу потенциалынын сандык маанилери көбөйүп, атомдук радиустары кичирейип, ал эми ядролордун эффективдүү заряддары чоңоёт.

Башкы подгруппалардын элементтеринде (IA — VII A жана O группаларда) жогорудан төмөн карай турган яд-

ролордун эффективдүү заряддары дээрлик өзгөрбөй, атомдук радиустары чоңоюп отургандыктан иондошуу потенциалы азаят.

8 электрондуу деңгээлге караганда 18 электрондуу деңгээлдин, буга караганда, 32 электрондуу деңгээлдин ядросунун эффективдүү зарядынын таасири чоң болот. Келтирилген иретте элементтердин радиустарынын өлчөмү өтө жай өзгөрүп, ал эми f -элементтерде ал радиустар кичирейгендиктен (лантаноиддик кысылуу), 6-мезгилдин d -элементтеринин иондошуу 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 (23-сүрөт).

Келтирилген графиктеги ийри сызыктардын минимумдары мезгилдин башындагы (I A группа) элементтерге, ал эми максимумдары мезгилдин аягындагы (VIII) группа) асыл газдарга жооп берет. Ар бир мезгилдеги элементтердин



23-сүрөт. Атомдордун иондошуу потенциалдарынын элементтердин катар номерине көз карандылыгы.

биринчи иондошуу 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 — конфигурациялуу элементтер — Be, Zn, Cd, Hg менен np^3 — конфигурациялуу элементтер — N, P, As, ал эми минимумдарды ns^2np^1 -конфигурациялуу элементтер — B, Al, Ga, In менен np^4 -конфигурациялуу элементтер — O, S, Se ээлешет. Мындай жалпы закон ченемдүүлүктөрдөн четтөөлөр толук толгон ns^2 жана жарымы толгон np^3 — конфигурациялардын туруктуулугун көрсөтөт. Ушундай эле чоң мезгилдерде d^5 -жана d^{10} -конфигурациялар да туруктуу.

Нейтралдуу атом бир электронду кошуп алып, терс ионго айланганда бөлүнгөн же сиңирилген энергиянын саны атомдун электронго тектештиги (E) деп аталат.



Атомдун иондошуу энергиясы сыяктуу эле электронго тектештиги дагы атомдордун өлчөмүнө жана ядронун эффективдүү зарядына көз каранды болот да, электрон-вольт (эВ) менен туюндурулат.

5-таблицада элементтердин атомдорунун биринчи электронго тектештигинин (E_1) маанилери келтирилген. Таблицадагы сандардын терс маанилери энергиянын сиңирилишин (эндотермиялык процесс), ал эми оң маанилери энергиянын бөлүнүшүн (экзотермиялык процесс) туюндурат.

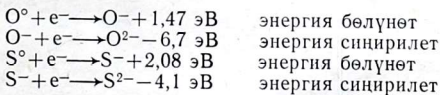
Мезгилдерде солдон онго карай атомдордун радиустары кичирейип, ядролорунун эффективдүү заряддары көбөйгөндүктөн атомдордун электронго тектештиги да көбөйөт, ал эми группаларда болсо жогорудан төмөн карай атомдук радиустар чоңоюп, ядронун эффективдүү заряддары дээрлик бир эле калыпта калгандыктан атомдордун электронго тектештиги азаят. Бул жалпы закон ченемдүүлүктөрдөн четтөөлөр да болот. Мисалы, группаларды баштаган жеңил элементтердин (O, F) электронго сродствосунун сандык маанилери алардан ылдый жайланышкан окшош элементтерине (S, Cl) караганда кичине сан, ал эми алардын төмөнкү өкүлдөрүндө (Se, Br жана Te, I) жалпы закон ченемдүүлүк сакталат. Бул кубулуш фтор менен кычкылтектин радиусу кичинекей атомдорунда электрондук булуттун тыгыздыгы абдан чоң болуп, демек, жаңы электрон келип кошулганда электрондордун ортосундагы электростатикалык түртүлүү күчтөрү ого бетер көбөйгөндүгү менен түшүндүрүлөт. Ал эми хлор менен күкүрттө

5-таблица. Кээ бир атомдордун электронго тектештиги, эВ.

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	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	Натрий	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	Күкүрт	2,08	74	Күмүш	1,30	85	Астат	2,8
17	Хлор	3,61	49	Индий	0,35	86	Радон	-0,42

болсо, атомдук радиустары чоң болуп, электрондук булуттун тыгыздыгы ядродон алыс жайланышкандыктан, электрондордун ортосундагы электростатикалык түртүлүү күчтөрү аз болот да, сырттан бир электрон кошулганда бөлүнгөн энергиянын өлчөмү көп болот (экзотермиялык процесс).

Туруктуу конфигурацияга ээ болгон атомдордун (ns^2, ns^2np^6 ж. б.) электронду кошуп алышы эндотермиялык процесс экендиги 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:



Мындай процесстердин энергия сиңирүү менен жүрүшү электрондордун өз ара электростатикалык түртүлүүсүнүн кескин көбөйүшүнө байланыштуу болсо керек.

Атомдун иондошуу энергиясы менен электронго тектештиги элементтин реакцияга кирүү жөндөмдүүлүгүн мүнөздөйт. Эгерде иондошуу энергиясы аз элемент менен электронго тектештиги көп элемент аракеттенише бири-

бири менен жакшы реакциялашып туруктуу бирикме пайда кылат. Элементтердин касиеттерин мүнөздөө үчүн буларга караганда алда канча кеңири түшүнүк терс электрдүүлүк деп аталган шарттуу шкаланы колдонуу ыңгайлуу.

§ 15. ТЕРС ЭЛЕКТРДҮҮЛҮК

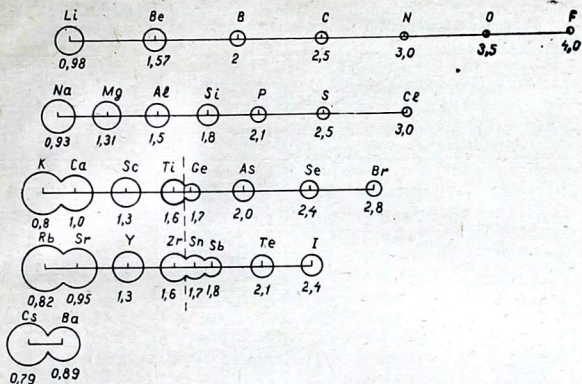
Атомдун көлөмү, иондошуу энергиясы, электронго тектештиги, ядронун эффективдүү заряды, катар номери ж. б. факторлор элементтин касиеттерин алдын ала айтууга мүмкүндүк берет, бирок иш жүзүндө аталган бардык факторлорду эске алуу абдан кыйын. Ошондуктан элементтин химиялык касиеттерин алдын ала айтып, аларды түшүндүрүү үчүн *терс электрдүүлүк (ТЭ)* деп аталган жалпы түшүнүктү колдонуу ыңгайлуу.

Элементтин терс электрдүүлүгү (ТЭ) деп, анын атомдорунун электронду өзүнө тартып туруу жөндөмдүүлүгүн айтабыз. ТЭ так аныкталган физикалык константа эмес. Ал атомдун электронду кармап туруу жөндөмдүүлүгүн көрсөткөн элементтин салыштырмалуу мүнөздөмөсү болуп эсептелет. Демек, берилген элементтин ТЭ башка элементтердин ТЭ салыштырмалуу аныкталат (атомдук массанын шкаласы сыяктуу). Ошондуктан ТЭ түн бир нече шкаласы (Полингдин, Милликендин, Олред-Роховдун ж. б.) бар. ТЭ түшүнүгүн жана анын биринчи шкаласын Л. Полинг илимге киргизген.

Л. Полинг боюнча *ТЭ шкаласы (Хр)* молекуланы пайда кылган атомдордун химиялык байланыштарын үзүү энергиясына негизделген. Молекула бирдей эки атомдон турса байланыш пайда кылган жуп электрондор эки атомго бирдей таандык болот, ал эми ар түрдүү атомдор болсо А—В байланыш энергиясы А—А менен В—В байланыш энергиясынын орточо маанисине барабар деп айтууга болот:

$$\frac{D_{AB} - (D_{AA} + D_{BB})}{2} = \Delta \text{ же } D_{AB} = \frac{1}{2} (D_{AB} + D_{BB}) + \Delta \quad (2.6)$$

Тажрыйба жүзүндө аныкталган А—В (D_{AB}) байланыш энергиясынын формула боюнча эсептелген энергиядан дайыма көп болушу байланыштын полярдалышы (иондук байланыштын салышы), б. а. $A^{\delta+} B^{\delta-}$ электростатикалык аракеттенишүүсү менен түшүндүрүлөт. Δ чоңдугу ушул байланыштын полярдуулугун же иондук байланыштын салымын туюндурат. Ошондуктан А менен В терс электрдүүлүгүнүн айырмасы улам көбөйүп отурса Δ дагы чоңоюп отурат. ТЭтү эсептөө үчүн Л. Полинг төмөнкү формуланы



24-сүрөт. Л. Полинг боюнча элементтердин ТЭ мезгилдерде жана группаларда өзгөрүшү (чиймедеги тегеректердин өлчөмү атомдун салыштырма радиустарын туюндурат).

сунуш кылган: $X_p^1 = \Delta = 23,06 (X_A - X_B)^2$. Мындай жол менен эсептелген элементтердин ТЭ 6-таблицада келтирилген. 7-формулага ылайык, Δ нын сандык мааниси А менен В ТЭ айырмасынан келип чыгат: 23,06 коэффициенти болсо (2.6) формуладагы ккал·моль⁻¹ менен туюндурулган байланыш энергиясын электрон-вольтко (эВ) эсептөөчү көбөйтүндү. Л. Полинг суутектин ТЭ сандык маанисин 2,1 эВ, ТЭ эң аз цезийдикин 0,7 эВ, ал эми ТЭ эң чоң фтордукун 4,0 эВ барабар деп алган. Калган бардык элементтердин ТЭ ушул эки сандын (0,7—4,0) ичинде жатат (24-сүрөт).

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

$$X_M = \frac{1}{2} (I_1^A + E_1^B) \quad (2.7)$$

Мындай туюндурдуу жөнөкөй, элестетүүгө жеңил жана түшүнүктүү.

Милликендин шкаласынан Полингдин шкаласына өтүү үчүн төмөнкү формула менен эсептөө жүргүзүлөт:

$$X_p = 0,336 (X_M - 0,615) \quad (2.8)$$

6 - т а б л и ц а. Элементтердин Полинг (X_p) менен Милликен (X_m) боюнча табылган терс электрдүүлүктөрүнүн сандык маанилери.

Элемент <i>Элемент</i>	Терс электр- дүүлүк <i>Терс электр- дүүлүк</i>		Элемент	Терс электр- дүүлүк	
	X_p	X_m		X_p	X_m
z Аты			z Аты		
1. Суутек	2,1	—	41 Ниобий	1,6	—
3 Литий	1,0	0,8	42 Молибден	1,8	—
4 Бериллий	1,5	2,15	43 Технеций	1,0	—
5 Бор	2,0	1,9	45 Родий	2,2	—
6 Көмүртек	2,5	2,5	46 Палладий	2,2	—
7 Азот	3,0	3,7	47 Күмүш	1,9	1,4
8 Кычкылтек	3,5	3,5	48 Кадмий	1,7	1,4
9 Фтор	4,0	3,9	49 Индий	1,7	1,8
11 Натрий	0,9	0,74	50 Калай	1,8	—
12 Магний	1,2	1,2	51 Сурьма	1,9	1,7
13 Алуминий	1,5	1,6	52 Теллур	2,1	—
14 Кремний	1,8	2,5	53 Иод	2,5	2,2
15 Фосфор	2,1	2,8	55 Цезий	0,7	0,8
16 Күкүрт	2,5	2,6	56 Барий	0,9	0,9
17 Хлор	3,0	2,96	57 Лантан	1,1	—
19 Калий	0,8	0,91	58 Лантаноид	1,1—1,3	—
20 Кальций	1,0	—	72 Гафний	1,3	—
21 Скандий	2,3	1,7	73 Гантал	1,5	—
22 Титан	1,5	—	74 Вольфрам	1,7	2,4
23 Ванадий	1,6	—	75 Рений	1,9	—
24 Хром	1,6	—	76 Осмий	2,2	2,3
25 Марганец	1,5	—	77 Иридий	2,2	2,3
26 Темир	1,8	—	78 Платина	2,2	2,2
27 Кобальт	1,8	—	79 Алтын	2,4	2,5
28 Никель	1,8	—	80 Сымап	1,9	2,0
29 Жез	1,9	1,4	81 Таллий	1,8	2,0
30 Цинк	1,6	1,5	82 Коргошун	1,8	2,3
31 Галлий	1,6	1,9	83 Висмут	1,9	2,0
32 Германий	1,8	2,02	84 Полоний	2,0	—
33 Мышьяк	2,0	1,8	85 Астат	2,2	—
34 Селен	2,4	2,2	87 Франций	0,7	—
35 Бром	2,8	2,8	88 Радий	0,9	—
37 Рубидий	0,8	—	89 Актиний	1,1	—
38 Стронций	1,0	—	90—103 Акти- ноиддер	1,1—1,5	—
39 Итрий	1,2	—			
40 Цирконий	1,4	—			

Кийин сунуш кылынган Оллред-Роховдун шкаласында ТЭтү эсептөөнүн негизине элементтин окистенүү даражасы, Сандерсендин шкаласында элементтин катар номери менен атомдук радиустары алынган. Булардан башка дагы Хьюгенстин, Литл менен Джонстун ж. б. шкалалары да белгилүү.

элементтин символунун үстүнө араб цифралары менен коюлат: $\text{Na}^+\text{Cl}^-\text{O}^{-2}$, $\text{K}_2^{+1}\text{Cr}^{+6}\text{O}_4^{-2}$, $\text{C}^{-4}\text{H}_4^{+1}$, $\text{C}^{+4}\text{O}_2^{-2}$, $\text{C}^{+4}\text{Cl}_4^{-1}$, $\text{K}_2^{+1}[\text{Pt}^{+4}\text{Cl}_6^{-1}]$, $\text{K}_2^{+1}[\text{Pt}^{+2}\text{Cl}_4^{-1}]$, $[\text{Co}^{+3}(\text{N}^{-3}\text{H}_3^+)_6]^{3+}$

Бирикменин атын атап жазганда элементтин кычкылдануу даражасы тегерек кашаага рим цифрасы менен көрсөтүлүп кошулуп жазылат: FeO — темирдин (II) оксиди, Fe_2O_3 — темирдин (III) оксиди, FeO_3 — темирдин (VI) оксиди. Белгилөөнүн мындай системасы *Штокун формуласы* деп аталат. Кычкылдануу даражалары так белгилүү элементтердин символдорунун жанына (мисалы, натрийдин (I) хлориди, магнийдин (II) сульфаты, алюминийдин (III) оксиди) кычкылдануу даражаларын көрсөтпөй эле жазышат. Натрийдин хлориди, магнийдин сульфаты, алюминийдин оксиди же бирикменин стехиометриялык составы белгилүү болсо да кычкылдануу даражасы көрсөтүлбөйт: сурьманын үч хлориди, сурьманын пентахлориди. Эми ушул эле бирикмелерге Штокун формуласын пайдалансак, сурьманын (III) хлориди, сурьманын (V) хлориди болмок.

Штокун формуласын химиялык бирикмелерге колдонуу бирдиктүү системага өтүүгө мүмкүндүк берет. Элементтердин кычкылдануу даражалары химиялык байланыш пайда кылууга катышкан электрондордун санына барабар болгондуктан, атомдордун башка касиеттери (атомдук көлөм, ядронун эффективдүү заряды, атомдун иондошуу энергиясы, атомдун электронго сродствосу, терс электрдүүлүгү) сыяктуу эле мезгилдик өзгөрөт. Кичине мезгилдердеги элементтердин (*s*-, *p*-элементтер) кычкылтектүү бирикмелердеги жогорку кычкылдануу даражалары группанын номерине туура келет. Бул жалпы закон ченемдүүлүктөн четтөөлөр кычкылтек, фтор жана инерттүү газдарда байкалат. Ошентип, типтүү элементтердин (I A — VII A группалардын *s*- жана *p*-элементтери) кычкылдануу даражалары 1 ден 7 ге чейин жетет. Азыркы учурда инерттүү газдардан ксенон, криптон, радондун фтор жана кычкылтек менен бирикмелери белгилүү. Алардын ичинде ксенондун кычкылдануу даражасы +8 ге жеткен бирикмелер да бар: XeO_4 , XeO_6^{4-} . Демек, ар бир мезгилдеги типтүү элементтердин кычкылдануу даражалары 1 ден 8 ге чейин өзгөрөт да, бул ирет улам кийинки мезгилдерде кайталанып турат.

Чоң мезгилдеги *d*-элементтердин кычкылтектүү бирикмелериндеги жогорку кычкылдануу даражалары да жалпы алганда 1 ден 8 ге (I B — VII B жана VIII группалар)

чейин жетет, бирок буларда жалпы закон ченемдүүлүктөн четөөлөр көбүрөөк кездешет. Алсак, I В группанын элементтери (Cu, Ag, Au) +1 менен катар +2 жана +3 кычкылдануу даражаларын да көрсөтүшөт. VIII группанын элементтеринин ичинен рутений менен осмийден башкалары +8 кычкылдануу даражасын көрсөтүшпөйт. Алардын максималдуу кычкылдануу даражалары: Fe=+6, Co=+3, Ni=+3, Rh=+3, Pd=+4, Pt=+4. d-элементтердин көпчүлүгү бир нече кычкылдануу абалдарды көрсөтүшөт. Алардын максималдуу кычкылдануу даражалары жетишилген кычкылтектүү бирикмелеринин туруктуулугу жогорудан төмөн карай көбөйөт. f-элементтер да бир нече кычкылдануу абалдарда боло алышат: лантаноиддерде +2 ден +4 кө, актиноиддерде +3 төн +7 ге чейин өзгөрөт.

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

§ 17. ЭЛЕМЕНТТЕРДИН КАСИЕТТЕРИНИН МЕЗГИЛДИК ӨЗГӨРҮШҮ

Мезгилдик закон сымал кеңири, көп кубулуштарды ичине камтыган табийгаттын закондору аз. Биз жогоруда элементтердин иондошуу потенциалдарынын, электронго тектештигинин, терс электрдүүлүктөрүнүн, кычкылдануу даражаларынын, иондук жана атомдук радиустарынын мезгилдик өзгөрүшүнө токтолгонбуз. Эми мезгилдик таблицандагы элементтердин кээ бир касиеттерине кыскача токтолуп кетели. Типтүү металлдардын балкып эрүү жана кайноо температуралары, эреже катары, группаларда жогорудан төмөн карай азаят, ал эми металл эместердики тескерисинче, жогорудан төмөн карай көбөйөт.

Группаларда жогорудан төмөн карай элементтердин атомдук массалары чоңойгондуктан, алардын тыгыздыгы да көбөйөт. Атомдук массасы чоң, атомдук көлөмү кичине элементтер оор болушат да мезгилдик таблицанын төмөнүрөөк жагынан орун алышат. Эң жеңил элемент литий — тыгыздыгы $0,53 \text{ г/см}^3$ (суудан эки эсеге жеңил), эң оор элемент осмий — тыгыздыгы $22,84 \text{ г/см}^3$. Тыгыздыгынын өлчөмү боюнча бардык элементтерди эки топко бөлүшөт: тыгыздыгы 5 г/см^3 чейинкилер — жеңил элементтер, тыгыздыгы 5 г/см^3 тан жогору болгондор оор элементтер. Кристаллдык торчолордо оор элементтер нык упаковка-

3-ГЛАВА

ХИМИЯЛЫК БАЙЛАНЫШ

Жаратылышта элементтердин айрымдары гана таза түрүндө кездешпесе, элементтердин көпчүлүгү бирикмелер түрүндө кездешет. Молекулалардагы атомдордун өз ара аракеттенишинин 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 жаратылышы ар түрдүү: полярсыз, полярдуу же иондук бирикмелер пайда болот.

Бардык илимий теориялар сыяктуу эле, химиялык байланыш теориялары дагы белгилүү бир иретте, өзүнө тиешелүү этаптарды басып өрчүп өнүгүп отурду. Сууну, суудагы эритмелерди электролиздөө боюнча илимий иштердин негизинде 1812-жылы Берцелиус химиялык бирикмелердин электрохимиялык теориясын иштеп чыккан. Берцелиустун көз карашы боюнча ар бир атомдун карама-каршы заряддалган — оң жана терс эки уюлу (полюсу) болот. Атомдордун бир түрүндө оң уюлу (металлдар) 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 керексиз болуп калды.

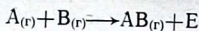
Валенттүүлүктүн илимге киришине А. Авогадро, О. Лоран, Ш. Жерар, Э. Франкленд, У. Одлинг, А. Кекуле, А. Купердин иштери негиз болду.

Валенттүүлүк элементтин формалдуу сандык мүнөздөмөсү болуп эсептелет да, элементтердин өз ара аракеттенишинин сырткы формасын гана чагылдырат. Валенттүүлүк-

түн ички маңызын химиялык байланыштын жаратылышы түшүндүрөт. 1915-жылы Коссель иондук байланыштын теориясын, 1916-жылы Льюис коваленттик байланыштын теориясын иштеп чыгышты. Кийин коваленттик байланышты терең түшүндүргөн валенттик байланыштын жана молекулалык орбиталдардын теориялары жаралды.

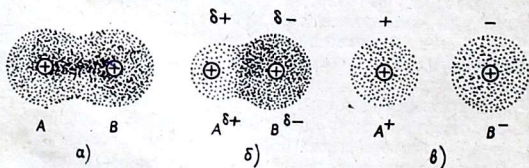
§ 19. ХИМИЯЛЫК БАЙЛАНЫШ ЖӨНҮНДӨ ЖАЛПЫ ТҮШҮНҮК

Атомдордун өз ара аракеттенишүүсүнүн натыйжасында гана 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:



Тендемеге ылайык, процесс энергия (E) бөлүп чыгаруу менен жүрөт. Процесстин натыйжасында энергиянын бөлүнүшү, баштапкы реагенттердин энергиясынын суммасынан реакциянын продукциясынын энергиясы азайгандыгын туюндурат. Реакциянын натыйжасында энергия канчалык көп бөлүнсө реакцияда пайда болгон продуктунун туруктуулугу ошончолук жогору болот.

Эки атомдун (A жана B) ортосундагы байланышты пайда кылууга катышкан бир жуп электронду сызыкча (A—B) менен белгилешет. Бул жуп электрон өз ара аракеттенишкен атомдордун терс электрдүүлүктөрү бирдей болсо экөөнүн ортосунда, же ТЭгү түрдүү болсо, ТЭгү көбүрөөк атомго жакыныраак жайланышы мүмкүн, же ТЭ айырма абдан көп болсо ТЭгү аз атомдон ТЭ көп атомго электрон толук өтүп кетип оң жана терс иондорду пайда кылышы мүмкүн (25-сүрөт).



25-сүрөт. Полярсыз (а), полярдуу (б) коваленттик жана иондук (в) байланыш.

25-сүрөттө (а, б) көрсөтүлгөндөй, жуп электрондук булут байланыштын багыты боюнча жайланышкан эки борбордуу (А менен В ядролору) химиялык байланышты туюндурат. Мындай типтеги байланыштар коваленттик байланыш деп аталат. Эгерде А менен В бир эле элементтин атомдору болсо, алардын терс электрдүүлүгү бирдей болгондуктан, байланыш пайда кылууга катышкан жуп электрондун тыгыздыгы эки ядронун ортосунда максималдуу болот, себеби эки ядро жуп электронго бирдей электростатикалык күч менен таасир кылат. Ошондуктан, жуп электрондун мындай симметриялуу жайланышын туюндурган байланыш — полярсыз байланыш деп аталат (25-сүрөт, а).

Эгерде А менен В түрдүү элементтердин атомдору болсо байланыш пайда кылган жуп электрон терс электрдүүлүгү көбүрөөк атомдун ядросунун тегерегинде көбүрөөк убакытын өткөрөт, себеби ал ядро жуп электронду көбүрөөк кулондук күч менен өзүнө тартат. Мындай аракеттенишүүнүн натыйжасында эки атомдун биринде «+», экинчисинде «-» заряд келип чыгат ($A^{\delta+}$ жана $B^{\delta-}$). Электрондук заряддын оордук борбору терс электрдүүлүгү көбүрөөк атомдун ядросуна жакын жайланышынын натыйжасында пайда болгон эки уюлдуу молекуланын химиялык байланышы *полярдуу коваленттик байланыш* деп аталат (25-сүрөт, б).

Эгерде бирикме пайда кылган элементтердин терс электрдүүлүктөрүнүн айырмасы өтө көп болсо, терс электрдүүлүгү аз атомдун байланыш пайда кылууга катышкан электрондору терс электрдүүлүгү көп атомго толук өтүп кетет да, A^+ жана B^- иондору пайда болот. A^+ менен B^- иондорунун ортосунда электростатикалык тартылуу күчтөрү аракет кылат. Мындай түрдөгү химиялык байланыш иондук байланыш деп аталат (25-сүрөт, в).

A^+ менен B^- экөөнүн ортосунда байланыш бар деп башка иондор болбогон учурда гана айта алабыз. Эгерде жакын арада дагы бир C^- иону болсо A^+ менен B^- өз ара да, C^- менен да аракеттенишет. Чындыгында эле, кадимки шарттарда иондук бирикмелердин кристаллдык торчолорунун муундарындагы иондордун ар бири карама-каршы заряддуу башка иондор менен курчалып турат. Ар бир ион өзүнө жакын жайланышкан карама-каршы заряддуу иондордун бардыгы менен электростатикалык аракеттенишүү күчтөр аркылуу байланышат.

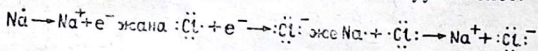
Химиялык байланыштын теориялык көз караштарын теренирээк түшүнүү үчүн иондук жана коваленттик бай-

ланыштардын идеалдык моделдерин талдоо ынгайлуу. Коваленттик байланыштын модели — өз ара аракеттенишкен атомдордун жалкы электрондорунан пайда болгон жуп электрондорун жалпы пайдаланууга негизделсе, иондук байланыштын модели ТЭ аз атомдон ТЭ көп атомго электрондун толук өтүп кетишине негизделген. Мезгилдик системадагы 104 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, полярдуу же полярсыз коваленттик түрлөрүнүн бири менен түшүндүрө алабыз. Эми химиялык байланыштардын ар бир тибин толугураак карап көрөлү.

§ 20. 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. Мындай процесс адатта энергия бөлүп чыгаруу менен жүрөт. Реакциянын жеңил жүрүшү үчүн электронун бере турган атомдун иондошуу потенциалы эң аз, ал эми электронду кошуп алуучу атомдун электронго тектештиги абдан көп болушу керек, б. а. эки атомдун терс электрдүүлүктөрүнүн сандык маанилериндеги айырма өтө чоң болуу зарыл. Реакциянын натыйжасында электронун берген атом оң заряддуу ионго, ал эми электронду кошуп алган атом терс заряддуу ионго айланат. Электрондорду чекиттер түрүндө көрсөтүп төмөнкү реакцияны жазууга болот:



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

Инерттүү газдардын бардыгынын (гелийден башкасы — $1s^2$) эң сырткы кванттык денгээлдери ns^2np^6 конфигурациясына ээ болгондуктан иондошуу потенциалдары чоң

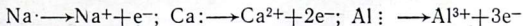
сан, ал эми электронго тектештиги терс сан, б. а. инерттүү газдар электрондук түзүлүшүнүн абдан туруктуулугу менен мүнөздөлөт. Бир электронун берип, неондун конфигурациясына ээ болгон натрийдин ионунун экинчи электронун тартып алууга өтө көп энергия жумшалат: $I_1 = 5,1 \text{ эВ}$, ал эми $I_2 = 47,3 \text{ эВ}$. Ошондуктан, натрий үчүн Na^+ ионун пайда кылуу мүнөздүү. Ошондой эле хлор бир электронду кошуп алып, өзүнөн кийинки аргондун конфигурациясын алгандыктан дагы бир электронду кошуп албайт. Электрондорун берип же кошуп алуунун натыйжасында пайда болгон иондор кайсы инерттүү газдын конфигурациясын (КФ) алгандыгы 7-таблицада келтирилген.

7-таблица. Инерттүү газдар жана электрондук түзүлүштөрү аларга окшош иондор (изоэлектрондук катарлар).

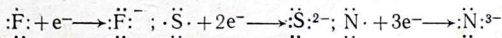
Гелийдин кф	Неондун кф	Аргондун кф	Криптондун кф
He $1s^2$	Ne $1s^2 2s^2 2p^6$	Ar $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	Kr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
H ⁻ —>—	Na ⁺ —>—	K ⁺ —>—	Rb ⁺ —>—
Li ⁺ —>—	Mg ²⁺ —>—	Ca ²⁺ —>—	Sr ²⁺ —>—
Be ²⁺ —>—	Al ³⁺ —>—	Sc ³⁺ —>—	Y ³⁺ —>—
	F ⁻ —>—	Cl ⁻ —>—	Br ⁻ —>—
	O ²⁻ —>—	S ²⁻ —>—	Se ²⁻ —>—
	N ³⁻ —>—	P ³⁻ —>—	As ³⁻ —>—

Таблицанын ар бир тик катарынын башында инерттүү газдын атомунун электрондук түзүлүшү, 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:



Бардык терс заряддуу иондордун электрондук катмарлары инерттүү газдардын конфигурациясындай болсо, оң иондордуку башкача болушу да мүмкүн: $\text{Cu}^+ = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \times 3p^6 3d^{10}$; $\text{Fe}^{2+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$; $\text{Fe}^{3+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \times 3p^6 3d^5$; $\text{Zn}^{2+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$; $\text{Sn}^{2+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \times 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$.

Келтирилген конфигурациялар инерттүү газдардыкына окшобойт иондордун конфигурациясында 18 электрондуу сырткы катмар да толук электрондор менен толгондуктан туруктуу болот. Өтмө элементтердин толук толбогон d -денгээлчелериндеги электрондун бардыгын берип жиберүүсүнө улам кыйинки электронду тартып алууга талап кылынган энергиянын көбөйүп отурушу тоскоолдук кылат да, көпчүлүгү инерттүү газдардыкынан айырмалуу конфигурацияга ээ болушат. Ошентип, иондук бирикмеде электрондук булут айрым иондордун тегерегинде жайланышат (айрым иондордун ортолорундагы электрондук булуттардын тыгыздыгы нөлгө чейин азайышы мүмкүн). Демек, ар бир иондун тегерегинде бардык багыттары боюнча кулондук күчтөр бирдей таасир кылат да, мейкиндикте иондук байланыштын белгилүү бир багыты болбойт, ошондуктан иондук байланыш багытсыздыгы менен мүнөздөлөт дешет. Мындай карама-каршы заряддуу эки ион өз ара аракеттенише, алар бири-биринин заряддарынын күчтүк талааларын толук канааттандырбайт. Ар бир ион башка багыттары боюнча да карама-каршы заряддуу иондор менен аракеттенишүү жөндөмдүүлүгүн сактап калат. Демек, иондук байланыш каныкпастыгы менен мүнөздөлөт. Кристаллда ар бир ион карама-каршы заряддуу иондордун максималдуу санынын курчоосунда болот. Мында, берилген иондун тегерегинде канча ион топтолоору иондордун өлчөмүнө көз каранды болот. Экинчи жагынан бирдей заряддуу иондордун түртүлүүсүнүн натыйжасында иондун белгилүү бир саны топтолгондо (координацияланганда) системанын туруктуулугу келип чыгат. 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 $0,60 \text{ \AA}$) тегерегине алда канча көлөмү чоң хлордун ионунун (радиусу $1,81 \text{ \AA}$) үчөө гана батат, ал эми иондук радиусу $0,95 \text{ \AA}$ барабар натрийдин ионунун тегерегине ошол эле хлордун 6 иону жайланышат. Берилген иондун ага карама-каршы заряддуу канча иондун курчоосунда тургандыгын көрсөткөн сан координациялык сан деп

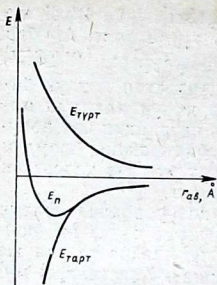
аталат. Ошондуктан таза иондук бирикмелерди $RbCl$ же $CsCl$ формулалары менен туюндуруу туура эмес. Ар бир иондук бирикме көп сандаган иондордон турган ($Rb_n^+Cl_m^-$) же $Cs_n^+Cl_m^-$ гиганттык агрегат. Ошондуктан иондук бирикмелерди $NaCl$, $BaBr_2$ ж. б. түрдө жазуу алардын молекуласын туюндурбастан, бирикмеде натрийдин бир ионуна хлордун бир иону же барийдин бир ионуна бромдун эки иону туура келе тургандыгын шарттуу гана көрсөткөн *эмпирикалык формуласы* болуп эсептелет.

Иондук бирикмелердин бардыгы катуу абалда иондук кристаллдык торчону пайда кылгандыктан, сууда же башка полярдык эриткичте эригенде алар гидратталган же сольватталган иондорду пайда кылышат. Кристаллдык мүнөздөгөн негизги параметрлердин бири, анын элементардык ячейкасында жанаша жайланышкан эки иондун борборлорунун ортосундагы эң жакын аралык (l) *иондордун эффективдүү радиустары* ($r_{эфф.}$) деп аталат. Демек, кристаллдык түзгөн иондор канча аралыкка чейин жакындаша ала тургандыгы алардын $r_{эфф.}$ нө багынычтуу болот:

$$l = r_{эфф.}^1 + r_{эфф.}^2$$

Эгерде иондордун биринин радиусу белгилүү болсо, рентгенографиялык жол менен табылган кристаллдык торчонун константасынан экинчи иондун $r_{эфф.}$ табуу жеңил. Эксперименталдык изилдөөлөрдүн негизинде аныкталган O^{2-} жана F^- иондорунун радиустары $1,40 \text{ \AA}$ жана $1,33 \text{ \AA}$ ге барабар. Мунун негизинде башка иондордун радиустары кристаллдагы жанаша жайланышкан 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 болот.

Кристаллдык торчонун энергиясын эсептөө мүмкүндүгү иондук байланыштын электростатикалык моделинин тууралыгын аныктайт. Муну текшерүү үчүн иондорду кандайдыр бир заряддуу чекит 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. Бирок эки ион бири-бирине белгилүү чекке чейин гана жакындашат. Демек, белгилүү бир чекке чейин жакындашканда иондордун ортосунда түртүлүү күчтөрү аракет кыла баштайт, себеби эки иондо тен



26-сүрөт. Потенциалдык энергиянын өзгөрүшүн туюндуруучу график.

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 (26-сүрөт).

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

$$E_{пот.} = E_{тарт.} + E_{түрт.} = \frac{z_i \cdot z_j \cdot e^2}{z_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n} \quad (3.1)$$

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

$$E_{пот.} = \left(-\frac{e^2}{r_0}\right) \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3.2)$$

Кристаллдын энергиясын (3.2) теңдемени иондордун жалпы санына көбөйтүп табууга болот. Мында кристаллда берилген ионго жанаша жайланышкан 2-, 3-ж. б. иондордун тартылуу жана түртүлүү күчтөрүнөн келип чыккан туундуларды эске алуу керек. Биринчи фактор — ар бир ионду 1 моль деп алсак эле жетишерлик болот. Экинчи фактор кристаллдык торчонун тибине — Маделунгдун константасына (K) көз каранды. Бул факторлорду эске алып кристаллдык торчонун энергиясын ($E_{кт}$) эсептөө үчүн төмөнкү формуланы алабыз:

$$E_{кт.} = \frac{z_i \cdot z_j \cdot K \cdot N_A \cdot e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3.3)$$

Мында, K — Маделунгдун константасы; N_A — Авогадронун саны.

Электрон-электрондук түртүлүү жана иондордун эң төмөнкү энергияларын эске алып Майер, Борн, Гельмгольц

айрым тактоолорду киргизишип эсептөөлөрдү бир кыйла жакшыртышкан:

$$E_{кт.} = - \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot K \cdot N_A \cdot e^2}{r_0} + N_A \cdot B \cdot e^{-kr} - N_A \frac{c}{r^6} + N_A E_0 \quad (3.4)$$

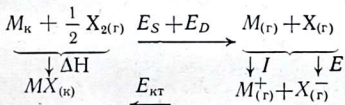
Мында « k » менен « c » — жаңы параметрлер; E_0 — иондордун нөл энергиясы.

Кристаллдык торчонун энергиясын ($E_{кт}$) аныктоонун термодинамикалык методу — Борн — Габердин цикли боюнча эсептөө. Гесстин законуна ылайык иондук кристаллдын торчосу ($E_{кт}$) үчүн төмөнкү катышты алууга болот:

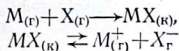
$$E_{кт} = E_s + E_0 + I - E - \Delta H \quad (3.5)$$

Мында, E_s — металлдын сублимация энергиясы; E_0 галогендин молекуласынын диссоциация жылуулугу; I — металлдын иондошуу энергиясы; E — галогендин электронго тектештиги; ΔH — иондук бирикменин стандарттык пайда болуу жылуулугу.

Иондук бирикменин кристаллдык торчосунун энергиясын Борн-Габердин цикли боюнча эсептөө төмөнкүчө ишке ашат:



Келтирилген теңдемелер боюнча эсептөөдө табылган жана тажрыйба жүзүндө аныкталган кристаллдык торчолордун энергияларынын өлчөмдөрүнүн дал келиши электростатикалык моделдин тууралыгын далилдейт. Тажрыйба жүзүндө кристаллдык торчолордун энергиясын теңдештик абалдагы атомардык металл менен металл эместин реакциясынан жана анда пайда болгон иондук кристаллдын сублимациясынан аныкташат:



Келтирилген теңдемелердин жардамы менен табылган калий бромидинин кристаллдык торчосунун энергияларынын маанилерин эксперименталдык аныкталган мааниси менен салыштыруу алардын канааттандырылгыч жакындыгын баяндайт: 3.3-теңдеме боюнча — 665,21 кДж·моль⁻¹ 3.4-теңдеме боюнча — 666,51 кДж·моль⁻¹; 3.5-теңдеме боюнча — 672,47 кДж·моль⁻¹ (Борн-Габердин цикли). Эксперименталдык аныкталганы — 669,44 кДж·моль⁻¹.

Жөнөкөй ион оң же терс заряддуу сфералык симметриялуу тоголок бөлүкчө. Берилген иондун аны курчаган башка иондор менен өз ара аракеттенишүү күчү анын электр талаасынын интенсивдүүлүгү менен аныкталат. Иондордун бул мүнөздөмөсүн *иондук потенциал* (Φ) (иондошуу потенциалы менен алмаштырбагыла.) же *заряддын тыгыздыгы* деп аташат. Иондук потенциал иондун зарядынын иондук радиуска катышы катары аныкталат. Мисалы, Li^+ ионунун заряды $+1$, радиусу $0,60 \text{ \AA}$ болсо, анда иондук потенциалы $\phi = 1/0,60 = 1,41 \text{ В}$. Be^{2+} ионунун заряды $+2$, радиусу $=0,38 \text{ \AA}$, иондук потенциалы $\phi = 2/0,38 = 5,26 \text{ В}$. Al^{3+} ионунун заряды $+3$, радиусу $=0,52 \text{ \AA}$, иондук потенциалы $\phi = 3/0,52 = 5,77 \text{ В}$. 8-таблицада көбүрөөк кездешкен бир катар катиондордун иондук потенциалдары келтирилген.

8 - т а б л и ц а. Айрым катиондордун иондук потенциалдары.

Катион	Потенциал (В)	Катион	Потенциал (В)	Катион	Потенциал (В)
Li^+	1,41	Be^{2+}	6,26	Al^{3+}	5,77
Na^+	1,05	Mg^{2+}	3,03	Ga^{3+}	4,84
K^+	0,74	Ca^{2+}	2,02	In^{3+}	3,73
Rb^+	0,67	Sr^{2+}	1,74	Tl^{3+}	3,15
Cs^+	0,60	Ba^{2+}	1,65		

Таблицада келтирилген маалыматтар 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, ушул эле иретте иондук потенциалы да азаят. Ал эми оң иондун заряды өскөн сайын анын тегерегиндеги пайда кылган электр талаасынын күчү көбөйөт, демек, алардын аниондорго жасаган кулондук таасири күчөйт, б. а. катиондун анион менен өз ара аракеттенүү күчү өсөт.

Ошентип, иондук байланыш терс электрдүүлүгү аз элементтин электрондорун берип оң ионду, терс электрдүүлүгү көп элементтин ал электрондорду кошуп алып терс ионду пайда кылышы менен түшүндүрүлөт. Бул процессте берген жана кошуп алган электрондордун саны (иондун

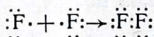
заряды) элементтердин окистенүү даражаларын, б. а. электроваленттүүлүктү туюндурат. Таза иондук байланыш менен пайда болгон бирикмелер аз болгондуктан жалпы алганда химиялык байланышка иондук байланыш да, коваленттик байланыш да өз салымын кошушат. Кайсынысынын салымы көп экендигин өз ара аракеттенишкен атомдордун терс электрдүүлүгүндөгү айырмалары аныктайт.

§ 21. КОВАЛЕНТТИК БАЙЛАНЫШ

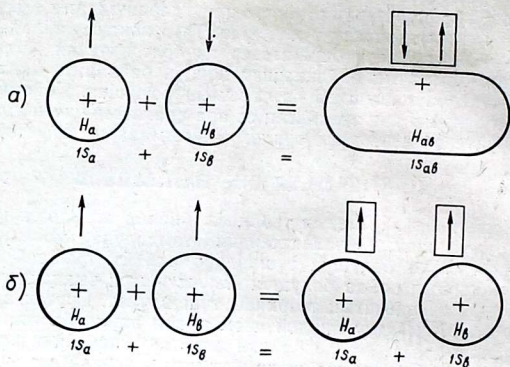
Иондук байланыштын теориясы бирдей атомдордон же касиеттери жакын элементтердин атомдорунан молекулалардын пайда болушун түшүндүрө албайт. Мындай молекулалардын пайда болушун Льюис иштеп чыккан коваленттик байланыштын теориясы түшүндүрөт. Суутек, азот, хлор ж. б. сыяктуу бирдей атомдордон пайда болгон 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 жалкы электрондору жупташып (дублет) эки атомго тең бирдей тиешелүү болуп калышында. Бул жуп электрондордун эсебинен молекулага бириккен эки атом тең инерттүү газдын конфигурациясына ээ болушат. Мисалы: $H \cdot + H \cdot \rightarrow H:H$.

Гелийдин конфигурациясына ээ болуу үчүн суутектин атомдоруна бирден электрон жетишпей жатат. Ошондуктан, эки атом бири-бирине жакындашканда, алардын жалгыздан электрондору жалпы молекулага тиешелүү электрондук дублетти (жупту) пайда кылып коваленттик байланыш келип чыгат. Же галогендердин валенттик электрондорунун саны 7, демек «октетти» (8 электрондуу катар) пайда кылууга бирден электрон жетишпейт. Ошондуктан, алардын биринин атому жалкы электронун экинчи атомдун жалкы электрону менен жалпылап экөөнө тең тиешелүү электрондук жупту 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: эки атомдун биринин ядросу менен экинчисинин электронунун ортосунда кулондук тартылуу

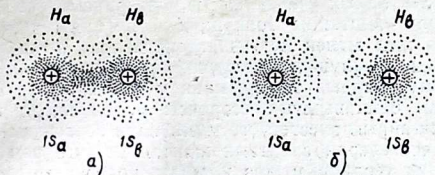


27-сүрөт. Коваленттик байланыштын пайда болушунун схемасы.

жана эки атомдун ядролору менен электрондорунун ортосунда өз ара түртүлүү күчтөрү аракет кылат. Бул жакындашкан эки атомдун электрондорунун спиндери карма-каршы багытталган болсо, андай электрондук булуттар ($1s_a$ жана $1s_b$) кайрадан жабылып* коваленттик байланыш ишке ашат (27-сүрөт).

Бул электрондук булуттардын кайрадан жабылуу даражасы канчалык терең болсо байланыш ошончолук бекем болот да, аракеттенишкен эки атомдун ядролорунун ортосундагы аралык аз болот (27-сүрөт). Мындай кайрадан жабылып пайда болгон жаңы молекулалык булуттун тыгыздыгы эки ядронун ортосунда максималдуу болот (28-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 (28-сүрөт, б). Демек, өз ара аракеттенишкен атомдордун электрондорунун абалдарына жараша молекула пайда болушу (28-сү-

* Молекула пайда болгондо эки атомго таандык спиндери карма-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.

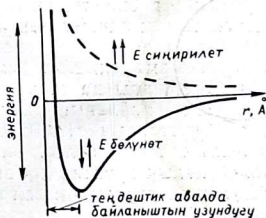


28-сүрөт. Коваленттик молекуладагы молекулалык булуттун жайланышынын схемасы.

рөт, а) же атомдор кагылышып эле кайра өзгөрүүсүз ажырап кетиши мүмкүн (28-сүрөт, б) экен. Бул процесс ишке ашкандагы энергетикалык өзгөрүүлөр 29-сүрөттө көрсөтүлгөндөй, аракеттенишкен атомдордун спиндери карама-каршы багытталган болсо, процесс энергиянын бөлүнүшү менен ишке ашып пайда болгон молекула туруктуу, ал эми жарыш болсо энергия сиңирүү менен жүрөт да молекула туруксуз болот.

Коваленттик молекуладагы ар бир атомдун электрондук жуптарды пайда кылууга жумшаган электрондорунун саны элементтин коваленттүүлүгүн аныктайт.

Коваленттик байланышты түшүндүрүү үчүн Шредингердин толкундук теңдемесин чыгаруу керек. Биз 1-главада көрсөткөндөй, толкундук теңдемени так жана толук 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 чечимдерди алуу үчүн ар кандай жакында-тылган методдор колдонулат. Ал методдор берилген системанын энергиясынын реалдуу чындыкка жакын маанилерин алууга мүмкүндүк берет. Бирок, бул маанилерди алуу үчүн алгач толкундук функцияны туура тандоо керек. Толкундук функцияны туура тандоо оңой маселе эмес. Толкундук функцияны тандоонун эки методу бар: валенттик байланыштын теориясы (ВБТ)



29-сүрөт. Коваленттик байланыш пайда болгондогу энергетикалык өзгөрүүлөр.

жана молекулалык орбиталдардын теориясы (МОТ). Бул эки теория баштапкы толкундук функцияны түзүүгө ар түрдүүчө жол менен келгендиктен, молекуланын негизги моделинин түзүлүшүн түрдүүчө чагылдырат. Молекулалык орбиталдардын теориясынан мурда иштелип чыккан валенттик байланыштын теориясы молекуланын түзүлүшүн ачык-айрым элестетүүгө мүмкүндүк бергендиктен, бир катар маселелерди сапаттык жактан чечүүгө көп колдонулат. Бул теориянын көз карашы боюнча молекуланы түзгөн атомдор өздөрүнүн жекечелигин сактап калат, ал эми молекулалык орбиталдардын теориясы атомдун түзүлүшү жөнүндөгү негизги көз караштарды пайдаланып, молекуланы бирдиктүү бир бүтүндөй бөлүкчө деп карайт. Эми бул теориялардын маңызын түшүнүүгө өтөлү.

§ 22. МОЛЕКУЛАЛЫК ОРБИТАЛДАРДЫН МЕТОДУ (МОМ)

Молекулалык орбиталдардын методуна 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 методунун милдети молекулалык орбиталдарга электрондордун бөлүнүп жайланышынын натыйжасында пайда болгон химиялык байланышты түшүндүрүү.

Атомдук орбиталдар сыяктуу эле молекулалык орбиталдар дагы Пуалинин 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 айырмаланышат, демек, молекулалык орбиталдардын формалары да атомдук орбиталдарга караганда татаал болот. Байланыш пайда кылууга катышкан электрондук булуттардын (АО) кайрадан жабылуу даражасы канчалык терең болсо, ошончолук жаңы пайда болгон молекулалык орбиталдын энергиясы аз болот, б. а. байланыштын энергиясы көп, ал эми молекуланын туруктуулугу жогору болот.

Молекулалык орбиталдардын теориясына ылайык бир электрондуу Ψ_1 жана Ψ_2 молекулалык орбиталдардын толкундук функциялары менен туюндурулган эки электрондон

пайда болгон системанын (жөнөкөй коваленттик байланыштын) толкундук функциясын төмөнкүдөй туюндурууга болот:

$$\Psi_{MO} = \Psi_1 \cdot \Psi_2 \quad (3.6)$$

Жалпы учурда n электрондун толкундук функциясы:

$$\Psi_{MO} = \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot \dots \cdot \Psi_n \quad (3.7)$$

Мында, Ψ_n бир электрондуу молекулалык орбиталдар. Ψ_1 жана Ψ_2 сыяктуу жекече бир электрондуу молекулалык орбиталдарды аныктоо үчүн молекуланы пайда кылган атомдук орбиталдардын сызыктуу комбинациясын (АОСК) пайдаланышат.

Атомдук орбиталдардын сызыктуу комбинациясы — молекулалык орбиталь (АОСК — МО) өз ара аракеттенишкен атомдук орбиталдарды кошуудан жана алуудан келип чыгат.

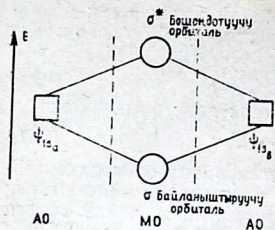
Атомдук орбиталдар өз ара аракеттенишип молекулалык орбиталдарды пайда кылуу үчүн, биринчиден — аракеттенишкен АО энергиялары жакын болуу керек, экинчиден — АОдын кайрадан жабылуу даражасы жетишерлик чоң болуу керек; үчүнчүдөн — кайра жабыла турган орбиталдардын салыштырмалуу симметриясы бирдей болуу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

Эми айтылгандардын негизинде эн жөнөкөй система суутектин молекулалык ионун карап көрөлү. Бул бөлүкчөнүн негизги энергетикалык абалын аныктоо үчүн суутектин атомдук орбиталдарынын сызыктуу комбинациясын туюндурган толкундук функцияны түзүү керек. Мисалы; суутектин эки атомунун эки ядросу бири-биринен чексиз аралыкта дейли; мындай абал төмөнкү системага эквиваленттүү болот: $(a) H \cdot H(b)$.

Эми электрон a атомунда болсо негизги абалдагы молекулалык орбиталь $\Psi_a = \Psi_{1s_a}$ атомдук орбиталы менен туюндурулат. Ушул сыяктуу эле электрон b атомунда болсо, ал молекулалык орбиталь $\Psi_b = \Psi_{1s_b}$ атомдук орбиталы менен туюндурулат. Эми эки ядро жакындаша баштады дейли. Мындай шартта пайда болгон бир электрондуу молекулалык орбиталь жогоруда көрсөтүлгөн эки атомдук орбиталдан түзүлгөн болот. Бул модель АОСК жардамы менен жакындатылган эсептөөлөрдү жүргүзүүгө мүмкүндүк берет:

$$\Psi_{MO} = a_1 \Psi_a + a_2 \Psi_b \quad (3.8)$$

Суутектин молекуласында бир гана электрон болгондуктан, анын жалпы толкундук функциясы: $\Psi = \Psi_{MO}$



Суутектин эки атомунун тен баштапкы энергетикалык абалы бирдей. Эми эки атом молекулага бириккенде баштапкы энергетикалык абалга караганда биринин энергиясы аз, экинчисинин энергиясы көп жаңы эки молекулалык орбиталь пайда болот (30-сүрөт).

Энергиясы аз молекулалык орбиталь — байланыштыруучу (σ) — ал эми энергиясы көп молекулалык орбиталь — бошқодотуучу (σ^)*

30-сүрөт. Эки атомдук орбиталдан (ψ_{1a} жана ψ_{1b}) эки молекулалык орбиталдын пайда болуу схемасы.

орбиталь деп аталат. Эки орбиталдын ар бирине эки электрон сыят, бирок алгач энергиясы аз орбиталдар электрон менен толтурулгандыктан, мурда электрондор байланыштыруучу орбиталга жайланышышат, ошондуктан суутектин молекулалык ионундагы жалгыз электрон байланыштыруучу орбиталга жайланышат. Көп электрондуу системаларда бошқодотуучу орбиталдардын электрондор менен толушу байланыштын мүнөзүн жана жаратылышын аныктоо үчүн өтө зарыл.

Суутектин молекулалык ионунун энергетикалык абалдары менен катар, андагы жалгыз электрондун жайланышынын симметриялуу же антисимметриялуу абалдарын билүү керек. (3.7) теңдемеге ылайык эки энергетикалык абал болгон сыяктуу эле эки толкундук функциясы болуу керек. Теңдемелерден туундуларды алып, аларды тиешелүү түргө келтирүүдөн төмөнкү эки толкундук функция алынат:

$$\Psi_c = N_c (\Psi_a + \Psi_b) \quad (3.9)$$

$$\Psi_{ac} = N_{ac} (\Psi_a - \Psi_b) \quad (3.10)$$

Мында, Ψ_c , Ψ_{ac} симметриялуу жана антисимметриялуу абалдардагы функциялар; N — нормалоочу көбөйтүндү.

Толкундук функциялардын акыркы жыйынтыгын алуу үчүн Ψ_c жана Ψ_{ac} функцияларын нормалоо керек. Толкундук функциялар боюнча молекулада электрондук заряддын бөлүнүшүн, ал эми энергетикалык абалдардын туюндурмаларынан молекулалык деңгээлдердин энергиясын эсептеп аныктап алууга болот. Эми заряддын бөлүнүшүн карасак s_{ab} нөлгө жакын болгондо:

$$\psi_c^2 = \frac{1}{2} (\psi_a^2 + \psi_b^2 + 2\psi_a \cdot \psi_b) \quad (3.11)$$

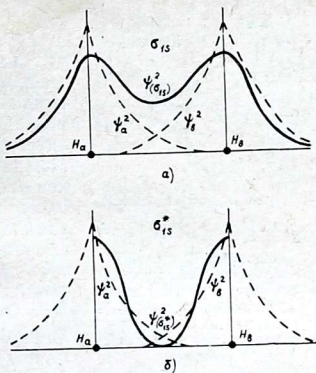
$$\psi_{ac}^2 = \frac{1}{2} (\psi_a^2 + \psi_b^2 - 2\psi_a \cdot \psi_b) \quad (3.12)$$

Демек, симметриялуу функция эки ядронун ортосунда электрондук заряддын тыгыздыгынын көбөйүшүнө, ал эми антисимметриялуу функция эки ядронун ортосундагы электрондук булуттун тыгыздыгынын азайышына алып келет (31-сүрөт, а, б).

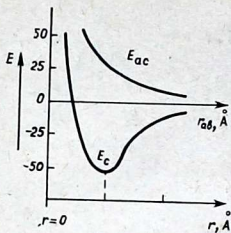
Байланыштыруучу молекулалык орбиталь (σ_{1s}) өз ара аракеттенишкен эки ядронун ортосунда электрондук булуттун топтолушуна алып келет, бошондотуучу орбиталь (σ_{1s}^*) эки ядронун ортосунда электрондук булуттун нөлгө чейин азайышына алып келет. Демек, симметриялуу функция туруктуу молекуланын пайда болушун шартта-

гандыктан, процесс энергиянын бөлүнүшү менен жүрөт да, бөлүнгөн энергиянын өлчөмү байланыштын бекемдигин мүнөздөйт. Ал эми антисимметриялуу абал энергетикалык жактан туруксуз абалга жооп берет. Мындай абалда электрон антисимметриялык орбиталда болгондуктан система туруксуз болот (32-сүрөт). Симметриялуу абал потенциалдык энергиянын азайышына алып келгендиктен туруктуу бөлүкчөнүн пайда болушун шарттайт (32-сүрөт).

Суутектин молекуласындагы молекулалык орбиталдарды пайда кылууга катышкан атомдук $1s$ -орбиталдар бирдей. Эгерде молекула түрдүү атомдордон түзүлсө, байланыш пайда кылууга катышкан орбиталдар да түрдүү болушу мүмкүн. Мисалы, HCl молекуласындагы байланышты пайда кылууга суутектин $1s$ -орбиталы катышат, ал эми хлордун $1s$ -орбиталы байланыш пайда кылууга катышпайт, себеби экөөнүн ортосундагы энергетикалык айырма абдан чоң. Бул маселе байланыштын пайда болу-



31-сүрөт. Суутектин молекулалык ионунун симметриялуу (а) жана антисимметриялуу (б) абалдарын туюндурган эки ядронун огу боюнча жайланышкан электрондук булуттун тыгыздыгы. Пунктир — аракеттенишпеген айрым атомдордун жеке электрондук булуттары сызыкча — байланыштыруучу жана бошондотуучу МО.

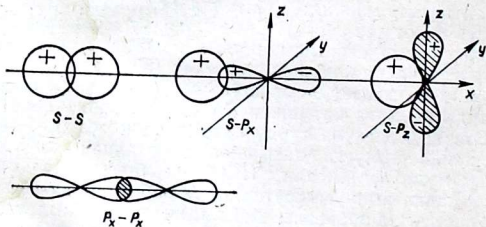


32-сүрөт. Суутектин молекулалык ионунун симметриялуу (E_c) жана антисимметриялуу (E_{ac}) абалдарын мүнөздөгөн потенциалдык энергиянын схемасы.

шундагы бир негизги шартка көңүл буруу керек экендигин көрсөтүп жатат. Ал шарт — туруктуу (бекем) молекулалык орбиталды пайда кылуу үчүн аракеттенишкен эки атомдук орбиталдын энергиялары жакын болуу керек. Мындан тышкары, аракеттенишкен орбиталдардын кайрадан жабылуу даражаларын жана симметрияларын да эске алуу керек, сфералык симметриялуу s -орбиталь дайыма оң болсо, p -орбиталдын оң жана терс областтары болот. Ошондой болсо да, s -менен p -орбиталдар эки s -орбиталь сыяктуу эле кайрадан жабылат (33-сүрөт).

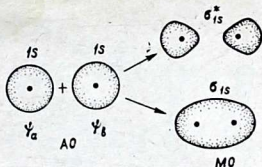
p_y жана p_z -орбиталдардын симметриясы, алардын s -орбиталь менен ыңгайлуу кайрадан жабылуусуна сөзсүз госкоол кылат. Мында, 33-сүрөттө көрсөтүлгөндөй s -орбиталь p_y -орбиталдын эки областы менен тең (оң жана терс) аздан кайрадан жабылып жатат. Мындай шартта p_y -орбиталдын оң жана терс областтары бир-биринин таасирин жок кылгандыктан байланыш ишке ашпайт, себеби система туруксуз.

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 түр-



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

дүү типтеги молекулалык орбиталдар келип чыгат. $1s$ -атомдук орбиталдардын комбинациясынан пайда болгон молекулалык орбиталдар эки атомдун ядролорун туташтырган сызык боюнча жайланышкан цилиндр сымал симметрияга ээ болот. Мындай байланышты σ -байланыш (σ -сигма) деп аташат; s -менен p_x -орбиталь же p_x -орбиталь менен p_x -орбиталдын комбинациясынан дагы σ -байланыш пайда болот. Мисалы, эки атомдук s -орбиталдын комбинациясынан эки түрдүү молекулалык орбиталдар пайда болушат. Алардын бири байланыштыруучу (σ_{1s} — MO), экинчиси бошондотуучу (σ_{1s}^* — MO), орбиталь болот (34-сүрөт).

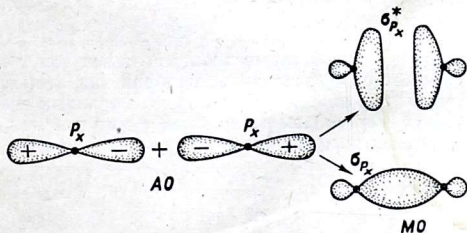


34-сүрөт. s -орбиталдардан δ -MO пайда болушу.

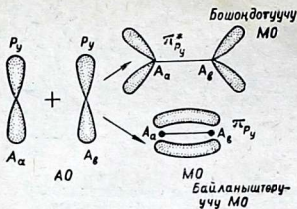
Байланыштыруучу молекулалык орбиталда σ_{1s} электрондук булуттун тыгыздыгы эки ядронун ортосунда максималдуу, ал эми бошондотуучу MO (σ_{1s}^*) ал нөлгө барабар. Баштапкы өз ара аракеттенишкен AO менен байланыштыруучу MO (σ_{1s}) ортосундагы энергетикалык айырмалар жаңы пайда болгон MO электрондук булуттарынын 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:

$$431,9 > 104,6 > 70,84 > 47,61 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

p -орбиталдар мейкиндикте координаттык окторго багыт-



35-сүрөт. p_x -орбиталдардан σ -MO дун пайда болушу.



36-сүрөт. p_y -орбиталдардан π -МО дын пайда болушу.

талгандыктан, 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_{p_x} жана $\sigma_{p_x}^*$) пайда болот (35-сүрөт).

Эми p_y — жана p_z — орбиталдарын карап көрсөк, алар өз ара аракеттенишкен атомдордун ядролорун туташтырган сызыкка перпендикулярдуу жайланышкан. Демек, бул орбиталдар бири-бири менен 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 (36-сүрөт).

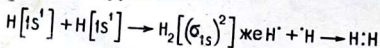
π -байланыш p_y -жана p_z -орбиталдардын d -орбиталдар менен аракеттенишинен да пайда болот.

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

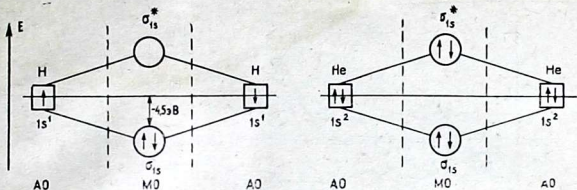
Атомдук орбиталдар сыяктуу эле молекулалык орбиталдардын дагы электрондор менен толуу ирети бар. Спектроскопиялык изилдөөлөрдүн негизинде эки атомдуу бирикмелердин молекулалык орбиталдарынын энергиялары төмөнкү иретте өзгөрөрү аныкталган:

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

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

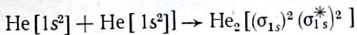


Ошентип, суутектин молекуласындагы эки электрондун экөө тең байланыштыруучу σ_{1s} -орбиталда жайланышкандыктан молекула туруктуу болот (37-сүрөт, а).

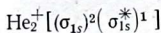


37-сүрөт. Суутектин (а) жана гелийдин (б) МО дары жана аларда электрондордун жайланышы.

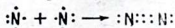
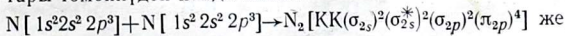
Ал гана эмес суутектин молекулалык ионунун H_2^+ жалгыз электрону байланыштыруучу орбиталда $K\Phi:H_2^+[(\sigma_{1s})^1]$ жайланышкандыктан андай система туруктуу болорун жогоруда айтканбыз. Эки атомдон турган гелийдин молекуласын (He_2) карап көрсөк, анын төрт электрону жаңы молекулалык орбиталдарда төмөнкүдөй жайланышат 37-сүрөт, б.



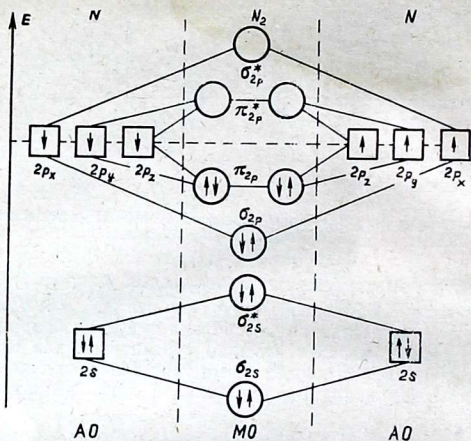
Мында гелийдин эки электрону байланыштыруучу жана эки электрону бошондотуучу орбиталдарда жайланышкандыктан эч кандай энергетикалык утуш жок, демек, молекула туруксуз. Бирок, гелийдин молекулалык иону He_2^+ туруктуу, себеби байланыштыруучу орбиталдагы электрондордун саны бошондотуучу орбиталдагы электрондордон көп:



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



Мында, КК — электрондорго толук толгон $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$ ор-

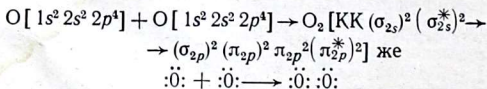


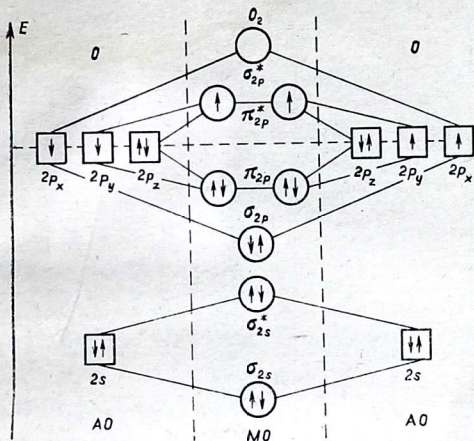
38-сүрөт. Азоттун молекуласынын молекулалык орбиталдарында электрондордун жайланыш иретинин диаграммасы.

биталдар, $(\pi_{2p})^4$ — электрондорго толук толгон π_{y2p} жана π_{z2p} -орбиталдар. Ошентип, азоттун молекуласындагы алты байланыштыруучу электрондор үч молекулалык орбиталдарга жайланышып, азоттун эки атому өз ара бир σ -жана эки π -байланыш менен бириккендиктен муну үчтүк байланыш катарында карообуз керек (38-сүрөт).

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 молекуласы негизги абалында парамагниттүү касиетке ээ. Кычкылтектин мындай касиетин молекулалык орбиталдардын теориясынан башка бир да теория түшүндүрө албайт. Бул молекуладагы байланыштарды карап көрөлү:



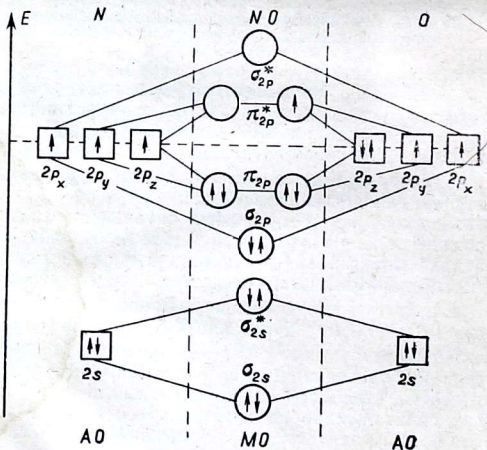
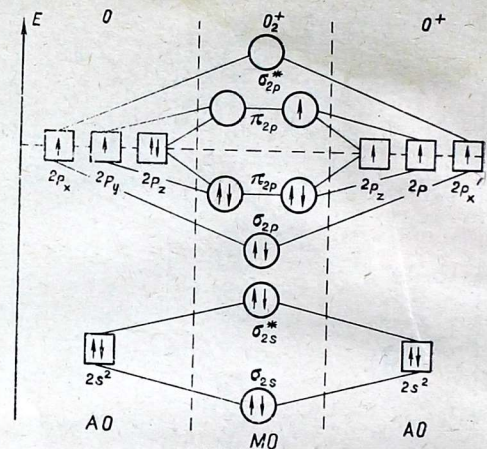


39-сүрөт. Кычкылтектин молекуласынын молекулалык орбиталдарында электрондордун жайланышынын диаграммасы.

Мында электрондор байланыштыруучу молекулалык орбиталдарга батпагандыктан алардын экөө бошондотуучу π^* -орбиталдарга жайланышууга аргасыз болушат. Чынында эле 39-сүрөттө көрсөтүлгөндөй, ал эки электрон Гундун эрежесине ылайык энергиясы бирдей $\pi_{y, z, 2p}^*$ жана $\pi_{x, 2p}^*$ орбиталдарга бирден жайланышат.

Электрондордун эки π^* -орбиталга жупташпастан бирден жайланышы кош байланыштын мүнөзүн бузбайт, бирок молекуладагы эки жалкы электрон кычкылтектин молекуласынын парамагниттик касиеттерин жакшы түшүндүрөт. Кычкылтектин молекулалык ионунда O_2^+ электронейтралдуу молекуласына караганда бир электрону кем. Демек, бошондотуучу эки $\pi_{y, z, 2p}^*$ -орбиталдарда бир гана электрон жайланышкандыктан байланыштын эселиги көбөйөт, себеби, кычкылтектин молекулалык ионунун бошондотуучу орбиталында бир электрон болгондуктан байланыштын эселиги экиден 2,5 ке чейин көбөйөт (40-сүрөт, а).

Ошентип, бошондотуучу $\pi_{y, z, 2p}^*$ орбиталдарда электрондордун азайышы жана ага жараша байланыштын ире-

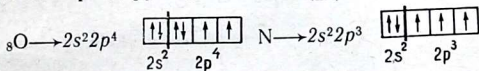


40-сүрөт. O_2^+ менен NO молекулаларында электрондордун жайланышынын диаграммасы.

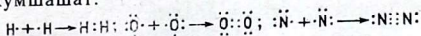
§ 24. КОВАЛЕНТТИК БАЙЛАНЫШТЫН КАНЫГЫШЫ ~

Коваленттик байланыштын касиеттеринин ичинен каныгууга умтулуусу, багытталуусу жана полярдашуусу өтө маанилүү.

Инерттүү газдардан башка бардык элементтердин атомдорунда жалкы электрондуу абалдар (нормалдуу же дүүлүккөн) болорун жана молекула пайда болгондо бул жалкы электрондордун бардыгы же бир бөлүгү жупташуунун натыйжасында коваленттик байланыш пайда болорун мурда көрсөткөн элек. Мисалы, суутек, кычкылтек жана азоттун атомдорунун нормалдуу абалдарында 1, 2 жана 3 жалкы электрондору бар: $1\text{H} \rightarrow 1s^1 \left[\uparrow \right]$;

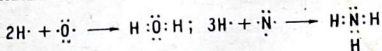


Демек, суутектин ар бир атому бирден, кычкылтектин ар бир атому экиден, ал эми азоттун ар бир атому үчтөн жалкы электрондорун коваленттик байланыш пайда кылууга жумшашат:



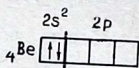
Ошентип, суутек, кычкылтек жана азоттун коваленттүүлүгү 1, 2 жана 3 кө барабар. Бул эки атомдуу молекулаларда байланыш пайда кылууга ар бир атом өзүнүн валенттик орбиталдарын толук пайдаланышты. Мисалы, эгерде суутек кошумча дагы бир коваленттик байланыш пайда кылуу керек болсо 2s-орбиталын гана пайдалана алмак. Бирок суутектин атомундагы 2s-орбиталдын энергиясы абдан көп, 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 кылышат:

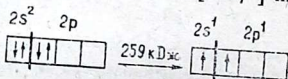
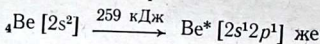


Бул бирикмелерде да ар бир атомдо болгон жалкы электрондор байланыш пайда кылууга толугу менен жумшалды, б. а. келтирилген атомдордун коваленттүүлүгүн көбөйтүүгө мүмкүнчүлүктөрү жок. Кээде элементтин ко-

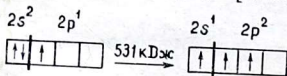
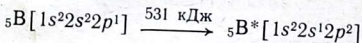
валенттүүлүгү атомдун нормалдуу абалындагы жалкы электрондордун санынан көп болушу мүмкүн. Алсак, бериллийдин атомунун электрондук конфигурациясы $kф = 1s^2 2s^2$. Нормалдуу абалдагы бериллийдин атомунда валенттик электрондор төмөнкүдөй жайланышкан:



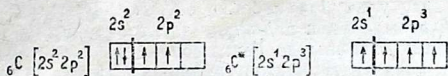
Мындай абалда бериллийдин коваленттүүлүгү нөлгө барабар болмок эле. Бирок сырттан бир аз эле энергия таасир этсе атом дүүлүккөн абалга өтөт, б. а. валенттик электрондор жайланышкан деңгээлде бош орбиталдар ($2p_x 2p_y 2p_z =$ орбиталдар) болгондуктан $2s^2 =$ электрондор жалкы эки электронго ажырайт:



Мында, Be^* — дүүлүккөн абалдагы атом. Ошентип бериллийдин 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 (төлөнөт). Бордун $kф = 1s^2 2s^2 2p^1$, демек, бордун бир эле жалкы электрону ($2p^1$) болгондуктан коваленттүүлүгү бирге барабар болуу керек эле, бирок мындай абал борго мүнөздүү эмес. Бор дээрлик бардык бирикмелеринде үч коваленттүүлүктү көрсөтөт:

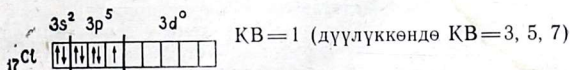
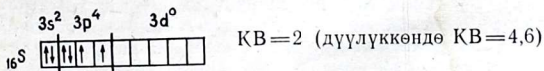
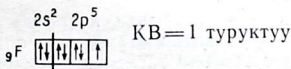
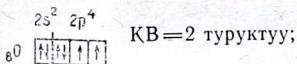


Дүүлүктүрүүгө жумшалган энергия жаңы пайда болгон кошумча коваленттүүлүктөрдүн эсебинен ашыгы менен кайтарылат. Же көмүртектин $kф = 1s^2 2s^2 2p^2$, демек, нормалдуу абалда анын эки жалкы электрону ($2p^2$) болгондуктан эки коваленттүү болуу керек эле, бирок ал бирикмелерде төрткө барабар коваленттүүлүктү көрсөтөт:



Ошентип, нормалдуу абалдагы атомдорду энергия берип дүүлүктүрүү менен элементтин коваленттүүлүгүн көбөйтүү, атомдун валенттик деңгээлинде бош орбиталдар болгон учурда гана ишке ашат, себеби бир деңгээлдеги электрондордун энергетикалык айырмалары анча көп болбойт. Ошондуктан, атомду энергия жумшап дүүлүктүрүүнүн натыйжасында берилген кванттык деңгээлден сырткы $(n+1)$ кванттык деңгээлге жуп электронду жалкылап коваленттүлүктү көбөйтүү мүмкүн эмес. Мисалы, гелийдин $1s^2$ эки электронунун бирин $2s$ — деңгээлчесине дүүлүктүрүп өткөрүү үчүн 1672 кДж/моль энергия сарп кылуу керек. Мындай өлчөмдөгү энергия эч бир химиялык процессте байкалбайт, демек, процесс ишке ашпайт.

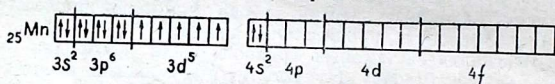
Мезгилдик системанын группаларында жогорудан төмөн карай атомдорду дүүлүктүрүүгө жумшалган энергиянын өлчөмү азаят, себеби сырткы валенттик деңгээлдеги орбиталдардын саны улам көбөйүп отурат. Мисалы, 1-мезгилде ($n=1$) бир эле s -орбиталь, 2-мезгилде ($n=2$) төрт орбиталь (бир s -, үч p -), 3-мезгилде ($n=3$) тогуз орбиталь (бир s -, үч p -, жана беш d -) ж. б. болот. Келтирилгендерди VI А жана VII А группалардын 2-жана 3-мезгилиндеги элементтердин коваленттүүлүктөрүн (КВ) талдоо менен ырастайлы:



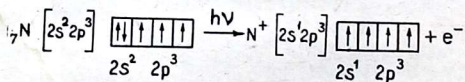
Ошентип, ар бир орбиталда жайланышкан эки электронду дүүлүктүрүүнүн натыйжасында элементтин кова-

ленттүүлүгү улам 2 ге көбөйүп отурат. Кычкылтек менен фтордун атомдорунун валенттик электрондору жайланышкан сырткы катмарында бош орбиталдар болбогондуктан алардын коваленттүүлүктөрү өзгөрбөйт, ал эми күкүрт менен хлордун валенттик электрондору жайланышкан деңгээлдериндеги бош орбиталдар алардын өзгөрмө валенттүүлүгүн шарттайт.

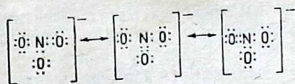
d-жана *f*-элементтерде коваленттүүлүктөрдү пайда кылууга атомдордун эң сырткы катмарындагы *s*-электрондор менен катар *d*-жана *f*-электрондор да катышкандыктан, алардын кычкылдануу даражалары да өзгөрмөлүү болот. Мисалы, нормалдуу абалда марганецтин атомунун *3d*-деңгээлчесинде 5 жалкы электрону жана *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:



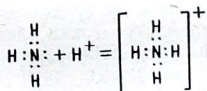
Мында, электронун берген атомдун коваленттүүлүгү көбөйүп, электронду кошуп алган атомдун коваленттүүлүгү азаят. Кычкылтек азоттун бир электронун кошуп алып коваленттүүлүгүн экиден бирге азайтат, ал эми азот электронун берип жиберип, коваленттүүлүгүн үчтөн төрткө чейин көбөйтөт. Мындай айлануу азот кислотасы пайда болгондо байкалат, себеби экинчи мезгилдин элементтеринин сырткы валенттик деңгээлдеринде болгону төрт гана орбиталь (бир *s*-, үч *p*-орбиталь) бар, демек, атом төрттөн ашык коваленттүүлүктү көрсөтө албайт. Мындай кубулуш нитрат-иондо ишке ашат. Нитрат-ионду резонанстык системалардын мисалы катарында төмөнкү үч эквиваленттүү структура түрүндө жазууга болот:



Келтирилген структуралардын бири да чындыкка жооп бербейт, себеби азот менен байланышкан кычкылтектин атомдорунун бардыгынын байланыш энергиясы бирдей, демек, мындагы байланыштын ирети $1\frac{1}{3}$ ге барабар. Бул

бирикмеде азоттун валенттүүлүгү төрткө барабар болгону менен кычкылдануу даражасы +5 ке барабар деп алынат.

Көп убактарда байланыш пайда кылууга катышпаган жуп электрондору бар атом бош орбиталдары бар атом же ион менен өз ара аракеттенишинде да коваленттүүлүк көбөйүшү мүмкүн. Мындай учурларда бөлүнбөгөн даяр жуп электронун жалпы пайдаланууга берген атом — *донор*, ал жуп электронду жалпы пайдаланууга кабыл алган бош орбиталы бар атом — *акцептор* деп аталат. Донордун даяр жуп электрону менен акцептордун бош орбиталынын эсебинен пайда болгон байланыш — *донордук-акцептордук байланыш* деп аталат. Мисалы:



Аммиактын молекуласындагы азоттун атомунун бөлүнбөгөн (же байланыш пайда кылууга катышпаган) бир жуп электрону, ал эми суутектин ионунун бош 1s-орбиталы бар. Эгерде аммиактын молекуласы менен суутектин иону жакындашса азоттун жуп электрону менен суутектин ионундагы бош орбиталь биригип эки атомго тең тиешелүү жалпы болуп калат. Ошентип, азоттун коваленттүүлүгү үчтөн төрткө чейин көбөйөт, ал түгүл мурунку аммиактагы азот менен суутектин үч атомунун ортосундагы байланыштын жаңы пайда болгон байланыштан эч айырмасы болбойт. Донордук-акцептордук байланыштын жаратылышына кийинки главада кеңири токтолобуз. >

< Коваленттик байланыштын саны башкы кванттык санга көз каранды 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 5d-орбиталдардын экөө: $3d_{x^2-y^2}$ менен $3d_{z^2}$ - бай-

ланышты пайда кылууга катышат. Мезгилдерде жогорудан төмөн карай сырткы деңгээлдердеги орбиталдардын саны көбөйгөн сайын радиусу чоңоюп, деңгээлчелердин энергетикалык айырмалары азайгандыктан элементтердин коваленттүүлүгү менен бирикмелердин туруктуулугу көбөйүп отурат.

Ошентип, коваленттик байланыштын каныгууга умтулуу касиети химиялык бирикмелердин стехиометриясын аныктайт. Ал эми бирикмени түзгөн элементтердин массалык катыштарын, формулалык составын аныктоо, формулалар жана теңдемелер боюнча эсептөөлөр стехиометриянын негизинде жүргүзүлгөндүктөн коваленттик байланыштын каныгуу жөндөмдүүлүгүнүн мааниси өтө чоң.

§ 25. КОВАЛЕНТТИК БАЙЛАНЫШТЫН БАГЫТТАЛУУСУ

Коваленттик байланыштын багытталуусу химиялык бирикмелердин структурасын аныктаган негизги мүнөздөмөсү болуп эсептелет.

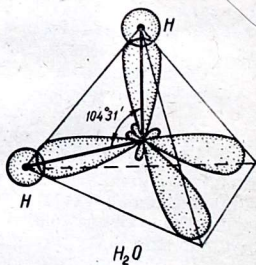
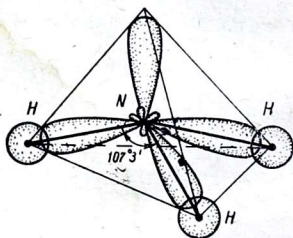
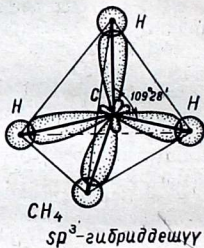
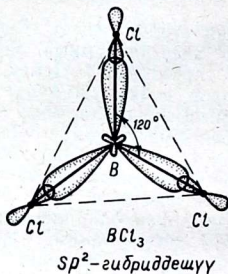
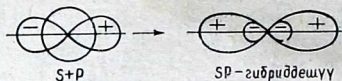
Валенттик байланыш теориясына ылайык электрондук булуттардын формалары ар түрдүү болгондуктан, коваленттик байланыш пайда болгондо электрондук булуттардын кайрадан жабылуусу мейкиндиктин белгилүү багыттары боюнча гана ишке ашат. *ns*-орбиталдар сфералык симметриялуу, *np*-орбиталдар сегиз формасында, ал эми *d*-жана *f*-орбиталдардын формалары татаал болот (15-сүрөт). Бардык эки атомдон турган молекулалар бир сызыкта жатышат. Эки атомдон турган молекулалардын бардыгында эки ядронун ортосундагы 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 *np*-орбиталдардан пайда болгон үч атомдон турган молекулаларда (H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te ж. б.) эки *1s*-орбиталдар өз ара перпендикулярдаш *np*-орбиталдардын огунун багыты боюнча жайланышат. Демек, *np*-электрондор менен *s*-электрондордон пайда болгон эки байланыштын бурчу 90° ка барабар болуу керек. Молекуланын составына кирген бирдей атомдордун электрондук булуттарынын түртүлүүсүнүн натыйжасында валенттик бурчтар кеңейиши мүмкүн. Мисалы, суунун молекуласында бурч 90° эмес $104^\circ 31'$ ка барабар. Мындай үч бурчтуу молекулаларды кычкылтек жана анын аналогдору пайда кылат. Үч *1s*-орбиталдар

менен *p*-орбиталдардын аракеттенүүсүнөн пайда болгон молекулалардын электрондук булуттары мейкиндиктеги координаттык октор (x, y, z) боюнча багытталып жайланышат. Пайда болгон молекуланын формасы пирамида сыяктуу болот. Мындай молекулаларды үч жалкы электрондору (p_x, p_y жана p_z) бар азот жана анын аналогдору пайда кылышат. Бул бирикмелерде да валенттик бурч 90° ка барабар болуу керек эле, бирок аммиакта $107^\circ 3'$.

§ 26. БАЙЛАНЫШТЫН ГИБРИДЕШҮҮСҮ

Бир эле кванттык деңгээлдин түрдүү деңгээлчелеринде жайланышкан электрондор энергияларынын запасы боюнча айырмаланарын мурда көрсөткөнбүз. Демек, бир деңгээлдеги *s*-жана *p*-электрондор байланыш пайда кылууга катышса, алардын байланыш энергияларынын өлчөмү да ар түрдүү болуу керек эле. Бирок түрдүү орбиталдардын (*s*-, *p*- ж. б.) катышуусу менен пайда болгон байланыштардын энергиялары да, молекулалык орбиталдардын формалары дагы бирдей экендиги тажрыйбада аныкталган. Бул эксперименталдык фактылар жаңы пайда болгон байланыш симметриялуу молекуланын жаралышын, электрондук булуттардын кайрадан жабылуу даражасынын тереңдигин, демек, байланыштын туруктуулугун далилдейт. Бул кубулуш байланыштын гибридешүүсү деп аталат. 41-сүрөттө *s*-жана *p*-электрондордун комбинациясынан пайда болгон жаңы гибридик булуттардын формалары келтирилген.

41-сүрөттөн ядронун бир тарабын көздөй гибридик булуттун тыгыздыгы көбөйгөндүгү көрүнүп турат. Ошентип, бир эле кванттык деңгээлдеги сфералык симметриялуу *s*-электрондук булут менен формасы такыр башка мейкиндикте координат окторунун багыттары (x, y, z) боюнча жайланышкан *p*-электрондук булуттун өз ара аракеттенишинен формалары бирдей симметриялуу жаңы гибридик булут пайда болду. Мындай байланыш таза *s*—*s*, *s*—*p* жана *p*—*p* байланыштардан бекем болот, себеби гибридешүү орбиталдардын кайрадан жабылуу даражасын жана симметриялуулугун көбөйтүп, системаны энергетикалык утушка алып келет. Ошентип, *s*-орбиталь менен *p*-орбиталдын гибридешүүсүнөн бир сызыкта жайланышкан, бурчу 180° ка барабар болгон эки гибридик орбиталь пайда болот. Мисалы, мындай типтеги гибридешүү (*sp*-гибридешүү), бериллий хлоридинде (*sp*-гибридешүү) ишке ашат (41-сүрөт, *a*).



41-сүрөт. s -жана p -орбиталдардан пайда болгон гибридик булуттардын формалары.

Бир s -жана эки p -орбиталдардын комбинациясынан үч жаңы гибридик орбиталь пайда болот. Бул гибридик орбиталдар бири-бирине 120° бурч менен жайланышат. Мисалы, бор хлориди sp^2 — гибриддешүүнүн натыйжасын-

да үч бурчтуу формадагы молекуланы пайда кылат (41-сүрөт, б).

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. Мисалы, метанда sp^3 -гибридешүү ишке ашат (41-сүрөт, в). sp^3 -гибридешүү кээ бир аммиак тибиндеги молекулаларда да байкалат. Аммиактын молекуласындагы азотто байланыш пайда кылууга катышпаган бир жуп электрон ($2s^2$) бар. Координаттык октор (x, y, z) боюнча жайланышкан үч p -электрондордун суутектин үч атому менен пайда кылган байланыштарынын бурчтары 90° болуу керек эле, бирок аммиакта ал бурч $107^\circ 3'$ ка барабар (41-сүрөт, г), б. а. ал тетраэдрлик конфигурациянын бурчуна $109^\circ 28'$ жакын. Бул аммиактын молекуласындагы байланыштар таза p -орбиталдардын катышуусу менен 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 (41-сүрөт, г).

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 (41-сүрөт, д).

d -орбиталдардын катышуусу менен пайда болгон гибридик орбиталдардын конфигурациясы татаал болот. Ошентип, молекуланын конфигурациясы борбордук атомдун гибридешүүгө катышкан орбиталдарынын тибине жана санына көз каранды болот (9-таблица).

9 - т а б л и ц а. Көп кездешүүчү гибридик орбиталдардын стереохимиялык конфигурациялары.

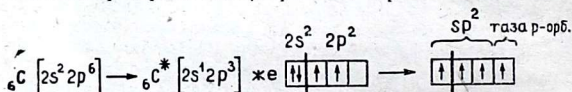
Гибридешүүнүн тибин	Гибридик орбиталдардын геометриясы	Валенттик бурчу, град.	Гибридик орбиталдардын салыштырма бекемдиги
sp	түз сызыктуу	180°	1,93
sp^2	жалпак үч бурчтуу	120°	1,99
sp^3	тетраэдр	$109^\circ 28'$	2,00
dsp^2	жалпак квадрат	90°	2,69
d^2sp^3	октаэдр	90°	2,93

Таза s—s-байланыштын бекемдиги 1,00, ал эми p—p-байланышыныкы 1,73 кө барабар деп алынган.

Ошентип, гибриддешүү молекуланы түзгөн атомдордун ортосундагы аралыктардын азайышына, симметриялуулу-гунун көбөйүшүнө, демек, молекуланын энергиясы азайып, туруктуулугунун өсүшүнө алып келет.

§ 27. ЭСЕЛИК БАЙЛАНЫШТАР

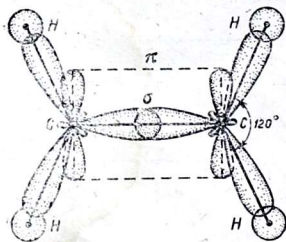
Эки атомду байланыштырган жуп электрондун саны бирден көп болсо эселик байланыштар пайда болорун биз мурда кычкылтек менен азоттун молекулаларында көрсөткөн элек. Бардык σ -байланыштар жөнөкөй, ал эми π -жана δ -байланыштар пайда болсо эселик байланыштар келип чыгат. Алсак, этилендин молекуласындагы көмүртектин дүүлүккөн ар бир атомунда sp^2 — гибриддик орбиталдар менен катар бирден таза p-орбиталь бар:



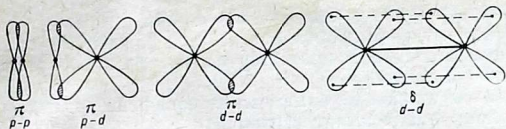
Бул үч гибриддик орбиталдын экөө суутектин экиден атомун байланыштырууга жумшалат да, үчүнчүсү көмүртектин эки атомун байланыштырат. Бул sp^2 -гибриддешүүнүн натыйжасында пайда болгон электрондук булуттар 120° менен бир тегиздикте жатышары тажрыйбада да аныкталган (42-сүрөт).

Ошентип, көмүртектин ар бир атому sp^2 -гибриддешүүнүн 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 (42-сүрөт).

Ошентип, этилендин молекуласында көмүртектин эки атому өз ара бир σ -жана бир π -байланыш менен кошулган. σ -байланыштын зарядынын тыгыздыгы эки ядрону туташтырган огунун

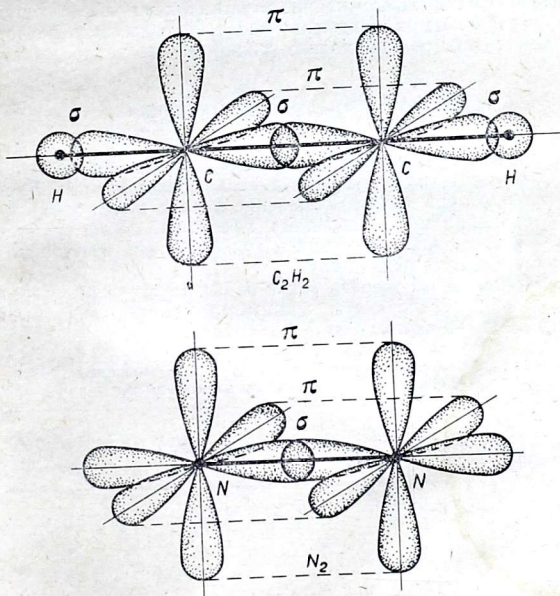


42-сүрөт. Этилендин молекуласындагы кош байланыш.



43-сүрөт. π -байланыштын ар түрдүү түрлөрү жана δ -байланыш.

багыты боюнча жайланышкан. π -байланыштын зарядынын тыгыздыгы байланыштын огунун астында жана үстүндө жайланышкан (42-сүрөт). Ошондуктан π -байланыштын электрондук булутунун тыгыздыгы σ -байланыштыкынан аз,

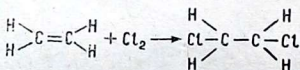


44-сүрөт. Ацетилендин молекуласындагы σ -жана π -байланыштардын схемасы.

демек, туруктуулугу да аз болот. π -байланышты пайда кылууга $p-p$, $p-d$ -орбиталдар катыша алышат, ал эми d -орбиталдар өз ара аракеттенишкенде δ -байланыш пайда болот (43-сүрөт).

Ацетилен үчтүк байланыш менен кошулган сызыктуу молекуланы пайда кылат ($\text{HC}\equiv\text{CH}$). Көмүртектин эки атому өз ара жана суутектин бирден атому менен байланыш кылууга sp -гибриддик орбиталдарын пайдаланат. Эми көмүртектин ар бир атомунда sp -гибриддик орбиталдарга перпендикулярдаш жайланышкан экиден p -орбиталдары (p_y -жана p_z -) бар. Бул p -орбиталдар өз ара кайрадан жабылып эки π -байланышты пайда кылат (44-сүрөт).

Байланыштын эселиги эки же андан көп болгон молекулалар *каныкпаган молекулалар* деп аталат да, кош жана үчтүк байланыштар жеңил үзүлгөндүктөн алар кошуп алуу реакциясына жөндөмдүү болот. Мисалы, этилен хлор менен жеңил реакциялашып дихлорэтанدى пайда кылат:



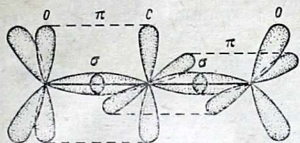
Келтирилген реакцияда π -байланыш үзүлүп көмүртектин ар бир атому хлордун бирден атомун кошуп алды. Элементтер өз ара аракеттенишкенде экиден ашык π -байланышты пайда кыла алышпайт, демек, байланыштын эселиги үчтөн ашпайт. Мындай үчтүк байланыш азоттун молекуласында да ишке ашат.

Байланыштын эселиги өскөн сайын молекуланы түзгөн атомдордун ортосундагы аралыктар азайып, байланыш энергиясы көбөйүп отурат (10-таблица).

10-таблица. Байланыштын узундугу менен энергиясынын байланыштын эселигине көз карандылыгы.

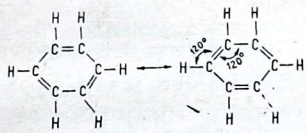
Молекула	Байланыштын эселиги		Байланыштын узундугу, А°	Байланыштын энергиясы кДж·моль ⁻¹
	С—С	саны		
C ₂ H ₆	С—С	1	1,54	347
C ₂ H ₄	С=С	2	1,35	523
C ₂ H ₂	С≡С	3	1,21	962

Эки кош байланышы бар көмүр кычкыл газынын сызыктуу молекуласындагы π_{yp} -жана $\pi_{zр}$ -байланыштар 45-сүрөттө көрсөтүлгөн.



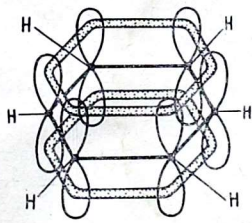
45-сүрөт. Көмүр кычкыл газынын сызыктуу молекуласындагы σ -жана π -байланыштар.

Жогоруда келтирилген бирикмелердеги π -байланыштарды пайда кылууга катышкан p -орбиталдык электрондор өз ара бириккен эки атомго гана таандык. Кээ бир молекулаларда, мисалы, бензолдо π -электрондор бир нече атомго таандык. Бензолдун молекуласын төмөнкү резонанстык структуралар менен туюндурууга болот:



Бензолдо бардык $C-C$ байланыштардын узундугу бирдей $= 1,396 \text{ \AA}$ барабар. Бул аралык кош байланыштан $C=C$ ($1,34 \text{ \AA}$) узун, ал эми жөнөкөй байланыштан $C-C$ ($1,54 \text{ \AA}$) кыска. Валенттик бурчтары 120° ка барабар. Келтирилген структурадан көмүртектин ар бир атому башка үч атом (көмүртектин эки атому, суутектин бир атому) менен байланышып (sp^2 -гибриддешүү) тургандыгы көрүнүп турат. Байланыш пайда кылууга катышпаган p -орбиталдар бензолдун шакегине перпендикулярдаш жайланышкан. Натыйжада π -байланыш бензолдун шакегинин бардык периметри боюнча (астынан да, үстүнөн да) бөлүнүп жайланышкан жабык циклди пайда кылат (46-сүрөт).

Мындан, көпчүлүк молекулаларда (CO_2 , C_2H_2 , O_2 , C_2H_4 ж. б.) эки атомдун ортосунда σ -жана π -байланыштарды пайда кылган электрондор өздөрү бириктирген эки атомго гана таандык болсо, бензолдун молекуласындагы жалгашкан π -байланыштын электрондору бир нече атом-



46-сүрөт. Бензолдун молекуласындагы σ -жана π -байланыштардын схемасы.

дун ортосунда оошуп жүрөт, б. а. жалпы молекулага таандык болот да, ар бир жанаша жайланышкан көмүртектин эки атомунун ортосундагы байланыштын эселиги $1\frac{1}{2}$ барабар.

Молекулалык орбиталдардын методунда байланыштын эселиги (БЭ) байланыштыруучу σ -, π -жана δ -молекулалык орбиталдар (МО_{байл.}) менен бошондотуучу σ^* -, π^* -жана δ^* -молекулалык орбиталдарда (МО_{бош.}) жайланышкан электрондордун саны менен аныкталат:

$$БЭ = \frac{1}{2} (МО_{байл. e^- саны} - МО_{бош. e^- саны})$$

Ошондуктан, азоттун молекуласында БЭнин саны 3 кө, кычкылтектин молекуласында 2 ге, фтордо 1 ге, бензолдо $1\frac{1}{2}$ барабар. Молекулалык орбиталдардын теориясына ылайык гибриддешүү ар түрдүү энергетикалык абалдагы электрондор өз ара аракеттенишкенде ишке ашат.

§ 28. ХИМИЯЛЫК БАЙЛАНЫШТЫ ПОЛЯРДАШТЫРУУ

Эки бирдей атом өз ара аракеттенишкенде гана таза коваленттик полярсыз байланыш пайда болот да, андай молекулалардагы атомдордун ядролорунун оң заряды менен электрондорунун терс зарядынын «оордук борборлору» дал келишкендиктен мындай молекулаларды *полярсыз молекулалар*, ал эми байланышты *полярсыз байланыш* деп аташат. Түрдүү элементтердин атомдорунан пайда болгон молекулаларда, атомдордун ТЭ түрдүү болгондуктан жуп электрондук булут ТЭ аз атомдон ТЭ көбүрөөк атомго жакын жайланышат. Натыйжада молекуланын оң жана терс заряддарынын «оордук борборлору» дал келишпей калат да, алардын заряддары белгилүү бир аралыкта (l) жайланышат. Мындай молекулалар *полярдуу молекулалар же диполдор*, ал эми байланыш *полярдуу байланыш* деп аталат (47-сүрөт).

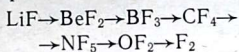
Полярдуу молекулалардагы оң жана терс заряддардын оордук борборлорунун аралыгы *диполдун узундугу* (l) деп аталат. Мындан молекула пайда кылган элементтердин ТЭ айырмачылыгы канчалык көп болсо, ошончолук химиялык байланыштын полярдуулугу чоң болот деген корутундуга келебиз. Молекулалардын полярдуулугу алардын диполдук моментинин (μ) өлчөмү менен аныкталат:

$$\mu = e \cdot l \quad (3.19)$$

Мында, e — элементардык электр заряды; l — диполдун узундугу. Молекулалардын диполдук моменти дебай (D) менен ($1 D = 1 \cdot 10^{-18}$ Кл·см) туюндурулат.

Полярсыз молекулаларда $l=0$, демек, $\mu=0$, ал эми полярдуу молекулаларда $l>0$, демек, $\mu>0$.

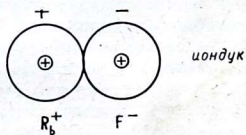
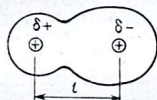
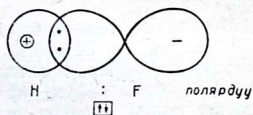
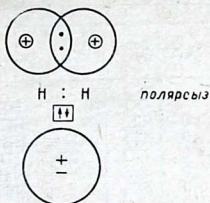
Молекуладагы атомдордун ТЭ айырмасынын байланыштын полярдуулугуна тийгизген таасирин салыштырып көрүү үчүн 2-мезгилдин элементтеринин фториддерин карап көрөлү:



Мында атомдордун ТЭ өлчөмүндөгү айырмачылык мезгилде солдон онго азайган сайын иондук бирикме — литий фторидинен полярдуу бирикмелерге, акырында полярсыз фтордун молекуласына жетип токтойт. Ошентип, молекуладагы байланыштын жаратылышы молекуланы түзгөн атомдордун терс электрдүүлүктөрүнүн сандык маанилеринин айырмачылыгына көз каранды.

Демек, полярсыз байланыш менен иондук байланыш полярдуу байланыштын четки айрым учурлары бодуп эсептелет (11-таблица).

Диполдук момент 0 дөн $10 D$ га чейинки сандык маанилерди алат. Демек, $\mu=0$ таза полярсыз коваленттик молекула, $\mu>0$ полярдуу молекула, $\mu=10 D$ таза иондук бирикме болот. Таза полярсыз коваленттик жана таза иондук бирикмелердин саны аз эле. Бардык таза иондук жана полярсыз коваленттик бирикмелер болгону 1000 ге жакын эле болсо, полярдуу бирикмелер бир нече миллион-



47-сүрөт. Полярсыз, полярдуу жана иондук байланыштардын салыштырмалуу схемалары.

11 - та б л и ц а. Кээ бир молекулалардын диполдук моменттери (М).

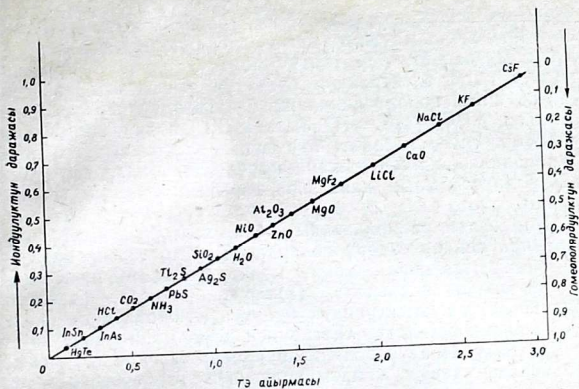
Формула	М, Д*	Формула	М, Д	Формула	М, Д	Формула	М, Д	Формула	М, Д
H ₂	0	CO ₂	0	HF	1,98	KI	6,8	NH ₃	1,46
N ₂	0	CS ₂	0	HCl	1,03	LiClO ₄	7,84	PH ₃	0,55
O ₂	0	CO	0,11	HBr	0,79	H ₂ O	1,84	AsH ₃	0,16
Cl ₂	0	NO	0,16	HI	0,38	H ₂ S	0,93	AsF ₃	2,6
CH ₄	0	SiF ₄	0	NaI	4,9	SO ₂	1,61		
		SF ₆	0	KCl	6,3	H ₂ O ₂	2,1		

* Дебай 1Д = 10⁻²⁰ эл.-ст. бирдик

доп саналат. Демек, бардык полярдуу молекулаларда таза коваленттик байланыш ишке ашпайт экен. Ар бир полярдуу молекулада белгилүү өлчөмдө иондук байланыштын салымы болуп, ал молекуланын полярдуулугунун өсүшү менен көбөйүп отурат. Мисалы, суутектин хлоринде хлордун терс электрдүүлүгү көп болгондуктан, оң заряддын оордук борбору суутектин атомунда, терс заряддын оордук борбору хлордун атомунда болот. Азыркы илимий маалыматтарга ылайык суутектин атомундагы эффективдүү заряд $z_{эфф}^* = +0,2$, хлордун атомундагы эффективдүү заряд $z_{эфф}^* = -0,2$ электрондун зарядынын үлүшүнө барабар, башка сөз менен айтканда HCl дун молекуласындагы байланыш 20% ке иондук мүнөзгө ээ. Ошентип, иондук байланыштын салымы элементтин терс электрдүүлүгүнүн өлчөмүнө көз каранды болот (48-сүрөт).

48-сүрөттө координаттын башталышы гомеополлярдык (полярсыз) байланышты мүнөздөсө, аягы иондук байланышты мүнөздөйт (таза иондук бирикме катарында цезийдин фториди алынган). Цезийдин фторидинде цезий менен фтордун атомдорунун терс электрдүүлүгүнүн айырмасы 3,21, ал эми байланыштын иондук даражасы бирге барабар. Координаттын башталышын (таза полярсыз коваленттик молекула) таза иондук бирикме (цезийдин фториди) менен түз сызык аркылуу туташтырсак башка толуп жаткан бирикмелердин бардыгы ушул аралыкта жайланышат. Ошентип, графикте көрсөтүлгөндөй өз ара бирикме пайда кылган атомдордун ТЭ айырмасы көбөйгөн сайын байланыштын полярдуулугу өсүп отурат.

Сырткы электрдик күчтөрдүн таасири менен молекулалардын ички структурасы, демек, алардын касиеттери да абдан өзгөрүшү мүмкүн.



48-сүрөт. Иондук байланыштын салымынын элементтин ТЭ өлчөмүнө көз карандылыгы.

Полярсыз молекуланы электр талаасына жайгаштырсак аны түзгөн атомдордун оң заряддалган ядролору терс электродго, ал эми электрондору оң электродго тартылышат да, электр талаасынын чыңалуусуна жараша аз же көп полярдуу молекулага айланат. Мындай кубулуш молекуланы полярдаштыруу деп аталат, ал эми электр талаасынын таасири менен пайда болгон диполь — *индуцирленген* же *таасирленген диполь* (μ_i) деп аталат.

Сырткы электр талаасынын таасирин токтотсо индуцирленген диполь жоголуп, молекула кайра полярсыз болуп калат.

Эгерде полярдуу молекуланы электр талаасына жайланыштырсак, анын диполунун узундугу ($\mu_{д.у}$) көбөйөт, демек, полярдуулугу өсөт:

$$\mu_{д.у} = \mu + \mu_i \quad (3.20)$$

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 электрдин булагы болгондуктан, берилген молекула башка коңшу молекуланын же иондун электр талаасынын таасири менен поляризацияланат. Натыйжада индуцирленген

диполдуу молекула пайда болот. Молекуланын поляризациялануу жөндөмдүүлүгү анын реакциялашуу жөндөмдүүлүгүн мүнөздөйт. Бир типтүү молекулаларда байланыштыруучу жуп электрондук булуттун тыгыздыгы азайган сайын анын поляризациялануу жөндөмдүүлүгү көбөйөт. Мисалы, $\text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ катарында поляризациялануу жөндөмдүүлүгү көбөйөт. Атомдун, молекуланын же иондун поляризациялануу жөндөмдүүлүктөрү алардын атомдук радиустарынын жана заряддарынын өлчөмүнө көз каранды болот.

Иондордун полярдалышы — эки жактуу процесс «бир жагынан иондор өздөрү полярдаштыруучу таасир көрсөтсө, экинчи жагынан — коңшу иондордун таасиринен өздөрү поляризацияланышат. Поляризациялануу — берилген бөлүкчөлөрдүн электрондук булутунун башка коңшу иондун поляризациялоочу таасиринен деформациялануу жөндөмдүүлүгү. Иондун поляризациялоочу таасири (ρ) менен поляризациялануу жөндөмдүүлүгүнүн (α) ортосунда төмөнкүдөй катыш бар:

$$\rho = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \cdot \alpha \quad (3.21)$$

Мында, ρ — иондун поляризациялоочу таасири; ϵ — заттын диэлектрик турактуулугу; M — молекулалык масса; ρ — тыгыздык; N_A — Авогадронун саны; α — иондун поляризациялануу жөндөмдүүлүгү.

Оң иондор электрондорун жоготуунун натыйжасында пайда болгондуктан баштапкы атомго караганда радиустары кичиреет. Мында иондун оң 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 радиустары чоңоёт. Мында атом канчалык электронду көп кошуп алса, радиустары 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 поляризациялануу жөндөмдүүлүгү радиустарынын чоңоюшу менен көбөйүп отурат. Алсак:

$\text{F}^- (1,33 \text{ \AA}) \rightarrow \text{Cl}^- (1,81 \text{ \AA}) \rightarrow \text{Br}^- (1,96 \text{ \AA}) \rightarrow \text{I}^- (2,20 \text{ \AA}) \rightarrow$ иретте фтордон иодго карай поляризациялануу жөндөмдүүлүгү көбөйөт. Буларда фторид-иондон иодид-ионду карай жуп электрондук булуттун тыгыздыгы, демек, байланыштын

энергиясы да азаят. Ал эми иондук радиустары көбөйүп, демек, поляризациялануу жөндөмдүүлүктөрү да өсөт. Аниондун заряды канчалык көп болсо, поляризациялануу жөндөмдүүлүгү ошончолук жогору болот. Мисалы, S^{2-} иону Cl^- ионуна караганда жеңил поляризацияланат. Ал эми оң заряддуу иондордун оң зарядынын өлчөмү өскөн сайын поляризациялоочу таасири көбөйөт. Мисалы: $Na^+ \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ иретинде иондордун поляризациялоочу күчү көбөйөт.

Бирдей шарттарда заряддары бирдей иондордун радиусу канчалык кичине болсо, ошончолук поляризациялоочу таасири күчтүү болот: $(Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+)$. Радиусу өтө кичинекей, жылаңач протондон турган суутектин катионунун поляризациялоочу таасири абдан күчтүү. Ал 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 полярсыз эки молекула өз ара аракеттенишкенде эч кандай электростатикалык тартылуу күчтөрү таасир кылбоо керек. Бирок, H_2 , O_2 , Cl_2 , инерттүү газдар же башка полярсыз молекулалуу газ абалындагы заттар белгилүү бир температураларда суюк, андан кийин катуу абалга өтөрү белгилүү. Мындан полярсыз молекулалар менен бир атомдуу инерттүү газдардын молекулаларынын ортосунда да кандайдыр бир тартылуу күчтөр таасир кылуу керек деген корутунду келип чыгат. Бул күчтөр — *дисперсиялык күчтөр* деп аталат да, ядронун термелүүсүнө жана электрондордун тынымсыз иретсиз кыймылдарына байланыштуу болот. Ар бир атомдо же полярсыз молекулада кирпич кагымда микро-диполдор пайда болуп тургандыктан, полярсыз молекулалар гана эмес инерттүү газдардын бир атомдуу молекулалары да өз ара бири-бирине таасир кылышат. Бул таасир температуранын төмөндөшү менен көбөйүп, тескерисинче, температуранын жогорулашы менен азаят.

§ 29. ИОНДУУ, ПОЛЯРДУУ ЖАНА ПОЛЯРСЫЗ ЗАТТАРДЫН 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 бирикмелер-

дин балкып эрүү температуралары жогору болот. Мисалы:
 $\text{NaF} = 1268 \text{ K}$, $\text{NaCl} = 1073 \text{ K}$, $\text{NaBr} = 1013 \text{ K}$, $\text{NaI} = 934 \text{ K}$.

2. Балкыган абалында бардык иондук бирикмелер электр тогун жакшы өткөрүшөт.

3. Иондук бирикмелер полярдуу суюктуктарда жакшы эришет. Алардын суудагы эритмелери да электр тогун жакшы өткөрүшөт.

4. Иондордун ортосунда химиялык реакциялар өтө тез жүрөт, себеби иондордун активдүүлүгү өтө жогору болот. Ошондуктан иондук абалды өтө дүүлүккөн абал катарында кароо керек.

Коваленттүү молекулалар жалпы жонунан полярдуу жана полярсыз болуп бөлүнүшөт. Полярдуу молекулаларга төмөнкүдөй касиеттер мүнөздүү:

1. Полярдуу заттар молекулаларынын полярдуулугуна жана молекулалык массаларына жараша кадимки шарттарда газ, суюк же катуу абалда болушат. Булардын балкып эрүү, температуралары иондуу бирикмелердикинен төмөн болот. Газ абалындагы бир түрдүү полярдуу бирикмелердин балкып эрүү температуралары молекулалык массаларынын өсүшү менен жогорулайт: $\text{HCl} = 161 \text{ K}$, $\text{HBr} = 185 \text{ K}$, $\text{HI} = 212,1 \text{ K}$

2. Полярдуу бирикмелер полярдуу суюктуктарда эригенде диполунун узундугуна жараша аз же көп даражада иондорго ажырагандыктан эритмелери электр тогун өткөрүшөт: HF , HCl , HCN , HBr ж. б.

3. Касиеттери окшош элементтердин полярдуу бирикмелеринин туруктуулугу, байланыштарынын бекемдиги, атомдук радиустарынын чоңоюшу менен азайып отурат. Муну заттардын байланыш энергиясынын $E_{\text{байл.}}$ өзгөрүшүнөн ачык байкоого болот:

HF , HCl , HBr , HI үчүн $E_{\text{байл.}} = 617,10; 427,20; 365,70;$
 $299,60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

4. Полярдуу молекулалардын ортосунда жүргөн химиялык реакциялар алардын диполунун узундугуна жараша ар түрдүү ылдамдык менен жүрөт.

Полярсыз молекулаларда электрондук булуттардын бөлүнүшү симметриялуу болгондуктан, алардын молекулаларынын ортосундагы өз ара аракеттенүү күчтөрү өтө аз. Ошондуктан алар негизинен газ абалында болушат. Мындай заттардын балкуу жана кайноо температуралары полярдуу бирикмелердикинен төмөн болот да, молекулалык массаларынын өсүшү менен жогорулайт. Мисалга бир ка-

тар полярсыз молекулалуу заттардын балкуу температураларын салыштырып көрөлү:

He=1К; Ne=24 К; Ar=84 К; Kr=116 К; Xe=161 К;
F₂=50 К; Cl₂=162 К; H₂=14 К; N₂=63 К; O₂=90 К ж. б.

Полярсыз молекулалуу заттар кайсы агрегаттык абалда болбосун электр тогун өткөрүшпөйт. Жылуулукту начар өткөрүшөт. Полярдуу суюктуктарда начар эришет. Реакциялашуу жөндөмдүүлүктөрү өтө начар болот, себеби, алардын химиялык активдүүлүктөрү абдан төмөн болот. Бирдей атомдор молекула пайда кылса алардын туруктуулугу эки атомдун ортосундагы коваленттик байланыштын эселигине жараша өзгөрөт, б. а. жөнөкөй байланыштан кош байланыш, андан үчтүк байланыштары бар молекулалар бекем болушат. Мисалга төмөнкү молекулалардын атомдорго ажыроо энергиясын салыштырып көрөлү:

$$\begin{aligned} \text{H}-\text{H} &\approx 430; \quad \text{Cl}-\text{Cl} \approx 240; \quad \text{O}=\text{O} \approx 493; \quad \text{N}\equiv\text{N} = \\ &= 711 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Байланыштын эселиги өскөн сайын, молекула пайда кылган атомдордун коваленттик радиустары: кош байланышта орточо 0,1 Å, үчтүк байланышта орточо 0,2 Å азаят. Кээде полярсыз коваленттик байланыштын натыйжасында полимердик молекулалар пайда болсо, андай заттардын катуулугу да, балкуу температуралары да жогору болот: алмаз, карборунд ж. б.

§ 30. ВАН-ДЕР-ВААЛЬС КҮЧТӨРҮ

Кээ бир коваленттүүлүктөрү толук каныккан молекулаларды түзгөн атомдордун ортосунда байланыш пайда кыла алгыдай орбиталдарынын баардыгы пайдаланылган. Демек, мындай молекулалар (H₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂, CH₄, CO₂ ж. б.) менен инерттүү газдардын бир атомдуу молекулаларында эч кандай өз ара аракеттенишүүлөр байкалбоо керек эле, бирок алар белгилүү бир шарттарда молекулалык кристаллдарды пайда кыла алышат. Мындай молекулалардын ортосунда өтө начар байланыштарды шарттаган күчтөр *Ван-дер-Ваальс күчтөрү* деп аталат. Бул күчтөр идеалдык газдардын закондорунан, реалдык газдардын четтөөлөрүн түшүндүрөт. Мындай күчтөрдү туюндуруу үчүн Ван-дер-Ваальс идеалдык газдардын абалынын теңдемесине тактоочу коэффициенттерди киргизген:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = nRT \quad (3.22)$$

Мында, $\frac{a}{V^2} =$ берилген конкреттүү газдын басымын тактоочу сан (басым молекулалардын полярдүүлүгүна да багынычтуу болот); $(V-b)$ — берилген газдын молекулаларынын өздүк көлөмүн эске алууга киргизилген тактоочу сан.

Молекулалардын ортосундагы өтө начар болсо да таасир кылган тартылуу күчтөрү заттардын жылуулук бөлүп чыгаруу менен агрегатташуу, адсорбциялануу жөндөмдүүлүктөрүн түшүндүрөт. Химиялык байланыштын башка түрлөрүнө караганда молекула аралык аракеттенишүүлөрдүн 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 $\text{Cl}-\text{Cl} \approx 240 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ барабар.

Ван-дер-Ваальс күчтөрүнүн жаратылышы үч түрдүү эффектилердин таасиринин натыйжасы менен түшүндүрүлөт: *ориентациялык, индукциялык жана дисперсиялык күчтөр.*

1. Полярдуу молекулалардын диполдорунун өз ара аракеттенишинен ориентациялык эффект келип чыгат. Диполдор өздөрүнүн карама-каршы полюстары 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. полярдуу молекулаларда бул күчтөр көп, диполдук моменти өтө кичине болгон (CO , NO) сыяктуу молекулаларда бул күчтөр аз, ал эми полярсыз молекулалуу заттарда (инерттүү газдар) бул күчтөр жокко эсе. Ориентациялык аракеттенишүүлөрдүн энергиясы ($E_{\text{ор}}$) төмөнкү катыш менен туюндурулат:

$$E_{\text{ор}} = \frac{2\mu^2 N_A}{3r^6 RT} = -\frac{A}{r^6} \quad (3.23)$$

Мында, μ — туруктуу диполдук момент; N_A — Авогадронун саны; r — диполдордун борборлорунун ортосундагы аралык; R — универсалдык газдык турактуулук, T — абсолюттук температура. Диполдук моменттин өлчөмүнүн чоңоюшу жана диполдордун борборлорунун ортосундагы аралыктын азайышы менен ориентациялык күчтөр көбөйөт. Температуранын жогорулашы бул күчтөрдүн азайышына алып келет, себеби жылуулуктун таасиринен молекулалардын кыймыл-аракетинин күчөшү диполдордун өз ара ориентацияларын бузат.

2. Чөйрөнүн диполунун таасиринен молекулалардын поляризацияланышынын натыйжасында индуцирленген диполдун пайда болушу индукциялык эффектке алып келет. Полярдуу молекуланын таасиринен полярсыз молекулада индуцирленген диполь пайда болот да, эки молекуланын өз ара тартылуусу көбөйөт. Мындай жол менен келип чыккан индукциялык күчтөрдүн энергиясы ($E_{ин}$) төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:

$$E_{ин} = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} = -\frac{B}{r^6} \quad (3.24)$$

Мында, α -молекулалардын поляризациялануу жөндөмдүүлүгү.

(3.24) теңдемеге ылайык индукциялык аракеттенишүүлөрдүн энергиясы диполдун электрдик моментинин чоңоюшу, молекуланын поляризациялануу жөндөмдүүлүгүнүн көбөйүшү менен өсүп, ал эми эки молекуланын ортосундагы аралыктын чоңоюшу менен өтө тез азаят, бирок температурага көз каранды эмес. Ориентациялык күчтөргө караганда индукциялык күчтөрдүн энергиясы 10—20 эсе аз болот. Ошондуктан индукциялык өз ара аракеттенишүүлөр молекулалардын поляризациялануу жөндөмдүүлүгү жогору болгондо гана сезерлик мааниге ээ болот. Кандай болгондо да ориентациялык жана индукциялык күчтөр полярсыз молекулалардын: (He, Ne, Ar, Xe, Kr, Rn, H₂, N₂, O₂, F₂, CH₄) ж. б. суюк жана катуу абалда болушун түшүндүрө алышпайт. Ван-дер-Ваальс күчтөрүн толук мүнөздөө үчүн дагы бир фактор-*Лондондун дисперсиялык күчтөрүн* киргизүү керек.

3. Дисперсиялык күчтөр атомдор, же молекулалар, же башка бөлүкчөлөрдүн көз ирмемде пайда болуп турган микро-диполдорунун өз ара аракеттенишинин натыйжасында келип чыгат. Мындай күчтөр атомдун, молекулалардын полярдуулугуна, түзүлүшүнө көз каранды болбогондуктан, кайсы гана болбосун эки бөлүкчөнүн ортосунда аракет кылышы мүмкүн. Бардык атомдордун (мисалы, He) ядросу жана электрондору 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 ирмемдеги диполу менен ориентацияланышат. Мейкиндиктин бир жеринде диполь жоюлса, экинчи бир жеринде пайда болуп турат. Бул микродиполдордун өз ара аракеттениши жана пайда болуп, кайра жого-

луп 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:

$$E_{дисп.} = - \left(\frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4r} \right) = - \left(\frac{c}{r^6} \right) \quad (3.25)$$

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:

$$E_{дисп.} = - \left(\frac{3\alpha^2 I}{4r^6} \right) = - \frac{c}{r^6} \quad (3.26)$$

Жогоруда айтылган молекула аралык аракеттенишүүлөрдүн бардык түрлөрүн эске алып Ван-дер-Ваальс күчтөрүнүн жалпы энергиясын ($E_{ВВ}$) төмөнкү теңдемеден эсептөөгө болот:

$$E_{ВВ} = - \frac{2\mu^4 N_A}{3RT r^6} - \frac{3M^2 \alpha}{r^6} - \frac{3\alpha^2 I}{4r^6} = \frac{K}{r^6} \quad (3.27)$$

Мында, $K = A + B + C$ же (3.23), 3.24) жана (3.25) теңдемелердин суммасы.

Ошентип, ориентациялык, индукциялык жана дисперстик эффекттердин ар биринин жалпы суммалык энергияга болгон салымы молекуланын түзүлүшүнө көз каран-

12-таблица. Молекула аралык аракеттенишүүлөрдүн жалпы энергиясына айрым эффекттердин салымы.

Зат	Дипол-дук момент, М	Поляризациялануу жөндөмдүүлүгү	Эффект, кДж·моль ⁻¹			Ван-дер-Ваальс күчтөрү	Кайноо температурасы, К
			ориентациялык	индукциялык	дисперстик		
H ₂	0	0,20	0	0	0,17	0,17	20,21
Ar	0	1,63	0	0	8,48	8,48	89
Хе	0	4,00	0	0	18,4	18,4	167
СО	0,39	1,39	0	0	8,79	8,79	81
НСl	3,4	2,63	3,34	1,003	16,72	21,05	188
НВг	2,57	3,58	1,09	0,71	28,42	30,22	206
Нl	1,25	5,4	0,58	0,295	60,47	61,36	238
NH ₃	4,95	2,21	13,28	1,55	14,72	29,55	239,6
H ₂ O	6,07	1,48	36,32	1,92	8,98	47,22	373

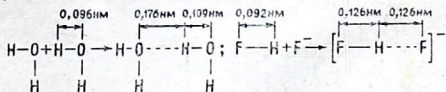
ды. Молекуланын диполдук моментинин чоңоюшу менен ориентациялык күчтөрдүн салымы, молекуланын поляризациялануу жөндөмдүүлүгүнүн өсүшү менен дисперстик күчтөрдүн салымы көбөйүп, ал эми индукциялык күчтөр анча чоң мааниге ээ болбогондугу 12-таблицадан көрүнүп турат.

Катуу абалда атомдору Ван-дер-Ваальс күчтөрү менен байланышкан инерттүү газдардын кристаллдарынын балкып эрүү температуралары абдан төмөн, кристаллдары катуу эмес жумшак жана борпон (тыгыздыгы аз) болушат. Инерттүү газдардын атомдук массаларынын чоңоюшу менен поляризациялануу жөндөмдүүлүгү көбөйгөндүктөн дисперстик күчтөрдүн салымы көбөйүп балкуу жана кайноо температуралары жогорулап отурат.

§ 31. СУУТЕКТИК БАЙЛАНЫШ

Суутектин молекуласы эки терс электрдүү элементти байланыштырган көпүрөчөнүн ролун аткара ала тургандыгы, ал бирикмелерден 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: $H^{+\delta_1}-X^{-\delta_1}+y^{-\delta_2}\rightarrow y^{-\delta_2}\dots H^{+\delta_1}-X^{-\delta_1}$. Мында X менен y — терс электрдүү элементтердин атомдору (Cl, F, O, N ж. б.); $\pm\delta$ — полярдашкан атомдордун заряддарынын өлчөмү жана белгиси; көп чекит (...) — суутектик байланыш. $H-X$ молекуласындагы коваленттик байланыш деформацияланып, узарат да суутектин атому y атомун көздөй жылып, экөөнүн ортосунан орун алат:

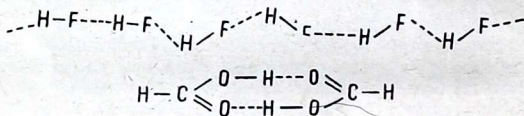


Келтирилген мисалдарда баштапкы молекулалардагы терс электрдүү элемент менен суутектин ортосундагы аралык, жаңы пайда болгон «молекулаларда» чоңойду (сууда 0,096 нм \rightarrow 0,109 нм; суутектин фторидинде 0,092 нм \rightarrow 0,126 нм). Ал эми пайда болгон суутектик байланыш-

тын 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.

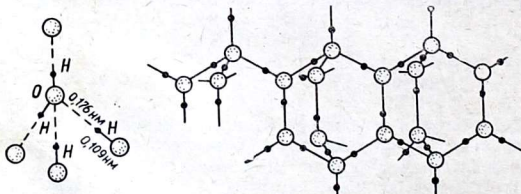
Суутектик байланыштын энергиясы ($E_{сб}$) анча деле көп болбойт. Алсак, $H \cdots N$; $H \cdots O$; $H \cdots F$ суутектик байланыштардын энергиялары $E_{сб} = 8,0$; $21,0$ жана $42,0$ кДж \times моль $^{-1}$.

Ошентип, суутектик байланыштын энергиясы элементин ТЭ жана анын атомунун өлчөмүнө көз каранды болот. Демек, суутектик байланышты пайда кылууга катышкан элементтердин ТЭ канчалык чоң, ал эми радиусу канчалык кичине болсо, ошончолук пайда болгон суутектик байланыштын аралыгы жакын, байланыш энергиясы көп, демек, туруктуулугу жогору болот. Суутектик байланыштын эсебинен димер, тример сыяктуу төмөнкү температураларда туруктуу ассоциаттар пайда болот: Мисалы:



Муздун кристаллында суунун молекулалары тетраэдрлик конфигурацияда жайланышкан (49-сүрөт).

49-сүрөттө көрсөтүлгөндөй кычкылтектин ар бир атому тетраэдрлик төрт суутектин атомунун борборунда жайланышкан. Ал суутектин төрт атомунун экөө кычкылтектин атомуна полярдуу коваленттик байланыш ($d = 0,109$ нм), калган экөө суутектик байланыш ($d = 0,176$ нм) менен кошулган. Өз иретинде суутектин ар бир атому кычкылтектин эки атому менен туташкан: алардын бири менен полярдуу коваленттик, экинчиси менен суутектик байла-



49-сүрөт. Муздун структурасындагы суутектик байланыштар.

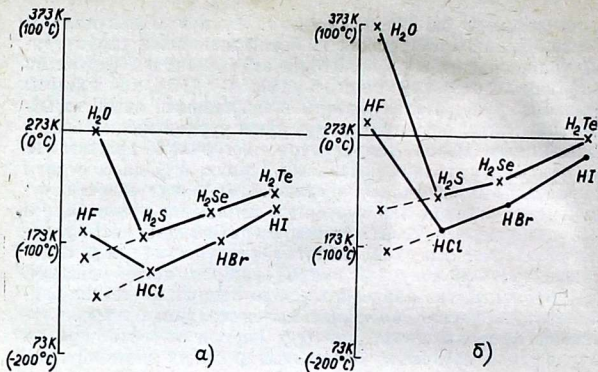
ныш аркылуу бириккен. Ошентип, суунун молекулалары белгилүү бир ирет боюнча жайгашкан көпшөк структураны пайда кылат. Муз эрий баштаганда андагы суутектик байланыштар үзүлө баштагандыктан (15% ке жакыны үзүлөт), суунун молекулалары жакындашып, анын тыгыздыгы көбөйөт, ошондуктан муз суюк суудан жеңил болот. Акырындык менен температура жогорулай баштаганда суунун молекулалары ныкталып отуруп, 4°C дагы 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, кеңее 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 байланыштардын эсебинен ассоциациялануу жөндөмдүүлүгү аммиак, спирттер, суутектин пероксиди, күкүрт кислотасы, гидразин сыяктуу бирикмелерге да таандык.

Молекулалардын суутектик байланыш пайда кылуу менен ассоциацияларды пайда кылышы берилген бирикменин балкып эрүү жана кайноо температураларынын жогорулашына, эрүү жана эритүү жөндөмдүүлүгүнүн өзгөрүшүнө, балкып эрүү энтальпиясынын көбөйүшүнө ж. б. касиеттеринин өзгөрүшүнө алып келет.

Суутектик байланыш мүнөздүү болгон бирикмелердин физикалык касиеттери, алардын аналогдорунун касиеттеринен кескин айырмаланышы мүмкүн, алсак, VI A жана VII A группалардын элементтеринин суутек менен бирикмелеринин касиеттериндеги кескин айырмалар, суутектик байланыштын натыйжасында ассоциациялардын пайда болушу менен түшүндүрүлөт (50-сүрөт).

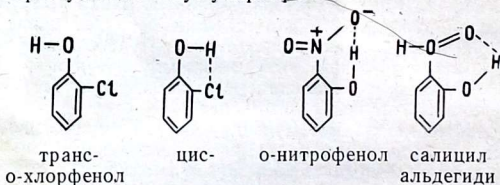
50-сүрөттө көрсөтүлгөн суу менен суутектин фторидинин кайноо жана балкып эрүү температураларынын жалпы закон ченемдүүлүктөн кескин четтөөлөрү, суутектик байланыш менен түшүндүрүлөт. Эгерде андай болбогондо суу менен суутектин фторидинин балкып эрүү жана кайноо температуралары эксперименталдык маанисинен алда канча төмөн болуп, графикте пунктир менен көрсөтүлгөн маанилерге ээ болмок.

Суутектик байланыш түрдүү молекулалардын гана ортосунда болбостон, бир эле молекуланын составындагы

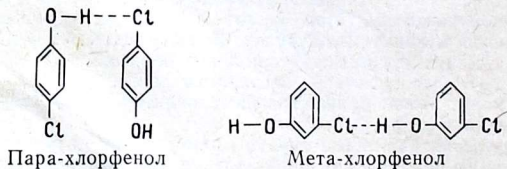


50-сүрөт. VIA, VIIA группалардын элементтеринин гидриддеринин балкып эрүү (а) жана кайноо (б) температуралары.

суутектин атому менен терс электрдүү элементтин атому-нун ортосунда да болушу мүмкүн:

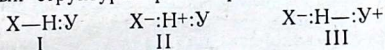


Келтирилген заттардын мета-жана пара-изомерлери ички молекулалык суутектик байланыш пайда кыла алышпайт, бирок молекула аралык суутектик байланыш аркылуу ассоциаттарды пайда кылышат:



Бул фактыларды хлорфенолдун изомерлеринин кайно жана балкып эрүү температураларын салыштыруу ачык түшүндүрөт: орто-хлорфенолдун балкып эрүү температурасы — $T_{бал.} = 280$ К, кайноо температурасы $T_{кай.} = 447,9$ К; мета-хлорфенолдуку — $T_{бал.} = 305,8$ К; $T_{кай.} = 487$ К; пара-хлорфенолдуку: $T_{бал.} = 316$ К, $T_{кай.} = 490$ К. Демек, мономолекулалуу ортохлорфенолдун балкып эрүү жана кайноо температуралары, ассоциаттарды пайда кылган мета-жана пара-хлорфенолго караганда төмөн болот экен.

Суутектик байланышты Ван-дер-Ваальс күчтөрүнүн факторлорунун бири — 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 эн маанилүүсү I структура болуу керек, себеби X—H кадимки полярдуу 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.

§ 32. МЕТАЛЛДЫК БАЙЛАНЫШ

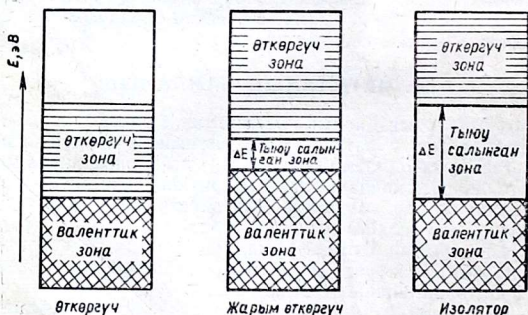
Металлдардын бардыгы (сымаптан башкасы) кадимки шарттарда катуу заттар. Алар негизинен кубдук жана гексагоналдык системадагы абдан нык упаковкаланган кристаллдарды пайда кылгандыктан координациялык сандары чоң сандар. Металлдардын электр тогун жана жылуулукту өтө жакшы өткөрүү жөндөмдүүлүгү, алардын кристаллдарынын боштуктарында валенттик электрондор эркин жылып жүрөт деген божомолдоого алып келет. Атомдор бири-бирине жакындашканда өз ара аракеттенишүүнүн натыйжасында металлдар конденсацияланып кристаллды пайда кылат. Адетте сырткы катмардагы электрондор өз ара аракеттенишкендиктен, так ошол сырткы денгээлдин денгээлчелери айрым алынган атомдордогу

абалына караганда бир кыйла өзгөрүүлөргө дуушар болушат.

Жекече турган атомдор жакындашып, белгилүү бир аралыкка жеткенде эки атомдун валенттик орбиталдарынын ортосундагы аракеттенишүүлөр күчөп, өтө жакын жайланышкан орбиталдардын тобу пайда болот да, алар үзгүлтүксүз валенттик зонаны пайда кылат. Бул энергетикалык зоналар айрым атомдорго эмес бүтүндөй кристаллга таандык болот. Адатта металлдардын валенттик электрондорунун саны аз. Ошондуктан алардын валенттик зонасындагы орбиталдарынын көпчүлүгү же бир бөлүгү бош калат. Бул зоналар өтө жакын жайланышкандыктан аз гана жылуулук энергиясынын таасиринен электрондор жогорку энергетикалык деңгээлчелерге өтө алышат. Демек, абсолюттук нөлдө (ОК) гана электрондор зонанын эң төмөнкү деңгээлдерин ээлебесе, кадимки шарттарда алар зонанын бардык деңгээлдерине бөлүнүп жайланыша беришет.

Металлдарда өткөргүч зона валенттик зонанын жогорку бөлүгү менен кайрадан жабылып, ал экөө жакын жайланышкан үзгүлтүксүз энергетикалык деңгээлди пайда кылат (51-сүрөт).

Өткөргүч зона белгилүү бир энергияга ээ болгон электрондор жекече ядролорго тартылуу таасиринен бошонуп, кристаллда эркин жылып жүрөт дегенди туюндурат. Кадимки шарттарда металлдардын валенттик электрондору



51-сүрөт. Өткөргүч (а), жарым өткөргүч (б) жана изоляторлордун (в) энергетикалык деңгээлдеринин зоналык структурасы.

валенттик зонада гана эмес, өткөргүч зонанын төмөнкү деңгээлдеринде да жайланышат (51-сүрөт, а). Металлдардын жылуулукту жана электр тогун жакшы өткөрүү жөндөмдүүлүгүн, алардын кристаллдарынын боштуктарында эркин жылып жүргөн *электрондук газ* жөнүндөгү модель оңой түшүндүрөт.

Иондук жана коваленттик кристаллдарда өткөргүч зонанын энергиясы валенттик зонанын энергиясынан абдан көп айырмалангандыктан, бул эки зонанын ортосунда өтө чоң тыюу салынган зона келип чыгат (51-сүрөт, в). Мындай электрондор менен толук толгон валенттик зонадан электрону жок өткөргүч зонага сырттан энергия берүү менен электронду которуу мүмкүн эмес, себеби тыюу салынган зона абдан кеңири. Мындай заттар *изоляцияторлор* деп аталат. Албетте, өтө көп энергия же өтө көп 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 болот да, валенттик зона менен өткөргүч зонанын энергияларынын айырмасы аз болот (51-сүрөт, б). 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. Жарым өткөргүчтөр электр тогун өткөрүү механизминде жараша *p*-өткөргүчтүк, *n*-өткөргүчтүк деп бөлүшөт. Келтирилген зоналык модель металлдардын мүнөздүү бөтөнчөлүктөрүнүн бири жалтырактыкты да туура түшүндүрөт. Кристаллга жарык түшкөндө электрондор валенттик зонадагы же өткөргүч зонадагы энергиясы жогорку болгон деңгээлдердин бирине өтөт да, ошол замат эле кайра энергиясы аз деңгээлдердин бирине өтүү менен жарык нурун бөлүп чыгарат. Ошентип, энергиясы өтө жакын көп сандаган энергетикалык деңгээлдердин болушу металлга түшкөн жарык нурларынын дээрлик бардыгын кайра чагылдыргандыктан металлдар күмүштөй жалтырак болот.

Зоналык модель металлдардын ийилгич, чоюлгучтугун да жакшы түшүндүрөт. Металлды чаап жалпайтканда же ичке зым кылып чойгондо металлдык байланыш бузулбай бир катмар экинчи катмарга карата жеңил сыйгаланып жылуу керек. Мындай сыйгаланууда эркин жылып жүргөн

электрондук газ оң иондордун орун которуштуруусун жумшартат.

Металлдык байланыштын салыштырма бекемдиги жөнүндөгү маалыматтарды, алардын айрым атомдорго ажыроосуна жумшалган энергиянын өлчөмүнөн алууга болот 13-таблица.

13-таблица. Металлдардын атомдорго ажыроо энергиялары (атомдошуу энергиясы).

Металл	Атомго ажыроо энергиясы, кДж·моль ⁻¹	Металл	Атомго ажыроо энергиясы, кДж·моль ⁻¹	Металл	Атомго ажыроо энергиясы, кДж·моль ⁻¹
Li	263,8	Al	514	V	510,8
Na	225,7	Ga	418	Nb	719
K	181	In	332	Ta	781,7
Rb	128,3	Fe	239	Cr	395
Cs	125	Si	763	Mo	654
Cu	539	Ge	643,3	W	855
Ag	458	Sn	493,7	Ru	654
Au	583,5	Pb	291,8	Os	788,3

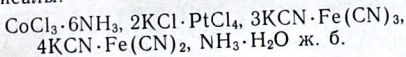
Ошентип, металлдарды айрым атомдорго ажыратууга жумшалган энергиянын өлчөмү кеңири чекте ($Cs=125$ тен $W=855$ кДж·моль⁻¹ чейин) өзгөрөт. Мында башкы подгруппалардын элементтеринде жогорудан төмөн карай атомдошуу энергиясы азайып, атомдук радиустарынын өсүшү менен металлдык байланыштар начарласа, өтмө элементтерде (*d*-элементтерде) тескерисинче, атомдошуу энергиясы көбөйөт. Кээ бир металлдар бууланып газ абалына өткөндө да, молекулалары эки атомдон турат (Li_2 , Cu_2 , Ga_2 ж. б.). Жалпы алганда металлдык байланыштын энергиясы коваленттик байланыштын энергиясына жакын болот. Андай экендиги 13-таблицада келтирилген коваленттик кристаллдар кремний менен германийдин атомдошуу энергияларын металлдардын атомдошуу энергияларына салыштыруу ачык көрсөтөт. Демек, 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.

4-ГЛАВА

КОМПЛЕКСТИК БИРИКМЕЛЕР

Валенттүүлүк жана заттардын структурасы жөнүндөгү көз караштар илимде пайда болгондон кийин жалпы химиялык бирикмелерди эки топко бөлүшкөн: а) Жөнөкөй же атомдук 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 атомдук же 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 кескин айырмаланышат. Комплекстик бирикмелердин көбү ысытууда составдык бөлүктөрүнө ажырап кетсе, башкалары суюктукта эригенде эле иондорго ажырап кетет, алардын кээси электр тогун өткөрсө, башкалары өткөрбөйт. Катуу абалдагы көпчүлүк заттарды жөнөкөй бирикме катарында да, молекулалык бирикме катарында да кароого болот. Мисалы, щелочтуу жана щелочтуу-жер металлдардын галогениддери менен оксиддери кристаллдык торчолордо белгилүү бир ирет боюнча жайланышкан гиганттык ассоциаттарды пайда кылышат, ал эми эритмеде гидратталган иондор түрүндө жүрүшөт. Аларды ысытып газ абалына өткөргөндө гана айрым молекулалар түрүндө болушат. Практикада катуу жана суюк абалдагы заттар менен иш жүргүзгөндүктөн биз заттарды

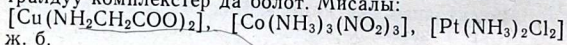
эмпирикалык гана формулалары менен туюндурабыз. Комплекстик бирикмелер өтө көп түрдүү болгондуктан, ага берилген толуп жаткан формулировкалардын (Вернер, Пфейффер, Чугаев, Черняев, Некрасов, Файгель, Гринберг ж. б.) бири дагы комплекстик бирикмелердин бардык түрлөрүн кучагына алып толук мүнөздөй албайт.

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 бирикмелер комплекстик бирикмелер деп аталат. Айрым учурда мындай татаал иондун заряды нөлгө барабар болот.

Зарядынын тиби боюнча комплекстик ион комплекстик катион же анион болушу мүмкүн. Алсак, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Pt}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^{4+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ — комплекстик катиондор; $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ — комплекстик аниондор.

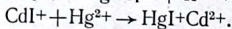
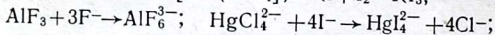
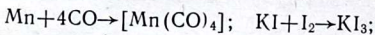
Иондошпогон, демек, электр тогун өткөрбөгөн электронейтралдуу комплекстер да болот. Мисалы:



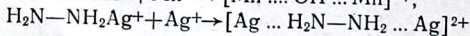
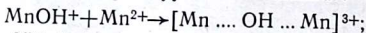
ж. б.

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 механизмин так бир аныктама менен туюндуруу өтө кыйын.

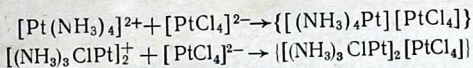
Комплекстик бирикмелер ар кандай реакцияларда кошуп алуу, сүрүп чыгаруу, орун алмашуу, көпүрөчө пайда кылуу ж. б. пайда болушат:



Көп ядролуу комплекстик бирикмелердеги борбордук иондор көпүрөчөлөр аркылуу байланышышат:



Комплекстик бирикмелер өз ара аракеттенишип артыкча комплекстерди (димер, тример ж. б.) пайда кылышы мүмкүн:

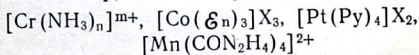


Комплекстик бирикмелердин пайда болуу процесстери да көп түрдүү экендигине ишенгенден кийин аларды жалпы классификациялоого өтөлү.

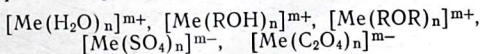
§ 33. КОМПЛЕКСТИК БИРИКМЕЛЕРДИН КЛАССИФИКАЦИЯСЫ.

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 кычкылдануу даражалары, лигандардын жаратылышы, касиеттеринин окшоштуктары ж. б. сыяктуу толуп жаткан белгилери боюнча классификациялоо жеткиликтүү натыйжа бербейт. Биздин советтик адабиятта И. И. Черняев менен А. А. Гринбергдин комплекстик бирикмелерди классификациялоосу кеңири белгилүү. Бул эки окумуштуунун бирикмелерди системага салууга негиз кылып алган принциптери окшош болгондуктан бул классификацияга токтолуп кетели. Комплекстик бирикмелердин пайда болуу механизмдерин лигандардын донорлук атомдорун, комплекстердин иондошуу жөндөмдүүлүктөрүн ж. б. касиеттери менен белгилерин эске алып класстарды ажыратышат:

1. Молекуласынын составында азоту бар компоненттер менен туздардан пайда болгон продуктулар. Буларга көп сандаган аммиактар, амминаттар, амиддер ж. б. кирет;

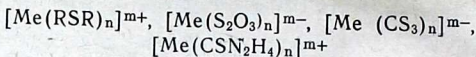


2. Молекуласынын составында кычкылтеги бар компоненттер менен туздардын продуктулары. Буларга толуп жаткан кристаллогидраттар, алкогольттар, эфираттар, ацидаттар ж. б. кирет:

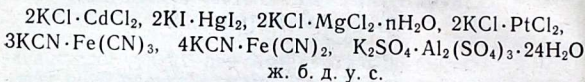


3. Составында күкүрттүн атому бар молекулалар менен туздардан пайда болгон комплекстер. Буларга сульфиддер, гидросульфиддер, тиоалкоголяттар, тиоэфираттар,

тиоамиддер, тиоацидаттар ж. б. кирет: $[Me(HS)_n]^{m-}$, $[MeS_n]^{m-}$, $[Me(RSH)_n]^{m+}$;

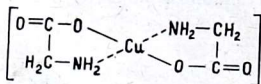


4. Кош туздар тибиндеги комплекстик бирикмелер — эки туздун өз ара аракеттенишинен пайда болгон бирикмелер:



Келтирилген бирикмелердин жаратылышы, пайда болуу механизмдери бирдей. Бирок суудагы эритмеде булардын туруктуулуктары бирдей эмес. Алсак, магнийдин, алюминийдин, кадмийдин комплекстик бирикмелери толугу менен бардык составдык бөлүкчөлөрүнө диссоциацияланат, ал эми сымап, платина жана темирдин кош туздары калийдин иондору менен комплекстик иондорго гана диссоциацияланышкандыктан эритмеде платина, темир, хлор, циандын иондору болбойт. Демек, кош туздардын салыштырмалуу туруктуулугу кеңири чекте өзгөрмөлүү, ал эми касиеттери эриткичтин жаратылышына көз каранды.

5. Ички комплекстик (хелаттык) бирикмелер электролит эмес типтеги циклдүү комплекстер. Мындай бирикмелерди башкы валенттүүлүгү менен да кошумча валенттүүлүгү менен да борбордук ионго координацияланган заттар — аминокислоталар, аминоспирттер ж. б. пайда кылат. Алсак, аминокислоталардын өкүлү болгон аминокислотасы (гликокол же глицин) жездин иону менен аракеттенишкенде анын суутеги жез менен орун алмашып башкы валенттүүлүгүнүн эсебинен, ал эми аминогруппасынын азоту жез менен кошумча валенттүүлүгүнүн эсебинен байланышат да глицин эки координациялык орунду ээлейт:



Же хромдун ацетилацетонатында ацетилацетонат-ион карбонил группасынын кычкылтеги менен гидроксо-группанын эсебинен эки координациялык орунду ээлейт:

плекстерде металл көпүрөчөнүн ролун аткарат сандвич тибиндеги бирикмелер (сандвич — бутерброд).

12. Артыкча комплекстик бирикмелер — комплекстик бирикмелердин бири-бири менен же атомдук бирикмелер менен аракеттенишинен пайда болгон бирикмелер. Буларга көп сандаган кристаллогидраттар, аммиакаттар, аминаттар ж. б. кирет. $[\text{CuH}_2\text{O}]_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}_2 \cdot [\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}] \cdot [\text{PtCl}_4]$. И. И. Черняев келтирилген системанын 1, 2 жана 3 класстарын бириктирип бир эле класс деп берген: комплекстик иондун составында электрондук жуптуу донору болгон азот, кычкылтек же күкүртү бар лиганддардын комплекстик бирикмелери. Мындан тышкары комплекстик гидриддер жана металл органикалык бирикмелер 10, 11 класстар өзүнчө класс катары бөлүнүп көрсөтүлгөн эмес. Ал эми А. А. Гринбергдин классификациясында көп ядролуу жана артыкча комплекстик бирикмелер (6 жана 12 пункттар) класстар катарында өзүнчө бөлүнүп чагылдырылган эмес.

Биз келтирилген комплекстик бирикмелердин бардык класстарын толук окуп үйрөнүүнү максат кылып койбойбуз. 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. Ошондуктан, жалпы маселелер менен таанышуу процессинде берилген суроону түшүндүрүү үчүн керек болгон комплекстик бирикмелердин типтерине кайрылабыз. Азыр органикалык эмес химиянын өрчүп өнүгүшүндө өтө чоң ролду ойногон координациялык теория менен таанышып көрөлү.

§ 34. КООРДИНАЦИЯЛЫК ТЕОРИЯ

Теория комплекстик бирикмелердин жаратылышын чагылдыруу үчүн төмөнкүдөй суроолорго жооп берүү керек эле:

— комплекстик бирикмелер эмне үчүн пайда болот? — Алардын составы кайсы эрежелерге көз каранды? — Кислоталык калдыктар борбордук ион менен эмне себептен бирде ионогендик, башка учурда ионогендик эмес байланыштарды пайда кылышат? Комплекстик бирикменин составы менен лигандын функциясында кандай байланыш бар? — Изомерия кубулуштары эмнеге негизделген ж. б.? Биринчи теориялар жаралган мезгилдерде көп маселе-

лер — 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 теорияны ачты. А. Вернердин координациялык теориясынын негизги жоболору төмөнкүлөр:

1. Валенттүүлүк жөнүндөгү классикалык окууну толук кайрадан карап чыгуу керек.
2. Башкы жана кошумча валенттүүлүк.
3. Борборго координациялануу (топтолуу, чогулуу): а) борбордук атом же ион (комплекс пайда кылуучу); б) лиганд (адденд); в) координациялык сан; г) комплекстик бирикменин ички сферасы; д) комплекстик бирикменин тышкы сферасы.
4. Комплекстик бирикмелердин изомериясы (стереохимиялык көз караштар).

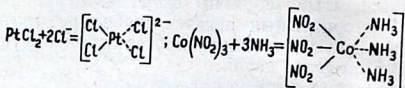
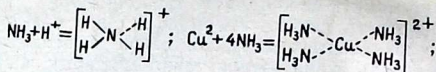
А. Вернер өзүнүн координациялык теориясын жогоруда келтирилген жоболордун негизинде эң сонун, абдан түшүнүктүү чечкендиктен, бул теория жарыяланары менен окумуштуулардын кызыгуусуна татыктуу болуп, органикалык эмес химияга стереохимиялык көз караштарды киргизип, анын өтө тез таанылып өрчүшүнө түрткү болду.

Башкы валенттүүлүк жөнөкөй бирикмелер 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 кычкылданып 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 кошум-

ча валенттүүлүктү пунктир менен белгилөө ыңгайлуу жана түшүнүктүү. Мисалга бир катар комплекстик бирикмелердин пайда болушун карап көрөлү:



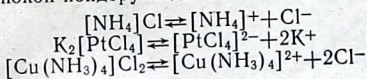
Келтирилген мисалдарда аммиактагы азоттун атому суутектин бир катионун, жездин катионун аммиактын төрт молекуласын, платинанын хлориди хлордун эки ионун, кобальттын нитрити аммиактын үч молекуласын кошумча валенттүүлүктүн эсебинен кошуп алышты. Бул комплекстик иондордо азот, жез, платина, кобальт борбордук орунду ээлеп, алардын тегерегинде H^+ , NH_3 , Cl^- сыяктуу иондор жана молекулалар жайланышкандыгы 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 же адденддер* 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.

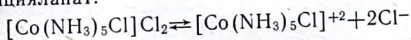
Борбордук ион өзүнүн тегерегинде жайланышкан лиганддары менен бирге *комплекстик бирикменин ички координациялык сферасын* түзөт. Комплекстик бирикменин формуласын жазганда борбордук ион менен байланышкан комплекстин ички сферасындагы лиганддарды чогуу чарчы кашаага алып жазышат: $[\text{NH}_4]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$. Комплекстик бирикменин сырткы сферасы негизинен жөнөкөй иондордон турат. Ички сфераны түзгөн борбордук ион менен лиганддардын ортосунда ионогендик эмес байланыш болгондуктан, алар составдык бөлүктөрүнө ажырап иондошпойт, ал эми сырткы сферадагы иондордун борбордук ион менен байланышы ионогендик болгондуктан алар эритмеде эркин иондор тү-

рүндө жүрүшөт. Ошентип, комплекстик бирикмелер эритмеде комплекстик ионго (ички сфера) жана сырткы сферанын жөнөкөй иондоруна диссоцияланышат:



Ал эми лиганддардын бардыгы ички сферага жайланышып, 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.

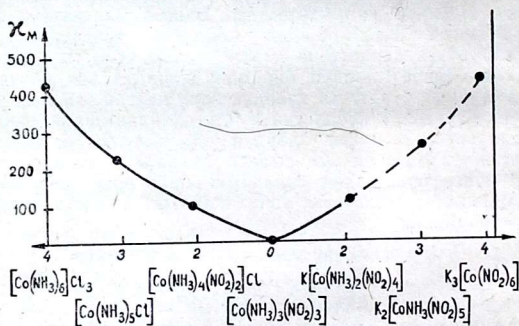
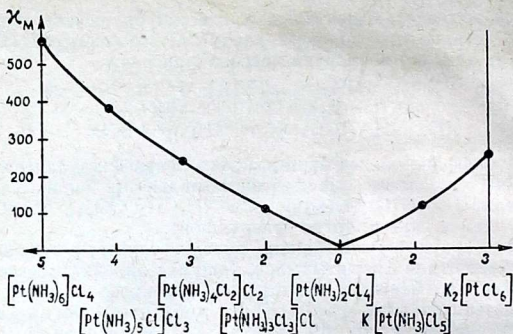
Борбордук иондун башкы валенттүүлүктөрү терс иондор менен гана каныктырылса, кошумча валенттүүлүктөрү терс иондор менен да нейтралдык молекулалар менен да каныктырыла алат. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$ кобальттын бардык кошумча валенттүүлүктөрү нейтралдуу молекуланын (аммиак) эсебинен каныктырылды. 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 жайланышкан. 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 хлордун ионуна диссоциацияланат:



А. Вернер лиганддардын кайсынысы ички, кайсынысы сырткы сферада жайланышкандыгын 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 (52-сүрөт).

Комплекстик бирикмелердин мындай молдук электр өткөргүчтүгү менен составдарынын ортосундагы көз карандылыкты туюндурган сандык катыштардын диаграммаларын Вернер-Миолатинин катары деп аташат. Комплекстик бирикмелердин иондук составын химиялык жол менен да далилдөөгө болот. 54-сүрөттө келтирилген платинанын комплекстик бирикмелерине күмүш нитратынын эритмесин



52-сүрөт. Комплекстик бирикмелердин молекулалык электр өткөргүчтүгүнүн диаграммалары (χ_M).

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.

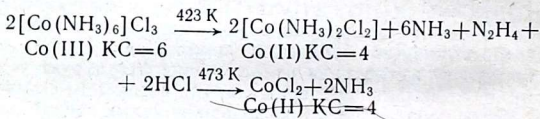
Жалпы эле элементтин координациялык саны жөнүндө сөз кылуу туура эмес, себеби элемент түрдүү валенттик абалда болсо ага жараша координациялык саны да өзгөрөт. Мында элементтин кычкылдануу даражасы канчалык жогору болсо координациялык саны да ошончолук чоң жана туруктуулугу жогору болот. Мисалы: $Pt(II)KC=4$, $Pt(IV)KC=6$, $Cu(I)KC=2$, $Cu(II)KC=4$, $Au(I)KC=2$, $Au(III)KC=4$ же кычкылдануу даражалары түрдүү болсо да бирдей координациялык санды көрсөткөн бирикмелер да кездешет: $Fe(II)$, $Fe(III)KC=6$, $Co(II)$, $Co(III)KC=6$, $Ir(III)$, $Ir(IV)KC=6$, бирок мындай учурларда эреже катарында борбордук иондун кычкылдануу даражасы көбүрөөк абалдагы комплекстик бирикменин туруктуулугу жогорураак болот. Элементтер туруктуу же өзгөрмө кычкылдануу даражаларды көрсөткөн сыяктуу эле, борбордук иондордун да координациялык сандары туруктуу же өзгөрмөлүү болушу мүмкүн. Туруктуу координациялык санга ээ болгон комплекс пайда кылуучулар анча көп деле эмес. Мисалы: $Pt(II)$, $Pd(II)$, $Au(III)$, $Be(II)$, $Ni(II)$ ж. б. $KC=4$; $Pt(IV)$, $Ir(III)$, $Ir(IV)$, $Co(III)$, $Fe(III)$, $Cr(III)$ ж. б. $KC=6$; ал эми $Cu(II)$, $Co(II)$, $Fe(II)$, $Mn(II)$ ж. б. толуп жаткан иондордун KC өзгөрмөлүү болот. Лиганддарды кошумча валенттүүлүгүнүн эсебинен кошуп алып жаткандыктан, эреже катарында борбордук иондун координациялык саны анын кычкылдануу 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. Бул иондордо көмүртектин кычкылдануу даражасы төрткө барабар, ал эми $KC=3$; күкүрттүн кычкылдануу даражасы +6 га барабар, ал эми $KC=4$; хлордун кычкылдануу даражасы +7 ге барабар.

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 аракет-

тенет. 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.

Берилген борбордук иондун координациялык саны, анын зарядынын жана радиусунун өлчөмүнө, комплекстин ички жана сырткы сферасындагы группалардын жаратылышына, температурага көз каранды болот. Ал эми комплекс эритмеде пайда болуп жатса аталган факторлордон тышкары дагы борбордук ион менен лиганддардын концентрациясына жана эриткичтин жаратылышына багынычтуу болот. Температуранын жогорулашы 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 канча аз кездешет: $[\text{Me}(\text{CN})_2]^-$:

Мында, $\text{Me}=\text{Cu}$ (I), Ag (I), Au (I) ж. б. $\text{KC}=2$

$[\text{Me}(\text{R}_3\text{P})_3]^+$, $[\text{Me}(\text{R}_2\text{S})_3]^+$: Мында, $\text{Me}=\text{Cu}^+$, Au^+ , Ag^+ ; $\text{KC}=3$.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}(\text{CO})_5$ ж. б. $\text{KC}=5$.

$[\text{IrF}_7]^{3-}$, $[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$, $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$, $[\text{UF}_7]^{3-}$ ж. б. $\text{KC}=7$.

$[\text{Me}(\text{CN})_8]^{4-}$: Мында, $\text{Me}=\text{Mo}$ (IV), W (IV); $[\text{TaF}_8]^{3-}$ ж. б. $\text{KC}=8$;

$[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]$ $\text{KC}=9$; $[\text{Me}(\text{CN})_8\text{L}_2]$ Мында, $\text{Me}=\text{Mo}$ (IV), W (IV); $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, NH_3 , $\text{KC}=10$.

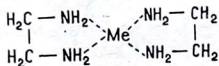
Лиганд борбордук атом менен бир же андан көп байланыш пайда кылышы мүмкүн. Аммиак, пиридин ички координациялык сферада бир валенттүү кислоталык калдыктардын F^- , Cl^- , Br^- , CN^- ж. б. бирин гана алмаштыра алышат. Демек, аммиак менен пиридин Cl^- , Br^- , CN^- иондор сыяктуу эле борбордук иондун тегерегинде координа-

циялашканда бир гана байланыш менен кошулушат. Булар *монодентаттуу лиганддар* деп аталат да борбордук атомдун тегерегинде бир координациялык орунду ээлейт. Ушундай эле бир координациялык орунду O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} иондору да ээлейт. Мисалы, $[VO_2F_4]^{3-}$, $[VOF_5]^{2-}$ же $[OsNCl_5]$. Бул бирикмелерде ванадий менен осмийдин $KC=6$, демек, O^{2-} менен N^{3-} бир гана координациялык орунду ээлейт.

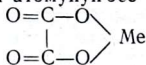
Лиганд борбордук атомдун тегерегинде өзүнүн молекуласынын составындагы эки же андан көп атомдору аркылуу координацияланышы мүмкүн. Мындай лиганддарды молекулаларынын составындагы донордук атомдорунун санына жараша: би-, три-, тетра-, полидентаттуу (эки-же поликоординациялык лиганддар) деп ажыратышат.

Борбордук атомдун тегерегинде берилген лиганддын ээлеген координациялык орундарынын максималдуу саны лиганддын координациялык сыйымдуулугу деп аталат.

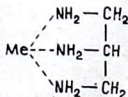
Демек, монодентаттуу лиганддар бир, бидентаттуу лиганддар эки, тридентаттуу лиганддар үч, тетрадентаттуу лиганддар төрт ж. б. координациялык орунду ээлейт экен. Мисалы, NH_3 , H_2O , F^- , Cl^- , CN^- , O^{2-} , N^{3-} ж. б. монодентаттуу лиганддардын координациялык сыйымдуулугу бирге барабар болгондуктан бир координациялык орунду ээлейт. Этилендиамин ($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$) эки аминогруппасындагы эки азоттун атомунун эсебинен эки координациялык орунду ээлесе:



оксалат — ион ($C_2O_4^{2-}$) эки кычкылтектин атомунун эсебинен эки координациялык орунду ээлейт:



Булар бидентаттуу лиганддар; үч аминопропан ($C_3H_{11}N_3$) азоттун үч атомунун эсебинен үч координациялык орунду ээлейт:

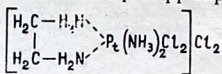


Бул тридентаттуу лиганд ж. б.

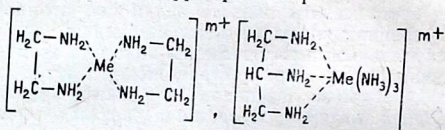
Борбордук атом менен полидентаттык лиганддар аракеттенишкенде пайда болгон бирикмелерди циклдуу ком-

плекстик бирикмелер (чет элдик адабияттарда аларды хелаттык же кыпчуур сымал комплекстер) деп аташат.

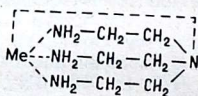
Берилген комплекстеги циклдердин саны ар түрдүү болушу мүмкүн. Мисалы, беш мүчөлүү бир циклдүү бирикме:



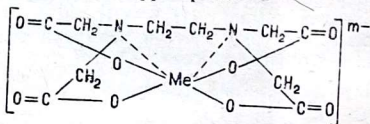
беш мүчөлүү эки циклдүү бирикмелер:



беш мүчөлүү үч циклдүү бирикме:



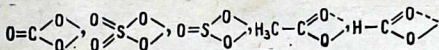
беш мүчөлүү беш циклдүү бирикме:



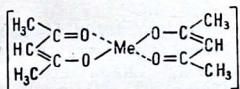
Лиганддын дентаттуулугунун көбөйүшү менен комплекстик бирикмелердин туруктуулугу да көбөйөт. Чугаевдин эрежесине ылайык, беш жана алты мүчөлүү циклди пайда кылган лиганддардын комплекстери бөтөнчө туруктуу болот. Циклдеги мүчөлөрдүн минималдуу саны үчкө бара-

бар. Мисалы, гидразин: $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$

Мындай үч мүчөлүү цикл пайда кылган системалар абдан туруксуз болгондуктан гидразин монодентаттуу лиганддын ролун аткарат $[\text{Me}(\text{N}_2\text{H}_4)_n]$. Эгерде гидразин көп ядролуу комплекстерди пайда кылууга катышса, ал көпүрөчөнүн ролун аткарып ар бир молекуласы эки дентаттуу лиганддын ролун аткарат: $[\text{Me} \dots \text{NH}_2-\text{NH}_2 \dots \text{Me}]^{m+}$ 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, үчаминопропан, үчаминоэтиламин, этилендиамин, тетрацетат-ион ж. б. беш мүчөлүү циклдерди пайда кылышат. Эки кош байланышы бар лиганддар алты мүчөлүү цикл пайда кылышат. Алсак, ацетилацетондон, салицилальдегидден өндүрүлгөн заттар:



Циклдүү системалардын туруктуулугу бир катар факторлорго көз каранды болгондуктан алардын кээ бирлерине токтоло кетели:

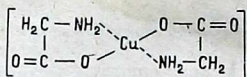
1. Лиганддын молекуласындагы радикалдардын саны көбөйгөн сайын комплекстик бирикменин туруктуулугу азаят (стерикалык фактор). Мисалы, $NH_3 \rightarrow CH_3NH_2 \rightarrow C_2H_5NH_2 \rightarrow C_3H_7NH_2 \rightarrow C_4H_9NH_2 \rightarrow \dots$

2. Борбордук атом менен лиганддын байланыштарынын багыттарынын дал келиши. Эгерде борбордук атом менен лиганддын байланыш пайда кылган жуп электрондук булуттары деформацияланбастан, кайра жабылса байланыш бекем болот, тескерисинче, орбиталдар канчалык көп деформацияланса байланыш ошончо начарлайт.

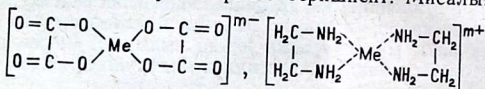
3. Лиганддын жаратылышы — лиганддын молекуласынын полярдуулугу, атомдун электрон — донордук активдүүлүгү ж. б. Алсак, Pt — O байланышынан Pt — N байланышы бекем, Pt — N байланышынан Pt — S бекем ж. б.

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, жездин глицинаты:

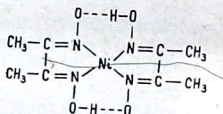


Бул ички комплекстик бирикме электролит эмес. Пайда кылуу механизмдери окшош бул типтеги көп сандаган циклдүү комплекстердин баарын эле ички комплекстик бирикмелердин тобуна киргизе беришпейт. Мисалы:

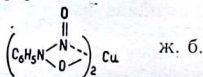


Ошондуктан ички комплекстик бирикмелерди циклдүү бирикмелердин айрым учуру катары кароо керек. Ички комплекстик бирикмелер жаратылышта көп кездешет: хлорофилл, гемоглобин ж. б.

Ички комплекстик бирикмелер аналитикалык химияда кеңири колдонулат: мисалы, кызыл түстүү диоксиминдер:

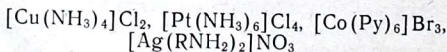


бозомук түстөгү купферон:



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:



комплекстик иондордун заряддары: Cu^{2+} , Pt^{4+} , Co^{3+} , Ag^{+} болот.

Эгерде координацияланган лиганддар кислоталык калдыктар болсо, комплекстик иондун зарядын сырткы сферасындагы иондордун заряды боюнча да аныктоого болот. Мисалы, $K_3[Fe(CN)_6]$ менен $K_4[Fe(CN)_6]$: 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 түшүндүрүп жана алардын санын алдын ала айткандыгында. Вернер өзүнүн координациялык теориясынын негизинде ошол убактагы белгилүү комплекстердин изомерлерди пайда кылуу себептерин гана түшүндүрүп тим болбостон, ал ачыла элек изомерлердин санын жана геометриясын алдын ала айтууга жетишкен.

§ 35. 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 лигандын борбордук атомдун тегерегине жайланыштыруунун мүмкүн болгон ыкмалары үч түрдүү геометриялык фигурага (тетраэдр, пирамида, квадрат) алып келет (53-сүрөт).

Составы ML_4 , ML_3X (MLX_3), ML_2X_2 , ML_2XU , $MLXU_2$ жооп берген комплекстик бирикмелердин лиганддарын 53-сүрөттөгү фигураларга жайланыштырып көрөлү: составы ML_4 , ML_3X , MLX_3 комплекстер үчүн үч модель тең изомер бербейт; составы ML_2X_2 , ML_2XU комплекстер үчүн тетраэдр изомер пайда кылбайт, пирамида менен квадрат цис-жана транс-изомерге алып келет. Составы $MLXU_2$ 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



тетраэдр



пирамида



квадрат

53-сүрөт. КС-4 комплекстердин лиганддарын жайгаштыруунун мүмкүн болгон моделдери.



алты бурчтук



призма



октаэдр

54-сүрөт. КС-6 комплекстердин 6 лигандын жайгаштыруунун мүмкүн болгон моделдери.

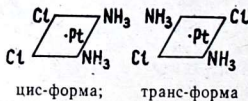
фактыларды ошол убактагы белгилүү комплекстик бирикмелер менен салыштырып көрүп А. Вернер бардык төрт координациялуу бирикмелер (КС=4) тетраэдр жана квадрат түрүндө кездешет деген корутундуга келген.

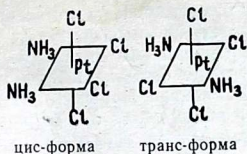
Ушундай эле ой жүгүртүүлөр алты координациялык бирикменин 6 лигандын борбордук иондун тегерегине жайланыштыруунун мүмкүн болгон ыкмаларын талдоо алты бурчтук, призма жана октаэдрлик фигурага алып келген (56-сүрөт).

Составы ML_6 , ML_5X , MLX_5 комплекстер үчүн үч модель тең изомер бербейт; ML_4X_2 , ML_4XU 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 жайланышы түрдүү болгон заттар түрдүү касиеттерге ээ болушат. Бул кубулуш илимде изомерия деп аталат. Эми изомериянын кээ бир түрлөрүнө токтолуп кетели.

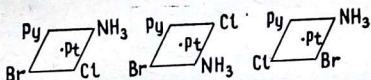
1. Геометриялык изомерия (цис-, транс-изомерия). Изомериянын бул түрү борбордук иондун тегерегинде лиганддардын түрдүүчө жайланышы менен шартталат. Геометриялык изомерияны октаэдрлик (КС=6) жана квадраттык (КС=4) түзүлүштөгү комплекстер пайда кылышат. Мында бирдей эки лиганд жанаша болсо, цис-, ал эми карама-каршы (бет мандай) жайланышса транс-изомер деп аталат. Мисалы: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ жана $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ экиден изомер пайда кылышат:



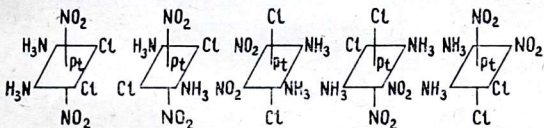


Берилген комплекстин геометриялык изомерлеринин саны анын составына кирген лиганддардын түрдүүлүгүнө, б. а. комплекстик бирикменин составынын татаалдыгына көз каранды болот.

Жалпак конфигурациялуу комплекстерде ($КС=4$) ички сферадагы лиганддары эки $[MX_2Y_2]^{n\pm}$ же үч $[MX_2YZ]^{n\pm}$ түрдүү болсо эки изомер пайда кылат. Ал эми төрт түрдүү монодентанттуу лиганддар болсо: $[MXYZL]^{n\pm}$ үч оптикалык изомер пайда кылат. Мисалы, $[PtPyNH_3ClBr]$ үч изомерди пайда кылат.



Составы $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2]$ жооп берген комплекстин мүмкүн болгон 5 изомеринин бардыгы алынган:

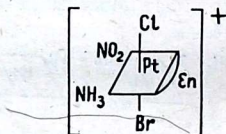


Геометриялык изомерияны ички координациялык сферада түрдүү типтеги лиганддардын болушу шарттайт. Мында ички сферадагы лиганддар канчалык көп түрдүү болсо ошончолук мүмкүн болгон изомерлердин саны да көп болот. Алсак, комплекстик бирикменин ички сферасында 6 түрдүү лиганддар болсо, андан пайда боло турган геометриялык изомерлердин саны 15 ке жетет.

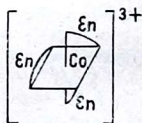
Составы бирдей комплекстин изомерлери физикалык-химиялык касиеттери (диполдук моменттери, эригичтиги, температурага туруктуулугу, рН, молекулалык электр өткөргүчтүгү, сиңирүү спектрлери ж. б.) боюнча бири-биринен айырмаланышат.

2. *Оптикалык изомерия.* Изомериянын бул түрү молекулаларынын симметриясынын борбору, симметриясынын тегиздиги жана симметриясынын огу дал келишпеген комплекстик бирикмелерде байкалат. Түрдүү оптикалык изомерлер поляризацияланган жарыктын тегиздигин же оңго (*d*), же солго (*l*) айландырат да, бири экинчисинин күзгүгө 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 моноденттаттык лиганддар координацияланганда молекула ассимметриялуу болуп калат (борбордук иондун ассимметриясы). Мисалы, $[Pt \text{ } \epsilon_n NH_3 NO_2 Cl Br]^+$:



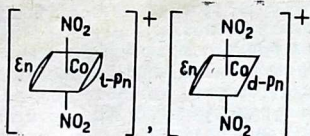
б) Полидентанттык бир түрдүү лиганддар координацияланганда молекула ассимметриялуу болот. Мисалы, $[Co \text{ } \epsilon_n Pn]^{3+}$:



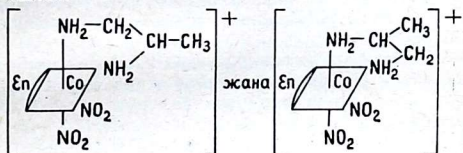
в) Оптикалык активдүү лиганддар координацияланганда жалпы комплекстин симметриясы азайып, оптикалык активдүүлүгү көбөйөт. Мисалы, Вернер изилдеген $[Co \text{ } \epsilon_n Pn(NO_2)_2]^+$ (мында, *Pn* — пропилендиамин $H_2N-CH_2-CH-CH_3$ комплекстин эки геометриялык изомер-



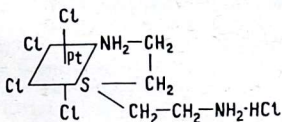
ри (цис-, транс-) бар. Бул комплекстин транс-изомеринин оптикалык активдүү эки изомери болуу керек (*d*-жана *l*-пропилендиамин боюнча):



Пропилендиаминдин молекуласы комплекстеги башка лиганддарга түрдүүчө багытталышы мүмкүн, себеби андагы эки аминогруппа эквиваленттүү эмес, алардын бири — CH_2 — группа, экинчиси CH_3 — 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 ассимметриялуу болуп калат. Мисалы, $\text{S}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ молекуласы эркин абалда да ассимметриялуу эмес, бирок координацияланганда күкүрттүн атому ассимметриялуу болуп калат:



Көп ядролуу комплекстерде да оптикалык изомерия кубулушу байкалат. Оптикалык активдүү комплекстерди синтездегенде көп убактарда алардын рацематтары же рацемикалык бирикмелер — 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 темпе-

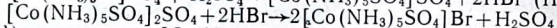
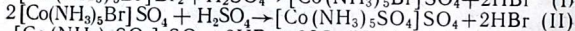
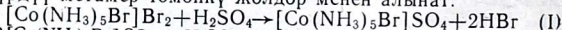
ратурасы, тыгыздыгы, эригичтиги ж. б.) баштапкы заттардыкынан айырмалуу болот.

Комплекстик бирикмелерди синтездөөдө алынган рацематтарды: ассимметриялык синтез, кристаллдаштыруу, оптикалык активдүү кварцта адсорбциялоо, реакцияга жөндөмдүүлүгүнүн түрдүүлүгү ж. б. жолдор 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: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ же $[\text{PtPy}_4]\text{Cl}_2$ жана $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{Py}$, мында *Py* — пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

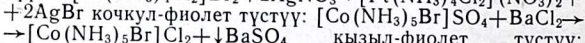
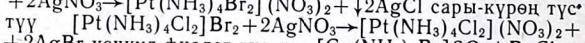
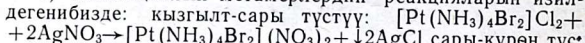
4. *Ионизациялык метамерия.* Бул изомерия кислоталык калдыктардын (аниондордун) ички жана сырткы координациялык сфераларда түрдүүчө бөлүнүшүп жайланышынын натыйжасында келип чыгат. Комплекстин ички жана сырткы координациялык сфераларындагы аниондорду түрдүү жолдор менен аныктоого болот.

а) Жалпы формуласы $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ жооп берген эки түрдүү метамер төмөнкү жолдор менен 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.

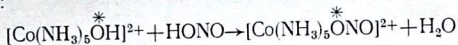
б) ионизациялык метамерлердин реакцияларын изилдегенибизде: кызгылт-сары түстүү: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2](\text{NO}_3)_2 + \downarrow 2\text{AgCl}$ сары-күрөң түстүү



кызыл-фиолет түстүү:

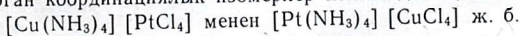
5. *Туздук изомерия.* Кээде кислоталык калдыктар бир нече изомердик формада болушу мүмкүн. Алсак, нитрилдер $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ жана изонитрилдер $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$; цианаттар $\text{R}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ жана изоцианаттар $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, тиоцианаттар $\text{R}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ жана изотиоцианаттар $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$; нитробиррикмелер $\text{R}-\text{N} \begin{matrix} \text{=} \text{O} \\ \text{=} \text{O} \end{matrix}$ жана нитриттик

эфирлер $R-O-N=O$. 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 $[Co(NH_3)_5ONO]X_2$ суюлтулган минералдык кислоталарда жеңил ажырайт, ал эми саргыч күрөң түстөгү ксантотуз $[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$ ал кислоталардын таасирине туруктуу. Ксантотузда нитрогруппа кобальт менен азоттун атому аркылуу, ал эми изоксантотузда — кычкылтектин атому аркылуу байланышкан. Вернердин бул божомолдоосун далилдөө үчүн жүргүзүлгөн көп сандаган физикалык-химиялык изилдөөлөр натыйжасыз болду, себеби алардын рентгеннограммалары да бирдей экен. Бул заттардын жаратылышы кийин белгиленген атомдордун жардамы менен төмөнкү реакциянын негизинде далилденди:

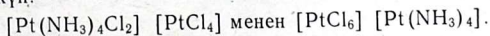


O^* — кычкылтектин чектелген атомунун баштапкы комплексте калышы $Co-O^*$ байланышы үзүлбөй реакция жүргөндүгүн далилдейт. Мындай изомерлер өтө сейрек кездешет.

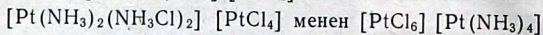
6. *Координациялык изомерия*. Изомериянын бул формасы составы эки комплекстик иондон турган бирикменин (артыкча комплекстик бирикмелер) ички координациялык сфераларында лиганддардын түрдүүчө бөлүнүп жайланышына негизделген. Мисалы, $[Cr(CN)_6]$ $[Co(NH_3)_6]$ бирикменин координациялык изомери $[Cr(NH_3)_6]$ $[Co(CN)_6]$. Бул заттардын суудагы эритмелерине күмүштүн нитратын таасир кылсак, биринчисинен $Ag_3[Cr(CN)_6]$ чөкмө болуп чөгөт, ал эми экинчисинен $Ag_3[Co(CN)_6]$ чөкмө болуп чөгөт. Мындай борбордук атомдору ар түрдүү элементтерден турган координациялык изомерлер көп кездешет, мисалы:



Координациялык изомерлердин борбордук иондору бир эле элементтен турушу да мүмкүн: $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2] \times [Co((NH_3)_2(NO_2)_4)]$ менен $[Co(NH_3)_6] \cdot [Co(NO_2)_6]$ Кээде координациялык изомерди пайда кылган борбордук иондордун кычкылдануу даражалары түрдүү болушу мүмкүн:



Координациялык изомерия геометриялык же оптикалык изомериянын эсебинен татаалданышы 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: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ $[\text{PtCl}_4]$



Координациялык изомерия көп ядролуу комплекстерде жана башка бирикмелерде да байкалат.

7. *Координациялык полимерия.* Ички координациялык сферадагы лиганддардын түрдүүчө жайланышы менен гана эмес, молекулалык массаларынын өлчөмү боюнча да айырмаланышкан изомерлер. Кээде комплекстик бирикменин составы экиден көп комплекстик иондордон турушу мүмкүн: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$ жана $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]_3 \times \times [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

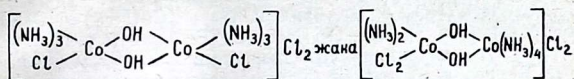
Комплекстик бирикменин айрым бир молекуласы *мономер* деп аталат. Демек, координациялык полимер эки же андан көп мономерлерден пайда болот. Эгерде эки мономерден бир комплекстик ион пайда болсо, — димер, үч мономерден пайда болсо — тример, төртөөнөн — тетрамер ж. б. Ар бир координациялык полимерде координациялык изомерия байкалат. 14-таблицада кобальттын кээ бир мономерлери жана алардан пайда болгон координациялык полимерлер келтирилген.

14 - т а б л и ц а. Кобальттын кээ бир координациялык полимерлери.

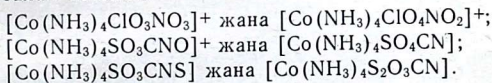
Мономер, полимерлердин формулалары	Полимерлешүү даражасы	Мономердин же полимердин түсү
$[(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3\text{Co}]$	мономер	саргыч-күрөң
$[(\text{NH}_3)_6\text{Co}]$ $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	димер	сары
$[(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\text{Co}]$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	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

Координациялык полимерлердин ички сфераларынын түзүлүшүн (составын), химиялык касиеттерин алардын молекулалык массаларын, молекулалык электр өткөргүчтүгүн изилдөөдө же хроматографиялык жол менен аныктоого болот. Көп ядролуу комплекстерде да координациялык полимерия кубулушу байкалат.

8. *Орун изомериясы.* Изомериянын бул түрү көп ядролуу бирикмелерге мүнөздүү болот да, борбордук иондун тегерегинде лиганддардын түрдүүчө бөлүнүшүп жайланышы менен шартталат. Мисалы:



9. *Изомериянын кээ бир өзгөчө типтери.* Комплекстердин элементардык составы бирдей, бирок ички жана сырткы 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 түстөгүсү парамагниттүү, экинчиси (кызыл) — диамагниттүү касиетке ээ. Бул эки бирикменин биринде кобальттын кычкылдануу даражасы экиге, экинчисинде үчкө барабар деп жоромолдошот. Изомериянын бул тибин *электрондук изомерия* дешет.

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.

Координациялык теориянын негизги жоболору менен таанышкандан кийин комплекстик бирикмелерди атоонун рационалдуу ыкмалары менен таанышууга өтөлү.

§ 36. КОМПЛЕКСТИК БИРИКМЕЛЕРДИН НОМЕНКЛАТУРАСЫ

А. Вернердин координациялык теориясы жаралганга чейин комплекстик бирикмелердин номенклатурасы болбогондугу түшүнүктүү маселе. Ошондуктан мурун көпчүлүк комплекстик бирикмелерди сырткы касиеттерине, мисалы, түсүнө жараша аташкан. Алсак, 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 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ прадео —

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. Мисалы: транс — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ Жерардын тузу; цис — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ Клевенин тузу; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ Фишердин тузу; транс — $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ Эрдмандын тузу; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ Гиббстин тузу; транс — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ Гронун тузу ж. б.

Өзүнүн координациялык теориясын жаратуу менен катар Вернер комплекстик бирикмелердин рационалдуу номенклатурасын да иштеп чыккан. Комплекстик бирикмени атоонун Вернер сунуш кылган негизги принциптери төмөнкүлөр:

1. Комплекстик катиону бар бирикмени атоо төмөнкү иретте жүрөт:

а) Ички сферадагы аниондорду алфавит боюнча аташат. Мында аниондун атына о тамгасы кошулат: бром — бромо, хлор — хлоро, оксалат — оксалато ж. б.

б) Ошол эле 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. Мында борбордук атомдун (а — I, о — II, и — III, е — IV, ан — V, он — VI, ин — VII, ен — VIII валенттүүлүктөрүн туюндурат.

г) Акыр аягында сырткы сферадагы иондор аталат. Келтирилген иретти сактап бир катар комплекстерди атап көрөлү. Мисалы: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — диамминаргентхлорид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ — гексаминкобальтхлорид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ — хлоропентамминкобальтисульфат; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ — дихлоротетрамминкобальтхлорид; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{ONO}_2]\text{Br}_2$ — нитроэтилендиаминдиамминнавоколбальтибромид, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — гексаминкобальтхлорид.

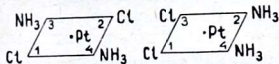
2. Комплекстик аниону бар бирикмелерди атоодо жогорку принциптер сакталат, бирок борбордук иондун валенттүүлүгүн көрсөткөн жалгоодон кийин «ат» жалгоосу кошулат. Комплексти атоо тышкы сферадагы катионду

окуудан башталат. Мисалы, $K[Ag(CN)_2]$ — калийдин дицианоаргентаты; $K_2[PtCl_4]$ — калийдин тетрахлоороплатоаты; $K_3[Co(NO_2)_6]$ — калийдин гексанитрокобальтиаты; $K_2[PtCl_6]$ — калийдин гексахлоороплатоаты; $K_4[Fe(CN)_6]$ — калийдин гексационоферроаты (сары кан тузу); $K_3[Fe(CN)_6]$ — калийдин гексационоферриаты (кызыл кан тузу) ж. б.

3. Электролит эмес комплекстик бирикмени атоодо борбордук иондун кычкылдануу даражасын көрсөткөн жалгоо колдонулбайт. Мисалы, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ — тетрахлоордиамминплатина; $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — дихлоордиамминплатина; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ — тринитротриамминкобальт.

Бул номенклатура бирикменин составын көрсөткөнү менен лиганддардын жайланыш иретин туюндурбайт. Аны И. И. Черняевдин кошумча номенклатурасы толуктайт. Бул номенклатуранын принциби боюнча комплекстин атын түзгөндө ар бир бет маңдай (транс-абалда) жайланышкан лиганддар ирети боюнча аталат.

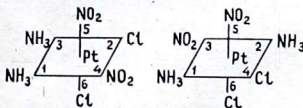
Комплексте бидентаттуу лиганд болсо, мурун ошол цикл пайда кылуучу лиганд аталып, андан кийин анын каршысындагы эки лиганд, акырында тик координаттагы лиганддар аталат. Мисалы, эки жалпак квадраттык изомерди атап көрөлү:



трансхлорохлороаммин-
амминплатина —
 $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

цисхлороамминхлоро-
аммин платина —
 $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

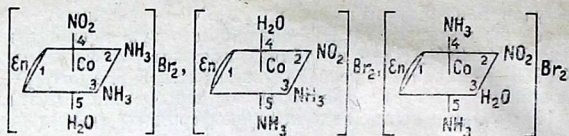
Же төмөнкү октаэдрлик эки изомер:



амминхлороаммин-
нитронитрохлоропла-
тина

амминамминнитро-
хлоронитрохлоро-
платина.

Же $[Co \text{ ж } n(NH_3)_2H_2ONO_2]Br_2$ үч изомерин атап көрөлү:



этилендиамминдиам-
минитроаквокобаль-
тибромид

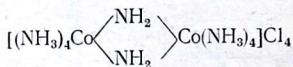
этилендиамминитро-
амминаквоамминко-
бальтибромид

этилендиамминитро-
аквоамминдиаммин-
кобальтибромид

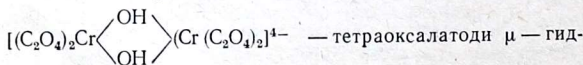
Азыр химия боюнча дүйнөлүк адабиятта таза жана прикладдык химиянын эл аралык союзу (IUPAC) тарабынан 1960-жылы кабыл алынган номенклатура кеңири пайдаланылат. Бул номенклатурага ылайык ирети менен ички сферадагы кислоталык калдыктар, андан кийин нейтралдуу молекулалар, анан борбордук ионду аташат. Комплекстик катион менен электролит эмес бирикмелерде борбордук иондун окистенүү даражасы металлдын атынан кийин коюлган кашадагы, ал эми комплекстик аниондордо «ат» суффиксинен кийин коюлган рим цифралары менен туюндурулат. Мисалы: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{ClNO}_2]\text{NO}_3$ — нитрохлоротетрамминкобальттын (III) нитраты; $[\text{PtPy}_2\text{Cl}_2]$ — дихлордипиридинплатина (II); $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ — калийдин гексанитрокобальтаты (III). Борбордук иондун заряды нөлгө барабар болсо борбордук атомдон кийин 0 жазылат:

$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ — калийдин тетрацианоникелаты (0); $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ — пентакарбонилферрат (0). Полиидентаттык 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: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ дихлоробисэтилендиамминкобальт (III) хлорид.

Көп ядролуу комплекстерде көпүрөчө (мостик) түзгөн группалардын алдына «μ» символу коюлат. Мисалы:



октамминди — μ — аминодикобальт (III) хлорид;



— тетраоксалатоди μ — гидроксодихромат (III) — ион (чет элдик адабиятта ди-μ-гидроксотетра-оксалатодихромат (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 жөнөкөйрөөк, тагыраак, кыскараак туюндура алгыдай жакшыртылган номенклатуранын системасын иштеп чыгуу керек экендигин айгинелейт.

§ 37. КООРДИНАЦИЯЛЫК БАЙЛАНЫШТЫН ТЕОРИЯЛАРЫ

Координациялык байланышты баяндаган теория эки шартты: а) белгилүү эксперименталдык фактыларды туура жана негиздүү түшүндүрүүнү; б) жаны 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 түшүндүрүүдөн мурун борбордук иондун атомдук орбиталдары жөнүндөгү кыскача маалыматтарга токтолуп кетели. 15-сүрөттө s -, p -жана d -орбиталдардын формалары көрсөтүлгөн эле. Алардын ар бири берилген орбиталда электрондун жүрүү ыктымалдуулугун туюндурган мейкиндиктин бөлүгүн көрсөтөт.

Өтмө элементтердин валенттик электрондору негизинен d -орбиталдарда жайланышкан. d -орбиталдардын ар бири — экөө оң жана экөө терс төрт бөлүктөн турат. Көрсөтүлгөн беш d -орбиталдардын үчөөнү (d_{xy} -, d_{yz} -, d_{xz} -орбиталдарды) бир топко бириктирип d_e же t_{2g} менен, ал эми калган экөөнү ($d_{x^2-y^2}$ -, d_z^2 — 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} -, $d_{x^2-y^2}$ -, d_z^2 -

орбиталдардын электрондор менен толуу ирети алардын энергияларынын өлчөмү менен Паулинин принцибине ылайык ишке ашат. Молекулалардагы байланыштардын пайда болушу бирикме пайда кылууга катышкан атомдордун орбиталдарынын кайрадан жабылуусунун натыйжасы болуп эсептелет. Канчалык атомдук орбиталдардын кайрадан жабылуу даражасы терең болсо, ошончолук байланыш бекем болот.

§ 38. ВАЛЕНТТИК БАЙЛАНЫШ ТЕОРИЯСЫ (ВБТ)

Валенттик байланыш методун комплекстик бирикмелерди түшүндүрүүгө колдонуу Л. Полингге 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 эң болбогондо пайдаланылбаган бир жуп электрону болуу керек. Металлдын атомунун ыңгайлуу s -, p -, d -орбиталдарынан пайда болгон жаңы орбиталдары гибриддик 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 бекемдигин көбөйтөт. 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 гибриддешүүсү керек.

Комплекстик бирикмелерде байланыш пайда кылууга борбордук атомдун түрдүү деңгээлчелерде жайланышкан 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. Жаны пайда болгон гибридик орбиталдар мейкиндиктеги багыттары боюнча гана бири-биринен айырмаланышат. Борбордук атомдун координациялык саны жаңы гибридик орбиталдардын санына барабар. Комплекстик бирикменин молекуласынын түзүлүшү байланыш пайда кылууга катышкан борбордук атомдун орбиталдарына жараша болот, б. а. пайда болгон гибридик орбиталдардын мейкиндиктеги багыты комплекстик бирикмелердин геометриясын аныктайт. Көп кездешкен гибридик орбиталдардын мейкиндиктеги геометриялык формалары жана алардын салыштырма бекемдиги 15-таблицада келтирилген.

15 - т а б л и ц а. Гибридик орбиталдардын формалары жана салыштырма бекемдиги.

Координациялык сан	Гибридик 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

15-таблицада келтирилген маалыматтардан p-орбиталдардын байланышы s-орбиталдардын байланышынан бекем, sp-гибридик булуттардан пайда болгон байланыштар андан да бекем, ал эми гибридик байланыш пайда кылууга d-орбиталдар катышса байланыш абдан бекем болору көрүнүп турат.

Ар бир гибридик орбиталь лиганддын бир жуп электронун акцепторлойт, жаңы пайда болгон гибридик булуттун кайрадан жабылуусу байланыштын огуна симметриялуу болот да *σ-байланыш* деп аталат.

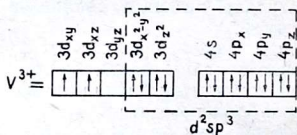
σ-байланыш борбордук атомдун s-, p_x-, p_y-, p_z-, d_{x²-y²}, d_{z²}-орбиталдарынын лиганддын орбиталдары менен кайрадан жабылуусунан пайда болот. d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-орбиталдар жогоруда көрсөтүлгөн гибридик орбиталдарга (*σ-байланыштын* огуна) 45° бурч менен жайланышкандыктан *σ-байланыш* пайда кыла алышпайт. Алардын жайланышы π-байланышты пайда кылууга ыңгайлуу. 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.

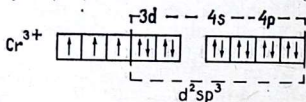
Байланыштын дагы бир түрү δ -байланыш. Анын бөтөнчөлүгү d -орбиталдардын өз ара кайрадан жабылуусунан пайда болуп, байланыштын огуна перпендикулярдаш эки түйүндүү тегиздиги болот. Ошентип, валенттик байланыштын теориясы борбордук атомдун координациялык санын жана мейкиндиктеги конфигурациясын түшүнүүгө 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 $[V(NH_3)_6]^{3+}$ гибриддешүүгө 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:

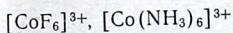


Ал эми хромдун (III) гексаамиакатында $\{[Cr(NH_3)_6]^{3+}\}$

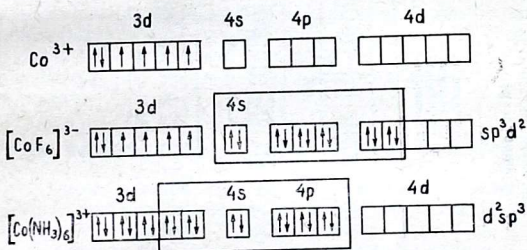


$3d^24s4p^3$ -орбиталдар гибриддешүүгө катышты.

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:



комплекстик иондордун гибриддик орбиталдарында электрондордун жайланышы төмөнкүдөй:



Гибриддик орбиталдарда электрондордун жайланышын талдап көрүп, $[CoF_6]^{3-}$ тышкы орбиталдык, демек, лабилдүү, ал эми $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ички орбиталдык, демек, инерттүү комплекстер деген корутундуга келебиз. Дайыма ички орбиталдык комплекстер $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(En)_3]^{3+}$, тышкы орбиталдык комплекстерден $[CrF_6]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[CoF_6]^{3-}$ 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 (16-таблица).

16-таблицадагы маалыматтар тетраэдрлик комплекстер sp^3 -гибриддешүүдөн, октаэдрлик ички орбиталдык комплекстер d^2sp^3 -гибриддешүүдөн, ал эми квадраттык комплекстер dsp^2 -гибриддик байланыштын эсебинен пайда болгондугун ачык көрсөтөт. Комплекстин эсептеп табылган

16-таблица. Кээ бир комплекстердин эсептеп табылган ($\mu_{\text{эт}}$) жана тажрыйбада аныкталган ($\mu_{\text{экс}}$) магниттик моменттери (Бордун магнетону менен туюндурулган).

Комплекс	Координациялык сан	Конфигурация	Гибрирдик орбиталдарда электрондордун жайланышы	$\mu_{\text{эт}}$	$\mu_{\text{экс}}$
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	6	октаэдр	<p>Orbital diagram for $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$: Hybridization involves $(n-1)d$, d^2sp^3, ns, and np orbitals. The d^2sp^3 hybrid orbitals contain 6 electrons (3 pairs), and the remaining $(n-1)d$ orbitals are empty.</p>	1,73	1,80
$[\text{MnCl}_4]^{2-}$	4	тетраэдр	<p>Orbital diagram for $[\text{MnCl}_4]^{2-}$: Hybridization involves $(n-1)d$, sp^3, and np orbitals. The sp^3 hybrid orbitals contain 4 electrons (2 pairs), and the remaining $(n-1)d$ orbitals contain 2 unpaired electrons.</p>	5,92	5,95
$[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$	6	октаэдр	<p>Orbital diagram for $[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$: Hybridization involves $(n-1)d$, d^2sp^3, and sp^3 orbitals. The d^2sp^3 hybrid orbitals contain 6 electrons (3 pairs), and the remaining $(n-1)d$ orbitals contain 0 unpaired electrons.</p>	0	0

магниттик моменттери ($\mu_{\text{эт}}$) менен тажрыйбада аныкталган магниттик моменттеринин ($\mu_{\text{экс}}$) өлчөмдөрүнүн дал келиши канааттандырарлык. Бир катар маңыздуу информация берсе дагы валенттик байланыш методунун бир катар кемчиликтери бар. Мисалы: 1. Комплекстердин спектрлерин түшүндүрүүгө жана алдын ала айтууга мүмкүндүк бербейт; 2. Комплекстердин магниттик моменттеринде ($\mu_{\text{экс}}$ 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.

§ 39. 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 жайланышкан лиганддар терс зарядды туюндурган чекит же диполь катарында каралат да, алар борбордук иондун тегерегинде электростатикалык талаа пайда кылышат;

в) Бул электростатикалык талаанын күчү лиганддардын жаратылышына жана алардын борбордук атомдун тегерегинде жайланышына 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 жайланышкан орбиталдарга лиганддардын электростатикалык талаасы кандай таасир жасайт деген суроого жооп берүү керек. Бул суроого кванттык механиканын жардамы менен Шредингердин теңдемесин пайдаланып жооп берүүгө болот:

$$H\psi = E\psi \quad (4.1)$$

Мында, $H = H_{эркин} + V$; H = гамильтониан; $H_{эркин}$ = эркин абалдагы борбордук иондун гамильтонианы; V = оператор (борбордук атомду курчаган лиганддардын электростатикалык талаасынын таасиринен келип чыккан түртүлүү потенциалын туюндурат):

$$H_{эркин} = -\frac{n^2}{2m} \sum \nabla_i^2 - \sum \frac{ze}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \xi_{i(r)} l_i s_i \quad (4.2)$$

Бул тендемедеги биринчи эки мүчө $\left(-\frac{n^2}{2m} \sum \nabla_i^2 - \sum \frac{ze}{r_i}\right)$ кадимки эле мүчөлөр, ал эми акыркы экөө спин-орбиталдык аракеттенишүү $\left(\sum \frac{e^2}{r_{ij}}\right)$ менен электрон аралык түртүлүүлөрдү $(\sum \xi_{i(r)} l_i s_i)$ баяндаган мүчөлөр. Негизги маселе жаңы түртүлүү потенциалынын (V) өлчөмүнүн гамильтониандын башка мүчөлөрүнүн өлчөмү менен катышын билүү. Жалпы алганда үч учур болушу мүмкүн:

$$V < \xi_{i(r)} l_i s_i < \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4.3)$$

Мындай учур лиганддардын түртүлүү талаасынын таасиринен жакшы экрандалган $4f$ = деңгээлчеси бар лиганддардын комплекстерине таандык:

$$\xi_{i(r)} l_i s_i < V < \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4.4)$$

Бул электрон аралык түртүлүүлөрдүн потенциалынан кичине болгон шартты *начар талаанын учуру* деп аташат да, $3d$ -элементтердин комплекстерине көбүрөөк таандык:

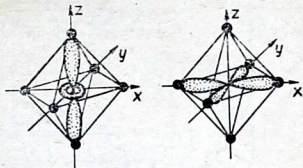
$$\frac{e^2}{r_{ij}} < V \quad (4.5)$$

Мындай спин-орбиталдык аракеттенишүүлөрдүн түртүлүү потенциалынан (V) кичине учуру көпчүлүк $3d$ -, бардык $4d$ -жана $5d$ -комплексерге мүнөздүү. Бул учурду күчтүү талаанын учуру деп аташат.

Толкундук тендемени 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 (55-сүрөт). Бул зарядды туюндурган чекиттер борбордук иондун те-

герегинде октаэдрдин чокуларында, декарт координаттарынын октору боюнча жайланышкан дейли.

Мында, борбордук атомдун x, y жана z -окторуна багытталып жайланышкан d_z^2 -жана $d_{x^2-y^2}$ -орбиталдарына лиганддар жакын, ал эми d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} -орбиталдар x, y, z -окторуна түздөн-түз багытталбагандыктан лиганддардын таасирине дуушар болушпайт (55-сүрөт).



55-сүрөт. Борбордук атомдун курчоосунда бирдей алты лиганддын жайланышы (d_z^2 менен $d_{x^2-y^2}$ -орбиталдарга лиганддардын багытталышы).

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.

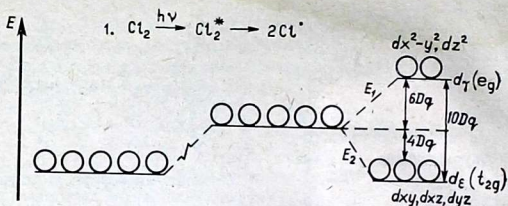
Кванттык-механикалык теория беш d -орбиталдын d_e -же t_{2g} -деңгээлчесинин алты электрону менен d_{xy} -же e_g -деңгээлчесинин төрт электронунун энергияларынын суммасы нөлгө барабар болушун талап кылат. d_e -деңгээлчесине баштапкы белгисиз энергиянын өлчөмүнөн $4Dq$ же $\frac{2}{5}\Delta_0$

төмөн, ал эми d_{xy} -деңгээлчесине $6Dq$ же $\frac{3}{5}\Delta_0$ көбүрөөк энергия жооп берет (56-сүрөт).

$Dq(\Delta_0)$ -бөлүнүүнүн параметри деп аталат да, берилген лиганддын талаасы канчалык күчтүү болсо, ошончолук сандык мааниси чоң болот.

Баштапкы энергиянын өлчөмү белгисиз болгондуктан d_e -деңгээлчеси үч, d_{xy} -деңгээлчеси эки электрон менен толгон абалы кристаллдык талаанын эффектисин эсептөө үчүн негиз кылып алынат.

Энергиясы аз орбиталдардын электрондор менен толуктугун эсебинен келип чыккан энергетикалык утуш кристаллдык талаанын стабилдешүү энергиясы (КТСЭ) деп аталат.



56-сүрөт. Октаэдрлик курчоодогу борбордук атомдун d -орбиталдарынын лиганддарынын талаасынын таасиринен бөлүнүшүнүн схемасы.

Ошентип, алгач d_e -орбиталдардын электрон менен толушу системанын жалпы энергиясынын азайышына алып келет.

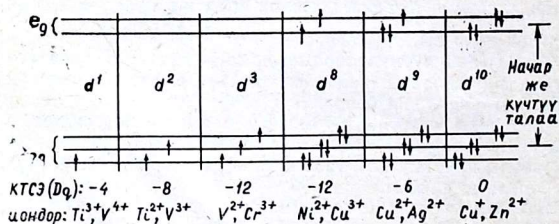
Борбордук атомдун d -орбиталдарына электрондордун жайланышы төмөнкү факторлор менен аныкталат:

1. Электрондун энергиясы аз орбиталды ээлөөгө умтулуу тенденциясы;

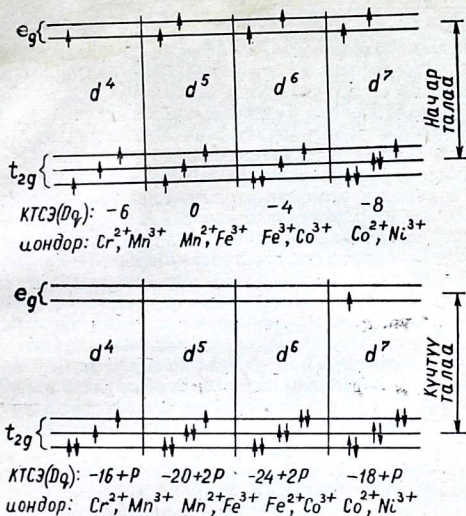
2. Гунддун эрежесине ылайык, электрондор ар бир орбиталга бирден жайланышууга умтулушат, себеби бул процесс электрондордун кулондук түртүлүү энергиясын азайтат.

d^1 -, d^2 -, d^3 -, d^8 -, d^9 -, d^{10} -электрондуу системаларда электрондордун жайланыш ирети алардын өз ара түртүлүү энергиясына көз каранды болбойт (57-сүрөт).

Ошентип, 1, 2, 3, 8, 9, 10 d -электрондуу системаларда электрондордун жайланыш ирети лиганддардын талаасынын күчүнө көз каранды болбойт.



57-сүрөт. Октаэдрлик комплексте 1, 2, 3, 8, 9, 10 электрондун d -орбиталдарга жайланышы.



58-сүрөт. Октаэдрлик комплекстерде лигандын талаасынын күчүнө жараша 4, 5, 6, 7 электрондун d -орбиталдарга жайланышы.

d^{4-7} -системаларда кристаллдык талаанын стабилдештирүү энергиясы лиганддардын талаасынын күчүнө көз каранды болгондуктан, d -орбиталдарда электрондордун жайланыш ирети да түрдүүчө болот (58-сүрөт).

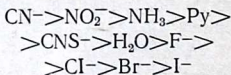
$10Dq$ же Δ_0 бирдигинде электрондордун орточо жупташуу энергиясын P менен белгилешет. P сандык өлчөмү эки бөлүктөн турат: кулондук бөлүгү P_k ар түрдүү d^n -системалар үчүн аз өзгөрөт, же $3d > 4d > 5d$ иретинде азаят, себеби радиусу чоң борбордук иондордун d -орбиталдары жупташкан электрондорго көбүрөөк орун бергендиктен жуп электрондордун ортосундагы түртүлүү азаят. Экинчи бөлүгү кванттык механикалык алмашуу энергиясынын ($P_{aэ}$) азайышы менен шартталат. d^4 -, d^5 -, d^6 -, d^7 -системалар үчүн аз спиндүү же көп спиндүү абалдардын кайсынысы ишке ашары лиганддын талаасынын күчүнө жараша өзгөрөт, б. а. аз спиндүү абалга жетишүү үчүн ($10Dq - P$)

же ($\Delta_0 - P$) нөлдөн чоң болушу керек ($10Dq - P > 0$ же $\Delta_0 - P > 0$). Демек, кристаллдык талаанын теориясы алдын ала айткан $P > \Delta_0$ же $P > 10Dq$ болгон учурларда комплекс көп спиндүү, ал эми $P < \Delta_0$ же $P < 10Dq$ болгон учурларда комплекс аз спиндүү болушу керек. Бул фактылар тажрыйбада далилденген. Берилген комплекс үчүн Δ_0 же Dq өлчөмү лиганд менен шартталган электростатикалык талаанын чыңалуусуна жараша болот.

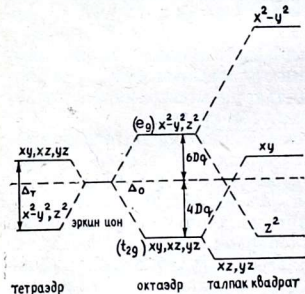
Борбордук ион лиганддардын тетраэдрлик курчоосунда болсо борбордук атомдун x, y, z -октору боюнча багытталган d_z^2 -, $d_{x^2-y^2}$ -орбиталдарга караганда d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбиталдарга лиганддар жакын жайланышат. Ошондуктан d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбиталдардагы электрондор, d_z^2 -менен $d_{x^2-y^2}$ -орбиталдардагы электрондорго караганда лиганддардын электростатикалык талаасынын түртүлүүсүнө көбүрөөк дуушар болуп, d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбиталдардын энергиясы көбөйүп, d_z^2 -, $d_{x^2-y^2}$ -орбиталдардын энергиясы азаят.

Эгерде борбордук ион жалпак квадраттын бурчтарында жайланышса, лиганддар x менен y -окторуна багытталгандыктан $d_{x^2-y^2}$ -менен d_{xy} -орбиталдардын энергиясы көбөйүп, d_z^2 -, d_{xz} - жана d_{yz} -орбиталдардын энергиясы азаят.

Ошентип, бөлүнүү параметринин ($\Delta_0, \Delta_T, \Delta_K$) өлчөмү комплекстин конфигурациясына, борбордук атом менен лиганддардын жайланышына жараша өзгөрөт (59-сүрөт). Лиганддардын талаасынын күчү канчалык чоң болсо бөлүнүү параметри ($\Delta_0, \Delta_T, \Delta_K$) же Dq ошончо көп болот. Бөлүнүү параметрлеринин көбөйүшү боюнча лиганддар төмөнкү спектроскопиялык катарга жайланышат:

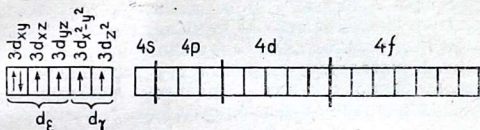


Лиганддын талаасынын күчү аз болсо борбордук иондун d -денгээлчесине электрондор эркин абалдагы атомдордогудай эле ирет боюнча жайланышат. Лиганддын талаасы күчтүү болсо d -орбиталдардын бөлү-



59-сүрөт. Түрдүү симметриялуу кристаллдык талаада бир электрондуу d -орбиталдардын бөлүнүшүнүн схемасы.

нүү даражасы чоң болот да, электрондор алгач энергиясы аз d -орбиталдарга, андан кийин энергиясы көбүрөөк d -орбиталдарга жайланышат. Мисалы, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ менен $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ октаэдрлик комплекстердеги Co^{3+} ионунун d -орбиталдарында электрондордун жайланыш мүнөзүн карап көрөлү. Co^{3+} ионунда $3d^6$ -электрондор төмөнкүдөй жайланышкан:



Жогоруда келтирилген комплекстердеги фтордун иону начар, ал эми аммиактын молекуласы күчтүү талааны пайда кылат. Ошондуктан F^- ионунун таасиринен Co^{3+} -ионунун d -орбиталдарындагы электрондордун жайланыш ирети өзгөрбөйт, ал эми NH_3 молекуласынын күчтүү талаасынын таасиринен d -орбиталдардын бөлүнүү даражасы (Δ_0) чоң болгондуктан, d_e -деңгээлченин орбиталдарында электрондор жупташып жайланышат. Бул процесс энергиялык утуш берет. 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 2ге, экинчи комплексте 0гө 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 d_e -орбиталдардан энергиясы көп d_g -орбиталдарга электронду дүүлүктүрүп өткөрүүгө сарпталган жарык кванттары спектрдин көрүнгөн областында жатат да, Δ_0 сандык маанилери $1\text{эВ} < \Delta < 4\text{эВ}$ 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 ($3d^1$) d_e -деңгээлчесинде жайланышкан. d_e -деңгээлчесинен d_g -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 $\Delta = 2,48 \text{ эВ}$. Бир мезгилдин d -элементтеринин комплекстеринде Δ_0 сандык маанилери жакын болот. Алсак, $3d$ -элементтердин $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ типтеги аквокомплексинде $\Delta \approx 1,2 \text{ эВ}$, ал эми $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

типтеги комплекстерде 2 эВ жакын өзгөрөт. 4-мезгилден 5-мезгилдин, андан 6-мезгилдин d -элементтерине өткөндө бир типтүү комплекстердин бөлүнүү параметри (Δ_0) көбөйөт. Ошондуктан 5—6-мезгилдердин d -элементтерине көп спиндүү комплекстерге караганда аз спиндүү комплекстер мүнөздүү болот. Салыштырмалуу алсак, 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, сүрүп 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.

§ 40. МОЛЕКУЛАЛЫК ОРБИТАЛДАРДЫН ТЕОРИЯСЫ (МОТ)

Комплекстик бирикмелердин касиеттерин жана түзүлүшүн түшүндүрүүдө алгачкы теорияларга караганда жалпы жана перспективдүү теория молекулалык орбиталдардын (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 теги байланыштыруучу, ал эми экинчи жа-рымы бошондотуучу орбиталдар болушат. Байланышты-руучу МО энергиясы дайыма бошондотуучу МО энергия-сынан аз болот.

Алты лиганддын курчоосундагы борбордук атомдон турган комплекстин пайда болушун талдап көрөлү. Бул комплекстин пайда болушун сүрөттөө үчүн металлдын то-гуз жана лиганддардын алты орбиталынын комбинация-сынан пайда болгон 15 орбиталдан турган система түзүү керек да ал орбиталдардын кайсылары биринчи иретте кайра жабыларын аныктоо керек. Бул маселени орбитал-дардын өздүк симметриясынын негизинде чечүү мүмкүн эмес, ошондуктан, бул суроого жооп берүү үчүн матема-тикалык комбинация колдонулат. Мындай комбинацияны атомдук орбиталдардын сызыктуу комбинациясынын (АОСК) методу менен ишке ашырууга болот. АОСК ме-тоду боюнча өз ара аракеттенишкен борбордук атом менен лиганддардын АОдары белгилүү бир иретте кошулуп жа-ны МОды пайда кылат. АОСК методунда алгач лиганд-дардын орбиталдарынын (топтук орбиталдар — группалык орбиталдар), анан борбордук атомдун орбиталдарынын, андан кийин гана жалпы комплекстик бирикменин толкун-дук функциялары эсептелип чыгарылат. Борбордук атом-дун тогуз орбиталын: $\Phi_{3d_{xy}}$, $\Phi_{3d_{xz}}$, $\Phi_{3d_{yz}}$, $\Phi_{3d_{x^2-y^2}}$, $\Phi_{3d_{z^2}}$, Φ_{4s} ,

Φ_{4p_x} , Φ_{4p_y} , Φ_{4p_z}

менен белгилешет. Бул орбиталдардын ар бири группалар-дын 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 багыт-талган эквиваленттик эки орбиталь $\Phi_{3d_{x^2-y^2}}$, $\Phi_{3d_{z^2}}$ туура келет.

3. Энергиясы бирдей T_{1u} — мейкиндикте түрдүүчө багыт-талган эквиваленттик үч орбиталь (Φ_{4p_x} , Φ_{4p_y} , Φ_{4p_z}) таандык.

4. Энергиясы бирдей T_{2g} -мейкиндикте түрдүүчө багыт-талган эквиваленттик үч орбиталь ($\Phi_{3d_{xy}}$, $\Phi_{3d_{yz}}$, $\Phi_{3d_{xz}}$) жооп берет. Бул T_{2g} -орбиталдардын мейкиндиктеги багыт-тары π -байланыш пайда кылууга гана ылайыкталган, б. а. бул орбиталдар лиганддардын σ -орбиталдары менен бай-

ланыш 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 индекстер («g» нем. gerade — жуп, «u» нем, ungerade — так) берилген орбиталдын симметриясынын борбору бар же жок экендигин көрсөтүүгө колдонулат.

Молекулалык орбиталдардын толкундук функцияларын АОСК методу боюнча эсептеп чыгаруу төмөнкү теңдемелер боюнча жүргүзүлөт:

$$\psi = a\Phi_K + b\varphi \quad \text{жана} \quad \psi^* = a\Phi_K^* - b\varphi^* \quad (4.6)$$

Мында, ψ -энергиясы аз, туруктуу орбиталдарды туюндурган толкундук функция *байланыштыруучу МО*, ал эми ψ^* — энергиясы көп, туруктуулугу аз орбиталдарды туюндурган толкундук функция *бошондотуучу МО* деп аталат; Φ_K борбордук атомдун орбиталдары; φ — лиганддардын орбиталдары.

Теңдемелерди тиешелүү өзгөртүүлөрдөн кийин төмөнкү туюндурмалар келип чыгат:

$$\psi = \frac{a\Phi_K + V(1-\alpha)^2\varphi}{\sqrt{1-2\alpha}\sqrt{1-\alpha^2s}}; \quad \psi^* = \frac{\sqrt{1-\alpha^2}\Phi_K^* - \alpha\varphi^*}{\sqrt{1-2\alpha}\sqrt{1-\alpha^2s}} \quad (4.7)$$

Мында, s -борбордук атомдун орбиталдарынын (Φ_K) — лиганддын орбиталдары (φ) менен кайра жабылуусунун сандык мүнөздөмөсү же *кайра жабылуунун интегралы* деп аталат; α -байланыштын мүнөзүн (иондук, коваленттик, аралык) көрсөткөн коэффициент.

Эгерде $\alpha=0$ болсо, байланыштыруучу электрондор лигандда жүргөндүгүн ($\psi=\varphi$), ал эми бошондотуучу электрондор борбордук атомдо жүргөнүн ($\psi^*=\Phi_K^*$) көрсөтөт. Демек, $\alpha=0$ болгондо иондук байланыш ишке ашат; $\alpha=0,5$ болсо байланыштыруучу электрондордун борбордук атом менен лиганддарда жүрүү мүмкүндүгү бирдей экендигин, б. а. таза коваленттик байланыш ишке ашкандыгын баяндайт; $\alpha=1$ болсо байланыштыруучу электрондордун борбордук атомдо локализациялангандыгын, б. а. иондук байланыш ишке ашкандыгын көрсөтөт.

Ошентип, молекулалык орбиталдардын теориясы α коэффициентинин жардамы менен координациялык байланышка иондук же коваленттик байланыштын кошкон салымына сандык мүнөздөмө бере алат.

Эми октаэдрлик комплекстердин σ -молекулалык орбиталдарынын жайланышын карап көрөлү. Борбордук ион-

дун $4s$ -орбиталы сфералык симметриялуу болгондуктан декарттык координаттардын октору боюнча жайланышкан алты лиганддын орбиталдары менен бирдей даражада кайрадан жабылат да, көп борбордуу σ_s -байланыштыруучу жана σ_s^* -бошондотуучу 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^* -бошондотуучу МО пайда кылат.

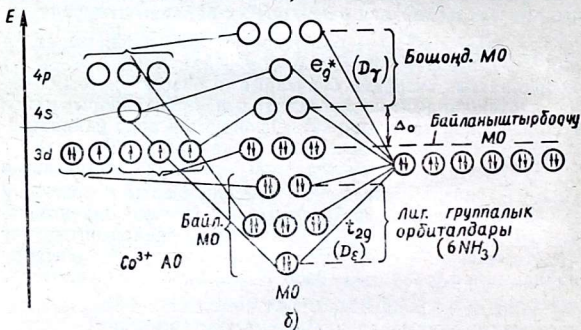
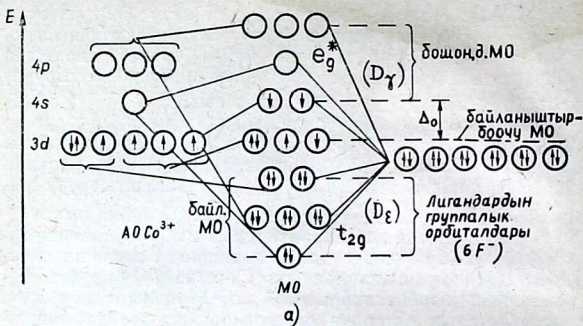
Борбордук атомдун d -орбиталдары мейкиндиктеги координаттык октор боюнча жайланышканына жараша энергиясы боюнча эки деңгээлчеге: E_g -жана T_{2g} -бөлүнөт. E_g -деңгээлченин орбиталдары (d_{z^2} -, $d_{x^2-y^2}$ -орбиталдар) x, y, z -координаттык октордун багыты боюнча жайланышкандыктан төрт σ_d МО, эки σd_{z^2} -, $\sigma d_{x^2-y^2}$ -байланыштыруучу жана

эки $\sigma_{z^2}^*$ -, $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -бошондотуучу МО пайда кылат, ал эми T_{2g} -деңгээлчесине таандык орбиталдар (d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -) координаттык октордун бурчтарынын биссектрисасы боюнча жайгашкандыктан лиганддардын орбиталдары менен кайрадан жабыла алышпайт. Ошондуктан алар байланыштырбоочу орбиталдардын ролун аткарышат (60-сүрөт).

60-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 -МО, калган 6 электрондун 4 электрону байланыштырбоочу π_d -МО, 2 электрону бошондотуучу σ_d^* -МО да жайланышкан. 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 -МО (σ_s -, σ_p -, σ_d -) калган 6 электрону жупташып байланыштырбоочу π_d -орбиталдарда жайланышкандыктан бошондотуучу σ_d^* -МО бош калат. Комплексте бардык электрондор жупташып жүргөндүктөн комплекс диамагниттик касиетке ээ.

Байланыштырбоочу π_d -жана бошондотуучу σ_d^* -молекулалык орбиталдарда электрондордун жайланышындагы энергетикалык айырма бөлүнүү параметринин Δ_0 сандык өлчөмүнүн чоңдугуна көз каранды болот. Борбордук атом менен лиганддардын баштапкы атомдук орбиталдарынын жабылуу даражасы канчалык чоң болсо, байланыштыруу-



60-сүрөт. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ менен $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ MO электрондордун жайланышынын диаграммалары.

чу жана бошоңдотуучу орбиталдардын ортосундагы энергетикалык айырма ошончолук чоң болот. Демек, борбордук атомдун d_{γ} -орбиталдарынын лиганддардын орбиталдары менен кайрадан жабылуу даражасы канчалык терең болсо, бошоңдотуучу $\sigma_d^* - \text{MO}$ дун энергиясы диаграммада ошончолук жогору, ал эми байланыштыруучу $\sigma_d^* = \text{MO}$ дун 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.

§ 41. ЛИГАНДДАРДЫН ТАЛААСЫНЫН ТЕОРИЯСЫ (ЛТТ)

Кристаллдык талаанын теориясы бир далай ийгиликтерге жетише дагы лиганддардын 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 жаңы лиганддардын 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. Лиганддардын талаасынын теориясы борбордук атомдун орбиталдары менен катар лиганддардын орбиталдарын дагы эске алат. Теория электрондордун ортосундагы өз ара аракеттенишүү параметрлеринин негизинде орбиталдардын кайрадан жабылышын эсептейт. Электрон аралык өз ара аракеттенишүүнүн эң маанилүү параметрлери спин-орбиталдык өз ара аракеттенишүү параметри менен электрон аралык түртүлүү параметрлери болуп эсептелет. Спин-орбиталдык өз ара аракеттенишүүнүн константасы комплекстердин магниттик касиеттерин толук изилдөөдө жана кээ бир магниттик моменттердин температуралык көз карандылыгын түшүнүү үчүн өтө маанилүү.

Лиганддардын талаасынын теориясын колдонуунун дагы, өзүнө таандык бир катар кемчиликтери бар. Жалпы алганда комплекс пайда кылуучу күчтөрдүн жаратылышын жана ал бирикмелердин касиеттерин түшүндүрүүгө багытталган азыркы мезгилдеги теориялардын бардыгы эмпирикалык теориялар болуп эсептелет. Демек, бул багытта дагы көп изилдөөлөр алдыда турат.

Жогоруда келтирилген теориялардын жардамы менен комплекстик бирикмелердин стереохимиясын, магниттик,

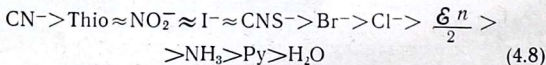
спектралдык, термодинамикалык ж. б. толуп жаткан касиеттерин жеткиликтүү түшүндүрүүгө болот.

§ 42. ТРАНС-ТААСИР ЗАКОН ЧЕНЕМДҮҮЛҮГҮ

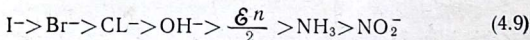
Транс-таасир закон ченемдүүлүгүн эки валенттүү платинанын комплекстерин изилдөөдө 1926-жылы И. И. Черняев ачкан. Транс-таасир закон ченемдүүлүгү комплекстик бирикмедеги $[PtL_2X_2]$ бири-биринин каршысында (транс абалда) жайланышкан эки лиганддын өз ара таасирин баяндайт.

Берилген лиганд өзүнүн транс-активдүүлүгүнө жараша өзүнүн каршысында жайланышкан башка лиганддын борбордук ион менен байланышын бошондотот же бекемдетет. Кийин бул закон ченемдүүлүк платина (IV), палладий (II), иридий (III), родий (III), кобальт (III) ж. б. металлдардын комплекстерине да колдонула тургандыгы аныкталды.

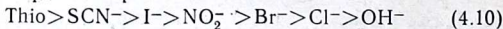
Комплекстеги байланыштардын иондук же коваленттик мүнөзү борбордук атомдун мезгилдик системада алган орду, анын кычкылдануу абалы жана лиганддын жаратылышына көз каранды болгондуктан, берилген элементке же бир эле элементтин түрдүү кычкылдануу абалдарына лиганддардын транс-активдүүлүгүнүн ар түрдүү ирети жооп берет. Алсак, платина (II) үчүн лиганддардын транс-таасиринин ирети төмөнкүдөй өзгөрөт:



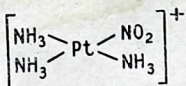
Платина (IV) үчүн лиганддардын жайланыш ирети башкачараак болот:



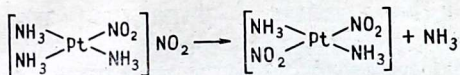
Кобальттын (III) бирикмелеринде транс-таасирдин катары төмөнкүдөй өзгөрөт:



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 жайланышкан дейли:

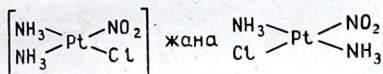


Бул комплекстик бирикмени ысытканда трансдинитро-диамминплатина пайда болот:

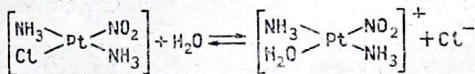


Бул процесс нитрогруппанын каршысында жайланышкан аммиак калган эки аммиакка караганда борбордук ион менен начар байланышкандыгын көрсөтөт.

Же $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{Cl}]$ составдуу комплекстин цис-жана транс-изомерлерин алсак:



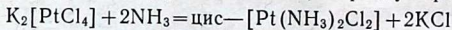
биринчисинде хлор транс-таасири жогору болгон нитро-группага цис-абалда, экинчисинде транс-абалда жайланышкан. Транс-изомердеги хлорду аммиактын же башка аминдин молекуласы жеңил сүрүп чыгарат, ошол эле шартта цис-изомерде өзгөрүү байкалбайт. Нитрогруппанын каршысында жайланышкан хлор ордун суунун молекуласына да жеңил алмашат. Бул кубулуш транс-изомердин суудагы электр өткөргүчтүгүнөн оңой байкалат. Чындыгында эки изомер тең электролит эмес бирикмелер болуу керек эле, бирок транс-изомер сууда эритилээр замат эле электр тогун жакшы өткөрө баштайт, себеби эритмеде гидратташуу процесси жүрөт:



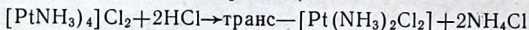
Транс-таасир закон ченемдүүлүгүн билүү ички сфералык орун алмашуу реакцияларынын багытын, изомерлердин кээ бир физикалык-химиялык касиеттерин (электр өткөргүчтүк, оптикалык, кислоталык-негиздик ж. б.) алдын ала айтууга, бир катар изомерлердин кайсынысы туруктуураак экенин түшүндүрүүгө жана багыттуу синтез жүргүзүүгө мүмкүндүк берди.

Транс-таасир закон ченемдүүлүгү илимде белгилүү бир катар эмпирикалык эрежелерди (Пейрондун, Иергенсендин, Курнаковдун) бириктирип илимий негизде түшүндүрдү.

Алсак, $M_2[PtX_4]$ типтеги тетраацидоплатоаттарга аминдер менен таасир эткенде цис-конфигурациялуу диацидодиаминдер $[Pt(NH_3X)_2]$ пайда болот (Пейрондун эрежеси):



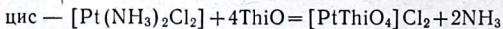
Тескерисинче тетраамминдерге $[PtA_4]X_2$ кислоталар таасир кылганда транс-конфигурациялуу диацидодиаминдер пайда болот (Иергенсендин эрежеси):



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 жайланышып транс-изомер пайда болот.

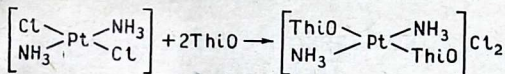
Жалпы алганда транс-активдүүлүгү жогору лиганд өзүнүн каршысындагы транс-таасири азыраак лиганддын борбордук ион менен байланышын бошондотот, тескерисинче транс-активдүүлүгү азыраак группа өзүнүн каршысында жайланышкан транс-таасири көбүрөөк лиганддын борбордук ион менен байланышын бекемдетет. Эгерде өз ара аракеттенишкен 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-диацидодиаминплатинага (II) тиокарбамид ($Thio - CSN_2H_4$) таасир эткенде платинанын (II) тетра-тиокарбамиддүү комплекстери пайда болот (Н. С. Курнаковдун эрежеси):



Мунун себеби тиокарбамиддин транс-активдүүлүгү абдан жогору болгондуктан транс-активдүүлүгү аз лиганддарды

(NH₃, Cl⁻) ички сферадан жеңил сүрүп чыгарды. Ошол эле тиокарбамид трансдиацидодиамминплатина (II) менен реакциялашса, транс-изомерди пайда кылат:

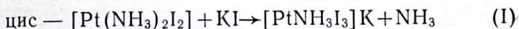


Эгерде тиокарбамид ашыгы менен алынса, ал аммиактын молекулаларын ички сферадан толук сүрүп чыгарат.

Ошентип, транс-таасир закон ченемдүүлүгү процесстин жүрүү жолун, алына турган продуктунун касиеттерин алдын ала көрүүгө мүмкүндүк берет.

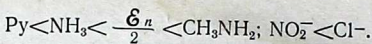
А. А. Гринберг поляризациялык көз караштардын негизинде транс-таасир закон ченемдүүлүгүн мындай түшүндүрөт: [PtX₄]²⁻ типтеги комплекстерде лиганддар симметриялуу жайланышкандыктан оң жана терс заряддарынын оордук борборлору квадраттын ортосунда дал келишип турат. Эми бир X⁻-ионун жеңил поляризациялануучу ион (мисалы, Br⁻ же I⁻) менен алмаштырсак, 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 жайланышат. Натыйжада транс-абалдагы X⁻-ионунун борбордук атом менен байланышы начарлап X⁻-иону лабилдүү болуп калат.

Азыркы мезгилде лиганддардын цис-таасири жөнүндөгү көз караштар өрчүтүлүп жатат. А. А. Гринберг өзүнүн окуучулары менен бирдикте төмөнкү реакцияларды ишке ашырган:



I реакция II реакцияга караганда алда канча тез жүрөт. Мунун себебин А. А. Гринберг цис-[Pt(NH₃)₂I₂] комплексиндеги аммиактын цис-абалдагы молекулалары бири-биринин платина менен байланышын бошондоткондугу менен түшүндүрөт.

Цис-таасир закон ченемдүүлүгү транс-таасир закон ченемдүүлүгү сыяктуу ачык байкалбайт, себеби ал толуп жаткан факторлорго көз каранды. Цис-эффекттин катарын нейтралдык молекулалар жана иондор үчүн бөлөк-бөлөк берүү керек:



Цис-таасир закон ченемдүүлүгү борбордук атомдун кычкылдануу абалына көз каранды болот.

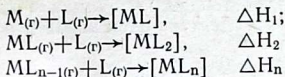
§ 43. КОМПЛЕКСТИК БИРИКМЕЛЕРДИН ТУРУКТУУЛУГУ

Комплекстик бирикмелерди пайда кылуучу реакциялардын түрлөрү жөнүндө ушул главанын башында айткан элек. Эми комплекстик бирикмелердин туруктуулугун баяндаган түшүнүктөргө кыскача токтололу. Борбордук ион менен лиганддардын жаратылышына, реакциянын шарттарына ж. б. толуп жаткан факторлорго (заряд, радиус, поляризациялануу жөндөмдүүлүгү ж. б.) көз каранды болгондуктан комплекстик бирикмелердин туруктуулугун изилдөөнүн ыкмалары көп түрдүү жана өтө эле кыйын.

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 (тез, жай) ишке ашат жана реакциянын механизми кандай? деген сыяктуу суроолорго жооп берет, ал эми комплекстердин термодинамикалык туруктуулугу — металл менен лиганддын байланыш энергиясын, туруктуулуктун константасын же кычкылдануу-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 болуу керек эле, бирок аларда лабилдүү комплекстер да аз эмес, тескерисинче туруксуз комплекстер лабилдүү болуу керек эле, бирок алардын инерттүүлөрү да кездешет. Мисалы: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ жана $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ комплекстердин байланыш энергияларынын өлчөмү өтө жакын — 486 жана 500 кДж·моль⁻¹. Демек, бул эки комплекстин туруктуулуктары да бирдей болуу керек эле, бирок $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ лиганддарын тез жана жеңил алмашат, ал эми $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ алда канча жай алмашат, б. а. биринчи комплекс лабилдүү, экинчиси инерттүү.

Жалпы алганда, комплекстин байланыш энергиясынын

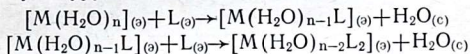
абсолюттук өлчөмү газ абалындагы реакциялашкан заттардын термодинамикалык маалыматтарынан аныкталат:



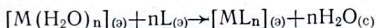
Жалпы учурда төмөнкү суммалык реакция менен туюндурууга болот:



Мында, n -борбордук атомдун координациялык саны ($\Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots = \Delta H_n$). Тажрыйбада мындай маалыматтарды түздөн-түз алуу өтө кыйын, ал түгүл кээде алуу мүмкүн эмес. Ошондуктан комплекстин пайда болушунун термодинамикасын эритмедеги комплекстердин туруктуулугунун константалары аркылуу туюндурушат. Суудагы эритмеде комплекстин пайда болуу процесси төмөнкү тендемелер менен туюндурулат:

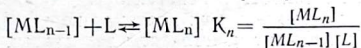
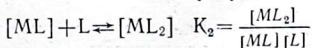
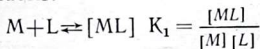


Жалпы алганда:



Бул реакциялардын жылуулук эффектилерин (ΔH) ченөө берилген борбордук атом менен суунун молекулаларынын жана лиганддын молекулаларынын байланыш энергияларындагы айырманы аныктоого алып келет. Борбордук атомдун, суунун жана лиганддын молекулалары менен байланыш энергияларын билүү үчүн газ абалындагы металлдын иону менен суунун өз ара аракеттенишүү процессинин жылуулук эффектисин билүү керек же ылайыктуу жолдор менен борбордук иондун гидраттарынын туруктуулугунун константасын аныктоо керек.

Эритмеде комплекстин пайда болуу процессинин бир катар иреттүү баскычтардан тургандыгын эске алып, ага массанын таасир кылуу законун колдонсок төмөнкү туюндурмаларды алабыз:

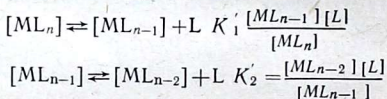


Мында, K_1, K_2, \dots, K_n -туруктуулуктун баскычтуу же аралык константалары; чарчы кашаадагы чондуктар реакциялашкан бөлүкчөлөрдүн теңдештик абалдагы концентрациялары. Демек, туруктуулуктун толук константасы:

$$K = K_1 \cdot K_2 \dots K_n = \prod_{i=1}^{i=n} K_i \quad (4.12)$$

Кээде комплекстин эритмеде диссоциациялануу жөндөмдүүлүгүн мүнөздөгөн туруксуздуктун константасы (K') деген түшүнүктү да пайдаланышат. Туруктуулуктун константасы туруксуздуктун константасынын тескери маанисин туюндурат: $K = 1/K'$.

Комплекстик бирикмелердин бардыгы эритмеде белгилүү бир өлчөмдө өзүнүн составдык бөлүктөрүнө ажырап диссоциацияланышат. Бул диссоциациялануу процесси да иреттүү баскычтар аркылуу жүрөт:

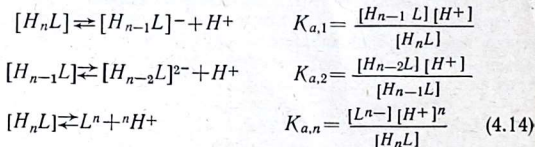


Жалпы учурда:

$$[ML_n] \rightleftharpoons M + nL \quad K'_n = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]} \quad (4.13)$$

Мында, туруксуздуктун суммалык (толук константасы) аралык же баскычтуу константалардын көбөйтүндүсүнө барабар: $K' = K'_1 \cdot K'_2 \cdot K'_3 \dots K'_n$.

Кислота-негиздик теңдештиктерди кислотанын диссоциациясынын константасы ($K_{a,n}$) же протондошуу константасы ($K_{n,n}$) менен мүнөздөөгө болот. Кислотанын иондошуу константасы ($K_{a,n}$) кислотанын n -чи протонун берген шарттагы теңдештигинин константасы болуп эсептелет,



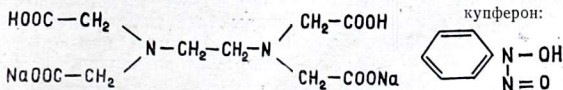
Бул кислотанын диссоциациясына карама-каршы жүргөн процесс протондошуу константасы ($K_{n,n}$) болот же кислоталык калдыктын n -чи протонду кошуп алуу константасы — протондошуу константасы деп аталат.

миллионго жетет. Бул фактылар комплекс пайда кылуу кубулушу табигатта 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 ассоциацияларды пайда кылат. Ошол сыяктуу эле $NaCl$, NH_3 , CH_3COOH ж. б. бирикмелер дагы суюк жана катуу абалдарда келтирилген эмпирикалык формулаларына жооп беришпейт.

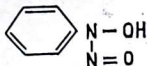
Эрүү процесси эритүүгө алынган заттын эриткичтин молекулалары менен өз ара аракеттенишүүлөрүн шарттаган атайын күчтөргө көз каранды экендиги белгилүү. Эритмедеги иондордун абалы комплекстик бирикменин иондошууга жөндөмдүүлүгүн, демек, комплекстик бирикменин ички жана сырткы сфераларынын түзүлүшүн, лабилдүүлүгүн 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 (сапаттык жана сандык анализ) комплекстик бирикмелер катиондорду ачууда баштапкы реагент катарында, мисалы, Несслердин реактиви $K_2[HgI_4]$ аммонийдин; $Na_3[Co(NO_2)_6]$ калийдин катиондорун ачуу үчүн колдонулат. Комплекс пайда кылуу процесси көпчүлүк катион жана аниондорду сандык аныктоодо жана бири-биринен бөлүүдө кеңири колдонулат. Мисалы: ЭДТА — натрийдин этилендиаминтетраацетаты:



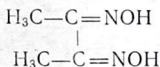
купферон:



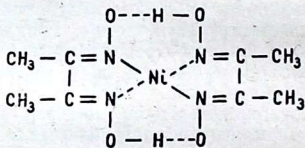
8-оксихинолин



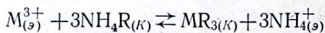
диметилглиоксим



сыяктуу лиганддар көп сандаган катиондорду аныктоо үчүн кеңири колдонулат. Шор суудагы Ca^{2+} иондорун 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, күмүштүн 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 эрин боёгун (помаданы) даярдоого да 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, лантанонддерди, актиноиддерди бири-биринен бөлүү процесстери комплекс пайда кылуу жөндөмдүүлүктөрүнүн түрдүүлүгүнө жана касиеттерине негизделген. Күмүш, алтын, платина металлдарын гидрометаллургиялык жол менен алуунун негизинде алардын цианид-ион менен комплекс пайда кылуу процесстери $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ жатат. Касиеттери окшош элементтерди бири-биринен бөлүүнүн эң ыңгайлуу жолдорунун 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 гальванопластикада нык жана бекем металлдык жабууларды алуу үчүн да комплекстик бирикмелердин ролу чоң.

Комплекстик бирикмелер органикалык синтезде катализатор жана аралык продуктулар катарында да кеңири колдонулат. Алсак, сымаптын туздарынын катышуусунда ацетиленден ацетальдегиддин алынышы, никелдин карбонили же цианидинин катышуусу менен олефиндерди жана ацетиленди конденсациялоо реакциялары ж. б. толуп жаткан реакцияларда комплекстер катализаторлордун ролун аткарышат.

Боёо жана ашатуу процесстеринде да комплекстик бирикмелер кеңири колдонулат. Кебезден жасалган кездемелерди темир менен хромдун туздарынын аралашмасын таасир этип, анан щелочтуу эритмелер менен иштеткенде кездемеге күрөң жашыл түс берген көп ядролуу гидроксокомплекстер чөгөт; жигули, волга автомашиналарынын күнгө чагылып жалтыраган боёкторунун түсүн жездин фталоцианини 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 организмдинде 3% ке жакын төмөнкү металлдардын катиондору: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Go^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , I^- ж. б. бар. Натрий, калий, магний, кальций кандын да, клеткалардын да, сөөктүн да, тиштин да 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 кычкылдануу-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 жайланышып (порфирин кандын кызыл түсүн шарттайт), андан тышкары белоктун эки глобини менен байланышкан.

Биологиялык процесстердин жүрүшүндө гемоглобин алмак-салмак кычкылтекти эки глобиндин биринин ордуна кошуп алып, кайра кычкылтекти органдарга берип турат. Кээ бир заттар CO , H_2S гемоглобин менен O_2 караганда туруктуу бирикме пайда кылышат. Ошондуктан, 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 кеңири 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. колдонулат. ЭДТА бөйрөктөгү ташты да эритет. Диабетти дарылоого колдонулган препарат инсулин-цинктин; сыныкты дарылоого, саркомага (рактын бир түрү) жана анемияга каршы колдонулган коамид (цианокобаламин) — кобальттын; фенилоксидазалар жездин, ал эми каталаза жана пероксидаза темирдин комплекстери болуп эсептелет.

Комплекстик бирикмелердин радиохимияда да ролу чоң. Радиоактивдүү элементтерди бири биринен бөлүү гана эмес радиоактивдүү изотопторду байытууда кеңири колдонулат. Комплекстик бирикмелердин колдонулуштары күндөн күнгө кеңейип бара жатат. Комплекстик бирикмелердин химиясынын терең жана дүркүрөп өрчүшү химия илиминин бир катар жаңы тармактарынын (металлорганикалык, биоорганикалык эмес химия, металлкомплекстик катализ ж. б.) жаралышын шарттады.

5-ГЛАВА

КИСЛОТА ЖАНА НЕГИЗДЕРДИН ТЕОРИЯЛАРЫ

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 боёктордун 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 боёктордун түсүн көктөн-кызылга өзгөртүү жөндөмдүүлүктөрүн алган.

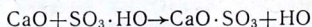
Кийин 1744-жылы Руэлл щелочтор жөнүндөгү көз караштарды бир кыйла кеңейтип, азыр *негиздер* деп аталган бирикмелердин кеңири классын изилдеген. Руэлл кислота менен негиз өз ара аракеттенишкенде туз пайда болорун көрсөткөн. Ошондуктан ал *кислота менен өз ара аракеттенишкенде туз пайда кылган зат негиз* деп аныктама берген.

Руэлл негиздерге щелочторду, щелочтуу жер металл-

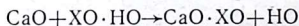
дарынын оксиддерин, металлдардын баарын, кээ бир майларды киргизип туздарды-кычкыл, орто жана негиздик туздар деп бөлгөн. Кийин Лавуазьенин кычкылдануу боюнча иштеринин натыйжасында кислотанын аныктамасын өзгөртүүгө туура келди. Лавуазье кадимки кислоталардын көбү кычкылтектин металл эместер (күкүрт, 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 $\text{HO} \cdot \text{HO}$ деп жазышкан. Мында, HO — 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 аракеттенишүү 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 (мурий) 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) туз кислотасына кислоталык касиеттерди берген суутек болуу керек деген ойду айткан. Гей-Люссак НI менен HCN составында да кычкылтек жок экендигин аныктап, составында кычкылтеги жок кислоталарды *кычкылтесиз кислоталар* деген ат менен бирикмелердин жаңы клас-

сын 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.

§ 45. АРРЕНИУСТУН ТЕОРИЯСЫ

1880—1890-жылдарда пайда болгон С. Аррениустун электролиттик диссоциация теориясына чейин заттарды кислоталык же негиздик касиеттерди алып жүргөн бөлүкчөсү (мисалы, суутек же гидроксил) боюнча кислота же негиздерге бөлүп классификациялашкан. Электролиттик диссоциация теориясы ачылгандан кийин гана кислота менен негиздердин моделин түзүүгө мүмкүн болду. С. Аррениустун теориясы боюнча: *кислота — сууда эригенде суутектин иондорун пайда кылган бирикме; негиз — сууда эригенде гидроксил иондорун пайда кылган бирикме.*

Бул теориянын негизги жоболоруна ылайык кислота менен негиздердин өз ара аракеттениши иондук реакция болуп эсептелет да, нейтралдашуу процесси төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:



Бул теңдеме эритмедеги кайсы гана болбосун күчтүү кислота менен күчтүү негиздин абалын түшүндүрүп, сандык катыштарды алууга мүмкүндүк берди. (5.1) теңдеме нейтралдашуу реакциясынын молдук жылуулук эффектисинин сандык өлчөмү ($\Delta H \approx -56,0$ кДж·моль⁻¹) бирдейлигин түшүндүрөт жана андан бир катар маанилүү корутундулар келип чыгат: а) нейтралдашуу реакциясынын маңызы-процесстин натыйжасында суунун пайда болушунда; б) суутек менен гидроксилдин иондорунан (кислота менен негизден) суу пайда болгондуктан толук нейтралдуу зат болуу керек. Чөйрөнүн кислоталуулугунун же щелочтуулугунун системасын аныктоо (рН шкаласы) суунун нейтралдуулугуна негизделген; в) абсолюттуу амфотердик зат деп жалгыз гана суу эсептелгендиктен, чөйрөнүн кислоталуулугу менен негиздүүлүгүнүн мүнөздөмөсү суунун диссоциациясынын константы болуп эсептелет.

Ошентип, электролиттик диссоциация теориясы кислота менен негиздердин күчү алардын иондошуу жөндөмдүүлүгүнө көз каранды деп эсептейт. $\text{HON} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ процесси үчүн кислотанын кислоталуулугу (C_{H^+}) негиз-

дин — щелочтуулугу (C_{OH-}) төмөнкү катыштан аныкталат:

$$K = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}} \quad (5.2)$$

Теория кислоталардын каталирикалык касиеттерин суутектин иондорунун концентрациясы жана суутектин иондорунун аниондорго караганда кыймылынын тездиги менен түшүндүрдү, б. а. кислотанын суудагы эритмесинин электр өткөргүчтүгү же кислоталык күчү канчалык көп болсо, анын каталирикалык активдүүлүгү дагы ошончо жогору болорун көрсөттү (17-таблица).

17 - т а б л и ц а. Суусуз этанолдо эритилген кумурска кислотасын этерификациялоого түрдүү кислоталардын каталирикалык таасири.

Кислотанын аты	Кислотанын формуласы	Электр өткөргүчтүгү, салыштырмалуу бирдик	Этерификациялоого жасаган кислотанын каталирикалык таасири
Суутек хлориди	HCl	100	100
Пикрин	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	10,4	10,3
Үч хлор-уксус	Cl_3CCOOH	1,00	1,04
Үч хлор-май	$Cl_3C_3H_4COOH$	0,35	0,30
Ди хлор-уксус	$Cl_2CHCOOH$	0,22	0,18

Келтирилген маалыматтардан кумурска кислотасын этерификациялоого катышкан кислоталардын каталирикалык таасири алардын иондошуу даражасына, демек, кислоталык күчүнө көз каранды экендиги көрүнүп турат. 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 касиеттерди 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 жаралышын талап кылды.

§ 46. ПРОТОНДУК ТЕОРИЯ

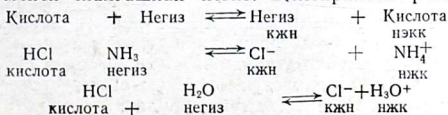
Бул теорияны 1923-жылы Данияда Бренстед жана Англияда Лоури экөө бир убакытта сунуш кылышкан. Булардын көз карашы боюнча: *кислота — протонун берүүгө умтулган зат же протондун донору; негиз — протонду кошуп алууга аракеттенген зат же протондун акцептору*. Протондук теориянын көз карашы боюнча суудагы эритмеде гидроксил иондорун пайда кылган гидроксиди бар заттардагы эле негиз бойдон калат да, пиридин, аммиак ж. б. сыяктуу составында гидроксиди жок толуп жаткан бирикмелер да негиз болуп эсептелет.

Суудагы эритмелерде суутектин ионун пайда кылган составында суутеги бар бирикмелер кислота бойдон калат. Бирок Бренстед-Лоури боюнча сууда эритилсе да, же эритилбей эле суюк, газ же катуу абалда болсо да, кислотанын кислоталык касиеттери толук сакталып кала берет. Алсак, HCl суудагы эритмеде гана суутектин ионун пайда кылгандыктан эмес, ал бардык шартта суутегин бергендиктен кислота болуп эсептелет. Демек, кислота-негиздик реакциялар суунун чөйрөсү менен гана чектелбестен башка эриткичтердин чөйрөсүндө же эриткичи жок шартта деле ишке аша берет.

Протондук теориянын негизги жобосу — кислота менен негиздердин ортосунда жүргөн реакцияларды протонду ээлеп алуу үчүн жүргөн эки негиздин ортосундагы талаш (күрөш) катарында кароо керек.

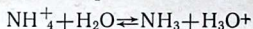
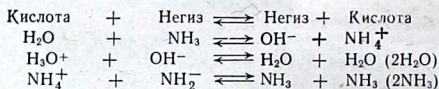
HCl иондошкондо пайда болгон хлордун иондору негиз болуп эсептелет, себеби алар протонду кошуп алууга умтулушат. Мындай кислота-негиздик жупту *жалгашкан жуп* деп аташат, б. а. хлордун иондору — кислотага жалгашкан негиз (кжн), суутектин иондору негиз менен жалгашкан кислота (нжк) болуп эсептелет.

Кислота суутектин ионун бирөөгө бериш үчүн, аны кошуп алгыдай негиз болуу керек. Кислотанын эритмесинде мындай негиздердин ролун эриткич аткарат: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. Мында протонду кошуп алып гидроксоний ионун пайда кылган суу негиз болуп эсептелет. Демек, H_3O^+ негиз менен жалгашкан кислота, ал эми Cl^- кислота менен жалгашкан негиз. Келтирилген реакциянын



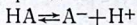
100% ке оң жакты көздөй жүрүшү хлордун иону сууга караганда алда канча начар негиз экендигин туюндурат. Жалпы алганда күчтүү кислота менен жалгашкан негиз — начар негиз, ал эми начар кислота менен жалгашкан негиз — күчтүү негиз болот же күчтүү кислота начар негиз менен, начар кислота күчтүү негиз менен жалгашса, бирикмелердин туруктуулугу жогору болот.

Кислота жана негиздер протолиттер, ал эми алардын ортосундагы реакциялар протолиттик реакциялар деп аталат. Бир катар мисалдарды келтирели:



Ошентип, молекулалар да, иондор да эриткич да 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 же негиздүүлүгү чөйрөнүн кислоталуулугуна же негиздүүлүгүнө жараша өзгөрөт. Суу азот кислотасына (күчтүү кислота) салыштырмалуу негиз, ал эми аммиак гидразинге (күчтүү негиз) салыштырмалуу кислотанын ролун аткарат. Бирок күчтүү азот кислотасы өтө күчтүү хлор кислотасына HClO_4 салыштырмалуу негиздин ролун аткарат. Протондук теорияга ылайык заттардын кислота-негиздик касиеттери протолиттик реакциянын термодинамикасы менен аныкталат:



Бул реакция үчүн протондун активдүүлүгү a_{H^+} баштапкы заттын (HA) кислоталуулугун туюндурса, анын тескери чоңдугу $1/a_{\text{H}^+}$ негиздин (A^-) негиздүүлүгүн туюндурат. Жалпы учурда кислота-негиздик реакцияны төмөнкүдөй теңдеме менен туюндурдууга болот: $\text{A}_1 + \text{B}_1 \rightleftharpoons \text{A}_2 + \text{B}_2$. Мындан тең салмактуулуктун термодинамикалык константасы:

$$K = \frac{a_{\text{A}_2} \cdot a_{\text{B}_2}}{a_{\text{A}_1} \cdot a_{\text{B}_1}} \quad (5.3)$$

Бул туюндурма A_1 кислотасынын B_1 негизге карата салыштырма кислоталуулугунун туюндурмасы болуп эсептелет. Негиз B_1 адатта эриткич. Эриткич суу болсо HA кислотасынын күчү Аррениустун теориясы сыяктуу эле иондошуу константасы аркылуу туюндурулат:

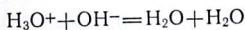
$$K = K' \cdot a_{H_2O} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (5.4)$$

Бренстед-Лоуринин протондук теориясы кайсы гана болбосун эриткичте (чөйрөдө) жүргөн протолиттик реакцияларды жеткиликтүү так түшүндүрөт. Теорияга ылайык бир эле затка кислота же негиз деген бир беткей түшүнүктү толук ыйгарып коюуга болбойт, себеби ал зат шартына жараша кислотанын да, негиздин да ролун аткара алат. Протолиттик теория түрдүү эриткичтерде кислота менен негиздердин күчүн салыштыруунун жолдорун, алардын ар бирине таандык протолиттик өзгөчөлүктөрү менен катар, алар эритилген эриткичтин диэлектрик турактуулугунун таасирин да эске алуу керек экендигин көрсөттү. Бул маалыматтардын натыйжасында кислоталар менен негиздер катализдеген суюлтулган эритмелердеги реакциялардын кинетикасын түшүнүү мүмкүн болду. 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. Теорияга ылайык кислота менен негиздер өз ара аракеттенишкенде жаңы кислота жана жаңы негиз пайда болгондуктан, кислота менен негиздин өз ара нейтралдашуу шартын канааттандырбайт. Бренстед-Лоури боюнча нейтралдашуу реакциясы төмөнкү теңдеме менен туюндурат:

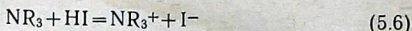


Реакциянын натыйжасында бир эле зат — суу пайда болгондугу көрүнүп турат. Бирок бул суунун бир молекуласын негиз, экинчисин кислота деп кароонун кажаты барбы? Эгерде андай кароо керек болсо, ал эмнени туюндурат?

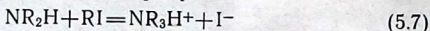
4. Кислота-негиздик реакциянын маңызын протондун бир бөлүкчөдөн экинчи бөлүкчөгө өтүшү туюндурат. Эми төмөнкү процессти карап көрөлү:



Бул реакцияда протон катышпайт, демек, Бренстед-Лоури боюнча кислота — негиздик реакция болуп эсептелбейт. Ал эми төмөнкү реакцияны алсак:



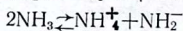
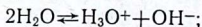
Бренстед-Лоури боюнча кислота-негиздик реакция болуп эсептелет, себеби реакцияда протон катышып жатат. Бул эки реакциянын механизмдинде эч айырма жок экендиги (5.5) жана (5.6) тендемелерден көрүнүп турбайбы. Же дагы бир реакцияны алып көрөлү:



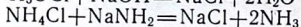
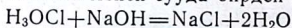
Бул реакциянын натыйжасында Бренстед-Лоури боюнча негиз менен жалгашкан кислота — NR_3H^+ жана кислота менен жалгашкан негиз I^- пайда болду. Келтирилген маалыматтар протондук теориянын шарттуулугун ачык далилдеп жатат. Ошентип, бул теория дагы көп эксперименталдык фактыларды түшүндүрө албады.

§ 47. СОЛЬВОСИСТЕМАЛАРДЫН ТЕОРИЯСЫ

С. Аррениустун кислота-негиздик реакциялары суудагы эритмелер менен гана чектелип, башка шарттарда жүргөн реакцияларды изилдөөдө бир катар карама-каршылыктарга алып келгендигин көрсөткөнбүз. Көп сандаган тажрыйбалар суюк аммиак менен сууда жүргөн бир катар реакциялардын окшоштугун көрсөттү. Мисал катарында аммиак менен суунун диссоциациясын алып көрөлү:

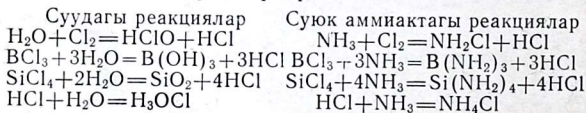


Күчтүү негизди күчтүү кислота менен нейтралдаштыруу процесси суюк аммиак менен сууда бирдей эле жүрөт:

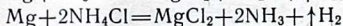
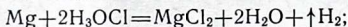


кислота + негиз = туз + эриткич

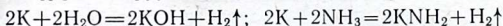
Көпчүлүк процесстерге мүнөздүү бул сыяктуу реакцияларды изилдөөнү XIX кылымдын аягында Франклин баштаган. Кислота жана негиздердин аммоно-жана аква-системалары абдан окшош. Бул окшоштукту аммоний менен гидроксоний иондорун сольватталган протон катарында карасак айкын байкалат. Төмөнкү бир катар реакцияларды салыштырып карап көрөлү:



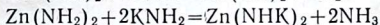
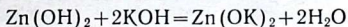
Кэди суутек хлоридинин кристаллогидраты $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ менен суюк аммиактагы суутек хлориди $\text{HCl} \cdot \text{NH}_3$ негизги белгилери боюнча окшош экендигине далил катарында төмөнкү реакцияларды келтирген:



Активдүү металлдар суу менен да, аммиак менен да суутекти сүрүп чыгаруу менен реакциялашат:



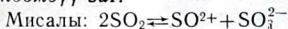
Металл эместердин амид, имиддери жана аммонийдин туздары кислоталык касиеттерди (аммонокислоталар) көрсөтсө, металлдардын амиддери щелочтор сыяктуу эле негиздик касиетти (аммононегиздер) көрсөтүшөт. Амфотердик гидроксиддер менен амиддер ашык алынган щелочтор менен амиддерде эришет:



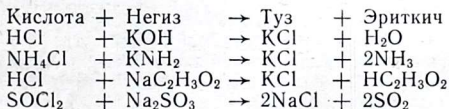
Кэди жана Элсейдин (1928) аныктоолору боюнча:

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. Ошондуктан Аррениустун теориясына таандык кемчиликтер сольвосистемалардын теориясына да тиешелүү.

Бул теория ар бир эриткичтин өзүнө таандык кислотасы жана негизи болушун талап кылат да, нондошпогон эриткичтерде кислота-негиздик реакциялардын жүрүү мүм-

күндүгүн жокко чыгарат. Чындыгында аммиак менен туз кислотасы сууда гана эмес бензолдо же башка эриткичте эритилсе да, же эриткичи жок эле газ абалында өз ара аракеттенише да бир эле зат — аммоний хлоридин пайда кылары шексиз.

§ 48. ЛЬЮИСТИН ТЕОРИЯСЫ

Алгач 1923-жылы эле Льюис жуп электрондор менен түшүндүрүлгөн кислота менен негиздердин биринчи системасын сунуш кылып, кийин өзүнүн көз караштарын тереңдетип толук иштеп чыкты. 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;

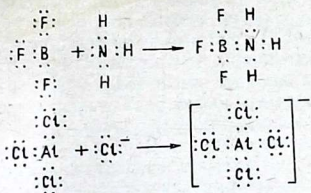
4. Кислота жана негиздердин катализикалык касиеттери көп процесстерди тездетүүдө чоң роль ойношот.

Льюис кислота, негиздердин бул мүнөздүү бөтөнчөлүктөрүн, алардын электрондук структурасы, координациялык байланыштарынын жаратылышы менен негиздеди.

Льюистин аныктоосу боюнча: *кислота — коваленттик байланышты пайда кылууга жуп электронду кабыл алган зат, б. а. жуп электрондун акцептору; негиз — коваленттик байланыш пайда кылууга өзүнүн жуп электронун берген зат, б. а. жуп электрондун донору.*

Мисалы: $\text{H}^+ + \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:H}^- = \text{H}:\ddot{\text{O}}\text{:H}$

Реакциянын жыйынтыгына ылайык гидроксил ионундагы кычкылтектин атомунун үч 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, радикал 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, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ комплексинде жездин ионуна аммиактын ар бир молекуласы бирден жуп электронду жалпы пайдаланууга берди, ал эми жездин иону 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: $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$

Эгерде эриткичте негиз эритилсе, ал эриткичтин аниондорунун концентрациясын көбөйтөт: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ Льюистин кислоталарын индикаторлордун катышуусунда титрлөөгө болот. Алсак, SnCl_4 , BCl_3 сыяктуу заттардын бензол, толуол, хлор — бензолдогу эритмелери үчметиамин же пиридин менен (индикаторлор — тимолблау же цианин) жакшы титрленишет. Металлдардын мындай галогениддери кислота-негиздик катализде кеңири пайдаланылат. Бул теориянын өтө кеңдиги, анын негизги кемчиликтеринин бири болуп эсептелет H_2SO_4 , HCl сыяктуу протондуу кислоталарды бул теория жеткиликтүү түшүндүрө албайт. Льюистин теориясына ылайык кислота жуп электронду кошуп алуу керек, ал эми протондуу кислоталарда мындай процесс ишке ашпайт. Муну Льюис төмөнкүдөй кыйыр жолдор менен түшүндүрүүгө аракеттенет. HX кислотасы менен B негизинин ортосундагы реакцияда алгач суутектик байланыштын натыйжасында аралык бирикме ($\text{B}\dots\text{HX}$) пайда болот. Андан кийин ал аралык бирикме ($\text{B}\dots\text{HX}$) ажырап, нейтралдашуу реакциясынын продуктулары ($\text{HB} + \text{X}$) пайда болот. Минтип баштапкы кабыл алган жоболордон четтеп көп баскычтуу

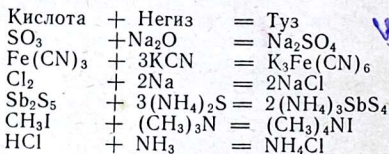
божомолдоолордун жардамы менен кислоталарды, негиздерди түшүндүрүү түп тамырынан бери туура эмес экендиги түшүнүктүү. Теориянын дагы бир орчундуу кемчилиги, кислоталардын күчүн аныктоого мүмкүндүк бербейт. Льюис боюнча кислота же негиздин күчү реакциялашкан заттардын жаратылышына, реакциянын шартына жараша өзгөрө берет. Алсак, $[\text{BeF}_4]^{2-}$ комплекси $[\text{CuF}_4]^{2-}$ комплексинен туруктуу, демек, Be^{2+} катионунун кислоталуулугу Cu^{2+} ионунун кислоталуулугунан жогору, ал эми булардын тетраминдеринде, тескерисинче $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 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.

§ 49. УСАНОВИЧТИН ТЕОРИЯСЫ

М. И. Усановичтин теориясынын жоболорунун негизгилеринин биринде кайсы гана болбосун туз пайда кылуу менен жүргөн химиялык реакция кислота менен негиздин өз ара аракеттенишинин натыйжасы деп айтылат. Мындан кислота менен аракеттенишип туз пайда кылган зат — негиз, жана, тескерисинче, негиз менен реакцияланышып туз пайда кылган зат — кислота деген корутунду келип чыгат.

Усановичтин аныктоосу боюнча: *кислота — катиондорун (протонун да) берген, же аниондор менен (электрон менен да) кошула алган, же туз пайда кылуу менен негизди нейтралдаштырган зат; негиз — аниондорун (электронун да) берүүгө жөндөмдүү, же катиондор менен кошула алган, же туз пайда кылуу менен кислотаны нейтралдаштырган зат.*

Демек, Усановичтин аныктамасы жогоруда келтирилген бардык кислота жана негиздердин теорияларын ичине камтыйт. Мисалы:



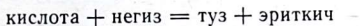
Кислота жана негиздердин бул оң-терс же позитивдик негативдик теориясынын негизги жоболору эритмелердин электр өткөргүчтүгүнүн себептерин изилдөөдөн келип чык-

кан. Теориянын көз карашы боюнча электролит — иондордон турган зат, б. а. туз. Демек, электр өткөргүчтүк — эритменин компоненттеринин кислота — негиздик аракеттенишүүлөрүнүн натыйжасы болуп эсептелет. Мисалы, мышьяк (III) хлориди негиздик касиеттерге ээ болгон заттар менен электр тогун өткөрүүгө жөндөмдүү эритмелерди пайда кылат. Бул реакцияларда мышьяктын (III) хлориди менен аракеттенишкен негиздин күчү көбөйгөн сайын эритменин электр өткөргүчтүгү өсүп отурат, б. а. реакциялашкан заттардын өз ара аракеттенишүү даражасы теңдейт.

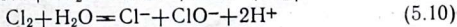
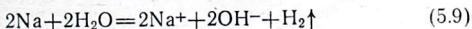
Кислота-негиздик аракеттенишүүлөрдүн критерийи катары эритменин электр өткөргүчтүгү (туздун пайда болушу) гана эмес, индикаторлордун катышуусунда титрленүү жөндөмдүүлүгү да алынган. Мисалы, мышьяк (III) хлоридин пиридин менен титрлөө мүмкүн:



Кислота менен негиз химиялык антагонисттер. Алардын карама-каршы касиеттери нейтралдашуу процессинде азаят, б. а. берилген кислотаны берилген негиз менен нейтралдаштыруудан алынган зат (туз) баштапкы заттарга салыштырмалуу өлчөмдө гана нейтралдуу болот. Абсолюттук нейтралдуу деген түшүнүк болууга мүмкүн эмес. Демек, кислота менен негиздин ортосундагы реакция дайыма заттардын кислоталык жана негиздик касиеттерин азайтуучу, б. а. нейтралдаштыруучу багытка карай жүрөт. «Кычкыл», «нейтралдык», «негиздик» деген түшүнүктөр заттардын салыштырмалуу касиеттери. Берилген зат кайсы зат менен аракеттенишип пайда болгондугуна байланыштуу кычкыл, нейтралдуу же негиздик деп айтабыз. Нейтралдашуу реакциясынын айрым учурлары төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:

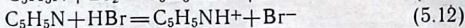
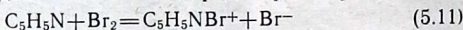


Мындай реакция ар бир эриткич үчүн мүнөздүү болсо да, бардык учурда туз пайда болот. Туз кычкылдануу-калыбына келүү процесстеринин натыйжасында да пайда болот. Демек, кычкылдануу-калыбына келүү процесстери кислота-негиздик реакциялардын айрым учуру болуп эсептелет. Мисалы:

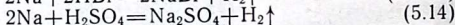
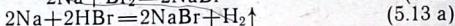


Бул реакцияларда негиз — натрий суунун аниондорунун

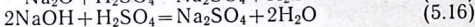
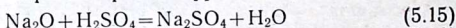
концентрациясын, ал эми кислота хлор суунун катиондорунун концентрациясын көбөйтүп жатат (негиз кислотага электронун берген зат). Келтирилген реакциялар типтүү окистендиргич — галоген (хлор) ачык кислоталык касиетти, калыбына келтиргич — металл (натрий) негиздик касиетти көрсөткөнүн айгинелейт. Эми кислота-негиздик реакциялардын башка мисалдарын карап көрөлү:



Бул эки реакция бири-биринен негиздүү эч айырмасы жок. Мында галоген (бром) негиз (пиридин) менен суутек бромиди сыяктуу эле аракеттенишип жатат. Натыйжада негиз — пиридин менен кислота — бром өз ара бири-бирин нейтралдаштырып электролит (туз) пайда болду (5.11-теңдеме). Бул реакция кычкылдануу-калыбына келүү реакциясы болуп эсептелет, себеби бромдун эки атомунун бири кычкылданып, экинчиси калыбына келди, ал эми (5.12) реакция кычкылдануу-калыбына келүү реакциясы эмес. Төмөнкү реакциялардын бардыгы кычкылдануу-калыбына келүү реакциялары:

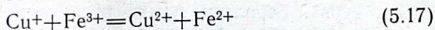


Келтирилген реакцияларда металл (натрий) түрдүү кислоталарды (бром, суутек бромиди, күкүрт кислотасы) нейтралдаштырып туз пайда кылды. Булар да кычкылдануу-калыбына келүү реакциялары болуп эсептелет. Эми акыркы (5.14) реакцияны төмөнкү реакциялар менен салыштырсак бири-биринен принциптүү эч айырмасы жок:



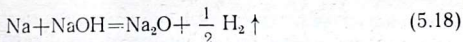
(5.14—5.16) реакцияларда күкүрт кислотасы түрдүү негиздер (Na , Na_2O , NaOH) менен нейтралдашуу процессине катышып бир эле тузду (Na_2SO_4) пайда кылды. Аррениус боюнча (5.16) реакция гана, Бренстед боюнча (5.15, 5.16) реакциялар гана нейтралдашуу реакциялары болуп эсептелет. Ал эми Льюис боюнча (5.14—5.16) реакциялардын бири да кислота-негиздик реакцияга жатпайт, себеби күкүрт кислотасынын составында, көпчүлүк суутектүү кислоталар сыяктуу эле электрону жетишпеген бир да атом жок же башкача айтканда негиз менен кислотанын ортосунда коваленттик байланыш ишке ашпайт.

Жогоруда келтирилген мисалдардын ичинен (5.13, 13 а, 5.14) реакциялар кычкылдануу-калыбына келүү реакциялары болуп эсептелишет. Бул жобо кычкылдануу-калыбына келүү реакциялары кислота-негиздик аракеттенишүүнүн айрым учуру экендигин айгинелейт. Демек, бардык кычкылдануу-калыбына келүү реакциялары кислота-негиздик процесс болуп эсептелет. Мисалы:



Бул реакциядагы кислоталуулугу көбүрөөк Fe^{3+} кислоталуулугу азыраак Cu^{+} менен аракеттенишип, кислоталуулуктары аралык мааниге ээ болгон эки бөлүкчө (Fe^{2+} , Cu^{2+}) пайда болду.

Ар бир зат шартына жараша кычкылдандыргыч да, калыбына келтиргич да боло алат же бир эле зат реакциялашкан заттын жаратылышына жараша кычкылдандыргыч да, калыбына келтиргич да боло алат. Демек, кычкылдануу жана калыбына келүү түшүнүктөрү заттардын функциясын, касиетин, туюндургандыктан кислота жана негиз белгилүү бир заттардын классы эмес, ар бир затка мүнөздүү функциясы болуп эсептелет. Ошондуктан заттардын негиздүүлүгү же кислоталуулугу бири-бирине салыштырмалуу көп же аз болот. Мисалы, эки негиздин ортосундагы реакцияны алсак:

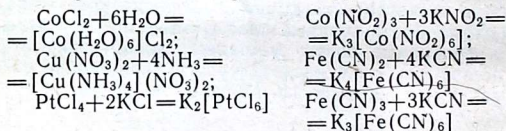


(5.18) реакцияда металл түрүндөгү натрий-негиз, ал эми натрийдин жеги — кислотанын ролун аткарып жатат, же металл түрүндөгү натрийге (өтө күчтүү негизге) карата күчтүү негиздердин бири NaOH кислотанын ролун аткарып жатат. Заттарды системалоо алардын составы, түзүлүшү, функционалдык группалары ж. б. мүнөздүү касиеттерине жараша жүргүзүлөт. Алсак, оксиддер, гидриддер, нитриддер, сульфиддер, спирттер, кетондор, альдегиддер ж. б. сыяктуу заттардын класстары салыштырмалуу түшүнүк эмес. Оксиддерди алсак, алардын кислоталуулугуна карабастан, бардыгынын составында кычкылтек болгондуктан бир класска таандык, карбон кислоталары алардын кислоталуулугунун түрдүүлүгүнө карабастан бардыгында карбоксил группасы болгондуктан жараша бир класска бириктирилген. Ал эми заттын кислоталык же негиздик касиеттери болсо салыштырмалуу түшүнүк. Берилген бөлүкчөнү кислота же негиз деп жалпы айтпастан алар менен реакциялаша турган башка бө-

лүкчөлөрдүн касиетине карата кислота же негиз деп карайбыз.

Ар бир затка амфотердүүлүк мүнөздүү болгондуктан, берилген затты кислота же негиз деп класстарга бөлүү таптакыр туура эмес. Кислоталуулук функциясы бардык затка мүнөздүү, туздар кислота-негиздик касиеттерди көрсөтөт, себеби ар бир туз катион-кислота жана анион-негизден турат. Берилген туздун кислота-негиздик касиети реакциялаша турган экинчи заттын кислота-негиздик мүнөзүнө жараша бааланат. Алсак, сууга карата начар кислоталык касиетти көрсөткөн аммоний хлориди, аммиакка карата күчтүү кислотанын, ал эми уксус ангидридине карата негиздин ролун аткарат.

Катиондордун кислоталык касиеттерин координациялык бирикмелерди пайда кылуу жөндөмдүүлүгүнө жараша жеңил байкоого болот. Мисалы, катиондор дайыма негиздерди (аммиак, суу же аниондор) кошуп алып комплекстерди пайда кылары белгилүү:



Келтирилген реакциялардын теңдемелери комплекстик бирикмелердин пайда болуу процесстери кислота-негиздик реакциялар экендигин ачык айкын көрсөтүп жатат. Ошентип, *кислоталуулук жана негиздүүлүк бардык заттарга мүнөздүү функционалдык сапат болуп эсептелет.*

М. И. Усановичтин теориясы мурунку бардык кислота-негиздик теорияларды ичине алган бирдиктүү жалпы теория болуп эсептелет.

Биз келтирген теориялардан башка дагы бир катар теориялар бар, бирок алар жогорку айтылган теорияларга маңыздуу эч нерсе кошо албады. Алсак, Эберт-Конопиктин донор-акцептордук кислота жана негиздери, Люкс-Флуддун оксиддердин реакциялары жөнүндөгү теориясы, ж. б. теорияларды Льюистин да, Усановичтин да теориясына киргизүүгө болот. Акырында дагы бир айтып кете турган теория Милликен иштеп чыккан кислота-негиздердин кванттык-механикалык теориясы. Бул теория Усановичтин теориясы сыяктуу абдан кеңири, бирок өтө татаал.

Ошентип, келтирилген кислота-негиздердин теорияларынын кайсынысын кайсы учурда колдонуу керек экенди-

ги, берилген тажрыйбада алынган маалыматтарды туура түшүндүрүшү менен аныкталат. Бир процессти бир теория жеңил жана жакшы түшүндүрсө, башка процессти экинчи бир теория туура жана так түшүндүрүшү мүмкүн.

§ 50. КИСЛОТАЛАРДЫН ЖАНА НЕГИЗДЕРДИН КҮЧҮ

Льюис менен Усановичтин теориялары кислота-негиздердин күчүн так бир беткей аныктоого мүмкүндүк бербейт. Ал эми протондуу кислотанын күчү $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ реакциясы үчүн (5. 2) теңдеме боюнча жеңил аныкталат. Суутектин ионун кабыл ала турган негиз болбосо, кислота суутегин бере албайт да, теңдештиктин константасын аныктоо мүмкүн эмес. Ошондуктан, практикада төмөнкүдөй теңдештиктин теңдемесин кароо керек:



Мында, В — жардамчы негиз. Жардамчы негиз суу болсо, (5. 19) теңдеме: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ менен туюндурулмак. Мындай шартта жардамчы кислота-негиздин жалгашкан жубу $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ болгондуктан процесстин константасы төмөнкү катыштан аныкталат:

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.20)$$

Суунун активдүүлүгү турактуу болгондуктан:

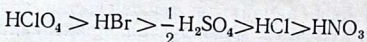
$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (5.20a)$$

Кислоталардын иондошуу константаларын аныктоонун бир катар ыкмалары иштелип чыккан. Алардын эң жөнөкөйү өтө суюлтулган эритмелер үчүн (5. 20) теңдемедеги заттардын активдүүлүгүн, алардын концентрациясы менен туюндуруу.

Сууда эритилген күчтүү кислоталардын (HCl , H_2SO_4 , HClO_4 ж. б.) салыштырма күчүн аныктаганда, алардын иондошуу константасынын сандык маанилери чексиз чоң болот, себеби толук иондошушат. Эриткичтин бул касиети *нивелирлөө эффектиси* деп аталат. Эриткичтин негиздик касиети канчалык көп болсо, анын нивелирлөөчү эффектиси ошончо чоң болот. Муну суюк аммиактагы кислотанын иондошуу константасынын даражасынын өзгөрүшүн ченөө менен көрсөтүүгө болот. Сууда өтө аз иондошкон бензол кислотасы, суюк аммиакта өтө жакшы иондошот, себеби аммиактын негиздүүлүгү сууга караганда алда кан-

ча жогору. Ошондуктан бир эриткичтеги кислотанын күчүн экинчи бир эриткичтеги ошол эле кислотанын күчү менен салыштырууга болбойт.

Кислотанын күчүн салыштыруу үчүн апротондук эриткичти пайдаланса жакшы болор эле, себеби андай эриткич протонду кошуп ала албайт жана бере албайт. Бирок диэлектрлик турактуулугунун сандык маанилери кичине болгондуктан мындай эриткичтерди пайдалануу ыңгайсыз. Ошондуктан, диэлектрлик турактуулугу аз кычкыл эриткичте (мисалы, суусуз уксус кислотасы) бир катар күчтүү кислоталардын күчү аныкталып, алардын күчү төмөнкү иретте өзгөрөрү байкалган:

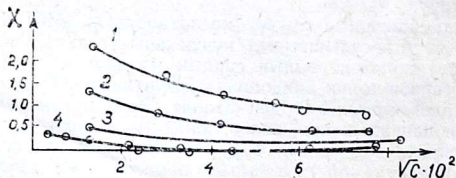


61-сүрөттөн HClO_4 өтө күчтүү кислота ал эми HNO_3 начар кислота экендиги көрүнүп турат. Эритмелердеги кислоталардын электр өткөргүчтүгүнүн ийри сызыктары начар электролиттерге мүнөздүү сызыктарга окшош болушунун себеби уксус кислотасынын диэлектрлик турактуулугунун кичине сан экендиги менен түшүндүрүлөт.

Кычкылтексиз кислоталар күчүнүн өзгөрүшү боюнча төмөнкү иретте жайланышат:

Кислота: NH_3 PH_3 H_2O H_2S H_2Se H_2Te HF HCl HBr HI
 рК: 35 27 16 7 4 3 3 -7 -9 -10

Бул маалыматтар мезгилдер жана группалар боюнча белгилүү бир ирет боюнча элементтердин касиеттеринин өзгөрүшүн баяндайт. Мезгилдерде (NH_3 , H_2O , HF же PH_3 , H_2S , HCl ж. б.) солдон оңго карай кислоталык касиеттери күчөп, ошол эле иретте элементтердин терс электрдүүлүгү көбөйүп жатат. Группаларда болсо жогорудан төмөн карай (H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te же HF , HCl , HBr , HI) элементтин терс электрдүүлүгү азайып, тескерисинче кислоталык



61-сүрөт. Суусуз уксус кислотасында минералдык кислоталардын электр өткөргүчтүгүнүн ийри сызыктары: 1. HClO_4 ; 2. HBr ; 3. H_2SO_4 ; 4. HCl ; 5. HNO_3 .

касиеттери (кислоталык күчү) көбөйүп жатат. Элементтин терс электрдүүлүгүнүн азайышы менен кислоталуулугунун өсүшү берилген элементтин суутек менен байланышы азайган сайын, анын иондошуу жөндөмдүүлүгүнүн өсүшү, демек, кислоталуулугунун көбөйүшү менен түшүндүрүлөт. Бирикменин суутекти жеңил берүү жөндөмдүүлүгү молекуланын диполдук моментинин чоңоюшу менен көбөйөт. Ал эми молекуланын диполдук моментинин өлчөмү бир жагынан элементтин терс электрдүүлүгүнүн өсүшү менен чоңойсо, экинчи жагынан элементтин радиусунун чоңоюшуна жараша суутек менен байланышынын азайышы менен чоңоёт. Суутектин галогениддеринин байланыш энергиялары $E_{байл.}$ ОК же 273°C : $\text{HF} \approx 560 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, ... $\text{HI} \approx 300 \text{ кДж} \cdot \text{молго}^{-1}$ чейин азаят. Мындай байланыш энергияларынын азайышынын келтирилген ирети алардын группаларда жогорудан төмөн карай кислоталык касиеттеринин көбөйүшүнө алып келет. Ал эми NH_3 , H_2O , HF катарында кислоталык касиеттеринин көбөйүшү, мезгилдерде элементтердин терс электрдүүлүгүнүн өсүшүнө дал келет.

Көп сандаган тажрыйбалык маалыматтарды жыйынтыктап кычкылтектүү кислоталарды pK маанисине жараша төрт топко бөлүшкөн (18-таблица).

18-таблица. Кычкылтектүү кислоталардын топтору.

I $\text{X}(\text{OH})_n$		II $\text{XO}(\text{OH})_m$		III $\text{XO}_2(\text{OH})_p$		IV $\text{XO}_3(\text{OH})_q$	
кислота	pK	кислота	pK	кислота	pK	кислота	pK
$\text{Te}(\text{OH})_6$	(8,8)	$\text{PO}(\text{OH})_3$	2,1	$\text{SO}_2(\text{OH})_2$	(-3)	$\text{ClO}_3(\text{OH})$	-10
$\text{Ge}(\text{OH})_4$	8,6	$\text{AsO}(\text{OH})_3$	2,3	$\text{SeO}_2(\text{OH})_2$	(-3)		
$\text{As}(\text{OH})_3$	9,2	$\text{SO}(\text{OH})_2$	1,9	$\text{IO}_2(\text{OH})$	0,8		
$\text{Cl}(\text{OH})$	7,2	$\text{SeO}(\text{OH})_2$	2,6	$\text{ClO}_2(\text{OH})$	-1		
$\text{Br}(\text{OH})$	8,7	$\text{ClO}(\text{OH})$	2,0	$\text{NO}_2(\text{OH})$	-1,4		
$\text{I}(\text{OH})$	11,0	$\text{IO}(\text{OH})$	1,6				

Бир топко таандык кислоталардын түзүлүшү окшош: I-топко кирген кислоталарда суутектин бардыгы борбордук атом менен кычкылтек аркылуу байланышкан. II, III жана IV-топко таандык кислоталардын составында кислота пайда кылган элемент менен түздөн-түз байланышкан кычкылтектин атомдорунун саны улам бирге көбөйүп отурат, аны менен катар кислоталардын күчү да өсөт. Берилген структурага таандык кычкылтектүү кислотанын күчү бор-

бордук атомдун радиусунун чоңоюшу менен азаят. Алсак, $\text{Cl}(\text{OH})$, $\text{Br}(\text{OH})$, $\text{I}(\text{OH})$ кислоталардын $pK=7,2; 8,7$ жана $11,0$ б. а. келтирилген иретте хлордон иодду карай кислоталык күчү азаят.

Берилген кислота менен негизди гидроксид катарында карап, анын кислота, негиз же амфолитке таандык экендигин алардын иондук потенциалдарынын (ϕ) өлчөмүнө жараша чечүүгө болот. Эгерде $\sqrt{\phi} < 2,2$ болсо гидроксид — негиз; $2,2 < \sqrt{\phi} < 3,2$ болсо гидроксид — амфолит, ал эми $\sqrt{\phi} > 3,2$ болсо гидроксид — кислота болуп эсептелет.

Ошентип, берилген кислота менен негиздин күчүн так, бир түрдүү аныктоо үчүн азыркы мезгилде белгилүү методдор менен теорияларды дагы тереңдетип, изилдөөлөрдү дагы кеңейтип улантуу керек экендиги шексиз.

6-ГЛАВА

ХИМИЯЛЫК ПРОЦЕССТЕРДИН ЭНЕРГЕТИКАСЫ

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, газда кайнап турган чөөгүнгө кол тийгизип көрүп анын ысык экендигин сезебиз. Газды өчүрүп белгилүү бир убакыттан кийин чөөгүндүн сууп, муздап калганын көрөбүз. Мындан биз чөөгүн жылуулугун өзүн курчаган айлана-чөйрөсүнө берет деген маанилүү корутундуга келебиз. Ушул эле тажрыйбаны термометрдин жардамы менен ченеп так аткарсак дагы ошол эле корутундуга келмекпиз. Ошентип, жылуулук дайыма ысык нерседен муздак нерсеге берилет экен. Демек, суу ойдундан тоону карай акпаган сыяктуу эле, муздак нерседен жылуулук энергиясы көп нерсеге өтпөйт.

Эми химиялык кубулуштарга кайрылсак жаратылышта эркин абалда натрий же фтор такыр 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 бөлүнгөндүгүн көрөбүз. 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 алабыз. Ал гана эмес реакциянын теңдештигинин константасын эсептеп таап ала алабыз. Химиялык процесстин динамикасын жана жүрүү мүнөзүн изилдөөнүн натыйжасында практиканын талаптарын канааттандыргандай касиеттерге ээ болгон заттарды алуунун оптималдык жолдорун табуу термодинамиканын закондоруна негизделген. Эми термодинамиканын негизги жоболорун жана закондорун кароодон мурун жалпы түшүнүктөргө токтололу.

§ 51. ТЕРМОДИНАМИКА ЖӨНҮНДӨ ЖАЛПЫ ТҮШҮНҮКТӨР

Эксперимент жасай турган объектибизди айлана-чөйрөдөн бөлүп алып анан изилдөө ыңгайлуу. Мындай чөйрөдөн (мейкиндиктен, ааламдан) бөлүнгөн заттардын тобу *система* деп аталат. Стаканда эритмелердин ортосунда реакция жүрүп жатат десек, стакандын ичиндеги реакциялашкан заттар система болот да, стакан, аба жана аларды курчаган нерселердин баары чөйрө деп аталат. Газдардын ортосунда тажрыйба жүргүзүлгөндө так маалыматтарды алуу үчүн өтө бекем жабылган идиштерди колдонуу керек. Мында идиштин ичиндеги газдар система, ал эми идиш, аны курчаган аба, ж. б. лардын бардыгы чөйрө болуп эсептелет. 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 (түюк) система* деп аталат. Чөйрө менен массасын да, жылуулугун да алмашуу мүмкүн болгон система — *ачык система* деп аталат.

Система бир нече фазадан турса *гетерогендик*, бир эле фазадан турса *гомогендик система* деп аталат. Демек, ге-

терогендик 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. Демек, кайсы гана болбосун параметрлердин биринин өзгөрүшү ага жараша системанын абалынын өзгөрүшүнө алып келет.

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 кучтун (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 жумушун анын сырткы басымга каршы жасаган таасири менен ченелет. Сырткы басымды $P_{\text{сырт}}$ менен белгилесек, газдын кеңейгенде аткарган жумушу $P_{\text{сырт}} \cdot (V_2 - V_1)$ же $P \cdot \Delta V$ болот. Эгерде 1 л кысылган газ 1 атмосферага барабар сырткы басымды жеңип 10 литрге чейин кеңейсе, анын көлөмүнүн өзгөрүшү $\Delta V = 10 - 1 = 9$ л болот. Демек, чөйрөнүн таасирине карата системанын аткарган жумушу 9 л · атм (1 л · атм = 24,206 кал) барабар болот.

Бардык химиялык реакцияларда заттар өзгөрүп, жаңы заттар 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 бөлүп чыгаруу менен жүргөн реакциялар *экзотермиялык*, ал эми жылуулук сиңирүү менен жүргөндөрү — *эндотермиялык 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, автоклавда же калориметрлик бомбаларда) жүрөт.

Туруктуу басымда жүргөн процесстер — *изобардык*, ал эми туруктуу көлөмдө жүргөндөрү — *изохордук процесстер* деп аталат.

§ 52. ИЧКИ ЭНЕРГИЯ. ЭНТАЛЬПИЯ

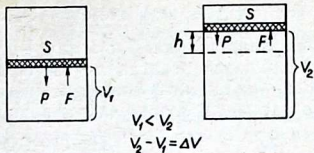
Системанын ички энергиясы (U) — атомдордун, молекулалардын, ядролордун, электрондордун кыймыл энергиялары, ядронун ички энергиясы, молекула аралык өз ара аракеттенишүү энергиялары ж. б. куралган системанын толук энергиясын, б. а. 1 моль заттын бардык формадагы энергияларынын жалпы санын туюндурат. Энергиянын ар түрдүү формаларынын эквиваленттүүлүгүн тажрыйба жүзүндө далилдөө, бардык физикалык жана химиялык айланыштарда энергия бардан жок болбойт, жоктон пайда болбойт (термодинамиканын биринчи закону) деген корутундуга алып келген.

Кандайдыр бир система жылуулук (Q) сиңирүү менен бир абалдан экинчи абалга өтүү дейли. Жалпы учурда система сиңирип алган жылуулук анын ички энергиясын өзгөртүүгө (ΔU) жана сырткы күчтөргө каршы жумуш (A) аткарууга сарп кылынат:

$$Q = \Delta U + A \quad (6. 1)$$

Бул теңдеме энергиянын сакталуу законун (термодинамиканын биринчи законун) туюндурат да, системанын аткарган жумушу (A) менен ички энергиянын өзгөрүшүнүн (ΔU) суммасы системага сырттан таасир кылган жылуулукка (Q) барабар экендигин туюндурат. Мисалы, поршеньдүү цилиндрдеги газга сырттан жылуулук берилсе, биринчиден, цилиндрдеги газ жылыйт, б. а. газдын ички

энергиясы көбөйөт, экинчиден, газ кеңейет да поршень көтөрүлүп газ жумуш аткарат (62-сүрөт).



Ошентип, сырткы күчтөргө каршы аткарган жумуш $A = F \cdot h = PSh$. Мында, F — поршенге таасир кылган күч; h — поршендин жылгандагы бийиктиги; P — басым; S — поршендин аянты. Мында $Sh = \Delta V$ болгондуктан, жалпы алганда, жумуш системанын басымынын (P) көлөмдүн өзгөрүшүнө болгон (ΔV) көбөйтүндүсүнө барабар:

62-сүрөт. Кеңейүүдө газдын аткарган жумушун баяндаган схема.

$$A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V \quad (6. 2)$$

Эми изохордук жана изобардык химиялык процесстерди карап көрөлү. 62-сүрөттө поршень бекитилген болсо системанын көлөмү өзгөрбөгөндүктөн ($V = const$) системага берилген жылуулук ($-\Delta Q$) системанын ички энергиясын көбөйтүүгө гана жумшалат ($U_2 - U_1 = \Delta U$). Демек, изохордук процесстерде жумуш аткарылбагандыктан, жылуулук системанын ички энергиясын өзгөртүүгө (ΔU) гана жумшалат:

$$-Q_v = \Delta U \quad (6. 3)$$

Изобардык процесстерде ($P = const$) системанын көлөмү өзгөргөндүктөн ($V_2 - V_1 = \Delta V$) жумуш аткарылат ($A > 0$). Басым турактуу кезде, системага берилген жылуулук (Q_p) реакциянын продуктуларынын молдук көлөмдөрүнүн суммасы ($\sum V_{акыр.}$) менен баштапкы заттардын молдук көлөмдөрүнүн сумманын ($\sum V_{башт.}$) ортосундагы айырмачылыгын туюндурат. Мисалы, төмөнкү процесс үчүн:

$$aA + bB + \dots = dD + eE + \dots \quad (6. 4)$$

заттардын көлөмүнүн өзгөрүшү төмөнкүдөй барабардык менен туюндурулат:

$\Delta V = \sum V_{акыр.} - \sum V_{башт.} = (dV_D + eV_E + \dots) - (aV_A + bV_B + \dots)$. Мында, aV_A , bV_B , dV_D , $eV_E = A, B, D, E$ заттарынын молдук көлөмдөрү. Кайсы эле изобардык процессти албайлы система канчалык көп жылуулук сиңирсе, ошончолук көп жумуш аткаруу керек. Демек, изобардык процесстин жылуулук эффектиси системанын ички энергиясынын өзгөрүшү менен сырткы күчтөргө каршы аткарган жумуштун суммасын туюндурат:

менен белгилесек, басым турактуу абалда жүргөн реакциянын энтальпиясы төмөнкү айырма менен аныкталат:

$$\Delta H = \sum H_{акыр.} - \sum H_{башт.} \quad (6. 8)$$

Ушундай эле турактуу көлөмдө ишке ашкан реакциянын жылуулук эффектиси реакциянын продуктуларынын жана реакциялашкан заттардын ички энергияларынын суммасынын айырмасы катарында аныкталат:

$$\Delta U = \sum U_{акыр.} - \sum U_{башт.} \quad (6. 9)$$

Лабораторияларда, өнөр жайларда процесстер негизинен изобардык режимде жүргөндүктөн, биз турактуу басымда ишке ашкан процесстердин энтальпиясына көбүрөөк көңүл бурабыз.

Кандайдыр бир реакциянын энтальпиясын (ΔH) аныктоо үчүн реакцияга катышкан жана пайда болгон заттардын энтальпиясынын жана ички энергиясынын абсолюттук маанилерин билүүнүн кажаты жок. Процесстин жылуулук эффектисинин термохимиялык эсептөө үчүн системанын ΔH жана ΔU маанилеринин өзгөрүшүн билүү жетишерлик. Экзотермиялык реакциялар жылуулук бөлүп чыгаруу менен жүргөндүктөн, пайда болгон продуктулардын энергиясынын запасы азаят, системанын энтальпиясы да, ички энергиясы да азаят, демек, ΔH жана ΔU маанилери терс сан ($\Delta H < 0$) болот. Ал эми эндотермиялык реакцияда жылуулук сиңирилет, же системанын ΔH менен ΔU өлчөмү көбөйөт, демек, ΔH менен ΔU маанилери оң сан ($\Delta H > 0$) болот.

Химиялык реакциялардын жылуулук эффектисинин көрсөтүү менен жазылган теңдемелер *термохимиялык теңдемелер* деп аталат.

Термохимиялык теңдемелерде реакцияга катышкан жана пайда болгон заттардын агрегаттык абалдары көрсөтүлүп жазылат: г — газ, с — суюк, к — кристаллдык же катуу, э — эритилген зат же эритме ж. б.

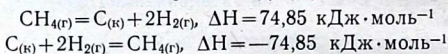
Түрдүү реакциялардын жылуулук эффектисинин же заттардын пайда болуу жылуулуктарын салыштыруу ыңгайлуу болсун үчүн термохимиялык эсептөөлөрдү *стандарттык абал* деп аталган белгилүү бир абалга келтиришет: *газдар үчүн 298 К жана 1 атм басымдагы идеалдык газдын абалы, катуу жана суюк заттар үчүн 298 К алынган.*

Мындай шартка келтирилген термодинамикалык функцияны стандарттык функция, мисалы, стандарттык энтальпия деп аташат да ΔH_{298}^0 менен белгилешет. Энтальпия-

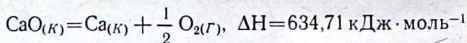
нын чен бирдиги эски адабияттарда ккал, ал эми кийинки адабияттарда кДж деп 1 моль затка алынат.

Стандарттык абалда жөнөкөй заттардын (элементтердин) энтальпиясы нөлгө барабар деп шарттуу алынат. Эми термохимиялык закондор менен таанышалы.

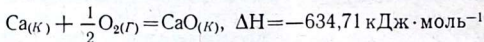
1. *Лавуазье — Лапластын закону.* Көп сандаган тажрыйбалардын негизинде Лавуазье жана Лаплас (1784-ж.) төмөнкүдөй жыйынтыкка келишкен: *химиялык бирикмени баштапкы элементтерге ажыратууга жумшалган жылуулуктун саны бирикменин элементтерден пайда болуу жылуулугуна барабар, бирок белгиси карама-каршы болот.* Мисалы, метандын ажыроо жылуулугу:



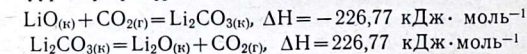
Келтирилген реакциялар 1 моль метанды көмүртек менен суутекке ажыратуу үчүн 74,85 кДж жылуулук сарп кылына, ошончолук жылуулук 1 моль метан 1 моль көмүртек менен 2 моль суутектен пайда болгондо кайра бөлүнөрүн көрсөтүп жатат. Кальций оксидинин ажыроо жылуулугу:



ал эми кальций оксидинин пайда болуу жылуулугу:



Лавуазье-Лапласын закону жөнөкөй бирикмелерден, составы татаалыраак бирикмелер пайда болгон учурларды да туура түшүндүрөт. Мисалы:

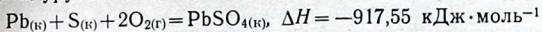


2. *Гессин закону.* Топтолгон эксперименталдык материалдарды жыйынтыктап орус окумуштуусу Г. И. Гесс (1840-ж.) өзү ачкан термохимиянын негизги законуна төмөнкүдөй аныктама берген: *реакциянын суммалык жылуулук эффектиси өз ара аракеттенишкен баштапкы заттардын жана пайда болгон продуктулардын жаратылышы менен физикалык абалына гана көз каранды болот да, процесстин аралык баскычтарына көз каранды эмес:*

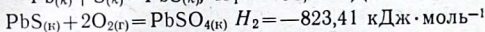
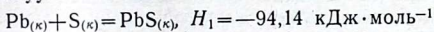
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \dots \quad (6.10)$$

Гессин законунун маңызын бир катар мисалдар менен ырастайлы:

1-мисал. Коргошун сульфатын ар кандай жолдор менен алууга болот. Негизги процесс төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:



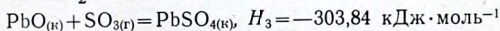
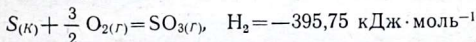
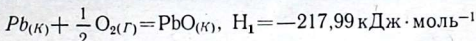
Коргошун сульфатын бир катар аралык баскычтар аркылуу да алууга болот:



Гесстин законуна ылайык коргошун сульфаты баштапкы жөнөкөй заттардан түздөн-түз пайда болсо да, же баскычтуу реакциялар аркылуу пайда болсо да жалпы бөлүнгөн жылуулуктун саны бирдей болот:

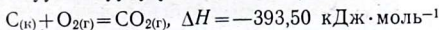
$$\Delta H = H_1 + H_2 = (-94,14) + (-823,41) = -917,55 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

же ушул эле коргошун сульфаты үч баскыч менен пайда болушу дагы мүмкүн:

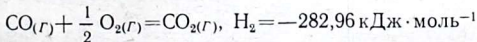
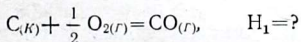


$$\Delta H = H_1 + H_2 + H_3 = (-217,99) + (-395,72) + (-303,84) = -917,55 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

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 $H_2 = -282,96$ кДж белгилүү болгондуктан (тажрыйбада жеңил аныкталат), ис газынын пайда болуу жылуулугун H_1 эсептеп таап алуу жеңил:

$$H_1 = \Delta H - H_2 = (-393,5) - (-282,96) = -110,54 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Реакцияга жөнөкөй заттар катышса, алардын пайда болуу жылуулуктары нөлгө барабар деп алынгандыктан термохимиялык эсептөөлөргө алар киргизилбейт.

Гесстин законунан бир катар корутундулар келип чыгат:

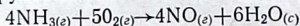
1. Реакциянын жылуулук эффектиси реакциянын продуктуларынын пайда болуу жылуулуктарынын ($\Delta H_{п.б}$) суммасынан баштапкы заттардын пайда болуу жылуулуктарынын суммасынын айырмасына барабар.

2. Реакциянын күйүү жылуулугу баштапкы заттардын күйүү жылуулуктарынын (ΔH_{κ}) суммасынан реакциянын продуктуларынын күйүү жылуулуктарынын суммасынын айырмасына барабар.

Булардын биринчиси жалпы мааниге ээ, экинчиси органикалык заттар үчүн маанилүү.

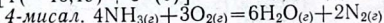
Мисалы: $aA + bB + \dots = dD + eE + \dots$ түрдөгү реакциянын жылуулук эффектиси төмөнкүдөй барабардык менен туюндурулат: $\Delta H_{п.б} = \sum H_{акыр.} - \sum H_{башт.} = [d\Delta(H_{п.б})_D + e(\Delta H_{п.б.})_E + \dots] - [a(\Delta H_{п.б.})_A + b(\Delta H_{п.б.})_B + \dots]$
Ал эми күйүү жылуулугу: $\Delta H_{\kappa} = [a(\Delta H_{\kappa})_A + b(\Delta H_{\kappa})_B + \dots] - [d(\Delta H_{\kappa})_D + e(\Delta H_{\kappa})_E + \dots]$

3-мисал. Аммиактын кычкылданышы төмөнкү реакция менен туюндурулат:



Реакциянын жылуулук эффектисин тапкыла.

Чыгаруу: $\Delta H_{298}^0 = [6 \cdot (-285,84) + 4(-90,37)] - [4(-46,19) + 5 \cdot (0)] = -1167,20 \text{ кДж}$



Бул процесстин жылуулук эффектисин тапкыла.

Чыгаруу: $\Delta H_{298}^0 = [6 \cdot (-285,84) + 2(0)] - [4 \cdot (-46,19) + 3(0)] = -1528 \text{ кДж.}$

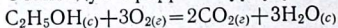
5-мисал. Жез сульфатынын эритмесине цинкти салсак, төмөнкүдөй реакция жүрөт: $\text{CuSO}_{4(a)} + \text{Zn}_{(к)} = \text{ZnSO}_{4(a)} + \text{Cu}_{(к)}$
Процесстин энтальпиясын тапкыла.

Чыгаруу: $\Delta H_{298}^0 = (-1020,82) - (789,86) = -230,96 \text{ кДж.}$

6-мисал. Төмөнкү реакциянын күйүү жылуулугун тапкыла: $\text{B}_2\text{H}_{6(g)} + 3\text{O}_{2(g)} = \text{B}_2\text{O}_{3(к)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$

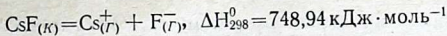
Чыгаруу: $\Delta H_{298}^0 = [(31) + 3(0)] - [(-1264) + 3(-285,84)] = -2151 \text{ кДж.}$

7-мисал. Этанолдун күйүү жылуулугун эсептегиле:

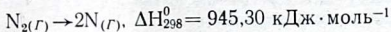


Чыгаруу: $\Delta H_{298}^0 [(-277,63) + 3 \cdot (0)] - [2 \cdot (-393,5) + 3(-285,84)] = -1366 \text{ кДж.}$

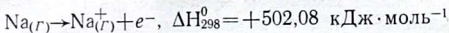
Иондук кристаллдарды бузуп газ абалындагы иондорду пайда кылуу процесстери да химиялык процесстерге жатат:



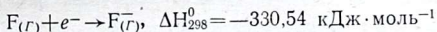
Мындай процесстердин жылуулук эффектилери — кристаллдык торчонун энергиясы деп аталары белгилүү. Ошондой эле молекулалардын атом же иондорго ажыроо жылуулуктары:



Жөнөкөй химиялык процесстерге төмөнкүдөй өзгөрүштөрдү да киргизүүгө болот:

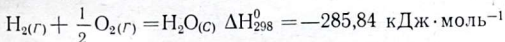


Бул процесс натрийдин биринчи иондошуу потенциалына, ал эми



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 $\Delta H_{ф.а.} = 40-50$ кДж; балкып эрүү жылуулугу ($\Delta H_{б.}$) аморфтук абалдан кристаллдык абалга, бир модификациядан экинчи модификацияга өтүүнүн энтальпиялары $= 4-20$ кДж иретинде өзгөрөт. Мисалы, суюк суунун пайда болуу жылуулугу:



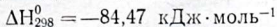
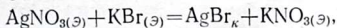
ал эми суунун буусунун пайда болуу жылуулугу:



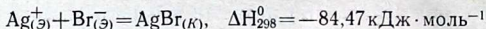
Демек, суюк суу менен суунун буусунун пайда болуу жылуулуктарынын айырмасы, б. а. суюк суунун бууга айлануу же буунун суюк сууга конденсациялануу жылуулугу:

$\Delta H_{298}^0 = \pm 44,0$ кДж·моль⁻¹ Алюминий бромидинин 370,6 к балкып эрүү жылуулугу: $\Delta H_{б.} = 11,34$ кДж·моль⁻¹.

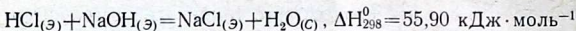
Графиттин алмазга өтүү энтальпиясы: $\Delta H_{п.м.} = 1,88$ кДж·моль⁻¹. Эритмеде жүргөн процесстерден да бир катар мисалдарды келтирели. Күмүштүн ионунун галогендердин иондору менен аракеттенишүү реакциясы:



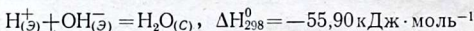
Бул реакциянын энтальпиясы күмүштүн иону менен бромдун иону кошулуп сууда эрибеген күмүш бромидин пайда кылууга гана байланыштуу:



Ушул сыяктуу эле күчтүү кислотаны күчтүү негиз менен нейтралдаштыруу реакциясы:

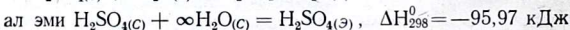
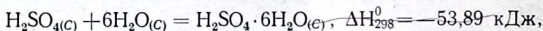


Бул реакциянын жылуулук эффектиси да H^+ менен OH^- иондорунан суунун молекуласынын пайда болушу менен гана чектелет:

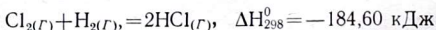


Начар кислота же начар негиздердин реакцияларынын энтальпиясы мындан аз болот, себеби кислотанын же негиздин молекулаларынын диссоциациялашына энергия жумшоо керек. Заттын эрүү жылуулугу ($\Delta H_{\text{э.ж.}}$) эритменин концентрациясына көз каранды. Канчалык эриткичи көп болсо ошончолук заттын эрүү жылуулугу да көп болот.

Мисалы:



Кээде реакциянын энтальпиясын байланыш энергияларынын маанилеринен эсептеп алууга болот. Мисалы:



Бул эзотермиялык реакцияда бир $\text{H}-\text{H}$ байланышы ($E_{\text{байл.}} = 431,79 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) жана бир $\text{Cl}-\text{Cl}$ байланыш ($E_{\text{байл.}} = 238,49 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) үзүлүп, жаңы эки $\text{H}-\text{Cl}$ байланышы ($E_{\text{байл.}} = 427,44 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) пайда болду. Энергиянын сакталуу законуна ылайык бул процесстин энтальпиясын үзүлгөн жана пайда болгон байланыштардын энергияларынан төмөнкүдөй таап алууга болот:

$$\begin{aligned} \Delta H &= E_{\text{HCl}} - \frac{1}{2}(E_{\text{H-H}} + E_{\text{Cl-Cl}}) = 427,44 - \frac{1}{2}(431,79 + 238,49) = \\ &= -92,30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

Кээ бир заттардын стандарттык термодинамикалык функциялары 19-таблицада келтирилген.

Термохимиялык эсептөөлөр химиялык байланыштардын жана кристаллдык торчолордун энергияларын, эрүү жана гидратташуу жылуулуктарын, фазалык айланыштардын

19 - т а б л и ц а. Заттардын стандарттык термодинамикалык функциялары.

Зат, ΔH_{298}° кДж·моль ⁻¹	ΔG_{298}° кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}° Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Зат, ΔH_{298}° кДж·моль ⁻¹	ΔG_{298}° кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}° Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
H _(г) 217,94	203,24	114,61	SiO _{2(к)} , кварц		
LiF _(к) -612,1	-584,1	35,9	-859,4	-805,0	41,84
NaF _(к) -569,0	-541,0	58,6	PbO _(к) , сары		
NaCl _(к) -411,0	-384,0	72,4	-217,9	-188,5	69,5
NaBr _(к) -359,9	-347,7	—	PbO _{2(к)} -276,6	-219,0	76,6
NaI _(к) -288,0	-237,0	—	NO _(г) 90,37	86,71	210,62
NaHCO _{3(к)} -947,7	-851,8	102,1	NO _{2(г)} 33,85	51,84	240,5
Na ₂ CO _{3(к)} -1131	-1048	136	N ₂ O _{5(к)} 41,8	134	113
KCl _(к) -435,87	-408,32	82,68	NH _{3(г)} -46,19	-16,64	192,5
CuSO _{4(к)} -769,86	-661,9	113	NH ₄ Cl _(к) -315,4	-203,9	94,6
AgCl _(к) -127,03	-109,72	96,11	CO(NH ₂) _{2(к)} 333,2	197,2	104,6
MgCl ₂ ·6H ₂ O _(к)			PH _{3(г)} 23	25,5	210
-2499,6	-2115,6	366	P ₄ O _{10(к)} -2940,1	-2675,2	228,9
CaCO _{3(к)} -1206,9	-1128,8	92,9	O _{3(г)} 142	163,4	238
BaCl ₂ ·2H ₂ O _(к)			H ₂ O _(г) -241,83	-229,59	188,72
-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.а.) -167,46	-131,17	55,2
CO _(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

жылуулук эффектилерин ж. б. таап алууга мүмкүндүк берет.

Жалпы алганда, ички энергия (U) менен энтальпия (H) бири-бирин толуктаган абалдын функциялары болуп эсептелет, себеби U турактуу көлөмдө, ал эми H турактуу басымда жүргөн процесстерди туюндурат. Стандарттык абалдан (298 К, 1 атм) башка шарттарда энтальпияны эсептөө үчүн анын температурага көз карандылыгын билүү керек, ал заттын жылуулук сыйымдуулугу аркылуу табылат, *Заттын молдук жылуулук сыйымдуулугу — бир моль заттын температурасын бир кельвинге жогорулатууга жумшала турган жылуулуктун саны.* Жылуулук сыйымдуулугунун чен бирдиги — Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Жылуулук сыйымдуулук (C) температура жогорулагандагы заттын жылуулук сиңирүү ылдамдыгын мүнөздөгөндүктөн, төмөнкү тендеме менен туюндуралат:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (6.10)$$

Басым турактуу кезде жылуулуктун бир объектиден экинчи объектиге өтүшү энтальпиянын өзгөрүшү менен мүнөздөлөт. Ошондуктан, турактуу басымдагы заттын жылуулук сыйымдуулугу температура жогорулагандагы энтальпиянын өзгөрүү ылдамдыгы катары аныкталат:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \text{ же } \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad (6.11)$$

Бул *Кирхгофтун* теңдемеси. Эгерде системанын көлөмү турактуу болсо энергия энтальпия сыяктуу эле ролду аткаргандыктан турактуу көлөмдөгү жылуулук сыйымдуулук төмөнкү катыш менен аныкталат:

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_v \quad (6.12)$$

1 моль бир атомдуу идеалдык газдын (гелий, неон ж. б.) энергиясы $E = \frac{3}{2} RT$ болгондуктан, анын турактуу көлөмдөгү жылуулук сыйымдуулугу:

$$C_v = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \cdot 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 12,47 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Бул санга тажрыйбада аныкталган бир атомдуу газдардын (гелий, неон ж. б.) жылуулук сыйымдуулуктарынын дал келиши идеалдык газдардын моделинин туура экендигин далилдейт. 1 моль идеалдык газдын турактуу басымдагы энтальпиясы $H = U + PV = E + RT$ болгондуктан теорияга ылайык 1 атомдуу 1 моль газдын жылуулук сыйымдуулугунун мааниси $C_p = \frac{5}{2} R = 20,79 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ төмөнкү температура менен аз басымда реалдык газдардын касиеттери идеалдык газдарга окшоштугун баяндайт, демек, газдын молекулалык кинетикалык теориясы туура экен деген корутундуга алып келет.

§ 54. 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 эңкейишти көздөй агат, химиялык реакция теңдештик абалына жетет ж. б. Мындай процесстердин өз алдынча жүрүшүн шарттаган кыймылдаткыч күчү болуу керек. Процесстин бул кыймылдаткыч күчүн талдоодон мурун дагы бир абалдын функциясын киргизели. Алгач бир системанын макроабалын карап көрөлү. Системанын макроабалы көлөм жана белгилүү өлчөмдөгү энергиясы, же көлөм жана температурасы, же көлөм жана басымы менен аныкталат. Системанын ыктымалдуу абалы, ал максималдуу мультиплеттүүлүккө (W) же максималдуу кванттык микроабалдарга 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: $S = K \ln W$ (6.13)

Мында K — Больцмандын турактуу саны ($K = \frac{R}{N}$); W — мультиплеттүүлүктүн саны. (6.13) 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⁻¹·град⁻¹ же энтропиялык бирдик (э.б.) 1э.б. = 1 кал·моль⁻¹·К⁻¹ алынган. Энтропиянын маңызын түшүнүү үчүн системанын микроабалдарынын санын элестетип көрүү керек. Системанын микроабалдары укмуштуудай чоң сан. 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 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 түшүнүүгө аракет жасап көрөлү: кристаллдык затты ысытканда температуранын жогорулашы менен энергиясы көбөйүп отуруп, белгилүү бир чекке жеткенде суюк абалга, андан ары температураны жогорулатып отурсак белгилүү чекке жеткенде кайнап газ абалына өтөт. Мында системанын энергиясы көбөйгөн сайын затты түзгөн бөлүкчөлөрдүн кыймыл-ылдамдыктары өсүп отуруп иреттүү жайланышы бузулуп, улам шартына жараша иретсиздиги өсүп жатат. Эми кандайдыр бир Me^+X^- тибиндеги иондук бирикмени алсак, кристаллдык торчолордун муундарында жайланышкан 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 эле отурсак, иондордун кыймыл-аракеттери улам азайып отуруп $T=0K (-273^\circ C)$ жеткенде иондор кристаллдык торчолордун муундарында эч кыймылсыз катып калмак, 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, $T=0K (-273^\circ C)$ затты түзгөн бөлүкчөлөрдүн жайланышында 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 энтропияларын салыштыруу ыңгайлуу болсун үчүн жана түрдүү процесстерде энтропиянын өзгөрүшүн аныктоо үчүн аларды стандарттык абалга ($T=298 K$ жана $P=1$ 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:

$$\Delta S = S_{акыр} - S_{башт} = K \ln \frac{W_{акыр}}{W_{башт}} \quad (6.14)$$

Энтропияны Гесстин закону боюнча энтальпияны эсептеген сыяктуу эле эсептешет.

Реакциянын энтропиясынын өзгөрүшү (ΔS):

$$\Delta S = (d\Delta S_D + e\Delta S_E + \dots) - (a\Delta S_A + b\Delta S_B + \dots)$$

Демек, берилген процеске катышкан реагенттердин пайда болуу энтропиялары белгилүү болсо, продуктулардын пайда болуу энтропияларын эсептеп алуу жеңил. Мисалы:

$$C_{(к)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}, \quad \Delta S = 2S_{CO} - (S_C + S_{CO_2}).$$

Бул процессте көлөм көбөйүп жатат $\Delta V > 0$, демек, $\Delta S > 0$ болот. $P = 1$ атм, $T = 1500$ К шартта бул процесстин энтропиясынын өзгөрүшү:

$$\Delta S_{1500 К} = (2 \cdot 248,95) - (33,47 + 292,04) = 172,39 \text{ э.б.} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Эми ушул процесстин энтропиясынын өзгөрүшүнө температуранын таасирин карап көрөлү:

$$\Delta S_{298}^0 = (2 \cdot 197,57) - (5,73 + 213,63) = 175,77 \text{ э. б. моль}^{-1}$$

Мындан, $\Delta S_{1500К}^0 = 172,39$, ал эми $\Delta S_{298К}^0 = 175,77 \text{ э.б.} \times \text{моль}^{-1}$. Бул сандардын бири биринен айырмасы аз ($3,38 \text{ э.б.} \cdot \text{моль}^{-1}$) ал эми температуралык айырма абдан көп 1202 К. 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 $\Delta S < 0$; $T = 500$ К, $P = 1$ атом кезинде $\Delta S_{500К} = 212,13 \text{ э. б.} \cdot \text{моль}^{-1}$, ал эми ошол эле $T = 500$ К системанын басымын $P = 300$ атм чейин көбөйтсөк: $\Delta S_{500К} = 146,44 \text{ э.б.} \cdot \text{моль}^{-1}$ 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 (сору) көбөйгөн сайын алардын биринин экинчисине салыштырмалуу мейкиндикте жайланышы: умтулуу, айлануу, термелүү ж. б. кыймылдарынын тизмеги көбөйөт. Мисалы:

S_{298}^0 , э. б. моль ⁻¹	$O_{(г)}$	$O_{2(г)}$	$O_{3(г)}$;	
	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: $S_{298}^0 = \text{алмаз}_{(к)} = 2,44$;

$S_{г(к)} = 23,60$; $S_{Fe(к)} = 27,28$; $S_{Cu(к)} = 33,14$; $S_{Pb(к)} = 64,9$; $S_{Hg(с)} = 77,4$ э. б. · моль¹. 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⁻¹.

Ошентип, энтальпия (ΔH) затты түзгөн бөлүкчөлөрдүн биригүүгө, системанын энергиясын азайтууга кылган аракетин мүнөздөсө, энтропия (ΔS) тескерисинче агрегаттардын ажырап, системанын ирээтсиздикке умтулушун мүнөздөйт. Чынында эле бөлүкчөлөр бир жагынан бир-бирине жакындап, бири-бири менен аракеттенишип, минималдуу көлөмдү ээлеген энергиясы аз агрегаттарды пайда кылууга умтулушса, экинчи жагынан, бөлүкчөлөрдүн жылуулук кыймылы аларды чачып, мүмкүн болушунча көбүрөөк көлөмгө таратууга аракеттенет. Энергиясы нөлгө барабар болгон шартта (бул шарт ОК же — 273°C жетишилет) гана системанын энергиясы минималдуу болот. Ошондуктан өтө жогорку температурада бирикмелер газ абалындагы атомдорго, иондорго 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:

$$\Delta H = T\Delta S \quad (6.15)$$

Бул универсалдык «тендештик» кайнап жаткан суюктук менен анын үстүндөгү буусунун ортосундагы тендештикти (373 К жана 1 атм басымдагы суу), каныккан эритме менен чөкмөдөгү кристаллдын ортосундагы тендештик абалды ж. б. туюндурат. Процесс тендештик абалда болбогон бардык учурларда тендеме колдонулбайт. Жалпы алганда, температура абдан жогору болгон шарттарда бирикмелердин бардыгы составдык бөлүкчөлөрүнө (атом, ион ж. б.) ажырашы энтропиялык фактордун ролу чоң экендигин айгинелейт.

§ 55. БОШ ЭНЕРГИЯ. ПРОЦЕССИН БАГЫТЫ

Механикалык потенциал сыяктуу эле химиялык процесстердин өзүнө мүнөздүү потенциалы болот. Ал өз алдынча жүргөн процесстерде азайып отуруп минималдуу потенциалга жеткенде процесстин өз ара аракеттенишинин кыймылдаткыч күчү түгөнөт. *Химиялык процесстердин кыймылдаткыч күчүн туюндурган бул потенциал* (про-

цесстер турактуу P, T жүргөндүктөн) *изобар-изотермалык*, же *изобардык потенциал* же *бош энергия* деп аталат да бул окууну иштеп чыккан америкалык окумуштуу Гиббстин урматына G менен белгилеп *Гиббстин бош энергиясы* деп да аташат. Заттын пайда болуу энтальпиясы (ΔH) же энтропиясы (ΔS) сыяктуу эле бош энергия (G) да абалдын функциясы болуп саналат. Эгерде реакция стандарттык абалда ($P=1$ атм, $T=298$) ишке ашса, заттын пайда болуу бош энергиясын *заттын стандарттык бош энергиясы* (изобардык потенциал) ΔG_{298} дешет. Стандарттык абалда элементтердин пайда болушунун бош энергиясы нөлгө барабар деп алынат. Бош энергиянын чен бирдиги катарында $\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ же $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ алынат.

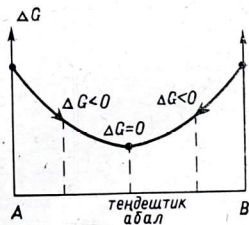
Энтальпия, энтропия жана изобардык потенциал өз ара төмөнкүдөй көз карандылык менен туюндурулат: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (6.16) Бул химиялык термодинамиканын негизги теңдемесинин жардамы менен реакциянын энтальпиясы жана энтропиясы белгилүү болгон бардык процесстердин изобардык потенциалдарын эсептеп табууга болот. Изобардык потенциал химиялык реакциянын жүрүү мүмкүнчүлүгүн 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: $\Delta G < 0$.

Бош энергиянын азайышы процесстин басып өткөн жолуна көз каранды болбостон, заттардын баштапкы жана акыркы абалдарына гана көз каранды болот. Теңдештик абалда бош энергия нөлгө барабар ($\Delta G = 0$). Ал эми бош энергия нөлдөн чоң болсо ($\Delta G > 0$) берилген процесс өз алдынча жүрбөө керек.

Ошентип, химиялык процесстин өз алдынча жүрүү ыктымалдыгынын индикатору, б. а. кыймылдаткыч күчү G — потенциалдын азайышы болуп эсептелет (63-сүрөт).

Ошентип, химиялык аракеттенишүүнүн чени бош энергиянын азайышы болуп эсептелет, б. а. G -потенциал процесстин жүрүшүн же жүрбөшүн алдын ала айтууга мүм-



63-сүрөт. Турактуу температура менен басымда бош энергиянын өзгөрүшү.

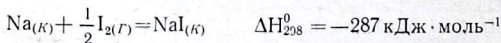
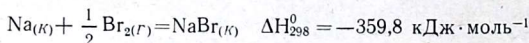
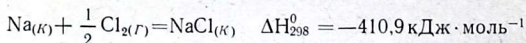
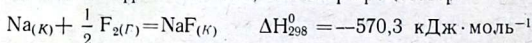
күндүк берген индикатор. Бош энергиянын сандык мааниси энтальпия менен энтропияны эсептеген сыяктуу эле табылат.

(6. 4) реакциянын бош энергиясы:

$$\Delta G = [d(\Delta G_{n.б.})_d + e(\Delta G_{n.б.})_e + \dots] - [a(\Delta G_{n.б.})_a + b(\Delta G_{n.б.})_b + \dots]$$

Ошентип, процесстин бош энергиясы энтальпия жана энтропия сыяктуу эле реакциянын аралык баскычтарына көз каранды эмес. Биз жогоруда көрсөткөндөй температура ОК (-273°C) карай төмөндөгөндө бөлүкчөлөрдүн жайланышындагы ирээттүүлүк көбөйсө, тескерисинче температуранын жогорулашы менен алардын ирээтсиздиги өсөт. Ушул «ирээттүүлүк» менен «ирээтсиздиктин» ортосундагы катыш реакциянын багытын аныктайт.

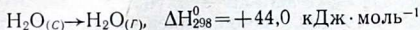
Демек, төмөнкү температураларда (ОК жакын) $T\Delta S$ сандык мааниси нөлгө жакын болгондуктан, реакциянын жүрүү ылдамдыгы энтальпиянын гана терс сандык мааниси менен аныкталат. Көпчүлүк реакциялар үчүн кадимки температурада $T\Delta S$ көбөйтүндүсү кичине сан (орточо $8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) болгондуктан, кадимки шарттарда $\Delta H = -50 - 200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ барабар болгон экзотермиялык реакциялар ($\Delta H < 0$) өзүнөн өзү жүрөт. Мындай реакциялар *Бертло-Томсендин принцибин* ырастайт. Бул принципке ылайык өзүнөн-өзү жүргөн реакциялардын бардыгы экзотермиялык 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:



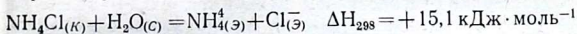
Келтирилген реакцияларда жылуулук көп бөлүнгөндүктөн ($\Delta H_{298}^0 \ll 0$) пайда болгон натрийдин галогениддери туруктуу деген корутундуга келебиз. Натрий фторидинен натрий иодидин карай бөлүнгөн жылуулуктун улам азайышы галогендердин катар номеринин көбөйүшү менен химиялык байланыштын начарлап отургандыгын далилдейт.

Төмөнкү температураларда өз алдынча жүргөн экзотермиялык реакцияларды талдап көрүп 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:

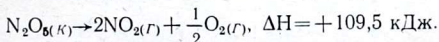


Же кристаллдык аммоний хлоридин сууга салганда эле өзүнөн-өзү жылуулук сиңирүү менен эриши:



Демек, кайра жүргөн процесс жылуулук бөлүп чыгаруу менен жүрүү керек, бирок суюлтулган эритме аммоний хлоридинин кристаллы менен таза сууга өз алдынча ажырабайт.

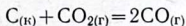
Же азоттун пентаоксиди туруксуз зат. Ал көп жылуулук сиңирүү менен азоттун кош оксидине жана кычкылтекке ажырайт. Бул процесс кээде жарылуу менен жүрөт:



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 иретсиздиги жогору болгондуктан келтирилген процесстер өзүнөн-өзү ишке ашты. Бул сыяктуу процесстер Бертло-Томсендин принцибине баш ийбегендигин жана кээде энтропиялык фактордун 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:



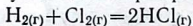
Бул эндотермиялык процесс көлөмдүн көбөйүшү менен жүргөндүктөн системанын энтропиясы көбөйүп жатат. Бул

реакция үчүн 500 К температурада изобардык потенциалдын өзгөрүшү:

$$\Delta G_{500\text{K}} = +83,68 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Мындай реакция өзүнөн өзү жүрбөйт. Эми ушул эле процесстин бош энергиясы 1700 К шартта: $\Delta G_{1700\text{K}} = -113,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Мында энтропиялык фактор энтальпиялык фактордон алда канча чоң болгондуктан башталган реакция өзүнөн-өзү ишке ашышы мүмкүн.

Бертло-Томсендин принцибинен четтөөлөр төмөнкү учурларда дагы байкалат: 1. $\Delta S \ll 0$ жана $T \gg 0$ барабарсыздык шартта $T\Delta S < 0$ болгон экзотермиялык ($\Delta H < 0$) процесстердин бош энергиясы нөлдөн чоң $\Delta G > 0$ болсо да реакция өз алдынча жүрөт; 2. $\Delta S \gg 0$ жана $T \gg 0$ эндотермиялык процесстердин бош энергиясы нөлдөн кичине ($\Delta G < 0$) болгон реакциялар да өзүнөн өзү жүрө алышат. 19-таблицадан пайдаланып стандарттык термодинамикалык функцияларга эсептөөлөр жүргүзүүгө болот. Мисалы, HCl дун пайда болушун талдап көрөлү:



ΔH , кДж·моль ⁻¹ ;	0,0	0,0	2 · (-92,30)
ΔS° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	130,6	223,0	186,7
ΔG , кДж·моль ⁻¹ ,	0,0	0,0	2 · (-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 $\Delta H_{298}^0 = -184,60$, кДж жана $\Delta G_{298}^0 = -190,54$ кДж ал эми реакциянын энтропиясы: $\Delta S_{298}^0 = (2 \cdot 186,7) - (130,6 + 223) = 19,8$ э. б. Демек, $T\Delta S = 298\text{K} \cdot 19,8$ э. б. = 5900 Дж = 5,9 кДж.

Эми (6. 16) теңдемеге коюп текшерип көрөлү:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$-190,5 = -184,60 - 5,9 \text{ демек, } -190,5 = -190,5.$$

Мындан 1 моль суутек менен 1 моль хлорго караганда 2 моль HCl молекуласынын татаалдаганына байланыштуу иретсиздиги, демек, энтропиясы көбүрөөк экендиги көрүнүп турат. Ошентип, реакциянын кыймылдаткыч күчүнүн көбү жылуулуктун бөлүнүшү менен шартталса, продуктунын энтропиясынын көбөйүшү да өзүнүн кичине ($\approx 3\%$) салымын кошуп жатат. Процесстин стандарттык бош энергиясынын өлчөмү (~191 кДж) реакциянын кыймылдат-

кыч күчүнүн абдан чоң экендигин далилдейт. Мындай өлчөмдөгү кыймылдаткыч күчтөр көп убактарда процесстин жарылуу менен жүрүшүнө алып келет. Башка дагы бир реакцияны талдап көрөлү: $3\text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} = 2\text{NH}_{3(r)}$ ΔH° , ΔS° , ΔG° сандык маанилерин 19-таблицадан алып төмөнкү эсептөөлөрдү жүргүзөбүз:

$$\Delta H_{298}^0 = [2 \cdot (-46,19)] - [3 \cdot (0,0) + (0,0)] = -92,38 \text{ кДж.}$$

$$\Delta S_{298}^0 = [2 \cdot (192,5)] - [3 \cdot (130,59) + (191,49)] = -198,56 \text{ э. б.}$$

$$\Delta G_{298}^0 = [2 \cdot (-16,64)] - [3 \cdot (0,0)] = -33,28 \text{ кДж}$$

$T\Delta S = 298\text{K} \cdot (-198,56) = -59,08 \text{ кДж.}$ Алынгандарды (6. 16) теңдемеге койсок: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - 33,28 = -92,38 - (-59,08) = 33,28.$

Процесте бөлүнгөн 92,38 кДж жылуулук (ΔH) реакциянын жүрүшүн шарттайт, бирок андан суутек менен азоттон пайда болгон аммиактын молекулаларынын иретүүлүгүн көбөйтүүгө жумшалган 59,08 кДж чыгарып таштоо керек, б. а. процессте бөлүнгөн 92,38 кДж жылуулуктун 59,08 кДж системанын иретүүлүгүн азайтууга сарпталгандыктан 33,28 кДж гана реакциянын кыймылдаткыч күчүн аныктайт. Демек, суутек хлориди пайда болушунун кыймылдаткыч күчүнөн аммиакты синтездөөнүн кыймылдаткыч күчүнүн аз болушунун себеби энтропиялык факторго байланыштуу экен.

Ошентип, турактуу басым менен температурада өз алдынча жүргөн процесс бош энергиянын азайышы менен жүрөт. Ал эми бош энергия өзү эки эффектинин: системанын энтальпиясынын жана энтропиясынын өзгөрүшүнүн натыйжасы болуп эсептелет же процесстин жүрүшүн жылуулуктун бөлүнүшү ($\Delta H < 0$) жана баштапкы реакцияга катышкан заттарга караганда продукциялардын иретсиздигинин көбөйүшү $\Delta S > 0$ шарттайт.

Келтирилгендерди жыйынтыктап төмөнкүчө корутундулоого болот: термодинамиканын биринчи закону-энергиянын сакталуу закону — берилген процесстин жүрүшүнүн ыктымалдыгы жөнүндө маалымат бербейт; энтропия түшүнүгүнө негизделген термодинамиканын экинчи закону реакциянын жүрүү мүмкүндүгү жөнүндө маалымат бере алат; процесстин өз алдынча жүрүү ыктымалдыгын аныктоого мүмкүндүк берген критерийи (индикатору) изобар-изотермиялык потенциал болуп эсептелет. Энтальпия менен бош энергия системанын энергиясы минималдуу болушуна умтулушун баяндаса, энтропия системанын иретсиздиги максималдуу болууга умтулушун баяндайт.

**ХИМИЯЛЫК КИНЕТИКА ЖАНА ХИМИЯЛЫК
ТЕҢДЕШТИК**

Бул бөлүмдө бардык типтеги химиялык реакциялардын ички маңызын туюндурган эки түрдүү касиетине токтолобуз. Алардын бири химиялык реакциялардын жүрүү ылдамдыгын, экинчиси көп сандаган кайталанма химиялык реакциялардын теңдештик абалга жетүү жөндөмдүүлүгүн баяндайт.

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.

Химиялык реакциялардын ишке ашышындагы ички механизмдерин жана алардын жүрүшүнө таасир кылган ар кандай факторлорду алдын ала билүү технологиялык процесстерди рационалдуу түзүп, эл чарбасы үчүн өтө керектүү продуктуларды өнөр жайлык масштабда үнөмдүү өндүрүп алууга мүмкүндүк берет. Булар өз иретинде коммунизмдин материалдык техникалык базасын түзүүнү тездетүүгө шарт түзөт.

§ 56. ХИМИЯЛЫК РЕАКЦИЯЛАРДЫН ЫЛДАМДЫГЫ.

Ар кандай химиялык процесстерди изилдөөнүн натыйжасында реакциялардын ар кандай ылдамдык менен жүрө тургандыгы аныкталган. Кээ бир реакциялар өтө тез жүрөт, практикада андай реакцияларды көз ирмемде жүрөт дешет. Мисалы, туздар, кислоталар, щелочтордун суудагы эритмелеринин өз ара аракеттениши, жарылуу менен жүргөн реакциялар ж. б.

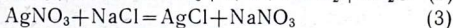
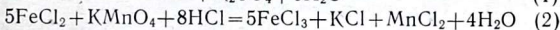
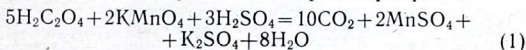
Экинчи бир реакциялар өтө жай жүрөт. Мындай реакцияларда аз эле продуктуну алуу үчүн айлар, жылдар таллап кылынат.

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 реакциялаша тургандыгы аныкталган болсо, биз ылдамдыгын ченеген убакыттын ичинде реакциянын орточо ылдамдыгы 1 минутта 0,02 моль же 10 минутта 0,2 молго барабар болот.

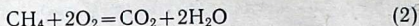
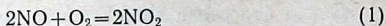
Көп сандаган химиялык реакцияларды салыштыруу алардын ылдамдыктарын шарттаган себептерди да түшүнүүгө мүмкүндүк берет.

Эреже катары полярсыз байланыштуу заттар өз ара жай реакциялашат. Полярдуу молекулалар өз ара аракеттенишкенде алардын 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 жүрүү керек. Ошондуктан, 1-реакцияда 10CO_2 жана 2Mn^{2+} пайда кылуу үчүн $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ жана 2MnO_4^- иондорунун көп сандаган байланыштары үзүлүп, көп жаңы байланыштар пайда болгондуктан реакция жай жүрөт; 2-реакцияда болсо 5Fe^{2+} жана Mn^{2+} иондорун пайда кылуу үчүн бир гана MnO_4^- байланыштары үзүлгөндүктөн, реакция тез жүрөт, ал эми 3-реакцияда иондордун ортосунда кулондук тартылуу күчтөрү гана аракет кылгандыктан көз ирмемде жүрөт.

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 бөлмө температурасында бир нече айлардан кийин дагы бул газдардын аралашмасынан реакциянын продуктулары (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 жолдорду 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 полярдуу молекулалуу заттар полярдуу эриткичтерде өтө тез реакциялашат, ал эми полярсыз эриткичтерде реакция жай жүрөт. Газ, буу абалындагы заттар өтө тез реакциялашат. Мисалы, идишке куюлган бензин жай күйөт, ал эми анын аба менен аралашмасы жарылат. Метанды аздан түтүк аркылуу чыгарып күйгүзсө жай күйөт, ал эми 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. Мисалы, үч нитрофенол же мелинит $C_6H_2(NO_2)_3OH$ жарылгыч зат. Ал күйгөндө жай, көк түтүн бөлүп чыгаруу менен күйөт. Эгерде ага детонатордун согуу толкуну таасир кылса көз ачып жумгуча жарылуу менен ажырайт. Детонаторлор сымаптын цианаты (күркүрөк сымап $Hg(OCN)_2$ коргошун азиди $(Pb(N_3)_2$) жана башкалар.

§ 57. ХИМИЯЛЫК РЕАКЦИЯНЫН ЫЛДАМДЫГЫНА ТААСИР КЫЛУУЧУ ШАРТТАР

Химиялык реакциялардын ылдамдыгын тажрыйба жүзүндө изилдөө үчүн температураны, убакытты өтө так ченей алгыдай аспаптар (термометр менен жабдылган термостат, саат — секундомер ж. б.) жана белгилүү бир убакыт өткөн сайын реакциялашкан заттардын концентрациясын өлчөп турууга мүмкүндүк болуу керек. Булардын акыркы шартын аткаруу өтө кыйын, себеби убакыт өткөн сайын заттардын концентрациясынын өзгөрүшүн текшерип туруу оңой эмес. Адатта бул максатты ишке ашыруу үчүн реакциялашкан заттардын биринин мүнөздүү касиеттеринин (түсү, тыгыздыгы, электр өткөргүчтүгү ж. б.) өзгөрүшүнө байкоо жүргүзүшөт. Эгерде системанын компоненттеринин бири газ болсо, анын көлөмүнүн же басымынын өзгөрүшүн өлчөө концентрациясынын өзгөрүшү жөнүндө маалымат берет.

Эксперименталдык изилдөөлөрдүн негизинде реакциянын ылдамдыгына бир катар шарттар таасир кылары аныкталган. Алардын ичинен биз жогоруда заттардын жаратылышы, физикалык абалы ж. б. шарттардын таасирине кыскача токтолдук. Эми реакциянын ылдамдыгына таасир кылган негизги үч факторго: концентрация, температура жана катализатордун көрсөткөн таасирине токтололу.

Химиялык процесстерде реакцияга кирген баштапкы заттардын концентрациясы көбөйгөндө ага жараша процесстин ылдамдыгы көбөйгөндүгү байкалган. Бардык заттар молекула, атом же иондордон турушат. Реакциялашуу үчүн эки бөлүкчө жакындашып кагылышуусу керек. Муну түшүндүргөн модель *кагылышуу теориясы* деп аталат. Көлөм бирдигиндеги реакциялашкан бөлүкчөлөрдүн саны канчалык көп болсо алардын ортосундагы кагылышуулардын саны да ошончолук көп болот. Көп сандаган реакцияларды изилдөөнүн натыйжасында ачылган закон ченемдүүлүккө төмөнкүдөй аныктама берилген: *химиялык реак-*

циянын ылдамдыгы реакцияга катышкан заттардын концентрациясына пропорциялаш.

Газ абалындагы А жана В заттын ортосунда жүргөн реакцияны карап көрөлү: А менен В реакциялашып жаны затты пайда кылуу үчүн экөө бири бирине тийишиши (кагылышы) керек. Кагылышуу теориясына ылайык реакциянын жүрүү ылдамдыгы, биринчиден — убакыт бирдигинде кагылышкан молекулалардын, атомдордун же иондордун саны менен, экинчиден — химиялык айланышты ишке ашырган эффективдүү кагылышуулардын үлүшү менен шартталат. Биринчи фактордун ролу түшүнүктүү, себеби канчалык өз ара аракеттенишкен заттардын концентрациясы көп болсо ошончолук кагылышуулардын саны да көп болот. Бирок бардык эле кагылышуулар реакциянын продуктусунун пайда болушуна алып келе бербейт. Эффективдүү кагылышуулардын саны реагенттердин жаратылышы жана алардын температурасы менен аныкталат. Көлөм бирдигинде А менен В молекулаларынын саны бирдей болсо, молекулалык — кинетикалык теориянын негизинде убакыттын белгилүү бир аралыгында алардын канчасы кагылышарын эсептеп алууга болот. Реакциялашып жаткан А молекулаларынын санын эки эсе көбөйтсөк, берилген убакыт бирдигинде А менен Внын кагылышы эки эсе көбөйөт. Тескерисинче, В затынын молекулаларын көбөйтүү дагы ага пропорциялаш А менен В молекулаларынын кагылышуусунун көбөйүшүнө алып келет. Ошентип, А менен В бөлүкчөлөрдүн кагылышуу ыктымалдыгы реакцияга катышып жаткан (А жана В) санынын көбөйтүндүсүнө пропорциялаш болот. Реакцияга катышкан заттардын концентрацияларын чарчы кашаа менен белгилешет, мисалы, $[A] = 1$ болсо, 1 литр эритмедеги А затынын молунун саны. Эгерде газ абалындагы зат болсо, анын концентрациясын, парциалдык басымы (P_A) менен туюндурууга да болот.

Эми реакциялашкан заттардын концентрациясы менен реакциянын ылдамдыгынын ортосундагы катышты туюндурган теңдемени чыгарып көрөлү. Реакциянын ылдамдыгы (v) реакциялашкан молекулалардын (А жана В) убакыт бирдигиндеги кагылышынын саны менен аныкталат:

$$v = K[A] \cdot [B] \quad (7.1)$$

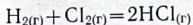
Мында, $[A] \cdot [B]$ -берилген убакыт ичинде А менен В мүмкүн болгон кагылышууларынын саны; K -пропорционалдуулуктун коэффициенти (кагылышуу теориясында K эффективдүү кагылышуулардын санын туюндурат).

Жалпы алганда, $aA + bB + \dots$ сыяктуу тендеме менен туюндурулган реакциянын ылдамдыгы:

$$v = K[A]^a \cdot [B]^b \quad (7.2)$$

Реакциянын ылдамдыгынын бул математикалык туюндурмасы массанын таасир кылуу закону деп аталат.

Суутек менен хлордун өз ара аракеттенишүү реакциясын карап көрөлү:



Бул реакциянын ылдамдыгы: $v = K[H_2][Cl_2]$ менен туюндурулат. Реакция жетишерлик ылдамдык менен 773—863К температурада жүрөт. Мында суутек менен хлордун кайсынысынын концентрациясын көбөйтпөйлү, ал реакцияны ылдамдатууга алып келет, же газдын аралашмасынын басымын жогорулатсак да реакция тездейт. Басым жогорулаганда көлөм бирдигиндеги молекулалардын саны көбөйөт, концентрациясы өсөт. Эгерде суутектин же хлордун парциалдык басымын үч эсе жогорулатсак, көлөм бирдигиндеги молекулалардын саны да үч эсе көбөйөт, демек, реакциянын ылдамдыгы да үч эсе өсөт. Убакыттын өтүшү менен реакцияга катышкан баштапкы заттардын концентрациялары азайып отургандыктан, кайсы гана реакцияны албайлы анын ылдамдыгы да улам азаят. Демек, реакциянын ылдамдыгы дегенде биз анын берилген моменттеги ылдамдыгы деп түшүнүүбүз керек.

Гетерогендик системада реакцияга катышкан заттар ар түрдүү фазада болгондуктан алардын ылдамдыгы да ал фазалардын бөлүүнү бетинин аянтына жараша өзгөрөт. Катуу заттар тийишүү бети менен гана реакцияланышкандыктан, алардын концентрациясы ылдамдыктын тендемесине киргизилбейт:



Демек, бул реакциянын ылдамдыгы кычкылтектин концентрациясына гана пропорциялаш болот. Келтирилген мисалдар реакцияга катышкан баштапкы заттардын концентрациясын көбөйтүү керектүү продуктуна көп жана бат алууга мүмкүндүк берерин далилдеди.

Эксперименталдык аныктоолор боюнча температура реакциянын жүрүшүнө чоң таасир кыла тургандыгы аныкталган. Дайыма температуранын жогорулашы реакцияны тездетет, себеби мында өз ара аракеттенишкен бөлүкчөлөрдүн энергиясы өсөт, натыйжада алардын кыймыл ылдамдыгы да өсүп, убакыт бирдигинде кагылышуусу көбөйөт.

Көп сандаган реакциялардын ылдамдыгын изилдөөнүн натыйжасында Вант-Гоффтун эрежеси деп аталган, төмөнкү закон ченемдүүлүк ачылган: *температураны ар бир он градуска (10К) жогорулатканда реакциянын ылдамдыгы 2—4 эсе өсөт, ал эми температураны төмөндөткөндө ошончо эсе азаят:*

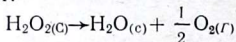
$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (7.3)$$

Мында, t_1 жана t_2 реакциянын баштапкы жана акыркы абалдагы температуралары; v_{t_2} жана v_{t_1} берилген температуралардагы реакциялардын ылдамдыктары; γ — реакциянын (t_1, t_2) температуралык коэффициенти.

Температураны 10К жогорулатканда берилген реакциянын ылдамдыгы канча эсе өскөндүгүн 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 секундда бүтөрүн жана реакциянын ылдамдыгы 3^5 же 243 эсе өсөрү же тескерисинче 323 К 10 минутта бүткөн реакция 273 К температурада 40,5 саатка созуларын эсептеп алуу оңой эле. Мындан төмөнкүдөй корутунду келип чыгат: *температура арифметикалык прогрессияда көбөйсө, реакциянын ылдамдыгы геометриялык прогрессияда өсөт жана тескерисинче ошол эле тартипте азаят.* Ошондуктан жогору температураларда өтө тез жүргөн көпчүлүк реакциялар кадимки шарттарда өтө жай же такыр жүрбөгөндөй сезилет.

Алсак, $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ 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.

Химиялык реакциялардын ылдамдыгына таасир кылып, аны тездеткен заттар катализаторлор деп аташат. Реакциянын чөйрөсүнө бул заттардан кичине эле киргизсек, алар реакциянын ылдамдыгын көп эсе жогорулатып, өздөрү реакциядан кийин өзгөрүүсүз калышат. Мисалы, суутектин пероксиди өз алдынча суу менен кычкылтекке өтө жай ажырайт:



Эгерде буга кичине эле марганецтин кош оксидин кошсок реакциянын ылдамдыгы абдан көбөйүп, көз ирмемде (жарылуу ылдамдыгы менен) бүтөт. Же абага аралаштырылган спирттин бууларынын кычкылтек менен реакциялашкандыгын байкоо мүмкүн эмес, ал эми ошол эле аралашмага платинаны салсак реакция жарылуу ылдамдыгы менен жүрөт да, платина ысыгандан кызарып чыгат.

§ 58. РЕАКЦИЯЛАРДЫН КАТАРЫ ЖАНА МОЛЕКУЛАЛУУЛУГУ

Реакцияга катышкан айрым бөлүкчөлөрдүн саны канчалык көп болсо химиялык реакциянын ылдамдыгы ошончолук тез болот. Бир молекуланын эки же андан көп бөлүкчөгө ажыроо тенденциясы мономолекулалык реакцияны туюндурат: $A \rightarrow B + C$

(7.1) теңдемеге ылайык бул реакциянын ылдамдыгы A затынын концентрациясына пропорциялаш болгондуктан төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:

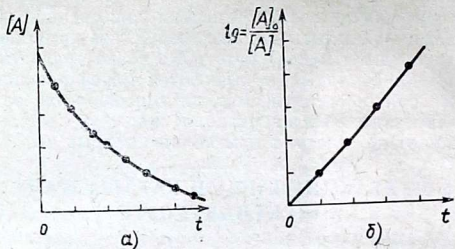
$$v = K[A] = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-d[A]}{dt} \quad (7.4)$$

Дифференциалдык теңдемедеги минус белгиси A затынын концентрациясы азайып жаткандыгын туюндурат. Эми A затынын баштапкы концентрациясын $[A]_0$ реакция башталгандан t убакыты өткөндөгү концентрациясын $[A]$ менен белгилеп төмөнкү теңдемени алабыз:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = Kt \text{ же } 2,303 \lg \frac{[A]_0}{[A]} = Kt \quad (7.5)$$

Бул реакциянын катарын туюндурууга чыгарылган теңдемени реакциянын чыныгы катарын аныктоого кандай колдонулушун көрсөтөлү. Реакциянын жүрүшү жөнүндөгү эксперименталдык маалыматтарды концентрациянын убакытка катышын баяндаган график түрүндө көрсөтүүгө болот (64-сүрөт, а). (7.5) теңдеме менен туюндурулган реакция чыныгы биринчи катардагы реакция болсо $\lg \frac{[A]_0}{[A]}$ чондугунун убакытка көз карандылыгы түз сызыктуу багынычтуулук менен туюндурулат.

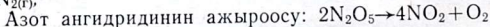
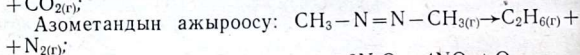
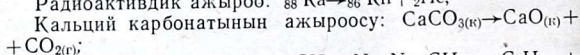
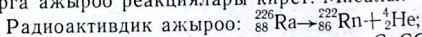
64-сүрөттөгү, б) графиктиндеги түз сызыктуу көз карандылыктын тангенс бурчу ($\operatorname{tg} \alpha$) ылдамдыктын константасынын маанисин аныктоого мүмкүндүк берет. Эгерде графиктеги (64-сүрөт, б) багынычтуулук түз сызыктуу болбой калса,



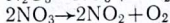
64-сүрөт. Биринчи катардагы реакциянын графиги (а, б).

демек, берилген реакция биринчи катардагы реакция болуп эсептелбейт.

Реакциянын катарын аныктоодо алынган маалыматтар анын механизмин түшүнүүгө мүмкүндүк берет. Реакциянын биринчи катарын туюндурган мономолекулалык реакцияларга ар бир заттын жөнөкөй бир нече жөнөкөй заттарга ажыроо реакциялары кирет. Мисалы:



Акыркы реакциянын стехиометриялык теңдемесинде ажыроо реакциясына азот ангидридинин эки молекуласы катышып жатат. Демек, ал экинчи катардагы реакция болушу керек эле, бирок бул реакция биринчи катардагы реакция экендиги тажрыйба жүзүндө далилденген. Көрсө бул реакция бир катар баскычтар менен ишке ашат экен:



Бул реакциянын биринчи катардагы реакция экендигин $\lg \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{[\text{N}_2\text{O}_5]}$ маанисинин убакытка (t) көз карандылыгынын түз сызыктуу багынычтуулугу далилдейт.

Эгерде реакция эки молекуланын кагылышуусу менен жүрсө экинчи катардагы реакция болот. Көлөм бирдигинде кагылышуулардын саны молекулалардын концентра-

цияларынын көбөйтүндүсүнө пропорциялаш. $2A \rightarrow B$ типтүү экинчи катардагы реакциянын ылдамдыгы төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:

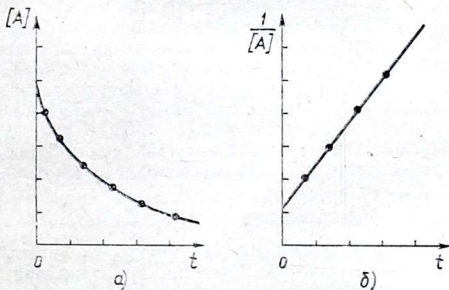
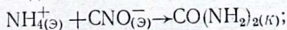
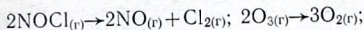
$$v = K[A]^2 = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} \quad (7.6)$$

(7.5) теңдемени чыгарган сыяктуу өзгөртүп түзүүлөрдү жүргүзүп реакциянын экинчи катарын баяндаган (7.6) теңдемеден практикалык ишке колдонууга ыңгайлуу төмөнкү теңдемени алабыз:

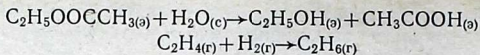
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = Kt \quad (7.7)$$

Реакцияга кирген заттардын концентрациясынын убакытка көз карандылыгынын графиги биринчи катардагы реакциялардыкындай эле ийри сызык менен туюндурулат (65-сүрөт, а). Экинчи катардагы (бимолекулалык) реакцияларды изилдөөдө алынган эксперименталдык маалыматтарды түшүндүрүү үчүн $\frac{1}{[A]}$ маанисинин убакытка болгон көз карандылыгы менен туюндурушат. Бул графиктин түз сызыктуу багынычтуулугу реакциянын экинчи катарын айгинелейт (65-сүрөт, б).

Мындай бимолекулалык реакциялар практикада көп кездешет. Мисалы:



65-сүрөт. Экинчи катардагы реакциянын графиги (а, б).



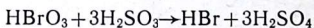
Мисалга ацетальдегиддин 791 К метан менен ис газына ажыроо реакциясын талдап көрөлү: $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}(\text{г})$. Бул реакциянын теңдемесине караганда бир молекулалуу реакция болуу керек эле. Мында реакциянын натыйжасында пайда болгон заттардын көлөмү эки эсе көбөйүп жатат. Ошондуктан реакцияны турактуу көлөмдө ишке ашырып газдардын парциалдык басымынын өзгөрүшү боюнча ылдамдыгын өлчөөгө болот. Алынган эксперименталдык маа-

лыматтардын негизинде түзүлгөн $\lg \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}{[\text{CH}_3\text{CHO}]}$ чоңдугунун убакытка болгон көз карандылыгынын графиги түз сызыктуу болбой калгандыгы, реакциянын бир молекулалуу (биринчи катардагы реакция) эмес экендигин көрсөттү. Ал эми $\frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]}$ маанисинин убакытка көз

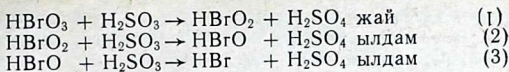
карандылыгынын түз сызыктуу багынычтуулук бергендиги, бул реакциянын экинчи катарын далилдейт. Демек, химиялык реакциянын стехиометриялык теңдемеси реакциянын механизми жөнүндө эч кандай информация бербейт, ал эми, реакциянын катарын изилдөөдө алынган маалыматтар реакциянын басып өткөн жолун — механизмдин түшүнүүгө мүмкүндүк берет.

Үч молекулалуу (үч молекуланын кагылышуусу менен жүргөн) реакциялар өтө аз кездешет, андан көп молекулалардын катышуусу менен жүргөн реакциялар мүмкүн эмес.

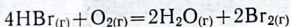
Ошентип, реакциянын молекулалуугу процесстин ар бир баскычындагы катышкан молекулалардын саны менен аныкталат. Көпчүлүк татаал химиялык реакциялардын ылдамдыгы теңдемеде келтирилген стехиометриялык катыштарда жүрбөгөндүгү, алар бир катар жөнөкөй баскычтар аркылуу ишке ашкандыгы менен түшүндүрүлөт. Мындай учурларда массанын таасир кылуу закону реакциянын суммалык теңдемесин эмес айрым элементардык актыларын гана туюндурат. Мисалы:



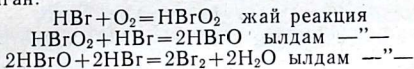
Бул реакциянын ылдамдыгы күкүрттүү кислотанын концентрациясынын үчүнчү даражасына пропорциялаш көбөйбөстөн, анын биринчи даражасына пропорциялаш өсө тургандыгы аныкталган. Көрсө берилген реакция бир нече баскыч аркылуу жүрөт экен:



же болбосо башка бир реакцияны алып көрөлү (реакция 600—800 К байкалгандай ылдамдык менен жүрөт):



Реакциянын теңдемесине ылайык суутектин бромидинин төрт молекуласы кычкылтектин бир молекуласы менен кагылышып эки моль суу менен эки моль бромдун бууларын пайда кылуу керек. Суутектин бромидинин төрт молекуласы менен кычкылтектин бир молекуласы (5 молекула) бир убакытта кагылышуусу мүмкүн эмес. Бул реакция концентрациянын төртүнчү даражасына эмес биринчи даражасына жакын ылдамдык менен жүрөрү тажрыйбада аныкталган:

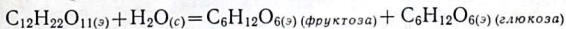


Реакциянын ар бир баскычында экиден гана молекула кагылышып процесс ишке ашып жатат. Реакциянын ылдамдыгын жай жүргөн биринчи баскычы аныктайт, демек, бул реакция бимолекулалуу механизм менен туюндурулат. Ошентип, бардык көп баскычтуу реакциялардын ылдамдыгы анын жай жүргөн баскычы менен аныкталат.

Реакциянын жалпы стехиометриялык теңдемеси анын механизмдин чагылдырбаган сыяктуу эле кээ бир учурларда реакциянын катары менен молекулалуулугу да дал келишпей калат: мисалы, биз жогоруда келтирген реакцияларда:



Канттын гидролизин баяндаган бимолекулалуу реакция төмөнкү теңдеме менен туюндурулат:



Реакцияда суу ашыкча алынгандыктан гидролиздин жүрүшүндө анын концентрациясынын азайышы эч кандай мааниге ээ болбогондуктан аны эске албай эле койсо болот, б. а. $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$

Мындай шартта бул реакциянын ылдамдыгы:

$$V = K[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] [\text{H}_2\text{O}] \text{ эмес, } V = K[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] \text{ болот.}$$

Демек, бул эки молекуланын катышуусу менен жүргөн реакциянын катары бирге барабар. Кээде реакциянын ка-

тары нөлгө же бөлчөктүү санга барабар болушу мүмкүн, ал эми молекулалуулук нөлгө же бөлчөктүү санга барабар болушу мүмкүн эмес. Эми химиялык реакциялардын жүрүү механизми менен таанышып көрөлү.

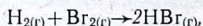
§ 59. РЕАКЦИЯЛАРДЫН МЕХАНИЗМИ

Химиялык кинетиканын эң чон жетишкендиктеринин бири реакциянын жүрүшүнүн ыктымалдуу механизм аныктоо болуп эсептелет.

Көпчүлүк жөнөкөй өндөнгөн реакциялардын механизми (7.5) жана (7.6) теңдемелерге жооп бербейт. Мисалы, суутек менен бромдун өз ара аракеттенишүү реакциясынын катары $3/2$ ге барабар. Бул реакциянын ылдамдыгынын суутектин концентрациясына багынычтуулугу анын биринчи катарына, ал эми бромдун концентрациясына багынычтуулугу анын $1/2$ катарына жооп берет, б. а. реакция төмөнкү кинетикалык теңдеме менен туюндурулат:

$$v = K[H_2][Br_2]^{1/2}$$

Бул реакциянын стехиометриялык теңдемеси жөнөкөй:

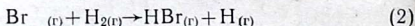


бирок процесс баскычтар аркылуу ишке ашат:



Реакциянын бул баскычы тез жүрүү керек.

Реакциянын ылдамдыгын аныктаган анын жай жүргөн баскычы:



Реакциянын бул баскычы жаңы HBr молекуласын гана эмес, атомардык суутекти да пайда кылат. Бул суутектин атому тез жүргөн реакцияны шарттайт:



Келтирилген реакциялардын 1-баскычы тизмектин чынжырдын жаралуу баскычы, ал эми 2 жана 3 баскычтары тизмектин өрчүп жайылуу баскычтары деп аталат, себеби алардын ар биринде дүүлүккөн атомдор (H° же Br°) жаралып жатат. Реакциянын жогоруда келтирилген баскычтарынын жайылышы реакциялашкан заттар толук өз ара аракеттенишип бүткүчө жүрөт. 2-жана 3-баскычта пайда болгон дүүлүккөн атомдор (H° жана Br°) жогоруда келти-

рилгендерден башка түрдөгү реакцияларды ишке ашырышы да мүмкүн:

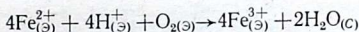


Булардан тышкары төмөнкүдөй реакция жүрүшү да мүмкүн:

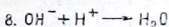
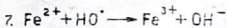
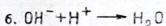
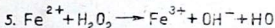
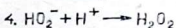
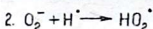


Реакциянын 4-жана 5-баскычтары тизмектин үзүлүшүнө алып келет. *Реакциянын 6-баскычы ингибирлөөчү баскыч* деп аталат, себеби ал чынжырды улантпай же үзбөй пайда болгон продуктуна азайтып жатат.

Эритмеде жүргөн $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ кычкылдануу процессин талдап көрөлү. Реакция төмөнкүдөй суммалык стехиометриялык теңдеме менен туюндурулат:



Мындай процесс реакциялашкан бөлүкчөлөрдүн түздөн-түз аракеттениши менен жүрүшү мүмкүн эмес, себеби бир эле убакытта тогуз бөлүкчө ($4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^{+} + \text{O}_2$) кагылыша албайт; болгондо да алардын сегизинин заряды бирдей ($4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^{+}$) демек, алар түртүлүшү керек. Бирок бул реакция практикада кадимки шарттарда эле өз алдынча ишке ашып жаткандыгы эксперименталдык факт. Реакция төмөнкү баскычтар менен ишке ашат:

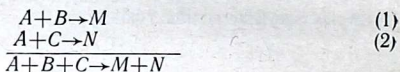


Мындай татаал жолду басып өтүү ыңгайлуу экендигинде шек жок, себеби бир да баскычында экиден ашык бөлүкчө кездешкен жок жана заряддары бирдей эки бөлүкчө кагылышкан жок. *Ошентип, химиялык реакцияны туюндурган баскычтардын тобу реакциянын механизми* деп аталат. Демек, реакцияда алынган кинетикалык маалы-

маттарды чындыкка жакындатып, мүмкүн катары жөнөкөй түшүндүрүү реакциянын механизминде таандык.

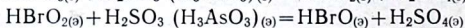
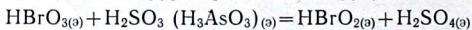
Өз ара аракеттенишкен баштапкы заттардын жаратылышы жана шартына жараша реакциянын айрым баскычтарында атом, молекула, ион же радикалдардын катышуусу менен жүргөн процесстерди механизми боюнча жөнөкөй, иондук же радикалдык деп бөлүшөт. Реакциянын татаал механизминде мисал катарында жалгашкан реакцияларды карай кетели.

Н. А. Шилов (1905-ж.) «Эритмелердеги жалгашкан кычкылдануу реакциялары» деген ишинде бир катар баскычтар менен ишке ашкан татаал реакциялардын механизмин талдаган. Жалпы учурда төмөнкүдөй процесс ишке ашат дейли:

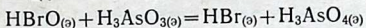
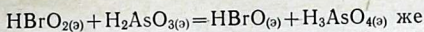


Эки реакцияда тең катышкан зат (А) *актор*, актор менен түздөн түз реакциялаша алган зат (В) *индуктор*, ал эми индуктордун катышуусунда гана актор менен өз ара аракеттенишкен зат (С) *акцептор* деп аталат.

Бул сыяктуу бир жалпы катышуучусу (А) бар эки реакциянын экинчиси (2) биринчи (1) реакция ишке ашкан шартта гана жүрөт, болбосо экинчи (2) реакция ишке ашпайт. Мындай реакциялар жалгашкан (сопряженный) реакциялар деп аталат. Мисалы, эки пробирканын биринде күкүрттүү кислота — H_2SO_3 , экинчисинде арсенит кислотасы — H_3AsO_3 бар дейли. Эми экөөнө тең бромат кислотасын $HBrO_3$ куйсак, ал күкүрттүү кислотаны күкүрт кислотасына H_2SO_4 чейин кычкылдандырат да, экинчи пробиркадагы арсенит кислотасын өзгөртө албайт. Эгерде күкүрттүү кислота менен арсенит кислотасынын аралашмасына бромат кислотасын куйсак, эки кислота тең кычкылданат. Мында, $HBrO_3$ — актор, H_2SO_3 — индуктор, H_3AsO_3 — акцептордун ролун аткарып жатат. Мындан, реакция бир нече баскыч менен жүрүп, ал баскычтардын биринде пайда болгон туруксуз бирикме арсенит кислотасын кычкылдандыруу керек деген корутундуга келебиз:



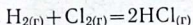
Эми ушул реакциянын эки баскычында пайда болуп жаткан продуктулардын бири ($HBrO_2$ же $HBrO$) арсенит кислотасын арсенат кислотасына чейин кычкылдандырат:



Бромат кислотасынын арсенит кислотасын кычкылдан-дырышы күкүрттүү кислотанын катышуусу менен гана ишке ашкандыгын келтирилген механизм жөнөкөй жана негиздүү түшүндүрөт.

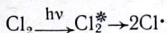
Кээ бир реакциялар нур энергиясы, электр разряды, со-гуу толкуну, температура ж. б. таасиринен жүрөт. Реак-циянын башталышына жарык себепкер болсо *фотохимия-лык реакция* деп аталат. Мындай реакциянын башталышы үчүн реакциялаша турган эки заттын бири жарыкты си-нирүүгө жөндөмдүү болуу керек. Фотохимиялык процес-тер табигатта көп кездешет: фотосинтез, күндүн жарыгы-нын таасиринен оңуу, тизмектүү реакциялардын көбү ж. б. толуп жаткан процесстер мисал боло алат.

Чиелешкен бир катар элементардык баскычтар аркы-луу жүргөн процесстер тизмектүү реакциялар деп аталат. Тизмектүү процесс активдүү бөлүкчөдөн башталат. Дүү-лүккөн бөлүкчө (атом, радикал же ион) активдүү бор-бордун ролун аткарат, б. а. тизмектүү реакциянын баш-тапкы звеносу болуп эсептелет. Мисалы, хлордун суутек менен өз ара аракеттенишүү реакциясы төмөнкүдөй жа-зылат:

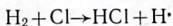


Тендеме реакциянын механизмин туюндурбастан баштапкы заттар менен реакциянын продуктусун гана көрсөтөт.

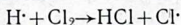
Кадимки шарттарда бул реакция өтө жай жүрөт, би-рок ачык күн нуруна чыгара койсок, реакция жарылуу ыл-дамдыгы менен жүрөт. Бул фотохимиялык реакциянын мындай ылдамдык менен жүрүшү төмөндөгүдөй түшүндү-рүлөт: хлордун молекулалары ультра-кызгылт көк — нур-ларды ($h\nu$) сиңирип алып дүүлүккөн молекулага айланып, анын ар бири эки активдүү хлордун атомуна ажырайт:



Бул хлордун активдүү атомдору эркин абалда туруксуз болгондуктан суутектин молекуласы менен кагылышып суутектин хлориди менен суутектин атомун жаратат:



Мында пайда болгон суутектин атомдору хлордун молеку-ласы менен аракеттенишет:



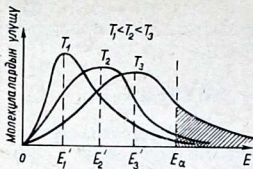
мүмкүн. Бир эле хлордун атому 100000 чейин HCl молекулаларын пайда кылгыдай элементардык баскычтарды камсыз кыла алат.

§ 60. АКТИВДЕШТИРҮҮ ЭНЕРГИЯСЫ

Температуранын өзгөрүшүнө реакциянын ылдамдыгы өтө сезгич экендигин жогоруда көрсөткөнбүз (Вант-Гоффтун эрежеси). Бул фактынын туура экендигин суутек менен кычкылтектен суунун пайда болуу реакциясынын ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) ылдамдыгынан байкап көрөлү. Бул реакция кадимки шарттарда ($T = 293 \text{ K}$) эң жай жүрөт, же реакцияга алынган суутек менен кычкылтектин 10% аракеттениши үчүн 35 млрд. жыл талап кылынса, 773 K реакция 30 минутта, ал эми 973 K жарылуу ылдамдыгы менен жүрөт.

Молекулалык-кинетикалык теориянын негизинде берилген шартта белгилүү бир убакыт бирдигинде канча молекула кагылышарын эсептеп алууга болот. Бирок бул сан боюнча табылган реакциянын ылдамдыгы тажрыйба жүзүндө аныкталган реакциянын ылдамдыгынан дайыма көп болот. Бул факты молекулалардын ортосундагы кагылышуулардын баары эле эффективдүү болбостон, кагылышкан молекулалардын бир бөлүгү гана өз ара аракеттенишерин көрсөтөт. Мындан, электрондук булуттарынын түртүлүү күчтөрүн жеңип байланыш пайда кыла алгыдай жетишерлик энергиясы бар молекулалар кагылышканда гана продукту пайда болот деген корутунду келип чыгат. 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. Реакцияга катышкан заттардын концентрациясын көбөйткөндө көлөм бирдигинде активдүү молекулалардын саны көбөйгөндүктөн реакциянын ылдамдыгы да көбөйөрүн мурда айтканбыз. Температура жогорулаганда реакцияга жөндөмдүү молекулалардын үлүшү көбөйөт, себеби бөлүкчөлөрдүн кинетикалык энергиясы көбөйүп, кагылышуулардын саны да тездейт. Активдүү молекулалардын жаратылышын түшүнүү үчүн Максвеллдин молекулалардын ылдамдыгына жараша бөлүнүш законун баяндаган графикти талдап көрөлү (66-сүрөт).

66-сүрөттө энергиялары боюнча температурага жараша системадагы молекулалардын бөлүнүшүнүн схемасы келтирилген. График шарттуу белгиленген баштапкы темпе-



66-сүрөт. Түрдүү температурада (T_1, T_2, T_3) молекулалардын энергиясынын өлчөмү боюнча бөлүнүшү (E_a — реакциянын жүрүшүн шарттаган минималдуу энергия).

ратурадагы (T_1) молекулалардын энергиясына (E) караганда жогорураак температурада (T_2, T_3) энергиясы көбүрөөк молекулалардын үлүшү (саны) тез көбөйө тургандыгын (графикте штрихтелген жерлер) баяндайт. Графиктеги E_a белгиленген энергияны активдештирүүнүн энергетикалык босогосу (тоскоолу) деп аташат. Бул энергетикалык босогону энергиясынын запасы активдештирүү энергиясынан көбүрөөк болгон молекулалар — активдүү молекулалар

ашып өтө алгандыктан, андай молекулалардын кагылышы продуктунун пайда болушуна алып келет. Мындай кагылышуулар эффективдүү кагылышуулар деп аталат. Берилген шартта берилген системада энергиясы көп молекулалар дайыма эле болот, бирок алардын саны аз, ал эми температура жогорулаганда алардын саны графикте көрсөтүлгөндөй өтө тез көбөйөт, демек, реакциянын ылдамдыгы да өтө тез өсөт.

Реакциянын ылдамдыгына температуранын таасирин баяндаган сандык закон ченемдүүлүктөр С. Аррениустун (1889-ж.) теңдемеси менен туюндурулат:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7.8)$$

Мында, K — реакциянын ылдамдыгынын константасы; A — пропорционалдуулуктун константасы, же предэкспоненциалдык фактор (молекулалардын ортосундагы эффективдүү кагылышуулардын үлүшүн көрсөткөн сан). Реакциянын ылдамдыгынын константасынын абсолюттук температуранын тескери маанисине көз карандылыгын $\ln K = \ln A - \frac{1}{T}$ туюндурган график түз сызыктуу болот (67-сүрөт). Түз сызыктын жантайышынын тангенс бурчу боюнча реакциянын активдештирүү энергиясын (E_a), ал эми түз сызыктын ординатка $\frac{1}{T} = 0$ чейин экстраполяциялоодон A аныктап алууга болот (67-сүрөт).

Эгер реакциянын ылдамдыгы бир нече температурада эмес эки гана температурада (T_1 жана T_2) ченелген болсо

да, ал маалыматтардын негизинде реакциянын активдештирүү энергиясын аныктап алууга болот. Мисалы: T_1 шарттагы ылдамдыктын константасы (K_1):

$$K_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad (7.9)$$

ал эми температурасы T_2 абалдагы ылдамдыктын константасы (K_2):

$$K_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \quad (7.10)$$

Бул эки теңдеменин биринчисин экинчи теңдемеге бөлүп алабыз:

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}} \quad (7.11)$$

Бул теңдемени логарифмалоо төмөнкү теңдемеге алып келет:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (7.12)$$

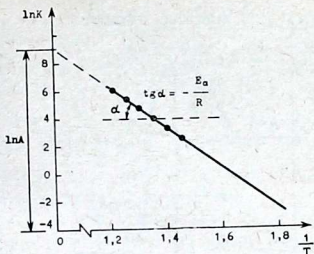
Эми бул теңдемеден E_a ны төмөнкү катыштан таап алабыз:

$$E_a = \ln \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \quad (7.13)$$

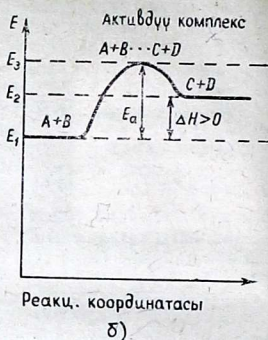
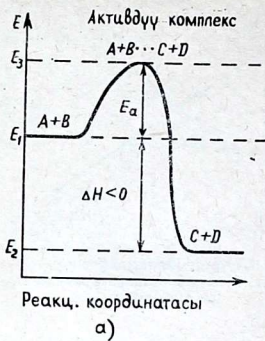
Адатта энергиясынын запасы E_a барабар, же андан көбүрөөк абалдагы молекулаларды өтмө абалда «же» активдүү комплекстин абалында дешет. Реакциялашкан молекулалардан жаралган мындай абалдагы туруксуз бирикмени активдүү комплекс деп аташат. Түшүнүктүү болсун үчүн экзотермиялык жана эндотермиялык реакциялардын схемасы менен таанышалы (68-сүрөт).

Келтирилген диаграммалардын мүнөзү пайда болгон активдүү комплекс туруксуз, себеби анын энергиясы баштапкы заттар ($A+B$) менен реакциянын продуктуларыныкынан ($C+D$) бир канча көп экендигин баяндайт. Процесстин активдештирүү энергиясы (E_a) канчалык көп болсо реакция ошончолук жай жүрөт.

Конкреттүү реакцияларга активдештирүү энергиясынын түшүнүгүн колдонуп көрөлү: $N_{2(r)} + I_{2(r)} \rightarrow 2HI(r)$



67-сүрөт. Ылдамдыктын константасынын температурага көз карандылыгы.



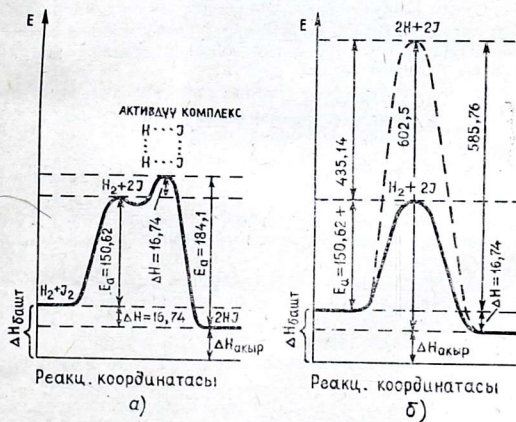
68-сүрөт. Экзотермиялык (а) жана эндотермиялык (б) реакциялардын энергетикалык диаграммалары.

Реакция теңдемеде жазылгандай эле жөнөкөй ишке ашпайт. Активдешүүнүн энергетикалык тоскоолун ашып (E_a) өтө алгыдай энергияга ээ болгон молекулалар гана өз ара аракеттенишерин биз жогоруда айткан элек. Иод менен суутектин реакциясы эки энергетикалык тоскоолду (активдештирүү босогонун) ашып өтүү менен жүрөт (69-сүрөт, а). Биринчи тоскоол реакциянын биринчи этабын туюндурат: $I_2 = 2I$. Андан ары реакция анча чоң эмес экинчи тоскоолду (активдүү комплекс) өтөт.

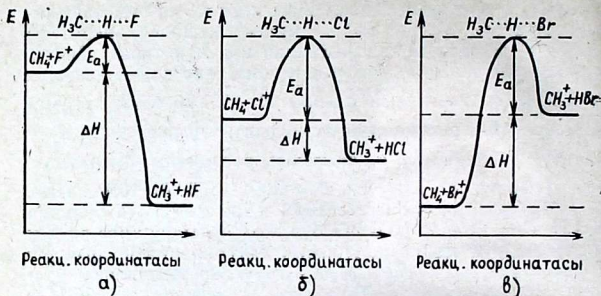
Диаграммага ылайык биринчи энергетикалык тоскоолдун энергиясы 150,62 кДж, активдүү комплекске жооп берген экинчи тоскоолдун энергиясы 16,74 кДж барабар. Мындан энергиясы $150,62 + 16,74 = 167,36$ кДж дан аз болгон молекулалар кагылышса реакцияга кирбей эле чачырап (ажырап) кетишет, ал эми энергиясы 167,36 кДж барабар же андан энергиясы көбүрөөк болгон молекулалар кагылышса (эффективдүү кагылышуу) продуктунун пайда болушу менен бүтөт деген корутундуга келебиз. Кагылышуу процессинде энергия бир молекуладан экинчи молекулага өтүп, ошуп тургандыктан көлөм бирдигиндеги энергиясы көп молекулалардын саны температурага гана көз каранды болот. Активдүү комплекс пайда болгондон кийин, анын ажыроого эки мүмкүнчүлүгү бар: продукту пайда кылуу же баштапкы заттарды пайда кылуу. Эгерде активдүү комплекс продуктунун молекулаларын пайда кылуу менен

ажыраса энергиянын запасы 184,1 кДж га, ал эми баштапкы заттарды пайда кылуу менен ажыраса энергиясы 167,36 кДж азаяры диаграммадан көрүнүп турат. Демек, түз жүргөн реакцияда активдүү комплекс пайда кылууга жумшалган энергиянын өлчөмү $\bar{E}_a = 167,36$ кДж, ал эми кайра жүргөн реакциянын активдештирүү энергиясы $\bar{E}_a = 184,10$ кДж. \bar{E}_a менен \bar{E}_a айырмасы реакциянын энтальпиясын туюндурат: $\Delta H = \bar{E}_a - \bar{E}_a = 184,1 - 167,36 = 16,74$ кДж, б. а. түз жүргөн процессте 16,74 кДж жылуулук бөлүнүп чыгат экен. Эгерде реакция бул жол аркылуу эмес суутек менен иоддун молекулаларынын диссоциациясы аркылуу жүрсө, андагы энергетикалык өзгөрүүлөр төмөнкүдөй болмок (69-сүрөт, б): $\sum E = E_{байл. H-H} + E_{байл. I-I} = 435,14 + 150,62 = 585,76$ кДж, ал эми $\sum E = 2E_{байл. H-I} = 2 \cdot 301,25 = 602,50$ кДж. Демек, $\Delta H = \sum 2E_{H-I} - \sum E_{2H+2I} = 602,50 - 585,76 = 16,74$ кДж. Бул процесстин жолу 69-сүрөттө пунктир менен берилген.

Активдештирүү энергиясынын маңызын түшүнүктүү

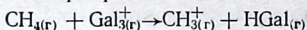


69-сүрөт. $H_2 + I_2 = 2HI$ реакциянын жүрүшүн баяндаган диаграмма.



70-сүрөт. Галогендин жаратылышка жараша E_a жана ΔH өзгөрүшүнүн диаграммасы.

жана элестетүүгө жеңил болушу үчүн окшош төмөнкү процесстерди талдап көрөлү:



$\text{F}^+ \rightarrow \text{Cl}^+ \rightarrow \text{Br}^+$ иретте иондордун реакцияга кирүү (метандан суутекти кошуп алуу) жөндөмдүүлүгү азаят, ошол эле иретте активдештирүү энергиялары (E_a) көбөйөт же $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr}$ иретте суутектин галоген менен байланыш энергиясы азаят (70-сүрөт, а, б, в).

70-сүрөттөн келтирилген процесстердин активдештирүү энергиялары $E_{a(a)} < E_{a(b)} < E_{a(c)}$ иретте көбөйгөндүгү жана биринчи эки процесс (70-сүрөт, а, б) энергия бөлүп чыгаруу менен (экзотермиялык), ал эми үчүнчү реакция (70-сүрөт, в) жылуулук сиңирүү менен (эндотермиялык) жүргөндүгү ачык көрүнүп турат.

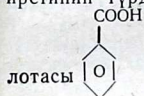
Ошентип, реакцияга катышкан молекулалардын бардыгынын активдүү кылууга жумшалган энергия активдештирүү энергиясы деп аталат.

Процеске кирген молекулалардын бардыгынын энергиясынын запасы активдештирүү тоскоолуна барабар же андан көбүрөөк болсо ар бир кагылышуу эффективдүү болот да, продуктуну 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.

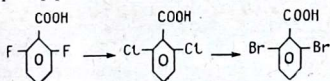
Термодинамиканын закондоруна ылайык кадимки шарттарда өзүнөн өзү өз алдынча жүрө турган реакциялардын ($\Delta G < 0$) көпчүлүгүнүн жүрбөгөн себеби E_a өлчөмү чоң болгондугу менен түшүндүрүлөт. $E_a = 0$ болгондо (7.8) теңдемедеги А мааниси реакциянын ылдамдыгынын константасына (К) барабар болот.

Ошондуктан, (7.8) теңдемедеги эффективдүү кагылышуулардын (А) санынын ордуна молекулалык-кинетикалык теориянын негизинде табылган жалпы кагылышуулардын санын койсок чыныгы ылдамдыктын константасынан алда канча чоң сан чыгат. Бул фактылар молекулалардын эффективдүү кагылышына активдештирүү энергиясынан тышкары молекулалардын мейкиндикте ориентациясы да өзүнүн таасирин көрсөтөт деген корутундуга алып келет. Молекулалардын мейкиндиктеги багыты (стерикалык фактор) алардын түзүлүшү жана андагы радикалдардын жайланыш иретинин түрдүүлүгү менен шартталат. Алсак, бензой кис-

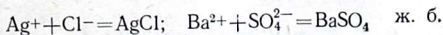


спирт менен жеңил эле реакциялашат. Эми

төмөнкү бирикмелердин спирт менен өз ара аракеттенишүү жөндөмдүүлүктөрүн салыштырып көрөлү:



Келтирилген иретте бирикмелердин спирт менен өз ара аракеттенишүү жөндөмдүүлүгү галогендердин өлчөмү чоңойгон сайын (фтордон бромду көздөй) азайып отурат. Эреже катары коваленттүү молекулалардын ортосундагы реакциялардын активдештирүү энергиялары чоң болот да алар өтө жай жүрөт, же көпчүлүгүн практикалык жактан жүрбөйт десек да болот. Мисалы, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ 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 авал өтө ашыкча дүүлүккөн абал болуп эсептелет.

§ 61. КАТАЛИЗ

XVIII кылымдын аягында эле түрдүү заттар химиялык реакциянын ылдамдыгын өзгөрткөндүгүн байкашкан. 1811-жылы С. Кирхгоф биринчилерден болуп күкүрт кислота-сынын катышуусу менен крахмалды жөнөкөй кантка айландырууга жетишкен. 1835-жылы Берцеллиус реакциянын ылдамдыгын жогорулаткан заттарды катализаторлор деп атаону сунуш кылган.

Реакцияны тездетип, бирок реакциядан кийин өздөрү химиялык жактан өзгөрүүсүз калган заттар *катализаторлор* деп аталат. Кээ бир заттар реакцияны ылдамдатса, башкалары, тескерисинче реакцияны жайлатат. Андай заттар *терс катализаторлор* деп аталат. Кээде жүрүп жаткан процесстин бизге керексиз багытын акырындатып (жайлатып) коюу да керек болот.

Мындай реакциянын керексиз багытын акырындаткан заттар *ингибиторлор* деп аталат.

Мисалы, тетраэтилкоргошун $Pb(C_2H_5)_4$ бензиндин детонациясын басат (жарылуу менен күйүүсүн басандатат) же натрий сульфити эритмеде абанын кычкылтегинин таасиринен жеңил кычкылданат, ал эми эритмеге бир аз спирт, глицерин же кант кошуп койсо кычкылдануу 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.

§ 62. ГОМОГЕНДИК КАТАЛИЗ

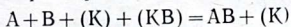
Реакцияга кирген заттар менен катализатор бир фазаны түзсө *гомогендик каталитикалык процесс* деп аталат. Гомогендик катализди аралык бирикмелердин теориясы

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:

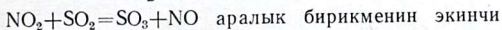
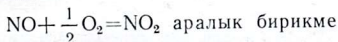
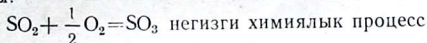
$A + B = AB$ негизги химиялык процесс (а);

$K + B = KB$ туруксуз аралык бирикме (б);

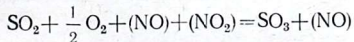
$KB + A = AB + K$ аралык бирикменин экинчи компонент менен өз ара аракеттениши. Эми барабардыктын эки жагында кездешкен заттарды кашаага алып (б) жана (в) реакцияларды бириктирсек:



Мындан катализатор аралык бирикмеден бошоп, өзгөрүүгө дуушар болбой эле реакцияга кирген заттардын дагы жаңы порциялары менен туруксуз аралык бирикме пайда кылуу жөндөмдүүлүгүн сактап калгандыгы көрүнүп турат. Мисалы:



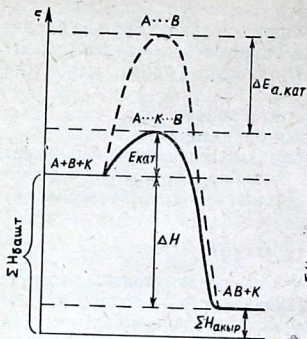
компонент менен аракеттениши. Процесстин суммалык теңдемеси:



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).

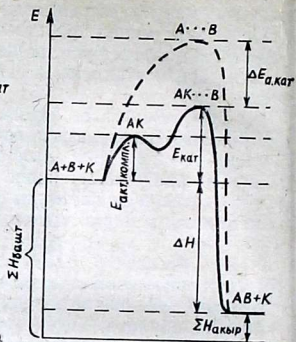
Катализатор активдештирүү энергиясы аз аралык продукту пайда кылуу менен реакцияны жаңы жеңил жолго салат, б. а. реакциянын механизмин өзгөртүп, жолун кыскартат (71-сүрөт).

71-сүрөттө келтирилген диаграммалар катализатор реакциянын активдештирүү энергиясын алда канча төмөндөткөндүгүн баяндайт. Реакциянын активдештирүү энергиясын (E_a) бир аз эле азайтуу ылдамдыктын константасын алда канча эсе көбөйтүүгө алып келет. (7. 11-теңдеме). Мисалы, 500 К жүргөн $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons HI_{(g)}$ реакциясы-



Реакц. координатасы

а)



Реакц. координатасы

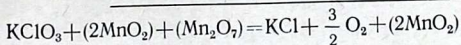
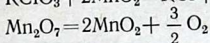
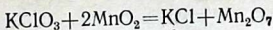
б)

71-сүрөт. Гомогендик (а) жана гетерогендик (б) катализаторлордун катышуусу менен жүргөн процесстердин диаграммалары.

нын активдештирүү энергиясын $10 \text{ ккал моль}^{-1}$ го ($41,84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) азайтуу реакциянын ылдамдыгын 30000 эсе тездетет. Чынында иод менен суутектин өз ара аракеттенишүү реакциясынын активдештирүү энергиясын алтындан даярдалган катализатор 174 кДж (44 ккал) дан 105 кДж (25 ккал) чейин, ал эми платинадан жасалган катализатор аны 58 кДж (14 ккал) чейин азайтат. Кээ бир реакциялардын активдештирүү энергиясын катализаторлор көп эсе азайтуунун натыйжасында реакциянын ылдамдыгын миллиондогон эсеге көбөйтөт.

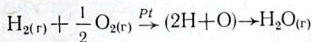
§ 63. ГЕТЕРОГЕНДИК КАТАЛИЗ

Гетерогендик катализ кубулушун түшүндүргөн жалпы бир теория жок. Алардын айрымдары туруксуз аралык бирикме пайда кылуу менен түшүндүрүлөт (71-сүрөт, б). Мисалы, бертолет тузунун ажыроосун тездеткен марганецтин кош оксиди реакциядан кийин кристаллдык формасын жоготуп аморфтук порошокко айланат. Бул реакция эки баскыч менен жүрөт:

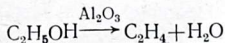


Гетерогендик катализде реакцияга кирген заттардын катализаторлор менен тийишүү бетинин мааниси чоң. Платинанын пластинкасын же ошол эле салмактагы платинаны өтө борпоң порошок түрүндө алсак, порошок ал реакциянын ылдамдыгын пластинкага караганда бир нече жүз эсе тездетет.

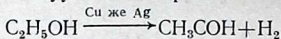
Гетерогендик катализдин башка бир учурлары адсорбциялык теория же активдүү борборлордун теориясы менен түшүндүрүлөт. Катализаторлордун сырткы бетине реакцияга кирген заттардын молекулалары адсорбцияланышат (сорулат). Демек, катализаторлордун бетинде өз ара аракеттенишкен заттардын концентрациясы көбөйөт да, реакциянын ылдамдыгы өсөт. 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 өсөт. Мисалы: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ реакциянын активдештирүү энергиясы $249,44 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($60 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) болсо, платина катализаторунун катышуусунда $62,76 \text{ кДж} \cdot \text{молго}^{-1}$ ($15 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) чейин азаят. 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. Мисалы:



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:

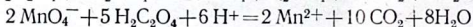


Катализатору жез же күмүш болсо ушул эле спирт уксус альдегидине жана суутекке ажырайт:



Теңдештик абалда катализаторлор түз жана кайра 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, оксалат (козу кулак) кислотасын калий перманганаты менен кычкылдандыруу реакциясында пайда болгон Mn^{2+} иону ушул эле реакциянын катализатору болуп эсептелет. Реакция башталганда жай жүрөт, эритмеде Mn^{2+} иондору көбөйгөн сайын реакция тездейт: $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

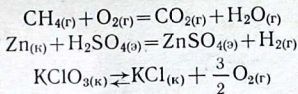


Кээ бир заттар катализаторлордун бетине адсорбцияланып, алардын каталитикалык таасирин начарлантат. Булар *каталитикалык уулар* деп аталат. Мисалы, аз өлчөмдөгү көмүртектин оксиди (СО) жез катализаторлорун ууландырат, аз эле мышьяк же селен платинаны ууландырат. Катализаторлордун ууланган себеби, алардын активдүү борборлоруна каталитикалык уулар адсорбцияланып алышат. 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 кычкылдануу калыбына келүү процесстери ферменттердин (биокатализаторлордун) катышуусу менен жүрөт.

Химиялык технологияда реакциялардын кинетикасынын мааниси абдан чоң, себеби аппаратуралардың проектилерин рационалдуу түзүү; химиялык процесстерди автоматташтыруу, эл чарбачылыгына өтө зарыл продуктуларды көп өндүрүп чыгаруу жана башка иштерди жүзөгө ашыруу мүмкүндүк берет.

§ 64. ХИМИЯЛЫК ТЕНДЕШТИК

Ачык системадагы реакциялардын көпчүлүгү аягына чейин жүрөт:

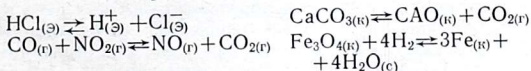


Келтирилген реакциялардын натыйжасында пайда болгон продуктулардын кайра түздөн-түз өз ара аракеттенишинен реакцияга катышкан баштапкы заттар алынбайт. Мындай реакциялар *кайталанбас же бир багыттуу реакциялар* деп аталат. Теңдештик абал жабык системаларда гана мүмкүн болгондуктан кайталанма реакцияларга мүнөздүү.

Кайталанма 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 химиялык теңдештик (тең салмактуулук) 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 (\rightleftharpoons) 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:

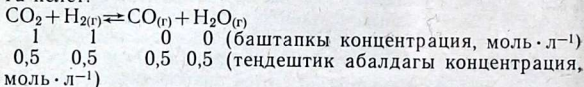


Химиялык теңдештик бир катар белгилери менен мүнөздөлөт:

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 турактуу болсо өзгөрбөйт.

3. Системанын берилген теңдештик абалы эки тараптан тең пайда болушу мүмкүн. Мисалы: $\text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$. Кадимки шарттарда CO_2 менен H_2 өз ара аракеттениши байкалбайт. Бир моль CO_2 менен бир моль H_2 аралаштырып 1123 К чейин ысытсак, 0,5 моль CO жана 0,5 моль H_2O пайда болгондо система теңдештик абалга келет.

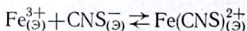


Бул кайталанма реакциянын механизми төмөнкүдөй түшүндүрүлөт. Температуранын жогорулашы менен реакция жүрө баштайт. Адегенде түз жүргөн реакциянын $\text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)} \rightarrow \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$ ылдамдыгы (v_1) чоң болгондуктан реакциянын жүрүшүндө CO_2 менен H_2 концентрациялары азайып отургандыктан реакциянын ылдамдыгы да улам азаят. Ошол эле учурда түз жүргөн реакциянын натыйжасында CO жана H_2O молекулалары пайда болуп, алардын саны өскөн сайын кайра жүргөн процесске $\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightarrow \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$ шарт түзүлөт да CO менен H_2O молекулаларынын көбөйүшү менен кайра жүргөн реакциянын ылдамдыгы (V_2) өсөт. Ошентип отуруп, түз жана кайра жүргөн реакциялардын ылдамдыгы теңделгенде ($V_1 = V_2$) системада теңдештик абал пайда болот:

$$K_1 [\text{CO}_2] [\text{H}_2] = K_2 [\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]$$

Системанын температурасын өзгөртпөсөк, бул абалдагы заттардын молдук катыштары канча убакыт өтсө да өзгөрбөйт. Ушул эле тең салмактуулук абалга биз CO менен H_2 Ону аралаштырып, 1123 К чейин ысытсак да келебиз, айырмасы эле көрсөтүлгөн процесстер тескери иретте жүрөт. Ошентип, түз жана кайра жүргөн реакциялардын ылдамдыгы бирдей болгондо система теңдештик абалга өтөт. Теңдештик абалга таасир көрсөтүп, аны өзгөртүүчү негизги факторлор: концентрация, температура жана катализатор.

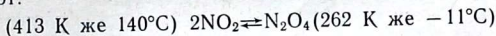
Теңдештикке концентрациянын кылган таасирин байкоочүчүн төмөнкү реакцияны карап көрөлү:



Бул реакцияда пайда болгон темирдин роданиди кызыл

түстүү ион болгондуктан эритменин түсүнүн өзгөрүшү боюнча реакциялашкан заттардын концентрацияларынын өзгөрүшү жөнүндө корутунду чыгара алабыз. Эгерде эритмеге темирдин тузунун же калий роданидинин эритмесин куйсак реакцияга кирген баштапкы заттардын биринин концентрациясын көбөйтөбүз, натыйжада темирдин роданидинин иондорунун саны көбөйгөндүктөн эритменин түсүнүн кочкул болушуна алып келет. Ошентип, реакцияга катышкан баштапкы заттардын же продуктулардын биринин концентрациясы өзгөрсө системанын теңдештик абалы бузулуп, өзгөргөн шартка жооп берген жаңы теңдештик абал жетишилет.

Процесстин теңдештик абалына температуранын тийгизген таасирин төмөнкү мисал жакшы түшүндүрөт: NO_2 менен N_2O_4 алсак: 262 К N_2O_4 туруктуу, ал эми 413 К NO_2 туруктуу. Азоттун бул оксиддери түстөрү боюнча кескин айырмаланышат: N_2O_4 түзсүз NO_2 кара түстүү болот:



Эгерде бул газдардын аралашмасынын температурасы 298 К болсо сары түстө, 323 К температурада сары күрөң, 373 К — күрөң, ал эми 413 К дээрлик кара түстө болот. Ошентип, температура өзгөргөндө мурунку теңдештик абал бузулуп ага жараша жаңы теңдештик абал жетишилип турат экен.

Теңдештик абалдагы системага катализатордун таасирин төмөнкүдөй түшүндүрүүгө болот. Теңдештик абалда заттардын концентрацияларын катализаторлор өзгөртпөйт, себеби катализатор түз жана кайра жүргөн реакциялардын экөөнүн тең ылдамдыгын бирдей өзгөртөт, Демек, катализаторлор берилген системанын теңдештик абалга тез жетишин гана шарттайт.

§ 65. ТЕНДЕШТИКТИН КОНСТАНТАСЫ

Кандайдыр бир кайталанма реакцияга массанын таасир кылуу законун колдонуп көрөлү: $A + B \rightleftharpoons C + D$.

Бул реакциянын ылдамдыгы реакцияга кирген заттардын концентрациясына пропорциялаш болгондуктан түз жүргөн реакциянын ылдамдыгы: $\vec{v}_1 = K_1[A][B]$ жана кайра жүргөн реакциянын ылдамдыгы: $\vec{v}_2 = K_2[C][D]$ болот. Системанын теңдештик абалында карама-каршы жүргөн реакциялардын ылдамдыгы барабар: $\vec{v}_1 = \vec{v}_2$ же

$$K_1[A][B] = K_2[C][D] \quad (7.12)$$

Мындан реакциялашкан заттардын концентрацияларынын катышы:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (7.13)$$

Турактуу температурада K_1 менен K_2 турактуу мааниге ээ болгондуктан алардын катышы да турактуу сан: $\frac{K_1}{K_2} = K$.

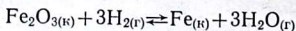
Мында, K теңдештиктин константасы деп аталат. Эгерде реакцияга кирген жана пайда болгон заттар бир нече молекулалар өлчөмүндө реакцияга киришсе: $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$. Мындай реакциянын теңдештигинин константасы:

$$K = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \quad (7.14)$$

Теңдеме массанын таасир кылуу законунун математикалык туюндурмасы болуп эсептелет да төмөнкүдөй окулат:

Реакциянын натыйжасында пайда болгон заттардын молдук концентрациясынын баштапкы заттардын молдук концентрациясына катышы берилген температурада турактуу сан. Теңдештиктин константасы концентрация, басым жана башка параметрлерге көз каранды болбостон, температурага гана көз каранды, себеби температура өзгөргөндө түз жана кайра жүргөн реакциялардын константалары бирдей өзгөрбөйт. Эгерде температура жогоруласа K_1 менен K_2 экөө тең көбөйөт. Бирок бул өзгөрүү бирдей болбогондуктан $\frac{K_1}{K_2}$ катышынын мааниси температура өзгөргөндө көбөйүшү да, азайышы да мүмкүн. K_1 менен K_2 өлчөмдөрү температура өзгөргөндө бирдей же жакын өзгөрсө K температурага көз карандылыгы аз болот. Температура өзгөргөндө системадагы заттардын концентрациялары өзгөрүп кайра жаңы теңдештик абалга келгендиктен, ар бир температурага өзүнүн теңдештик абалы жооп берет.

Гетерогендик системаларда катуу заттар реакциянын ылдамдыгынын теңдемесине кирбегендиктен, теңдештиктин константасынын теңдемесине да кирбейт. Мисалы, төмөнкү реакцияда:



түз жана кайра жүргөн реакциялардын ылдамдыктары: $v_1 = K_1[\text{H}_2]^3$ жана $v_2 = K_2[\text{H}_2\text{O}]^3$ болгондуктан, берилген системанын теңдештигинин константасы: $K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}_2]^3}$ Ошен-

Эми СО же Н₂О биринин концентрациясын көбөйтсөк теңдештик солго жылат. Ошентип, теңдештик абалда системадагы заттардын биринин концентрация көбөйсө, реакция ошол көбөйгөн заттын концентрациясын азайткан багытка жылат, бирок бардык учурда теңдештиктин константасы өзгөрбөй туруктуу бойдон калат.

Температура өзгөргөндө теңдештиктин жылуу багыты Вант-Гоффтун закону менен аныкталат: *эгерде теңдештик абалдагы системанын температурасы жогоруласа, теңдештик жылуулук сиңирүү менен жүргөн, ал эми температура төмөндөсө жылуулук бөлүп чыгаруу менен жүргөн багытка жылат.*

Бул закон Ле-Шательенин законунун айрым учурун туюндурат. Теңдештиктин константасына температуранын таасирин аныктоо үчүн (7. 15) теңдемени төмөнкү түргө келтирип жазууга болот:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (7.18)$$

Термодинамиканын экинчи закону төмөнкү шарттын аткарылышын талап кылат:

$$\left(\frac{d\Delta G^\circ}{dT}\right)_p = -\Delta S^\circ = \frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{RT^2} \quad (7.19)$$

(7.19) теңдемени (Гиббс-Гельмгольцтун теңдемеси)
(7.18) теңдемеге коюштурсак Вант-Гоффтун теңдемеси алынат:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (7.20)$$

(7. 20) теңдеме теңдештигинин константасы белгилүү болгон кайсы эле болбосун системанын энтальпиясын, андан кийин бардык термодинамикалык функцияларын эсептеп алууга мүмкүндүк берет, же тескерисинче системанын энтальпиясы белгилүү болсо теңдештиктин константасын таап алуу мүмкүн экендигин баяндайт. Теңдештикке температуранын таасирин түшүнүү үчүн төмөнкү жөнөкөй мисалды талдап көрөлү:

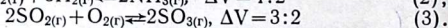
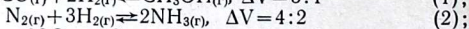
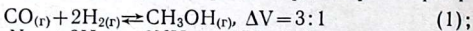


Бул экзотермиялык процесс болгондуктан теңдештик онго (N₂O₄ пайда кылган багытка) жылышы үчүн системанын температурасын төмөндөтүү керек. Ал эми Н_{2(г)}→2Н(г), ΔH°=435,70 кДж эндотермиялык процессти атомардык суутекти пайда кылган багытка (оң жакка) жылдыруу үчүн температураны жогорулатуу керек. Ошентип темпе-

ратуранын жогорулашы эндотермиялык процесстин, ал эми температуранын төмөндөшү экзотермиялык процесстин жүрүшүн шарттайт.

Ар кандай процесстерге температуранын таасирин изилдөөдө температура жогорулаганда энтропиялык фактордун көбөйүшү менен катар бирикмелердин туруксуздугу көбөйгөндүгүн да эске алуу керек, себеби температуранын жогорулашы менен толуп жаткан кошумча процесстер да жүрүшү мүмкүн. Мисалы, азот менен кычкылтектин реакциясын алсак: $N_{2(r)} + O_{2(r)} \rightarrow 2NO_{(r)}$, $\Delta H^\circ = 89,96$ кДж. Температураны жогорулатуу теңдештикти оңго жылдырат. Бул процесстин $\Delta H^\circ > 0$. Эгерде биз температураны улам жогорулатып отурсак белгилүү бир температурага жеткенде (3500 К) теңдештик абалдагы аралашмада азоттун оксиди 7% ке жетет да, температура дагы жогоруласа кайра азая баштайт. Ошентип отуруп температура 5000 К жеткенде аралашмада 3% гана азоттун оксиди болот. Бул шартта азоттун оксиди менен катар N, O, O_2^+, O_2^- сыяктуу бир катар башка дүүлүккөн туруксуз бөлүкчөлөр да болушу мүмкүн. Бул Ле-Шательенин принцибине каршы келгендей сыяктанат. Чынында эч кандай карама-каршылык жок, мунун себеби өтө жогору температураларда молекулалар өзүнүн составдык бөлүктөрүнө (атом, оң жана терс ион) ажыроосу көбөйөт. Бул ажыроо молекулалардын туруктуулугуна жараша өзгөрөт. Алсак, 3000 К кычкылтектин молекулаларынын 10% атомдорго ажыраса, азоттун молекулаларынын 0,1% гана атомдорго ажырайт. Бул маалыматтар азоттун молекуласындагы байланыштын энергиясы кычкылтектикине караганда алда канча бекем экендигин баяндайт.

Басымдын теңдештиктин жылышына жасаган таасири реагенттер да, продуктулар да газ абалында болсо гана байкалат. Ле-Шательенин принцибине ылайык басымдын жогорулашы теңдештикти басымды азайтуучу тарапка, ал эми басымдын азайышы басымды көбөйтүүчү багытка жылышын талап кылат, б. а. теңдештиктин жылуу багытын көлөмдүн өзгөрүшү (ΔV) аныктайт. Мисалга төмөнкү газ абалында ишке ашкан процесстерди карап көрөлү:



Бул реакциялардын бардыгында баштапкы реагенттердин көлөмүнөн продуктулардын көлөмү аз. Эгерде басымды жогорулатсак Ле-Шательенин принцибине ылайык көлөм

эриткичтин үстүндөгү буусунун басымынын салыштырма азайышы $\Delta P/P^\circ$ эриген заттын молунун санынын (n) эриткич менен эриген заттын молунун суммасына ($N+n$) болгон катышына барабар:

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{n}{N+n} \quad (8.8)$$

Мында, P° -таза эриткичтин үстүндөгү буусунун басымы; P -эритменин үстүндөгү буусунун басымы; n -эриген заттын молунун саны; N — эриткичтин молунун саны. Эми $P^\circ - P = \Delta P$ менен белгилесек, $\frac{\Delta P}{P^\circ}$ — эриткичтин буусунун

басымынын салыштырма азайышын, ал эми $\frac{n}{N+n}$ — эриген заттын молдук үлүшүн туюндурат. Мунун негизинде, Раулдун законуна төмөнкүдөй аныктама берүүгө болот: *эриткичтин буусунун басымынын салыштырма азайышы эриген заттын молдук үлүшүнө барабар.*

Бул законго электролит эмес заттардын суюлтулган эритмелери гана баш ийет. Суюлтулган эритмелерде n дин мааниси кичине болгондуктан тендемени төмөнкүдөй жазууга болот:

$$\frac{\Delta P}{P^\circ} = \frac{n}{N} \quad (8.9)$$

Эми эриген зат менен эриткичтин молунун маанилерин $\left(n = \frac{m}{M}, N = \frac{m_1}{M_1}\right)$ ордуна койсок:

$$\frac{\Delta P}{P^\circ} = \frac{mM_1}{m_1M} \text{ алынат.} \quad (8.10)$$

Алынган формула боюнча эриген заттын молекулалык массасын эсептешет.

3-мисал. 28°C да суунун буусунун басымы $17,50$ с. м. мм* барабар. Эгерде 300 г сууда 54 г глюкоза эритилсе суунун буусунун басымы канчага азаят?

$$\Delta P = \frac{P^\circ m M_1}{m_1 M} = \frac{17,50 \cdot 54 \cdot 18}{300 \cdot 180} = 0,318 \text{ с. мам. мм. Демек,}$$

$$17,50 - 0,318 = 17,182 \text{ с. м. мм.}$$

4-мисал. 100 г сууда $8,34$ г карбамид эритилген эритменин буусунун басымы $100^\circ\text{C} = 760$ сым мам. барабар. Заттын молекулалык массасын аныктагыла?

$$M = \frac{P^\circ m M_1}{m_1 \Delta P} = \frac{760 \cdot 8,34 \cdot 18}{100(760 - 74)} = 60,06 \text{ м. а. б.}$$

* с. м. мм. — сымап мамысынын миллиметри.

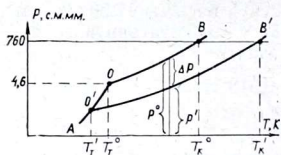
§ 71. ЭРИТМЕЛЕРДИН ТОҢУШУ ЖАНА КАЙНАШЫ

Таза заттардын бардыгынын белгилүү бир тоңуу жана кайноо температуралары болот. Алсак, суу нормалдуу басымда 0°C да тоңуп, 100°C да кайнайт, же ацетон -95°C да тоңуп, 56°C да кайнайт ж. б. көрсөтүлгөн температуралар зат бүт бойдон тоңуп же бууланып кетмейинче өзгөрбөйт. Ошентип, эриген зат эриткичтин буусунун басымын азайткандыктан, анын тоңуу чекитин төмөндөтүп, кайноо точкасын жогорулатат (73-сүрөт).

Эритменин тоңуу точкасынын төмөндөшү (O, T_T^1) кайноо точкасынын жогорулашы (B^1, T_K) анын концентрациясына көз каранды болот. Бул багынычтуулук эритменин буусунун басымынын азайышынын (ΔP) натыйжасы болуп эсептелет. Кайсы гана суюктукту ысытпайлы, ал буусунун басымы тышкы чөйрөнүн басымына теңелгенде кайнайт. Мисалы, суу нормалдуу басымда (760 с. м. мм) 100°C да кайнайт, себеби бул температурада анын буусунун басымы абанын басымына теңелет. Эгерде сууга кандайдыр бир затты эритсек эритменин буусунун басымы азайгандыктан анын үстүндөгү буусунун басымын (B, T_K^0) 760 с. м. мм. жеткирүү үчүн 100°C температурадан жогору температурага чейин ысытуу керек (B, T_K) Муздатканда эритме таза эриткичтин тоңуу температурасынан төмөнүрөөк температурада тоңот (O, T_T^1).

Суюктуктун тоңуу точкасы (O, O') анын катуу, суюк жана газдык фазаларынын үчөө тең динамикалык теңдештик абалына жооп берген температура (T_T, T_T^1).

Системада мындай абал сакталышы үчүн эки фазанын (катуу, суюк) тең бууларынын басымдары барабар болуу керек, болбосо, буусунун басымы көбүрөөк болгон фаза бууланып кеткендиктен, теңдештик абал сакталбайт. Муз менен суу 0°C жана 1 атм басымда канча убакыт болсо да теңдештик абалда жашай берет, себеби экөөнүн тең буусунун басымы 4,6 с. м. мм барабар. Бул суунун тоңуу температурасы болуп эсептелет. T_T^0 Эритменин буусунун басымы 0°C жана 1 атм басымда



73-сүрөт. Эритменин буусунун басымынын температурага көз карандылыгы (O, B, P^0, T_K^0 -суунун O', B', P^1, T_K^1 -эритменин тоңуу (T_T) кайноо, точкалары (T_K) менен буусунун басымынын азайышы ($P^0 - P^1 = \Delta P$).

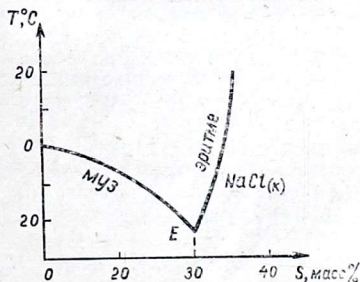
4,6 с. мам мм болгондуктан эритмеге муз салса эрип кетет. Эритмеде катуу жана суюк фазалардын теңдештик абалы 0°C дан төмөнүрөөк температураларда гана түзүлөт.

Концентрациясы аз эритмелерди муздатканда алгач эриткич кристаллдашып бөлүнө баштайт. Мисалы, суудагы эритмеден катуу фазага муздун кристаллдары бөлүнөт. Эритмеден муздун бөлүнүшү менен эритменин концентрациясы көбөйүп, температура болсо төмөндөй берет да бир чекке жеткенде эритменин баары бүтүндөй бир массаны пайда кылуу менен тоңуп калат. Бул *эвтектика* (E) деп аталат (74-сүрөт).

Суу менен туздан пайда болгон эвтектикалык состав (механикалык аралашма) *криогидрат* деп да аталат. Эвтектикага жооп берген температураны *эвтектикалык температура*, концентрацияны *эвтектикалык концентрация* деп аташат. Мисалы, NaCl дун 10 проценттүү эритмесин муздатсак -8°C муздун биринчи кристаллдары бөлүнө баштайт. Муздун бөлүнүшү менен эритменин концентрациясы көбөйүп отурат да, температура акырындык менен төмөндөй берет. Качан гана туздун концентрациясы 24,42% жеткенде эритме бүтүндөй тоңуп калат. Буга $-21,2^{\circ}\text{C}$ жооп берет да кайнатма туздун эвтектикасы болуп эсептелет (74-сүрөт).

Эвтектикалык температура берилген эритменин эн төмөнкү тоңуу температурасы болуп эсептелет. Түрдүү заттардын эвтектикалык температурасы ар түрдүү болот.

Натрий хлоридинин эвтектикалык температурасы суунун тоңуу точкасынан $-21,2^{\circ}\text{C}$ төмөн болгондуктан, тузду



74-сүрөт. Натрий хлоридинин сууда эригичтигинин диаграммасы.

музга салсак муз эрип кетет, ал эми $-21,2^{\circ}\text{C}$ дан жогору температурада муз менен туз бирге боло албайт. Муздун жылуулукту абдан көп сиңирүү жөндөмдүүлүгү муздаткыч аралашмаларды алууга пайдаланылат. Т. Е. Ловиц (1792-ж.) карды кальций хлориди менен улам аралаштырып отуруп -50°C муздактагы аралашманы алган. Кальций хлоридинин эвтектикалык точкасы -55°C барабар.

Эритмелерди муздаткандагыдай эле аларды кайнатканда да эритмеден бөлүнгөн буу таза эриткичтин молекулаларынан турат. Ошондуктан эритме кайнаган сайын анын концентрациясы көбөйүп отурат. Качан гана каныккан эритме пайда болгондо эриген зат кристалл түрүндө бөлүнө баштайт. Бул учурдан баштап эритменин концентрациясы жана кайноо температурасы эриткич толук бууланып кеткенге чейин өзгөрбөйт.

Көп эксперименталдык маалыматтарды корутундулап Рауль төмөнкүдөй закондорду ачкан:

1. Эритмелердин тоңуу температурасынын төмөндөшү (кайноо температурасынын жогорулашы) эриткичтин берилген өлчөмүндө эриген заттын концентрациясына пропорциялаш. Алсак, 100 г сууда 5 г канты бар эритме $0,27^{\circ}\text{C}$ да тоңот, ал эми 10 г канты бар эритме $0,54^{\circ}\text{C}$ да тоңот же 20 г канты бар эритме $1,08^{\circ}\text{C}$ да тоңот.

2. Бирдей өлчөмдөгү эриткичте эриген ар түрдүү заттардын эквимолекулалык сандары эриткичтин тоңуу точкасын бирдей температурага төмөндөтүп кайноо точкасын бирдей температурага жогорулатат. Мисалы: 0,1М карбамид (6,006 г); 0,1М глюкоза (18 г.) 0,1М гликокол (7,5 г) суунун тоңуу температурасын $-0,186^{\circ}\text{C}$ га төмөндөтөт. 1М зат 1000 г эриткичте эригенде тоңуу точкасынын төмөндөшү (молекулалык төмөндөө), берилген эриткич үчүн турактуу сан болот да криоскопиялык константа (К) деп аталат. Түрдүү эриткичтерди криоскопиялык константасы бирдей болбойт. Мисалы, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86^{\circ}\text{C}$; $K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}} = 3,9^{\circ}\text{C}$ $K_{\text{C}_6\text{H}_6} = 5,0^{\circ}\text{C}$ ж. б.

Эритменин кайноо точкасынын молекулалык жогорулашы (1000 г эриткичте 1М зат эритилген) да берилген эриткич үчүн туруктуу сан болуп, эбулиоскопиялык константа (Е) деп аталат. Кээ бир эриткичтердин эбулиоскопиялык константасы төмөнкүдөй болот:

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52^{\circ}\text{C}; \quad E_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2,57^{\circ}\text{C}; \quad E_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3} = 3,88^{\circ}\text{C}$$

Раульдун закондорунун математикалык туюндурмасы:

$$\Delta t = K \cdot C \text{ жана } \Delta t = E \cdot C \quad (8.12)$$

канга куюлса, кызыл кан денечелерине суу кирип көлөмү чоңоюп, анын чел кабыкчасы жарылып кетиши мүмкүн.

Чөл же шор 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 солушу, тамак сиңирүү ж. б. процесстер осмос кубулушуна байланыштуу ишке ашат.

§ 73. ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДИН ЭРИТМЕЛЕРИ

Биз жогоруда көрсөткөндөй электролит эмес заттардын эритмелеринин осмотикалык басымы, буусунун басымынын азайышы, тоңуу температурасынын төмөндөшү, кайноо точкасынын 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. Электролит эритмелердин 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.

10-мисал. 100 г сууда 8,7 г литий бромиди эритилген эритменин тоңуу точкасы— $0,340^{\circ}\text{C}$. Литий бромидинин молекулалык массасын аныктагыла.

$$\text{Чыгаруу: } M = \frac{1,86 \cdot 8,7}{0,34} = 47,6 \text{ м. а. б.}$$

Литий бромидинин молекулалык массасы мындай сан болушу мүмкүн эмес, себеби анын составында литийдин бир катионуна бромдун бир аниону туура келет. Демек, анын молекулалык массасы $M_{\text{лвг}} = 6,939 + 79,904 = 86,843$ м. а. б. болмок. Бул сан криоскопиялык жол менен табылган молекулалык массасынан $\frac{86,843}{47,6} = 1,83$ эсе аз. Литий бромиди

динин 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 жакын (1,83 эсе) аз экен. Мындай аз болушунун себеби эмнеде?

Биз мурун 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 (8.16) теңдемени колдонуу үчүн, Вант-Гофф түзөтүү коэффициенти (изотоникалык коэффициент i) киргизген. i берилген эритменин осмотикалык басымы, буусунун басымы, тоңуу жана кайноо температуралары электролит эмес эритмелердин нормалдуу касиеттеринен (ΔK , $K_{\text{ж}}$, $K_{\text{е}}$, $P_{\text{осм}}$) канча эсе көп экендигин көрсөтөт:

$$P_{\text{осм}} = iCRT \quad (8.17)$$

Изотоникалык коэффициент (i) ар бир электролит үчүн анын буусунун басымынын азайышы, тоңуу точкасынын төмөндөшү же кайноо точкасынын жогорулашы же осмотикалык басымы боюнча тажрыйба жүзүндө аныкталат.

Эгерде электролиттин эритмесинин осмотикалык басымын ($P'_{\text{осм}}$) буусунун басымынын азайышын ($\Delta P'$) тоңуу температурасын $\Delta T'$ т кайноо температурасын ($\Delta T'_{\text{ж}}$) менен, ал эми ошол эле касиеттеринин электролит эмес эритмелерге жооп берген нормалдуу маанилерин ΔP , $\Delta T_{\text{ж}}$, $\Delta T_{\text{к}}$ жана $P_{\text{осм}}$ менен белгилесек i төмөнкү катыштар аркылуу туюндурулат:

$$i = \frac{\Delta P}{\Delta P} = \frac{\Delta t_T^1}{\Delta t_T} = \frac{\Delta t_K^1}{\Delta t_K} = \frac{P_{ос.м.}^1}{P_{ос.м.}} \quad (8. 18)$$

Мындай жол менен табылган изотоникалык коэффициенттин мааниси түрдүү электролиттер үчүн түрдүүчө болуп, эритмени суюлткан сайын көбөйтүп бүтүн сандарга (2, 3, 4) жакындап олтурат. MX типтеги туздардын эритмелерин чексиз суюлтканда $i=2$; MX_2 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 шёлочко ажырай турганын аныкташкан. Орус окумуштуусу Гротгус (1804-ж.) эритмелердин электр өткөргүчтүгүн түшүндүргөн илимий теорияны иштеп чыгып, кийин 1830-жылы Фарадей электролиздин закондорун ачкан.

Суусуз кислоталар, кургак туздар, негиздер электр тогун өткөрүшпөйт. Таза дистиллирленген суу да 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 эле.

Эритмелери электр тогун өткөргөн заттар *электролиттер*, ал эми электр тогун өткөрбөгөндөр *электролит эмес тер* деп аталышат.

Эритме аркылуу электр тогу өткөндө жүргөн химиялык процесс электролиз деп аталат. Электролиздин натыйжасында, эреже катары, катоддо металл, же суутек, аноддо кислоталык калдык, кычкылтек же башка терс электрдүү элемент бөлүнөт. Татаал кислоталык калдыктар жана гидроксид электроддордо андан ары өзгөрүүгө учурайт.

Электролиттер сууда эригенде иондорду пайда кылары жөнүндөгү ойду швед химиги С. Аррениус (1887-ж.)

өзүнүн электролиттик диссоциация теориясына негизги жобо кылып алган.

«Сууда эриген заттардын диссоциациясы» деген илимий макаласында Аррениус эритмелердин электр өткөргүчтүгү боюнча маалыматтарды жыйынтыктап, эритмелердин электр тогун өткөрүү жөндөмдүүлүгү менен Рауль жана Вант-Гоффтун закондоруна баш ийбегендигинин ортосунда тыгыз байланыш бар экендигине көңүл бурган.

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 мааниси, ошол эле эритмелер үчүн башка жолдор менен табылган 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:

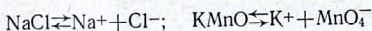
1. Электролиттердин молекулалары сууда эригенде иондорго ажырайт. Ар бир электролит оң жана терс заряддуу ион пайда кылат. Мисалы: $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$; $\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ ж.б. Иондор жөнөкөй Na^+ , 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. Калийдин 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 абадагы 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) багытталап жылат. Электроддорго жетип иондор зарядын, аны менен бирге өзүнө мүнөздүү касиеттерин да жоготушат. Бул теориянын орчундуу маңы-

зы 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 жайланышкандыктан 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 жөндөмдүүлүктөрү, алардын молекулаларынын диполунун узундугуна (полярдуулугуна) 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 тең салмактуулук 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 жүрөт.

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 (же гидраттык) катмарды түзгөн эриткичтин молекулаларынын саны *сольватташуунун* (же гидратташуунун) *координациялык саны* деп аталат.

Сольваттардын салыштырма туруктуулугу, координа-

циялык сыйымдуулугу сольватты пайда кылган иондун радиусуна жана зарядынын чоңдугуна көз каранды. Алсак, заряддары бирдей щёлочтуу металлдардын катиондорунун ичинен өтө күчтүү сольваттоо литийдин ионуна ($0,68 \text{ \AA}$) таандык, себеби анын радиусу башка щёлочтуу 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 литийдин катионуна да кичине ($r_{\text{Be}^{2+}} = 0,35 \text{ \AA}$) бирок заряды андан эки эсе чоң бериллийдин иону сууда туруктуу тетрагидратты $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ пайда кылат. Заряды бериллийдин катионуна барабар, бирок ионунун радиусу андан чоң магнийдин катиону гексагидратты $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ пайда кылат. Бул сыяктуу иондошуу (сольватташуу) процесстер башка полярдүү эриткичтерде да жүрөт: спирт, уксус кислотасы ж. б. Суу сыяктуу эриген затты иондоштурган эриткичтер иондоштургуч эриткичтер деп аталышат.

Аз полярдүү же полярсыз суюктуктарда эриген электролит заттар иондорго ажырабайт. Мисалы, суутектин хлориди сууда жана спиртке иондошот, ал эми бензолдо же эфирде диссоциацияланбайт.

Эриткичтердин ар түрдүү заттарды иондоштуруу жөндөмдүүлүгүн алардын диэлектрлик турактуулугун ачык мүнөздөйт. Диэлектрлик турактуулук — берилген чөйрөдө эки заряддын ортосундагы өз ара аракеттенишүү күчү аба-сыз мейкиндиктегиге ($\epsilon = 1$) салыштырганда канча эсе аз же көп экендигин туюндурган чоңдук. Эриткичтердин диэлектрлик турактуулугу алардын молекулаларынын полярдүүлүгүна түздөн-түз байланыштуу болот. Мисалы, суунун диэлектрлик турактуулугу $\epsilon = 81$, кумурска кислотасыныкы $\epsilon = 58$, этил спиртиники $\epsilon = 27$, диметил эфириники $\epsilon = 4,3$ бензолдуку $\epsilon = 2,3$ ж. б.

Келтирилген мисалдардан суунун иондоштуруу жөндөмдүүлүгү башка эриткичтерден жогору экендиги көрүнүп турат.

§ 74. ГИДРОКСИДДЕРДИН ДИССОЦИАЦИЯСЫ

Гидроксид элементтин оксидинин суу менен бирикмеси. Көп убакыттарда бул заттарды оксиддердин гидраттары деп аташат. Азыркы мезгилде көпчүлүк элементтердин гидроксиддери белгилүү: $\text{Э}^m(\text{OH})_n$. Мында, Э-гидроксидди пайда кылган элемент, m -элементтин кычкылдануу даражасы; n — гидроксид группаларынын саны.

Ошентип, берилген ар бир моментте электролиттин эритмесинде эриген заттын иондору менен катар «молекулалары» да болот. Иондук бирикмелер үчүн моляризация (түгөйлөш иондор) шарттуу түшүнүк.

Электролиттердин эритмесинде теңдештик көз ачып жумганча эле жетишилет. Мында моляризацияланган бөлүкчөлөр менен гидратталган иондордун концентрацияларынын ортосунда убакыттын ар бир моментине жооп бергендей катыш болот. Бул катыш *диссоциация даражасы* туюндурат да α менен белгиленет.

Иондорго ажыраган молекулалардын санынын эритуү алынган заттын молекулаларынын жалпы санына болгон катышы диссоциациянын даражасы деп аталат. Адатта бул үлүштөрү же процент менен туюндурдулат:

$$\alpha = \left(\frac{n}{n_0} \right) \cdot 100 \quad (10.18)$$

Гидр. n_0 — эриген бөлүкчөлөрдүн саны; n — иондорго чине, n бөлүкчөлөрдүн саны.

аз болгонго, туз кислотасынын диссоциациясынын даражанын Ошонд.

паларынын $\rightleftharpoons \text{H}^+(\text{Э}) + \text{Cl}^-(\text{Э}), \alpha = 0,78$ же $\alpha = 78\%$.

Эгерде элементтин радиусу кичине бөлүкчөлөрдүн жалпы саны (22+ анын полярдаштыруучу эритуугө алынган бөлүкчөлөрдүн диоксид II тип боюнча диссоциацияланган эритменин осмосундагы көмүртек менен кремнийдин ион ошончо эсе көп, кислоталар, ал эми VA, VIA, VIIA подгруппасы чыныгы менттеринин гидроксиддеринин көпчүлүгү күчтүү эритталар. Группаларда элементтин катар номеринин өсүшү менен гидроксиддердин кислоталык касиеттери азаят.

Эгерде элемент бир нече гидроксид пайда кылса алардын кычкылдануу 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 кислота.

Мезгилдерде элементтердин атомдорунун радиустары кичирейип, заряддары көбөйүп отургандыктан типтүү негиздер менен типтүү кислоталардын ортосунда амфотердик гидроксиддер жайланышкан. Амфолиттерде Э менен кычкылтектердин (Э—О) жана кычкылтек менен суутектин (О—Н) ортолорундагы байланыштардын бекемдигиндеги айырма аз болгондуктан шартына жараша же H^+ же OH^- бөлүп чыгаруу менен иондошот (III тип). Мисалы, II груп-

циялык сыйымдуулугу сольватты пайда кылган иондун радиусуна жана зарядынын чоңдугуна көз каранды. Алсак, заряддары бирдей щёлочтуу металлдардын катиондорунун ичинен өтө күчтүү сольваттоо литийдин ионуна ($0,68 \text{ \AA}$) таандык, себеби анын радиусу башка щёлочтуу металлдардын катиондорунукунан

$$r_{Na^+} = 0,97; r_{K^+} = 1,33; r_{Rb^+} = 1,47; r_{Cs^+} = 1,67 \text{ \AA}$$

алда канча кичине. Радиусу литийдин катионуна кичине ($r_{Be^{2+}} = 0,35 \text{ \AA}$) бирок заряды андан эки эсе рабериллийдин иону сууда туруктуу тетрагидра $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ пайда кылат. Заряды бериллийдин катионуна барабар, бирок ионунун радиусу андан чоң магнийдин катиону гексагидратты $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ пайда кылат. Бул сыяктуу иондошуу (сольватташуу) процесстер ка полярдүү эриткичтерде да жүрөт: спирт, уксус тасы ж. б. Суу сыяктуу эриген затты иондоштургач кичтер иондоштургуч эриткичтер деп аталышат.

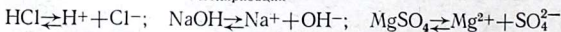
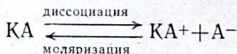
Аз полярдүү же полярсыз суюктуктарда эриткич тролит заттар иондорго ажырабайт. Мисалы, аз хлориди сууда жана спиртта иондошот, ал аз эфирде диссоциацияланбайт.

Эриткичтердин ар түрдүү заттарды диссоциациялоо гидроксиддердин дөмдүүлүгүн алардын диэлектрлик ϵ — начар кислота, нөздөйт. Диэлектрлик ϵ — күчтүү, $HClO_4$ — эки заряддын ортосунда. Кислоталык касиеттерди ачык көрсөткөн сиз мейкиндиктер сууда жакшы эрийт, ал эми начар негиздер аз же жок амфолиттер сууда эрибейт же өтө аз эрийт.

§ 75. КҮЧТҮҮ ЖАНА НАЧАР ЭЛЕКТРОЛИТТЕР. ДИССОЦИАЦИЯ ДАРАЖАСЫ

Электролиттик диссоциациянын кайталанма процесс экендиги жөнүндөгү окуу С. Аррениустун теориясынын эң маанилүү жоболорунун бири болуп эсептелет.

Ошондуктан заттын иондорго ажырашы диссоциация деп аталса, иондордун кайра молекулага биригиши моляризация деп аталат. Мисалы:



Моляризация карама-каршы заряддалган иондордун электростатикалык тартылуу күчтөрү менен шартталат.

Ошентип, берилген ар бир моментте электролиттин эритмесинде эриген заттын иондору менен катар «молекулалары» да болот. Иондук бирикмелер үчүн моляризация (түгөйлөш иондор) шарттуу түшүнүк.

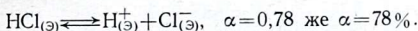
Электролиттердин эритмесинде тендештик көз ачып жумганча эле жетишилет. Мында моляризацияланган бөлүкчөлөр менен гидратталган иондордун концентрацияларынын ортосунда убакыттын ар бир моментине жооп берген сандык катыш болот. Бул катыш *диссоциация даражасын* туюндурат да α менен белгиленет.

Иондорго ажыраган молекулалардын санынын эритүүгө алынган заттын молекулаларынын жалпы санына болгон катышы диссоциациянын даражасы деп аталат. Адатта бирдин үлүштөрү же процент менен туюндурулат:

$$\alpha = \left(\frac{n}{n_0} \right) \cdot 100 \quad (10.18)$$

Мында, n_0 — 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).

Электролиттик диссоциациянын даражасына, таасир кылуучу негизги шарттар төмөнкүлөр:

1. *Электролиттин жаратылышы.* Концентрациялары бирдей кайсы гана болбосун эки заттын эритмелерин албайлы, алардын диссоциациясынын даражасы түрдүү болот. Мисалы: 0,1н туз жана уксус кислоталарын алсак: $\alpha_{\text{HCl}} = 92\%$, ал эми $\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,3\%$. Электролиттерди диссоциация даражасына жараша күчтүү ($\alpha > 30\%$), орто күчтүү ($\alpha = 2 \div 30\%$) жана күчсүз (начар) ($\alpha < 2\%$) электролиттер деп шарттуу бөлүшөт. Электролит 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 анын терс

полюсу радиусу кичине оң иондор менен бекем ион-диполдук байланышты пайда кылат. Эгерде электролит 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.* Электролиттин эритмесинин концентрациясын өзгөртүү диссоциациянын даражасына абдан чоң таасир кылат. Концентрацияланган эритмелерди суюлтуу диссоциациянын даражасын көбөйтөт. Мисалы, күкүрт кислотасынын концентрацияланган эритмесинин диссоциация даражасы нөлгө жакын. Мындай эритмеде суутектин 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 концентрацияланган күкүрт кислотасын темир цистерналарда сакташат. Туз кислотасынын 1 н эритмесинин диссоциация даражасы $\alpha=78\%$, ал эми 0,1 н эритменики $\alpha=92\%$.

4. *Температура.* Диссоциация процессинде бир жагынан химиялык байланыштарды (полярдык же иондук) үзүүгө энергия (ΔH_1) жумшалса, экинчи жагынан иондордун гидратташуусунда жылуулук (ΔH_2) бөлүнөт. Бул эки процесс диссоциациянын жылуулук эффектисин баяндайт (ΔH): $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

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 электролиттин диссоциациясынын даражасын азайтат. Мисалы, аммоний гидроксидинин эритмесине $NH_4OH_{(э)} \rightleftharpoons NH_4^+_{(э)} + OH^-_{(э)}$ аммоний хлоридинин эритмесин куйсак, NH_4^+ концентрациясы көбөйөт. Ле-Шательенин принцибине ылайык теңдештик солго жылгандыктан (моляризация) аммоний гидроксидинин диссоциациясынын даражасы азаят.

Эритмелердин касиеттери андагы бөлүкчөлөрдүн санына гана көз каранды болгондуктан i эритмелерде жүргөн молекула менен иондордун жалпы санынын эритүүгө алын-

ган молекулалардын санына болгон катышына барабар. Демек, i менен α нын ортосундагы байланышка төмөнкүдөй математикалык туюндурма берүүгө болот. Сууда электролиттин N молекуласы эритилген дейли. Анын ар бири n ионго ажыраса: иондошкон молекулалардын саны $N\alpha$, 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:

$$i = \frac{N[(n-1)(\alpha+1)]}{N} = (n-1)\alpha + 1 \text{ же } \alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

Ошентип, диссоциациянын даражасын аныктоо үчүн i нин сандык мааниси белгилүү болсо жетишерлик, ал эми i сандык мааниси криоскопиялык жол менен жеңил аныкталат. Тескерисинче, эритменин диссоциация даражасы белгилүү болсо изотоникалык коэффициентти, демек, $P_{\text{ос.м}}$, ΔP , $\Delta t_{\text{к}}$, $\Delta t_{\text{т}}$ эсептеп таап алуу да жеңил.

11-мисал. 1000 г эриткичте 5,85 г натрий хлориди эритилген эритме $-0,348^\circ\text{C}$ да тоңот. Натрий хлоридинин диссоциация даражасын аныктагыла.

Чыгаруу. Алгач эритме даярдоого алынган туз теория боюнча канча градуска температураны төмөндөтөрүн таабыз: $\Delta t_{\text{т}} = \frac{1,86 \cdot 5,86}{58,5} = 0,186^\circ\text{C}$, ал эми тажрыйбада та-

былган $\Delta t' = -0,348^\circ\text{C}$ болгондуктан $i = \frac{0,348}{0,186} = 1,86$ Де-

мек, натрий хлоридинин диссоциация даражасы:

$$\alpha = \frac{1,86-1}{2-1} = 0,86 \text{ же } 86,0\%$$

Диссоциациянын 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 жайланышкан эки электроддун ортосуна 1 эквивалент электролит эритилген эритмени жайлаштырып, 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

κ деп аталат. Эквиваленттик электр өткөргүчтүк төмөнкү теңдемеден аныкталат:

$$\lambda = \kappa \cdot V$$

Эритмени суюлткан сайын, анын салыштырма электр өткөргүчтүгү (κ) азайып, эквиваленттик электр өткөргүчтүгү (λ) көбөйүп отурат.

Эквиваленттик электр өткөргүчтүк эриген заттын бардык молекулалары иондорго ажыраган абалында максималдуу чегине жетет, б. а. эритмени канча суюлтпайлы, ал электр өткөргүчтүгүн өзгөртпөй калат. Бул абал чексиз суюлтуудагы электр өткөргүчтүк (λ_{∞}) деп аталат. Электролиттин берилген суюлтуудагы электр өткөргүчтүгүнүн (λ_v) чексиз суюлткандагы электр өткөргүчтүгүнө (λ_{∞}) катышы, берилген суюлтуудагы иондордун санынын чексиз суюлтуудагы иондордун санына катышына барабар:

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \frac{N_{\alpha n}}{N_n}; \quad \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \alpha$$

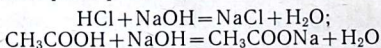
12-мисал. 0,01 н жана 0,1 н натрий хлоридинин эритмелеринин эквиваленттик электр өткөргүчтүгү $\lambda_v = 122$ жана $\lambda_v = 112$. Бул туздун чексиз суюлтуудагы электр өткөргүчтүгү $\lambda_{\infty} = 130,1$ экенин билип, эки эритменин диссоциация даражасын аныктагыла.

Чыгаруу. $\alpha = \frac{122}{130,1} = 0,938$ же 93,8%

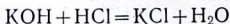
$$\alpha = \frac{112}{130,1} = 0,86$$
 же 86%

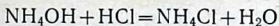
Берилген эритменин электр өткөргүчтүгү менен тоңуу температурасынын төмөндөшү боюнча табылган диссоциация даражаларынын сандык маанилеринин өтө жакын болушу өз учурунда Аррениустун электролиттик диссоциация теориясынын тез эле таанылышына негиз болгон.

Эгерде HCl жана CH₃COOH касиеттерин салыштырсанар экөөндө тең бирдей сандагы металл менен орун алмашууга жөндөмдүү H⁺ бар экендигин алардын нейтралдашуу реакциялары көрсөтөт:

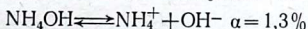
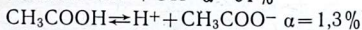
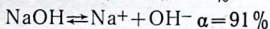
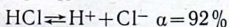


Бул кислоталарды нейтралдаштырууга бирдей сандагы натрий жегичи жумшалат. Ушундай эле кубулушту аммоний менен калийдин гидроксиддерин салыштыруудан да көрөсүңөр:



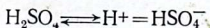


Ошентип, концентрациясы бирдей туз кислотасы менен уксус кислотасындагы H^+ саны, калий менен аммоний гидроксиддериндеги OH^- саны бирдей экендиги реакциялардын теңдемелеринен ачык көрүнүп турат. Бирок уксус кислотасы менен аммонийдин гидроксидинин химиялык активдүүлүгү туз кислотасы менен калий гидроксидине караганда алда канча төмөн жана электр тогун да абдан начар өткөрүшөт. Булардын касиеттериндеги мындай айырмачылыктын себебин алардын диссоциация даражаларын салыштыруу түшүндүрөт:



Диссоциация даражасы $\alpha > 30\%$ электролиттерди күчтүү (электр тогун жакшы өткөрүшөт), ал эми диссоциация даражасы $\alpha < 2\%$ начар (күчсүз) электролиттер деп шарттуу бөлүшөт.

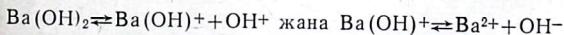
Көп негиздүү кислоталар жана көп кислоталуу негиздер удаалаш баскычтар аркылуу диссоциацияланат:



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: $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

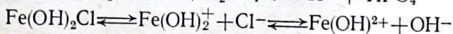
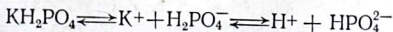
Ошондуктан күкүрт кислотасынын эритмесинде SO_4^{2-} иондорунун саны аз болот. Ушул сыяктуу эле фосфор кислотасы да бир нече баскычтар аркылуу диссоциацияланат.

Көп кислоталуу негиздер да баскычтуу диссоциацияланышат:



Туздар катуу абалда да иондордон тургандыктан сууда металлдын жана кислоталык калдыктын иондоруна толук ажырашат.

Кычкыл жана негиздик туздар да бир нече баскыч менен диссоциацияланышат:

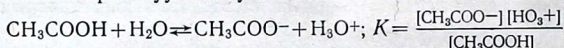


§ 76. ДИССОЦИАЦИЯНЫН КОНСТАНТАСЫ

Электролиттик диссоциация кайталанма процесс болгондуктан, начар электролиттердин эритмелерин мүнөздөө үчүн массанын таасир кылуу законун колдонуу ыңгайлуу.

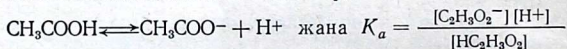
Суюлтулган эритмелерде суунун концентрациясы турактуу чондук болгондуктан, аны теңдештиктин константасына киргизүү керек.

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.

Мындай шарттарда: $K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1-\alpha)}$

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 $\alpha = \sqrt{K_a / C}$ же $\alpha = \sqrt{K_a} / \sqrt{C}$. Диссоциациянын константасы эриген заттын концентрациясына көз каранды эмес экендигин төмөнкү мисалдар ырастайт.

13-мисал. 0,1 М уксус кислотасынын $\alpha = 0,0133$. Кислотанын иондошуу константасын тапкыла?

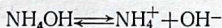
$$\text{Чыгаруу: } K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{(0,0133)^2}{1-0,0133} \cdot 0,1 = 0,0000178 \text{ же } 1,78 \cdot 10^{-5}$$

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:

$$K_a = \frac{(0,041)^2}{1-0,041} \cdot 0,01 = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ же } K_a = (0,041)^2 \cdot 0,01 = 1,68 \cdot 10^{-5}$$

Демек, 0,1 М жана 0,01 М уксус кислотасынын $\alpha = 1,33\%$ жана $4,1\%$ барабар болсо дагы, алардын K_a сандык маанилери өтө жакын экен.

Начар негиздин (мисалы, аммоний гидроксиди) суюлтулган эритмесинин диссоциациясынын тендемеси:

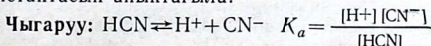


Мындай негиздин иондошуу константасы K_b (англ. *base* — негиз) төмөнкү тендеме менен туюндурулат:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Аммиактын суудагы эритмелеринин иондошуу константасынын K_b сандык маанилери уксус кислотасынын K_a сандык маанилерине абдан жакын ($K_b \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$) болушу бул эки заттын иондошуу жөндөмдүүлүгү, демек, кислота-негиздик күчтөрү бирдей экендигин баяндайт.

14-мисал. $\alpha = 0,0063\%$ 0,1 М HCN эритмесинин иондошуу константасын аныктагыла?

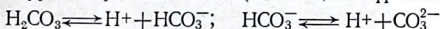


HCN 0,1М эритмеси 0,0063% же 0,000063 үлүшүнө иондошкон болсо, $[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = 0,1 \cdot 0,000063$ же $6,3 \cdot 10^{-6}$; ал эми $[\text{HCN}] = 0,1 - 6,3 \cdot 10^{-6}$ болгондуктан:

$$K_a = \frac{(6,3 \cdot 10^{-6})(6,3 \cdot 10^{-6})}{0,1 - 6,3 \cdot 10^{-6}} = 3,97 \cdot 10^{-10}$$

экинин табабыз:

Көп негиздүү кислоталар баскычтуу диссоциацияланышарын мурда көрсөткөн элек (мисалы, көмүр кислотасы):



Ар бир баскычына төмөнкү катыштар жооп берет:

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,4 \cdot 10^{-7}; \quad K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

K_{a_1} менен K_{a_2} ни салыштырып көрүп K_{a_2} сандык мааниси K_{a_1} 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_{a_1} менен K_{a_2} топтоштурсак:

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \\ = (4,4 \cdot 10^{-7}) \cdot (5,6 \cdot 10^{-11}) = 2,46 \cdot 10^{-17} \text{ же } K_{a_{1,2}} = 2,46 \cdot 10^{-17}$$

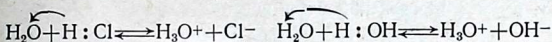
Начар электролиттердин эритмелеринде иондор аз болгондуктан алардын ортосундагы өз ара аракеттенишүү күчүн

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^{2-} ж. б.) болот. Эритме токтун 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 (же ченөөдө байкалган) 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 колдонулуп калат. Демек, a эритмедеги иондор менен эриткичтин аракеттенишүү механизмдерин чагылдырбайт. Активдүүлүктүн (a) концентрация — (C) менен байланышын төмөнкү теңдеме туюндурат: $a = C_\gamma$. Мында, γ — активдүүлүктүн коэффициенти, идеалдык эритмелерден реалдык эритмелердин касиеттеринин айырмасын баяндайт. Чексиз суюлтулган эритмелер үчүн $\gamma = 1$, демек, $a = C$.

§ 77. СУУНУН ДИССОЦИАЦИЯСЫ

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°C).

Суунун диссоциациясынын механизми суутектин галогениддерине окшош:



Суу өтө начар электролит болгондуктан анын диссоциациясына массанын таасир кылуу законун колдонууга болот:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (22^\circ\text{C})$$

Таза сууда $[\text{H}^+]$ менен $[\text{OH}^-]$ иондордун концентрациясы өтө аз болгондуктан суунун диссоциацияланбаган молекулаларынын молярдык концентрациясы $[\text{H}_2\text{O}]$ турактуу сан: $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,56$ моль/л болгондуктан

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (1,8 \cdot 10^{-16}) \cdot (55,56) = 10^{-14}$$

Таза сууда суутек менен гидроксид иондорунун концентрациясы бирдей болгондуктан $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л (25°C).

Бул сан кислота, щелочь жана туздардын суудагы эритмелери үчүн да турактуу сан болуп эсептелет да *суунун иондук көбөйтүндүсү* ($K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$) деп аталат. $K_{\text{H}_2\text{O}}$ температурага гана көз каранды болуп температуранын жогорулашы менен көбөйт. H^+ жана OH^- иондорунун концентрациялары бири бирине жалгашкан чондуктар 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:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}; \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Ошентип, эритменин реакциясы кандай өзгөрбөсүн, суутек менен гидроксид иондорунун көбөйтүндүсү турактуу сан болуп кала берет. Эгерде сууга кислота куюп, суутектин иондорунун концентрациясын 10^{-4} моль/л чейин көбөйтсөк, OH^- иондорунун концентрациясы $[\text{OH}^-] = 10^{-10}$ моль/л чейин азаят. Ал эми $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-4} \cdot 10^{-10} = 10^{-14}$

15-мисал. 0,01 М HCl суудагы эритмесинен суутектин концентрациясын аныктагыла.

Чыгаруу: $[H^+]$ табуу үчүн төмөнкү үч катышты пайдаланабыз:

1. Суунун иондук көбөйтүндүсү:

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

2. Эритменин электронейтралдуулугунун шарты:

$$[H^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

Иондордун концентрацияларын аныктоочу шарты:

$$[H^+] = [Cl^-] = 0,01 \text{ моль/л (HCl толук иондошот)}$$

Мындан, $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$ моль/л.

Ошентип 0,01 М HCl суудагы эритмесиндеги $[H^+] = 10^{-2}$, ал эми $[OH^-] = 10^{-12}$ моль/л.

Тескерисинче, эгерде сууга щелочь куюп $[OH^-] = 10^{-2}$ чейин көбөйтсөк, $[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$ чейин азаят, ал эми

алардын көбөйтүндүсү $[H^+][OH^-] = 10^{-12} \cdot 10^{-2} = 10^{-14}$.

16-мисал. 0,01 м кальцийдин гидроксидинин эритмесиндеги суутектин иондорунун концентрациясын аныктагыла.

Чыгаруу: $Ca(OH)_2$ ар бир молу 1 моль OH^- иондорун пайда кыларын эскерип, берилген эритмеге төмөнкү үч катышты колдонуу керек:

1. Суунун иондук көбөйтүндүсү:

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

2. Эритменин нейтралдуулугунун шарты:

$$[OH^-] = [H^+] + [Ca^{2+}]$$

3. Иондордун концентрацияларын аныктоочу шарты:

$[Ca^{2+}] = 0,01$ моль/л, ал эми $2[OH^-] = 0,02$ м/л, себеби $Ca[OH]_2$ толук иондошот.

Мындай шартта: $[H^+] + \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Демек, $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Ошентип, суунун иондук көбөйтүндүсүнөн пайдаланып, кайсы гана болбосун чөйрөнүн реакциясын (нейтралдуу, кычкыл, щелочтуу) суутектин иондорунун концентрациясынын сандык мааниси менен туюндурууга болот. Нейтралдуу чөйрө үчүн $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л; кычкыл чөйрөдө $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, ал эми щелочтуу чөйрөдө $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Эсептөөлөргө жана жазууга ыңгайлуу болсун үчүн эритмедеги суутектин иондорунун концентрациясын, анын

иондук логарифмасынын терс мааниси менен туюндуруп, pH символу менен белгилешет. Эритменин pH мааниси суутектик көрсөткүч деп аталат. $pH = -\lg[H^+]$. Гидроксид иондорунун концентрациясынын туюндурмасы: $pOH = -\lg[OH^-]$ болгондуктан, суунун иондук көбөйтүндүсү $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ же $pH + pOH = 14$ болгондуктан таза сууда $pH = 7$, кычкыл чөйрөдө $pH < 7$, щелочтуу чөйрөдө $pH > 7$.

17-мисал. Суутектин иондорунун концентрациясы $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л эритменин pH аныктагыла?

Чыгаруу: Келтирилген $[H^+]$ концентрациясынын тескери логарифмасын табуу жетишерлик:

$$pH = -\lg 3,5 \cdot 10^{-4} = -\lg 3,5 - \lg 10^{-4} = 0,54 - (-4) = 3,46$$

Ошентип берилген эритменин $pH = 3,46$.

18-мисал. $pH = 4,25$ эритмедеги суутектин иондорунун концентрациясын эсептеп чыгаргыла.

Чыгаруу. $4,25$ эритмедеги суутектин иондорунун тескери логарифми. Ондук логарифмалардын таблицасында оң мантиссалар гана келтирилгендиктен, $-4,25$ маанисин $5 + 0,75$ түрдө жазалы. $0,75$ мантиссасынын антилогарифми $5,6$ барабар, ал эми -5 тин антилогарифми 10^{-5} ке барабар. Демек, берилген $pH = 4,25$ эритмедеги суутектин иондорунун концентрациясы $5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л барабар.

Суутектин же гидроксид иондорунун концентрациялары гана эмес кайсы гана болбосун теңдештиктин константасын „ 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.

Ар кандай чөйрөлөрдүн pH маанисин ченөөнүн ар түрдүү методдору бар. Көпчүлүк убактарда жөнөкөй гана эритменин реакциясы кандай экендиги жетишерлик болот. Мындай учурларда чөйрөнүн реакциясын индикаторлор деп аталган заттардын жардамы менен аныктоого болот. Индикаторлордун түсү (өнү) эритменин pH жараша өзгөрүп турат (20-таблица).

20 - т а б л и ц а. Кээ бир индикаторлордун чөйрөнүн pH жараша түсүнүн өзгөрүшү.

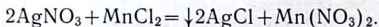
Индикатор	pH тын өзгөрүү чеги	Түсүнүн өзгөрүшү
Метилоранж	3,1—4,4	кызылдан сары түскө
Бромтимол көгү	6,0—7,7	сарыдан көк түскө
Лакмус	6,0—8,0	кызылдан көк түскө
Фенол кызылы	6,8—8,4	сарыдан кызыл түскө
Фенолфталеин	8,2—10,0	түссүздөн кызылга

Химиялык изилдөөлөр, эритмелер менен иштеген бардык химиялык өндүрүштөрдө тирүү организмдеги жүрүүчү кубулуштарды изилдөөдө чөйрөнүн реакциясын билүүнүн (pH) мааниси абдан чоң.

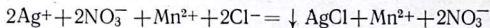
§ 78. ИОНДУК ТЕНДЕМЕЛЕР

Бардык эритмелер өзүнө мүнөздүү касиеттерге ээ. Мисалы, кайсы гана болбосун щелочто OH^- иону болгондуктан, ал кызыл лакмусту көгөртөт, эритмеге самындын даамын берет. Кайсы гана болбосун кислотада H^+ иону болгондуктан, ал көк лакмусту кызартып, эритмеге кычкыл даам берет. Эки күчтүү электролиттин эритмелерин куюштурсак, реакция андагы иондордун ортосунда гана жүрөт. Алсак: $AgCH_3COO + KBr = AgBr \downarrow + KCH_3COO$.

Келтирилген реакцияда Ag^+ жана Br^- иондору аракеттенишип $AgBr$ пайда болду. Эми ошол эле күмүштүн эриген тузун бертолет тузуна ($KClO_3$) же хлороформго ($CHCl_3$) же көмүртектин (IV) хлоридине (CCl_4) таасир этсек $AgCl$ чөкмөсү пайда болбойт. Мындан биз бул бирикмелер хлордун ионун пайда кылуу менен диссоциацияланышпайт, ошондуктан күмүш хлориди эритмеде чөкпөйт деген жыйынтыкка келебиз. Келтирилген эксперименталдык маалыматтарды анализдеп электролиттердин өз ара аракеттенишүүлөрү алардын иондорунун ортосунда гана жүргөн реакциялар экен деген маанилүү корутундуга келебиз. 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:

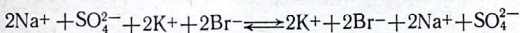


Реакциянын теңдемесин мындай жазганда кайсы иондор кошулуп, кайсы иондор эритмеде өзгөрүүсүз жүргөнү көрүнүп турат. Реакцияга Mn^{2+} менен NO_3^- катышпагандыктан, аларды теңдемеден чыгарып таштап, реакцияга кирген иондорду жазсак: $Ag^+ + Cl^- = \downarrow AgCl$. Мындай теңдемелер кыскартылган иондук теңдемелер деп аталат. Теңдеме сууда эриген хлорид менен кайсы гана болбосун күмүштүн сууда эриген тузу өз ара аракеттенишпесин,

бардык учурда бир гана химиялык процесс $Ag^+ + Cl^- = \downarrow AgCl$ жүрөрүн баяндайт.

Иондук тендемелердин орчундуу мааниси молекула-лык тендемелер сыяктуу бир гана процессти туюндурбас-тан механизми окшош көп сандаган реакцияларды ичине алгандыгында. Реакциялардын бир нече тибин карап кө-рөлү:

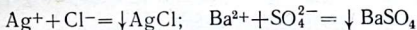
1. Кайталанма реакциялар: эки күчтүү электролит ара-кеттенишип эки күчтүү электролит пайда кылган реак-циялар:



Ошентип, реакцияга чейинки иондор, реакциядан кийин да өзгөргөн жок. Иондук теориянын көз карашы боюнча мындай учурларда реакция жүрбөйт деп эсептелет.

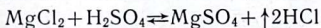
2. Иондук реакциялар ишке ашкан учурлар төмөн-күлөр:

а) Сууда эрибеген же өтө начар эриген заттарды пай-да кылуу менен жүргөн реакциялар:

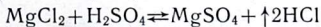


б) Газ абалындагы же учма заттарды пайда кылуу менен жүргөн реакциялар: $Zn^0 + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2 \uparrow$.

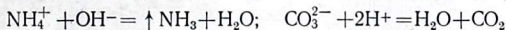
Эки күчтүү электролиттен эки күчтүү электролит пай-да болсо системада тендештик абал түзүлөт:



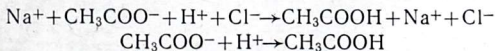
Эгерде бул заттардын концентрацияланган эритмелерин алып реакцияны ачык идиште ысытуу менен жүргүзсөк, тендештик улам оңго жылат, себеби продуктулардын бири күчтүү электролит, бирок учма зат.



Газ абалындагы заттарды бөлүп чыгаруу менен жүргөн реакциялар:



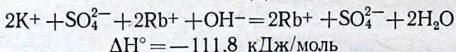
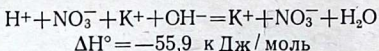
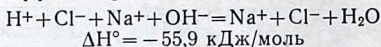
в) Химиялык реакциянын продуктуларынын бири на-чар электролит болгон процесстер:



Бул типтеги реакцияларга нейтралдаштыруу реакциясы да кирет.

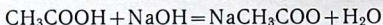
Күчтүү кислота, күчтүү щелочтордун ортосундагы реакциялар: $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$.

Мындан кайсы гана болбосун H^+ менен OH^- тын кошулушунан сууну пайда кылган реакция нейтралдаштыруу реакциялары болуп эсептелет. Бардык күчтүү кислота менен күчтүү негиздин ортосунда жүргөн реакциялардын жылуулук эффектилери да бирдей болот:



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:

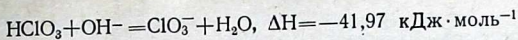


Реакцияга чейинки эритмелерде: күчтүү электролиттин иондору (Na^+ менен OH^-) көп, ал эми начар электролит уксус кислотасынын эритмесинде (H^+ менен CH_3COO^-) аз болот, себеби биз мурда көрсөткөндөй:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \approx 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

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 олтурат. 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: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^-$, $\Delta H = -52,0 \text{ кДж/моль}$. Ошентип, бул реакция эки процесстен — уксус кислотасынын молекулаларынын иондошуусунан жана суунун пайда болушунан тургандыктан, реакцияда бөлүнгөн жылуулуктун өлчөмү аз же төмөнкү реакцияны алсак:



Бул реакцияда жылуулук жогоркудан да аз бөлүндү. Ошентип, реакциялашкан негиз же кислотанын күчү канчалык начар болсо жылуулук ошончолук аз бөлүнөт, себеби начар электролиттин жаны молекулаларын иондоштуруу үчүн энергия жумшалат.

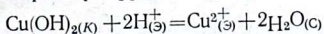
Жогоруда айтылгандан төмөнкүдөй корутундуларды жасоого болот:

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 же учма 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:



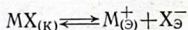
Мында жездин гидроксидинин эришин өтө начар электролит суунун пайда болушу шарттап жатат.

2. Комплекс 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:



§ 79. ЭРИГИЧТИКТИН КӨБӨЙТҮНДҮСҮ

Сууда же башка суюктуктарда такыр эрибеген зат болбойт. Аз эриген заттарды эрибейт деп шарттуу айтабыз. Сууда начар эриген туздун кристаллдары иондордон тургандыктан алар эритмеде да иондор түрүндө жүрөрү табигый иш. Чөкмөнүн эриши менен катар, анын кайра кристаллдашуу процесси да жүргөндүктөн эритмеде дайыма динамикалык теңдештик абал сакталат:



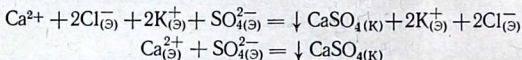
Бул гетерогендик система болгондуктан теңдемени теңдештиктин константасы (K_T) менен туюндурганда теңде-

меге молярдык концентрациялары өзгөрмөлүү чондук болгон заттарды гана киргизүү керек.

Мындай типтеги теңдештиктин константасы эригичтиктин көбөйтүндүсү (ЭК) деп аталат:

$$K_{[MX]} = EK = [M^+] [X^-] \quad (8.30)$$

Мисалы, эквиваленттик өлчөмдө алынган кальций хлориди менен калий сульфатынын эритмелерин аралаштырсак алар төмөнкүдөй реакцияланышат:



CaSO₄ сууда аз эрийт, бирок эритмеде аз болсо да Ca²⁺ жана SO₄²⁻ иондору болгондуктан теңдештик абал сакталат: CaSO_{4(K)} ⇌ Ca_(\ominus)²⁺ + SO_{4(\ominus)}²⁻. Бул кайталанма процесстин теңдештигинин константасы (K_T) төмөнкү катыш менен туюндурулат:}

$$K_{CaSO_4} = EK_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Ошентип, ЭК аз эриген электролиттин каныккан эритмесиндеги иондордун концентрациясынын көбөйтүндүсү болуп эсептелет. ЭК өтө аз эриген электролиттин эрүү жөндөмдүүлүгүн көрсөтөт. Канчалык ЭК сандык өлчөмү чон болсо, ошончолук заттын эригичтиги көп болот (21-таблица).

21 - та б л и ц а. Кээ бир туздардын (25°C) эригичтигинин көбөйтүндүсү (ЭК)

Туз	ЭК	Туз	ЭК	Туз	ЭК
MgF ₂	8 · 10 ⁻⁸	BaSO ₄	1,5 · 10 ⁻⁹	Cu(OH) ₂	1,6 · 10 ⁻¹⁹
CaF ₂	4,0 · 10 ⁻¹¹	CaCO ₃	4,7 · 10 ⁻⁹	Zn(OH) ₂	4,5 · 10 ⁻¹⁷
SrF ₂	7,9 · 10 ⁻¹⁰	SrCO ₃	7,0 · 10 ⁻¹⁰	Al(OH) ₃	5,0 · 10 ⁻³³
BaF ₂	2,4 · 10 ⁻⁵	BaCO ₃	1,6 · 10 ⁻⁹	Fe(OH) ₃	6,0 · 10 ⁻³⁸
AgCl	1,7 · 10 ⁻¹⁰	CdCO ₃	5,2 · 10 ⁻¹²	CuS	8,0 · 10 ⁻³⁷
AgBr	5,0 · 10 ⁻¹³	Mg(OH) ₂	8,9 · 10 ⁻¹²	ZnS	5,0 · 10 ⁻²²
AgI	8,5 · 10 ⁻⁷	Fe(OH) ₂	1,8 · 10 ⁻¹²	CdS	1,0 · 10 ⁻²⁸
CaSO ₄	6,1 · 10 ⁻⁵	Co(OH) ₂	2,5 · 10 ⁻¹⁶	Ag ₂ S	5,5 · 10 ⁻⁵¹
SrSO ₄	7,6 · 10 ⁻⁷	Ni(OH) ₂	1,6 · 10 ⁻¹⁶	HgS	1,6 · 10 ⁻⁵⁴
				PbS	7,0 · 10 ⁻²⁹
				Ag ₃ PO ₄	1,8 · 10 ⁻¹⁸
				Ca ₃ (PO ₄) ₃	1,3 · 10 ⁻³²

21-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. 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 чөкмөгө 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-Шательенин принцибине ылайык системадагы теңдештик бузулуп, ал чөкмө пайда кылган багытка жылат. Мисалы, кальций сульфатынын каныккан эритмесине кальций хлоридинин эритмесин куюп кальцийдин катиондорунун концентрациясын көбөйтсөк:

$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] < \text{ЭК}_{\text{CaSO}_4}$, ашып кетет да CaSO_4 чөкмөгө түшөт. Натыйжада эритмедеги кальций сульфатынын концентрациясы азаят. Ал эми иондордун концентрациясынын көбөйтүндүсү $\text{ЭК}_{\text{CaSO}_4}$ барабар болгондо системада кайрадан теңдештик абал түзүлөт. Ошентип, аз эриген электролиттин эритмесине бир түрдүү иондорду кошуу анын эригичтигин азайтат.

Электролиттин ЭК белгилүү болсо анын эригичтигин же тажрыйбада аныкталган заттын эригичтиги боюнча анын ЭК таап алууга болот.

19-мисал. 25°C да күмүш иодидинин эригичтиги $1,22 \cdot 10^{-8}$ моль/л барабар. ЭК_{AgI} тапкыла.

Чыгаруу: Күмүш иодиди күмүштүн катиону менен иондордун анионуна диссоциацияланат: $\text{AgI}_{(к)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(э)} + \text{I}^-_{(э)}$. Эритмедеги иондордун концентрациялары өз ара сан жагынан барабар: $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = 1,22 \cdot 10^{-8}$ моль/л болгондуктан $\text{ЭК}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (1,22 \cdot 10^{-8})^2 = 1,49 \cdot 10^{-16}$ моль/л.

20-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:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ мл} - 0,00168 \text{ г} \\ 1000 \text{ мл} - x \end{array} \quad x = \frac{1000 \cdot 0,00168}{100} = 0,0168 \text{ г}$$

$$\begin{array}{l} 78 \text{ г} - 1 \text{ М} \\ 0,0168 - x \text{ М} \end{array} \quad M = \frac{0,0168 \cdot 1}{78} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Эми кальций фторидинин молдук концентрациясы белгилүү болгондон кийин $\text{CaF}_{2(\text{К})} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(\text{Э})}^{2+} + 2\text{F}_{(\text{Э})}^{-}$ тендемесине 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:

$$\text{ЭК}_{\text{CaF}_2} = (2,15 \cdot 10^{-4}) \cdot (4,30 \cdot 10^{-4})^2 = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

21-мисал. 21-таблицадагы маалыматтарга ылайык кадмий менен күмүштүн карбонаттарынын ЭК сандык маанилери абдан жакын. Алардын суудагы молярдык эригичтиктерин таап салыштырып көргүлөчү.

Чыгаруу. Кадмий карбонатынын ЭК үчүн: $\text{ЭК} = [\text{Cd}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = 5,2 \cdot 10^{-12}$ болгондуктан, анын эригичтиги $2,6 \cdot 10^{-6}$ барабар, себеби $[\text{Cd}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л экендиги түшүнүктүү. Ал эми күмүштүн карбонатынын ЭК туюндурмасы башкачараак болот. Эгерде бул туздун эригичтигин S менен белгилеп, карбонат ионунун бир молу, туздун ар бир молунан күмүштүн иондорунун эки молу пайда болорун эске алсак, төмөнкү туюндурмаларды алабыз:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= 2S; [\text{CO}_3^{2-}] = S; \text{ЭК}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \\ &= (2S)^2 \cdot S = 4S^3 = 8,2 \cdot 10^{-12} \end{aligned}$$

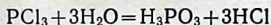
Мындан $S = 1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л экендигин табабыз.

Ошентип, келтирилген эки туздун ЭК сандык маанилери өтө жакын болсо да, алардын молярдык эригичтиктери 100 эсе айырмаланышат экен.

§ 80. ТУЗДАРДЫН ГИДРОЛИЗИ

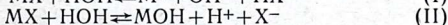
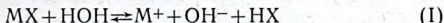
Суунун молекулаларынын өтө аз санда болсо да суутектин катиону менен гидроксид иондоруна ажырашы өтө маанилүү кубулуш, ал туздардын гидролизин түшүнүүгө мүмкүндүк берет. Эриген заттын эриткич менен өз ара аракеттенишүү реакциясы сольволиз, эриткичи суу болсо гидролиз деп аталат. Бул процесстер ишке ашканда эриген заттын составдык бөлүкчөлөрү эриткичтин составдык бөлүкчөлөрү 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 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ж. б. суудагы эритмелеринин чөйрөсү нейтралдуу болбойт.

Гидролиз процессин аз иондошкон начар электролит заттардын пайда болушу шарттайт. Гидролиздин түрдүү учурларын төмөнкү схемалардын бири менен туюндурууга болот:

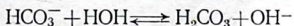
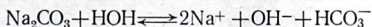


Гидролиздин продуктулары сууда эресе процесс кайталанма болот. Кээде газ абалындагы, же учма, же сууда эрибеген заттар пайда болсо реакция бир багыттуу жүрөт. Эми гидролиздин келтирилген учурларын талдап көрөлү:

1. Начар кислота менен күчтүү щелочтон пайда болгон туздардын гидролизи I схемага ылайык жүрөт. Алсак. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, Na_2CO_3 , KCN , K_3PO_4 ж. б.

Мындай туздар сууда эригенде туздун составындагы катиондор күчтүү негиздин катиондору болгондуктан гидроксид иондорун байланыштырбайт. Ал эми аниондор начар кислотанын калдыгы болгондуктан эритмедеги суутектин катиондорун байланыштырып, начар кислотанын молекулаларын пайда кылат. H^+ иондор кислоталык калдык менен молекула 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 тендештик абал түзүлөт. Мисалы: $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$.

Эгерде туз көп негиздүү начар кислотадан пайда болсо, гидролиз жогоркуга караганда бир кыйла теренирээк жүргөндүктөн чөйрөнүн щелочтуулугу көбүрөөк болот:



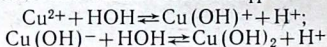
Соданын эритмесинде гидролиздин экинчи баскычы жүр-бөгөнгө эсе болгондуктан анын теңдемесин келтирбей койсо деле болот.

2. Күчтүү кислота менен начар негизден пайда болгон туздун гидролизи II схема боюнча жүрөт. Мисалы: NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuCl_2 ж. б.

Мындай туздарды сууга 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:



Же жездин галогенидин, нитратын же сульфатын сууда эритсек гидролиз эки баскыч менен жүрөт:

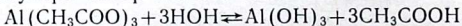


Мында жүргөн гидролиз реакцияларында да H^+ иондорунун концентрациясы көбөйгөндүктөн чөйрө кычкыл ($\text{pH} < 7$) болот. Жалпы алганда туз пайда кылган негиз канчалык начар болсо, ошончолук гидролиз тереңирээк жүрөт да чөйрөнүн кычкылдуулугу көп болот.

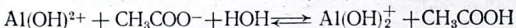
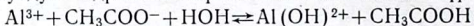
3. Начар кислота менен начар негиздин тузунун гидролизи III схема боюнча жүрөт. Мисалы:



Мындай туздарды сууда эриткенде туздун катиону да, аниону да суу менен өз ара аракеттенишет. Гидролиздин продуктулары начар кислота менен негиз болот. Мисалы:



Бул туздун гидролизи бир нече баскыч менен жүрөт:



Реакциянын үчүнчү баскычы дээрлик ишке ашпайт, себеби $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 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

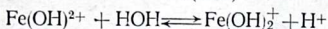
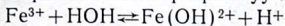
аз щёлочтуу болушу мүмкүн. Мисалы: $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$. Мында уксус кислотасынын $K_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$, ал эми аммоний гидроксидинин $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Экөөнүн сандык маанилери абдан жакын болгондуктан, алардан пайда болгон эритменин реакциясы дагы нейтралдууга ($\text{pH} \approx 7$) 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: $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{HON} = \downarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$

Гидролиз процессиндеги теңдештикти мүнөздөгөн негизги түшүнүктөр: гидролиздин даражасы α_r менен гидролиздин константасы K_r болуп эсептелет. Гидролиздин даражасы төмөнкү катыштан аныкталат: $\alpha_r = \frac{C_r}{C}$. 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 кылуу законуна баш иет. Суунун концентрациясы турактуу ($K_r[\text{HON}] = K_r$) болгондуктан гидролиздин I, II жана III схемаларына төмөнкү катыштар жооп берет:

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{HX}]}{[\text{X}^-]}, \quad K_r = \frac{[\text{MOH}][\text{H}^+]}{[\text{M}^+]}, \quad K_r = \frac{[\text{MOH}][\text{HX}]}{[\text{MX}]}$$

Гидролиздин константасы (K_r) заттын жаратылышына жана температурага гана көз каранды. Ошондуктан эритмеге суу кошуу (суюлтуу) же гидролиздин продуктуларынын бирин реакциялык чөйрөдөн улам чыгарып туруу, же ысытуу теңдештик абалды бузуп оңго жылдырат (гидролизди тереңдетет). Мисалы, темирдин (III) хлоридинин гидролизи төмөнкүдөй баскычтар аркылуу жүрөт:



Эгерде процессти ысытуу менен жүргүзсөк гидролиз күчөйт: $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{HON} \rightleftharpoons \downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$ да натыйжада $\text{Fe}(\text{OH})_3$ пайда болот. Эгерде мындай эритмеге кайра кислота куйсак чөкмө кайра эрийт. Ушул эле натыйжага эритмени суюлтуу аркылуу да жетишүүгө болот.

9-ГЛАВА

КОЛЛОИДДИК ЭРИТМЕЛЕР

§ 81. ДИСПЕРСТИК СИСТЕМАЛАР

Бир заттын чөйрөсүндө экинчи бир заттардын майда бөлүкчөлөрү тегиз таралып жүргөн эки же андан көп компоненттерден турган система дисперстик система деп аталат.

Чөйрөгө тегиз таралып жүргөн майда бөлүкчөлөр дисперстик фаза, ал эми ошол бөлүкчөлөрдү ичине батырган компонент (эриткич) дисперстик чөйрө деп аталат.

Мисалы, чандуу 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. *Кесек 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. Кесек дисперстүү системаларга суспензиялар жана эмульсиялар кирет.

Катуу заттын бөлүкчөлөрү суюктуктун чөйрөсүндө таралып жүргөн системалар суспензиялар деп аталат.

Концентрацияланган 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* (стабилдештиргичтер, 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 бетте-

рине сорулуп (адсорбцияланып) өтө жука чел кабыкчаларды пайда кылып, бөлүкчөлөрдүн бири бирине жабышышына жол бербегендиктен суспензиянын туруктуулугу өсүп, чөйрөсүнө бөлүнүп чөкпөйт. Суспензияларды механикалык жол менен атайын тегирмендерге катуу заттарды майдалап, стабилизатор кошулган суюктуктарга аралаштырып алышат. Жер кыртышынын жана чөкмө минералдардын пайда болушунда суспензиялардын мааниси чоң. Эл чарбасында да суспензиялардын ролу абдан чоң. Мисалы, курулуш материалдары (цемент, ылай, акиташ, ж. б.), боёктор, лактар, адсорбенттер, жараатты майлоочу майлар, фунгициддер, инсектициддер, пасталар ж. б. суспензия түрүндө колдонулат.

Эмульсия бири биринде эрибеген эки суюктуктун бири экинчисинде майда тамчылар түрүндө таралып жүргөн дисперстик система. Мисалы, керосиндин же бензолдун, же 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* (8-главаны кара) — *молекулярлык жана иондук дисперстүү системалар.* Мындай системаларды түзгөн бөлүкчөлөрдүн өлчөмү 1 нм 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 бөлүкчөлөрүнүн өлчөмү боюнча кесек дисперстүү системалар менен чыныгы эритмелердин ортосунан орун алышат. Дисперстик фазаны түзгөн бөлүкчөлөрдүн өлчөмү — 1 — 100 нм 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.

§ 82. КОЛЛОИДДИК СИСТЕМАЛАРДЫН БӨТӨНЧӨЛҮКТӨРҮ

Коллоиддик эритмелер илгертен эле белгилүү. Алсак, алтындын коллоиддик эритмеси — рубин айнектери алхимиктер тарабынан илгери эле алынган, же желимдер, кил-килдектер 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 майдараактары (1 нм жакындары) бир түрдүү өндөнүп 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 аморфтуу 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.

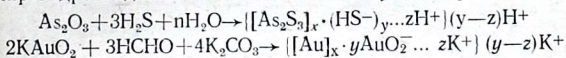
Кийин П. П. Веймарн заттарды коллоид жана кристаллоид деп эки топко бөлүү шарттуу экендигин тажрыйба жүзүндө далилдеген. Ал көпчүлүк заттардын шартын, чөйрөсүн ж. б. өзгөртүү менен коллоид түрүндө да, кристаллоид түрүндө да алуу мүмкүнчүлүгүн көрсөткөн. Мисалы: натрий хлориди сууда чыныгы эритме, ал 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.

Коллоиддик эритмелер ультрамикроретерогендик системалар болгондуктан, коллоиддик бөлүкчөлөрдүн тийишүү бетинин суммасы укмуштуудай чоң болот. Ошентип, коллоиддердин мүнөздүү өзгөчөлүгү алардын бөлүкчөлөрүнүн өлчөмү 1 нм 100 нм менен аныкталат. Коллоиддик эритмелердин касиеттери алардын химиялык составына көз каранды. Коллоиддерди жалпы жонунан үч түргө бөлүшөт:

1. *Дисперстик коллоиддер же суспензоиддер.* Суюктукта эрибеген бардык заттарды коллоиддик дисперстик өл-

чөмгө 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 — кесек 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 чоңойтту. Бул көп учурларда химиялык реакциялардын жардамы менен ишке ашат. Мисалы, мышьяк сульфидинин, алтындын, күмүш хлоридинин, темир гидроксидинин ж. б. коллоиддик эритмелери:



Мындай жол 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.

Суспензоиддерди пайда кылган бөлүкчөлөрдүн ортосундагы байланыштардын мүнөзү ар түрдүү: коваленттик, иондук, металлдык ж. б. байланыштар болушу мүмкүн. Лиофобдук коллоиддерде эриткичин молекулалары менен дисперстик фазалардын араларында бөлүнүү чеги 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 эриткичин 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. Гидрофилдик коллоиддерди органикалык макромолекулалуу 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.). Лиофилдик кол-

лоиддерге кремний (IV) менен калайдын (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 ал 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.

Золдор — суюк, илешкектиги аз, кыймылдуу системалар. Булар өз иретинде лиофобдук жана лиофилдик золдорго бөлүнүшөт.

Гелдер кээ бир касиеттери катуу заттарга окшош килкилдек сымал структурага ээ болгон системалар.

Гелдер түзүлүшү боюнча түйүндөрү үч ченемдүү торчолорго (скелет, каркас) окшош болуп, ал торчолордун арасындагы боштуктар эриткичтин молекулалары менен толгон структура болуп эсептелет. Золдор сыяктуу эле гелдер да лиофобдук жана лиофилдик болуп бөлүнөт.

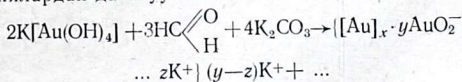
Лиофобдук гелдердин дисперстик чөйрөсүн жок кылсак (мисалы буулантсак) катуу губка тибиндеги көп сандаган майда тешиктүү (капиллярдуу) структураны пайда кылат. Аларга кайра эриткич таасир кылганда золь пайда болбойт, б. а. кайталанбаган процесс.

Ал эми лиофилдик гелдердин дисперстик чөйрөсүн жоготсок, алар улам көлөмү кичирип отуруп компакттуу 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 желатиндештирүү деп аталат. Эриткичи көп болсо килкилдектен кайра золь пайда болот.

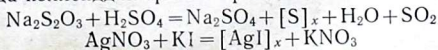
Биз жогоруда дисперстик чөйрөсү суюктук болгон коллоиддик эритмелерди гана карадык. Булардан тышкары чөйрөсү газ же катуу заттар болгон коллоиддер да кездешет. Чөйрөсү газ, ал эми дисперстик фазасы суюк, катуу болгон дисперстик системалар (туман, булут, түтүн, чандуу аба ж. б.) аэрозолдор деп аталат. Аэрозолдор айыл чарбасында зыянкечтерди жок кылууда кеңири колдонулат. Мындай аэрозолдордун дисперстик чөйрөсү аба, ал эми дисперстик фазасы уу химикаттар болуп эсептелет.

§ 83. КОЛЛОИДДИК БӨЛҮКЧӨЛӨРДҮН СОСТАВЫ

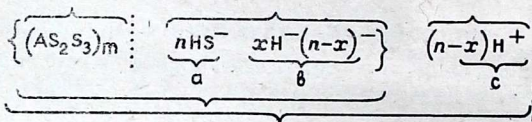
Коллоиддик эритмелерди пайда кылган дисперстик бөлүкчөлөр көп сандаган атомдор, атомдук группалар же молекулалардан турган бирдиктүү агрегаттар болуп эсептелет. Алсак, самындын суудагы эритмесин пайда кылган коллоиддик бөлүкчөлөрдүн ар биринин салыштырма массалары 7000—15000 м. а. б. барабар. Ошол эле 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-миндеген 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 эритмелердеги 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 гранулануу түзөт. Мисалга мышьяк сульфиди менен темирдин гидроксидинин мицелласын карап көрөлү:



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 алалат. Ага карама-каршы заряддалган иондор каршы иондор деп аталат. Ал каршы иондордун бир бөлүгү $(n-x)H^+$ диффузиялык катмарды мицелланын иондук атмосферасын (с) пайда кыла, 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 каршы иондорду адсорбциялайт, ал эми гранула өз иретинде сырткы иондорду кулондук күчтөр менен тартып тургандыктан жалпы коллоиддик бөлүкчө электро-нейтралдуу 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-потен-

циал 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.

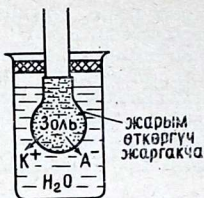
§ 84. КОЛЛОИДДИК ЭРИТМЕЛЕРДИН ЭЛЕКТРЛИК ЖАНА ОПТИКАЛЫК КАСИЕТТЕРИ

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 оң заряддуу болушат. Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн зарядын төмөнкү тажрыйба далилдейт. Золго электр тогун жиберсек зарядынын белгисине жараша коллоиддик бөлүкчө эки электроддун бирин көздөй жылат (76-сүрөт). 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.

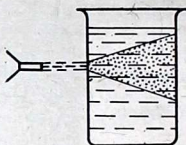
Кээ бир учурларда башка электролитти кошуу менен коллоиддик бөлүкчөлөрдүн зарядын өзгөртүүгө болот. Мисалы, коллоиддик бөлүкчөлөрү терс заряддуу болгон алтындын золунун үстүнө, алюминийдин тузунун эритмесин куйса, алтындын коллоиддик бөлүкчөлөрү оң заряддуу болуп калат да, электр талаасында багытын өзгөртүп, терс электродго тартылат. Эгерде алюминийдин тузунун эритмеси аз куюлса, алтындын коллоиддик бөлүкчөлөрү зарядын жоготуп чөкмөгө чөгөт, ал эми көп куюлса чөкпөй зарядын гана өзгөртөт. Электрофорез кубулушу коллоиддик аралашма-



76-сүрөт. Электрофорез кубулушу.



77-сүрөт. Диализатор.



78-сүрөт. Тиндаль конусу.

ларды бөлүү, тазалоо ж. б. процесстерде кеңири колдонулат. Эгерде золду жарым өткөргүч жаргакчадан жасалган баштыкка куюп, сууга салып койсок (77-сүрөт) жөнөкөй иондор 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 чөкмө болуп чөгөт. Диализ коллоиддерин аралашманы тазалоодо гана эмес, коллоиддин жаратылышын далилдөөдө да колдонулат. Диализдин ылдамдыгы жаргакчанын бетинин чондугуна, 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.

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 чаңгылттануу (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 конусту (үйдүн ичине түшкөн жарыктын шооласы) пайда кылат (78-сүрөт).

Бул кубулуш *Тиндал эффектиси* же *Тиндал конусу* деп аталат.

Коллоиддик эритмелердеги бөлүкчөлөрдүн саны чыныгы эритмелерге караганда алда канча аз болгондуктан, осмотикалык басымы да өтө аз болот.

§ 85. 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 бардык эле 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* экен.

Коллоиддик системалардын туруктуулугун ар кандай жолдор менен азайтууга болот: электролит кошуу, ысытуу ж. б. Электролит диффузиялык катмардагы иондорду нейтралдаштырып 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.

Гранулаларынын 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 карма-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 кошуп золь алуу мүмкүн эмес. Бирок чөкмөнүн үстүндөгү эриткичке бир аз электролит кошулса, чөкмө эрип кайра золь пайда кылышы мүмкүн. Мында чөкмөдөгү 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.

§ 86. 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, ал эми лиофобдук коллоиддердин золунун илешкектиги эриткичтин илешкектигине жакын эле болот.

2. Лиофилдик коллоиддердин коагуляциясы кайталанма процесс болсо, лиофобдук коллоиддердики 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 кошсо 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 чаңгылттанат да чөкмө бөлүнбөйт. Фотографиялык бром-желатиндик 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 колдонууда ушуга байланыштуу. Коллоиддик абалдагы кээ бир заттардын каталирикалык активдүүлүгү да алардын сырткы бетинин активдүүлүгүнө байланыштуу болот.

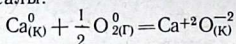
Коллоиддер толуп жаткан процесстерде колдонулат: тери иштетүү, самын кайнатуу, резина, кездеме, айнек, фотография, жасалма була, пластмассаларды өндүрүү ж. б.

10-ГЛАВА

КЫЧКЫЛДАНУУ КАЛЫБЫНА КЕЛҮҮ РЕАКЦИЯЛАРЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.

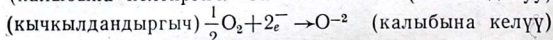
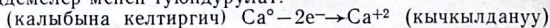
§ 87. ЖАЛПЫ ТҮШҮНҮКТӨР

Азыркы мезгилдеги көз караштарга ылайык бардык кычкылдануу-калыбына келүү (ККК) реакцияларда өз ара аракеттенишкен заттардын составындагы атом же иондордун валенттик электрондорунун бир бөлүгү же бардыгы ТЭ аз элементтен ТЭ көбүрөөгүнө толук өтүп кетет же ага жакын жайланышат. Натыйжада жаңы пайда болгон молекуланын симметриясына жараша полярсыз, полярдуу же байланышы иондук мүнөздөгү бирикмелер пайда болот. Мисалы:

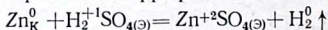


кальцийдин валенттик эки электронун кычкылтектин атому кошуп алып иондук бирикмени пайда кылат.

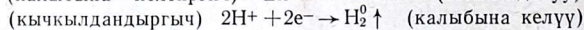
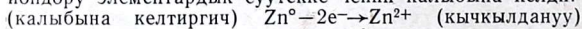
Бул реакция электрон-иондук формада төмөнкүдөй теңдемелер менен туюндурулат:



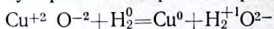
Мындан кычкылдануу — электронду берүү, ал эми калыбына келүү — электронду кошуп алуу процесстери экендиги ачык көрүнүп турат. Цинктин күкүрт кислотасы менен өз ара аракеттенишүү процессинде:



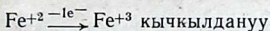
цинк кычкылданып оң иондорду пайда кылса, суутектин иондору элементардык суутекке чейин калыбына келди:



Кээ бир металлдарды кычкылдарынан калыбына келтирүүдө да жогоркулардай эле процесстер ишке ашат:



же электрон-иондук формада:

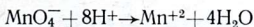


3. Бул жарым реакциялардын ар бирин өзүнчө теңдөө керек. Алгач кычкылданган жана калыбына келген атомдордун, андан кийин башка атомдордун, акырында заряддардын санын теңдешет. Эгерде, реакция кычкыл чөйрөдө жүрсө, суутек менен кычкылтектин атомдорунун санын теңдөө үчүн реагенттерге же продуктуларга H^+ менен H_2O ну кошуу керек. Ошондой эле, эгерде реакция щелочтуу чөйрөдө жүрсө OH^- менен H_2O ну кошуу керек.

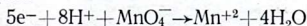
Перманганат-ион катышкан реакциянын эки тарабында тең бирден марганец бар. Бирок реакциянын сол жагында кычкылтектин төрт атому бар, ал эми оң жагында бирөө да жок. Ошондуктан кычкылтекти теңдөө үчүн реакциянын продуктусуна суунун төрт молекуласын киргизүү керек:



Эми реакциянын продуктусундагы суутектин сегиз атомун теңдөө үчүн баштапкы реагенттерге 8H^+ кошуу керек:

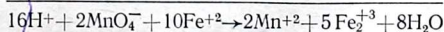
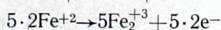
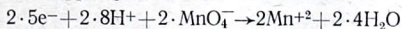


Элементтердин сандары теңелди, эми заряддарын теңдөө керек. Реагенттердин жалпы заряды: $+8 - 1 = +7$, ал эми продуктулардын жалпы заряды: $+2 + 4(0) = +2$. Ошентип, заряддарын теңдөө үчүн теңдеменин сол жагына беш электрон кошуу керек:

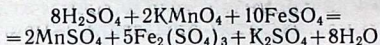


Темирдин ионун да ушул эле иретте теңдейбиз: $2\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}_2^{+3}$ Эми заряддарын теңдөө үчүн реакциянын продуктусуна эки электрон кошуу керек: $2\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}_2^{+3} + 2e^-$ Эгерде жарым реакциялар туура түзүлсө, андагы электрондордун саны кычкылдануу даражаларынын өзгөрүшүн так көрсөтөт.

4. 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:



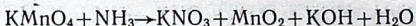
Эми реакцияга байкоочу иондорду (реакцияга катышпаган иондор) кошуп толук стехиометриялык теңдемесин жазабыз:



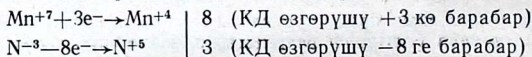
Келтирилген кычкылдануу-калыбына келүү реакциянын толук теңдемесин түзүү төмөнкү иретте жүрөт: жарым реакциялар → толук иондук реакция → байкоочу иондор кошулган толук реакция.

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?

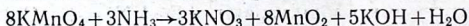
Чыгаруу. *Кычкылдануу даражалардын өзгөрүшүн эске алуу методу.* Балансталбаган теңдеменин берилиши:



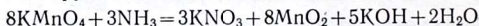
Мында КД марганец менен азот өзгөртөт:



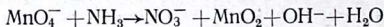
КД барабардыгы сакталуу үчүн азоттун үч атомуна марганецтин 8 атомун алуу керек: $8\text{KMnO}_4 + 3\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{KNO}_3 + 8\text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ КД өзгөртпөгөн K^+ теңдештиребиз:



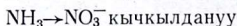
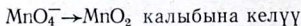
Эми суутектин атомдорун барабарласак эле кычкылтектин атомдору да теңелип калат:



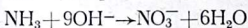
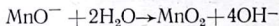
Жарым реакциялардын методу. Реакциянын натыйжасында КД өзгөртпөгөн иондорду теңдемеге киргизбей чыгарып коёбуз:



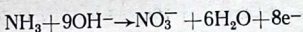
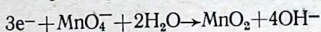
Реакцияда MnO_4^- кычкылдандыргыч, ал эми NH_3 калыбына келтиргич:



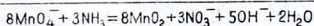
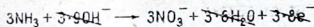
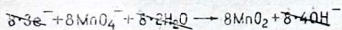
Реакцияда OH^- иондору катышып жаткандыктан жарым реакциялардын теңдемелерине H_2O менен OH^- кошуп жазуу керек:



Эми жарым реакциялардын тендемелериндеги заряддарды теңдөө үчүн электрондорду киргизип жазуу керек:

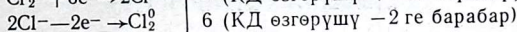
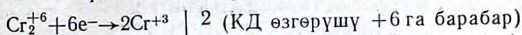


Эми жарым реакциялардын биринчисин 8 ге, экинчисин 3 кө көбөйтүп, анан эки тендемени кошобуз:

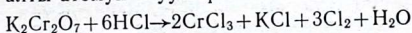


2-мисал. Төмөнкү реакцияны теңдегиле: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

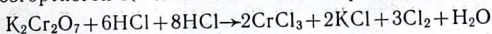
Чыгаруу. КД өзгөрүшүн эске алуу методу. Реакцияга катышкан хром менен хлордун КД төмөнкүдөй өзгөрөт:



КД барабардыгы сакталуу үчүн хромдун эки атомуна хлордун алты атомун алуу керек экен:



КД өзгөртпөгөн K^+ менен Cl^- тендештиребиз:

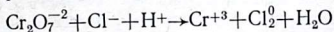


Эми суутектин атомдорун тендештирсек, кычкылтектин атомдору да тенелүү керек:

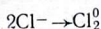
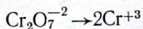


Жарым реакциялардын методу.

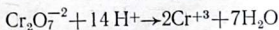
Реакциянын тендемесин жазабыз (байкоочу иондор тендемеге киргизилбейт):

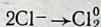


Бул реакцияда хром калыбына келип, хлор кычкылданып жаткандыктан:

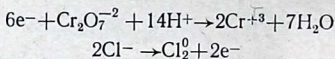


Жарым реакциядагы атомдордун санын теңдөө үчүн H^+ менен H_2O тендемеге киргизүү керек:

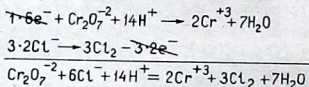




(эч кайсы атомду кошуунун кажаты жок). Эми заряддарын теңдейбиз:



Эми 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:



§ 90. НЕГИЗГИ КЫЧКЫЛДАНДЫРГЫЧТАР ЖАНА КАЛЫБЫНА КЕЛТИРГИЧТЕР

Элементтин кычкылдандыргыч же калыбына келтиргич касиеттери алардын терс электрдүүлүгүнүн сандык маанисине, элементтин кычкылдануу даражасына жана өз ара аракеттенишкен заттардын жаратылышына көз каранды болот.

Элементтердин кычкылдандыргыч жана калыбына келтиргич функциялары, анын электронду кошуп алуу же берүү жөндөмдүүлүгүн туюндургандыктан, жалпы алганда, металлдар калыбына келтиргичтер, ал эми металл эместер металлдарга салыштырмалуу кычкылдандыргычтар 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.

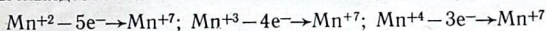
Жалпы алганда башкы подгруппалардагы элементтердин атомдук радиусу чоңоюп, ал эми терс электрдүүлүгү жогорудан төмөн карай азайгандыктан калыбына келтиргич касиеттери көбөйүп, кычкылдандыргыч касиеттери азаят.

Металл эместер өз ара аракеттенишип бирикме пайда

кылганда, алардын ТЭ көбүрөөгү кычкылдандыргыч азыраагы калыбына келтиргичтин ролун аткарат. Эң күчтүү кычкылдандыргычтар фтор, кычкылтек, галогендер, азот ж. б.

Иондордун кычкылдандыргыч же калыбына келтиргич жөндөмдүүлүктөрү алардын зарядына жана радиусуна көз каранды болот. Максималдуу кычкылдануу даражалуу иондор кычкылдандыргыч касиетти гана көрсөтүшөт, себеби алардын валенттик электрондору толук пайдаланылган. Алсак, K^+ , Ca^{2+} сыяктуу активдүү металлдардын иондору кычкылдандыргыч 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 кычкылдандыргычтар болушат.

Валенттик электрондору толук пайдаланылбаган металлдардын иондору (мисалы, Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} , Fe^{+2} , Fe^{+3} ж. б.) күчтүү кычкылдандыргычтар таасир кылса, жогорку кычкылданган абалына чейин кычкылданат:

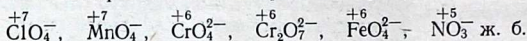


$Fe^{+2} - 1e^- \rightarrow Fe^{+3}$; $Fe^{+3} - 3e^- \rightarrow Fe^{+6}$; $Fe^{+2} - 4e^- \rightarrow Fe^{+6}$, ал эми калыбына келтиргичтер менен аракеттенише кычкылдандыргычтардын ролун аткарат: $Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$; $Mn^{+7} + 1e^- \rightarrow Mn^{+6}$ ж. б. Бирдей шарттарда элементтердин бирдей заряддуу оң иондорунун кычкылдандыргыч-калыбына келтиргич активдүүлүктөрү ар түрдүү болот. Алсак, Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} иондорунун Me^{+3} чейинки кычкылдануу жөндөмдүүлүктөрү келтирилген иретте азайып отурат, б. а. Fe^{+2} абанын кычкылтегинин таасиринен эле Fe^{+3} ионуна жеңил кычкылданса, Co^{+2} иону Co^{+3} ионуна кыйындык менен кычкылданат, ал эми Ni^{+2} иону Ni^{+3} ионуна кычкылданышы өтө кыйын. Тескерисинче, кычкылдандыргыч саны +3 кө барабар болгон ошол эле иондордун кычкылдандыргыч активдүүлүгү никелден темирге кайра азаят. Бул фактылар темирге +3, ал эми никелге +2 кычкылдануу 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} кычкылдандыргыч, Fe^{+2} калыбына келтиргичтин ролун аткарды. Тескери багытка реакция жүрбөйт.

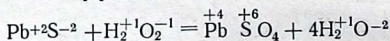
Валенттик электрондор жайланышкан тышкы *p*-деңгээлчеси толук толгон терс иондор калыбына келтиргич функцияны гана көрсөтөт. Аниондордун калыбына келтир-

гич касиеттери элементтин терс электрдүүлүктөрүнүн сандык маанилерине жараша өзгөрөт. Мисалы: F^- , Cl^- , Br^- , I^- иондорунун ичинен күчтүү калыбына келтиргичи иондун аниону, начары — фтордун аниону.

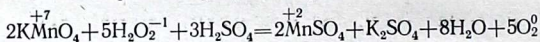
Элементтин максималдуу кычкылданган абалындагы татаал иондор кычкылдандыргычтын ролун аткарышат:



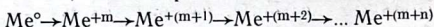
Аралык кычкылдануу даражасына ээ болгон көпчүлүк заттар реакциянын шартына, аракеттенишкен заттын жаратылышына жараша кычкылдандыргычтын да, калыбына келтиргичтин да ролун аткара алат. Мисалы, суутектин пероксиди төмөнкү реакцияда:



кычкылдандыргычтын ролун аткарып коргошун сульфидин коргошун сульфатына чейин кычкылдандырды, ал эми кычкыл чөйрөдө перманганат менен реакцияга кирсе калыбына келтиргичтин ролун аткарат:



Жалпы алганда элементтердин кычкылдандыргыч жана калыбына келтиргич жөндөмдүүлүктөрү төмөнкү иретте өзгөрөт, мисалы, металлдар:



баштапкы абалында Me° калыбына келтиргич, акыркы абалында $Me^{+(m+n)}$ кычкылдандыргыч, ал эми аралык кычкылдануу абалдарында реакциянын шартына жана реакциялашкан заттын жаратылышына жараша кычкылдандыргыч да калыбына келтиргич да боло алат, мисалы, металл эместер:

$\mathcal{E}^{-n} \rightarrow \mathcal{E}^{-(n+1)} \rightarrow \mathcal{E}^{-(n+2)} \rightarrow \mathcal{E}^{-(n+m)} \rightarrow \mathcal{E}^{\circ} \rightarrow \mathcal{E}^{+m} \rightarrow \mathcal{E}^{+(m+1)} \rightarrow \mathcal{E}^{+(m+2)} \rightarrow \dots \mathcal{E}^{+(m+n)}$. \mathcal{E}^{-n} абалда күчтүү калыбына келтиргичтин, максималдуу кычкылданган абалында $\mathcal{E}^{+(m+n)}$ күчтүү кычкылдандыргычтын, ал эми калган кычкылдануу даражаларында кычкылдандыргычтын да калыбына келтиргичтин да ролун аткарат. Калыбына келтиргичтер: металлдар, суутек, көмүртек, CO, H_2S , $SnCl_2$, спирттер, альдегиддер, аминдер, терс электрод (катод) ж. б.; кычкылдандыргычтар: O_3^0 , O_2^0 , O_2^{-2} , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , галогендер MnO_4^- , PbO_2 , хроматтар, бихроматтар, оң электрод (анод) ж. б.

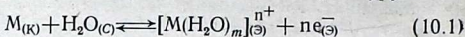
Көп сандаган кычкылдануу-калыбына келүү процесстери тизмектүү же жалгашкан реакциялардын механизми боюнча ишке ашат. Кычкылдануу-калыбына келүү реакцияларынын техникада, өнөр жайларда, табийгатта, тамак сиңирүү, дем алуу, күйүү ж. б. процесстерде мааниси өтө чоң. Кендерден металлдарды алуу, коррозия, толуп жаткан химиялык продуктуларды алуу жана электрохимиялык процесстердин бардыгы кычкылдануу жана калыбына келүү реакцияларына негизделген.

§ 91. ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЖӨНҮНДӨ ТҮШҮНҮК. 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 чыңалуу катары* деп аталат: К... Са... Mg... Zn... Pb... H₂... Cu... Au...

Сүрүп чыгаруу реакциялары металл эместердин 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 тендештик абал пайда болот. Металлдын гидратталган оң иондору сууга тегиз таралып кетпестен металл пластинкага тийишип турган суунун чегине жайланышат. Анткени 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:

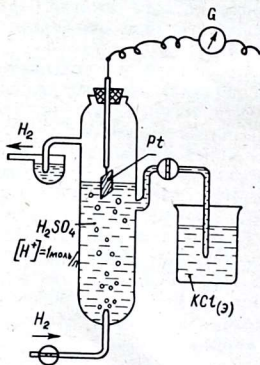


Мында, M — металлдын атомдору; $[M(H_2O)_m]^{n+}$ металлдын суудагы гидратталган иондору; ne^- — металл пластинкасындагы электрондордун саны. Металлды өзүнүн тузунун эритмесине ($C=1$ моль/л) матырса да ушундай эле кубулуш байкалат, бирок мында металлдын активдүүлүгүнө жараша металл пластинканын заряды түрдүү болот. Мында, активдүү металлдар өздөрүнүн туздарынын эритмелеринде терс, ал эми металлдык активдүүлүгү өтө аз металлдар оң заряддалышы мүмкүн.

Металл менен анын тузунун ортосундагы пайда болгон потенциал 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 абал келип чыгат. Демек, ар бир теңдештик абалга өзүнүн теңдештик потенциалы жооп берет.

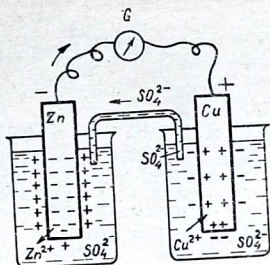
Канчалык металлдын активдүүлүгү жогору болуп тузунун концентрациясы аз болсо, ошончолук металлдын пластинкасынын терс зарядынын өлчөмү чоң болот. Тескерисинче металлдын активдүүлүгү канчалык төмөн болсо, ошончолук пластинканын оң зарядынын өлчөмү кичине болот.

Өзүнүн тузунун эритмесине матырылган металлдан турган система электрод же гальваникалык жарым элемент деп аталат да, 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



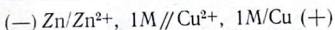
79-сүрөт. Суутек электрод (салыштырмалуу электроду).

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 (80-сүрөт).

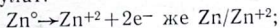


80-сүрөт. Даниэл-Якобинин элементинин схемасы.

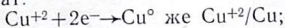
Бир стаканда өзүнүн тузунун эритмесине матырылган цинк, экинчи стаканда өзүнүн тузунун эритмесине матырылган жез электроддору жайлаштырылган. Эки эритме туздук көпүрө менен туташтырылган (ички чынжыр). Сырткы чынжыр туташтырылбаса бул гальваникалык элементтин электроддорунда реакция жүрбөйт. Электроддорду туташтырар замат эле цинк пластинкасы эрип цинктин иондору ($Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$) эритмеге өтүп, жездин иондору жез пластинкасына бөлүнүп ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$) чөгө баштайт. Цинк-жезден куралган гальваникалык элементти төмөнкү түрдө жазышат:



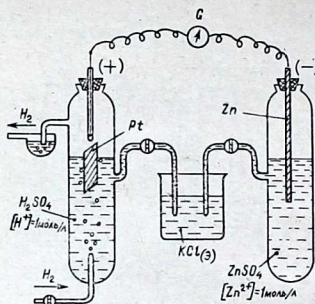
Мындай жазуунун маңызын төмөнкүдөй түшүнүү керек:
 а) цинктин тузунун эритмесине матырылган гальваникалык жарым элементтеги процесс төмөнкү жарым реакция менен туюндурулат:



б) жездин тузунун эритмесине матырылган гальваникалык жарым элементтеги процесс төмөнкү жарым реакция менен туюндурулат:

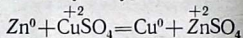


в) гальваникалык элементтин ортосундагы эки тик сызык (//) цинк менен жездин жарым элементтери бири-бири менен электролити бар айнек түтүк (ички чынжыр же туздук көпүрө) менен туташтырылганын баяндайт. Бул реакциянын жүрүшү менен ички чынжыр боюнча жездин сульфатынын эритмесинен цинкти карай сульфат иондор диффузияланышат да, цинктин иондору менен цинк суль-



81-сүрөт. Цинктин стандарттык электроддук потенциалын аныктоочу гальваникалык элементтин схемасы.

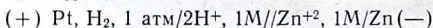
фатынын эритмесин пайда кылат. Гальваникалык жарым элементтерде жүргөн реакциялар төмөнкү суммалык теңдеме менен туюнтулат:



Реакцияда цинк калыбына келтиргич, ал эми жез кычкылдандыргыч 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 (81-сүрөт) аныкталат:



Мындай элементтин электр кыймылдаткыч күчү (ЭКК) $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76\text{ В}$. Ушул эле жол менен аныкталган жездин нормалдуу электроддук потенциалы: $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34\text{ В}$ 22-таблицадагы стандарттык электроддук потенциалдарды гальваникалык элементтин чыңалуусун аныктоого пайдаланууга болот. Мисалы, $(-)\text{ Zn}/\text{Zn}^{2+}, 1\text{M}/\text{Cu}^{2+}, 1\text{M}/\text{Cu}(+)\text{ гальваникалык элементтин чыңалуусун аныктасак:}$

$$E = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = (+0,34) - (-0,76) = 1,10\text{ В.}$$

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 электродунун $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ канык. эрит. чыңалуусу $+0,24\text{ В}$ стандарттык суутектик электроддун чыңалуусунан көбүрөөк болот.

Гальваникалык элементтердин чыңалуусу электролиттин концентрациясына жараша да өзгөрүшү мүмкүн. Ми-

салы, цинк жарым элементинин эритмесиндеги цинктин тузунун концентрациясын өзгөртсөк, Ле-Шательенин принцибине ылайык цинк менен цинктин иондорунун ортосундагы теңдештик бузулат. Мунун натыйжасында цинктин электроддук потенциалы өзгөрөт. Жогоруда көрсөткөндөй $[Zn^{2+}] = 1$ моль/л болгондогу цинктин стандарттык электроддук потенциалы $-0,76$ В, бирок Zn^{2+} концентрациясын азайтсак теңдештик ($Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$) он 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 Нернстин теңдемеси менен туюндурулат:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (10.3)$$

Мында, E — берилген эксперименталдык шартта ченелүүчү элементтин чыңалуусу, В; E^0 — металлдын стандарттык потенциалы; R — универсалдык газдык турактуулук ($R = 8,314$ Дж/град.); T — абсолюттук температура (298 К); n — иондун заряды; F — Фарадейдин турактуу саны ($F = 96494$ к); Q — берилген эксперименталдык шарттагы иондордун концентрацияларынын катышы, моль/л. Бул катыш теңдештиктин константасынын (K) теңдемесине окшош. Мисалы, $Zn^0 + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu^0$ электрохимиялык элементи үчүн K менен Q туюндурмалары окшош:

$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad \text{жана} \quad Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Ошондой болсо да экөөнүн ортосунда принциптүү айырма бар. K теңдештик абалдагы электрохимиялык элементте жүргөн реакцияны баяндаса, Q стандарттык эмес шарттарда иштеген элементтин да ЭКК табууга мүмкүндүк берет, себеби Q берилген моменттеги иондордун чыныгы концентрацияларын баяндайт (10.3) теңдемедеги R , T , F сандык маанилерин ордуна коюу төмөндөгү туюндурманы берет.

$$E = E^0 - \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 2,303}{n \cdot 96494} \ln Q = E^0 - \frac{0,0591}{n} \lg Q \quad (10.4)$$

Бул теңдеме кайсы гана болбосун элементтин белгилүү нормалдуу электроддук потенциалы боюнча гальваникалык элементтин же концентрациялык элементтин (концентрациясы түрдүү болгон) ЭКК аныктоого мүмкүндүк бе-

рет. Мисалы, концентрациясы 0,001 моль/л тузунун эритмесине матырылган цинктин электроддук потенциалын табуу керек болсо:

$$E = -0,76 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{0,001}{1} = -0,85 \text{ В}$$

Эми цинктин иондорунун концентрациясы жездин иондорунан 10 эсе аз болгон электрохимиялык элементтин $(-)\text{Zn}/\text{Zn}^{+2}$, $0,1\text{M}/\text{Cu}^{+2}$, $1\text{M}/\text{Cu}(+)$ чыңалуусун эсептесек:

$$E = 1,10 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{0,1}{1} = 1,1295 \text{ В}$$

Демек, эки металлдын биринин иондорунун концентрациясын азайтуу гальваникалык элементтин ЭКК көбөйтөт.

Стандарттык шарттарда бош энергия менен гальваникалык элементтин ортосунда төмөнкүдөй байланыш бар: бир жагынан, 1 моль зат реакциялашканда гальваникалык элементтин аткарган максималдуу электрлик жумушу ($A_{\text{э.ж.}}$) төмөнкү теңдеме менен аныкталат:

$$A_{\text{э.ж.}} = nFE \quad (10.5)$$

экинчи жагынан, максималдуу пайдалуу жумуш бош энергияга барабар:

$$A_{\text{п.ж.}} = -\Delta G$$

$A_{\text{эж}} = A_{\text{пж}}$ болгондуктан:

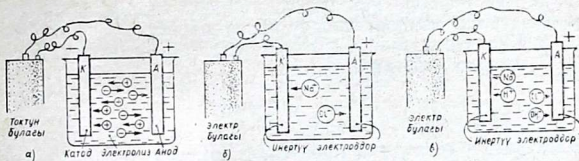
$$-\Delta G = nFE \quad (10.7)$$

Теңдеме химиялык энергиянын электр энергиясына жана электр энергиясынын химиялык энергияга айлануу мүмкүндүгүн туюндурат. Гальваникалык элементтин ЭКК син өтө так ченеп алуу мүмкүн болгондуктан, бул бош энергияны аныктоонун эң сезгич ыкмасы болуп эсептелет.

§ 93. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролит аркылуу электр тогу өткөндө электроддордо жүргөн химиялык процесстер электролиз деп аталат. Электролизди электролизер деп аталган аспапта жүргүзүшөт. (82-сүрөт).

Электролиттин эритмесине матырылган электроддорду токтуу булагы менен туташтырганда андагы оң иондор катодго, терс иондор анодго жылышат (82-сүрөт, а). Алар электродго жеткенде заряддарын жоготуп, эритмеден бөлүнүшөт же өз ара аракеттенишип электролиздин экинчи-



82-сүрөт. Электролизердун схемасы.

лик продуктуларын пайда кылышат. Электроддор көпчүлүк убактарда металлдардан 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. Катоддо — ашыкча электрондор болгондуктан, ага суутектин иондору тартылып, жетпеген электронун кошуп алат да электронейтралдуу атомго ($H^+ + 1e^- \rightarrow H^0$) айланат. Ал суутектин атомдору биригип ($H^0 + H^0 \rightarrow H_2^0 \uparrow$) молекуласын пайда кылгандыктан катоддо газ абалындагы суутек бөлүнөт ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0 \uparrow$ калыбына келүү).

2. Аноддо — электрондор жетпегендиктен ага терс заряддуу хлордун иондору тартылат. Электроддо хлордун иондору электрондорун берип зарядын жоготот ($Cl^- \rightarrow Cl^0 + e^-$). Хлордун атомдору молекулага биригип ($Cl^0 + Cl^0 = Cl_2^0 \uparrow$ газ абалындагы хлор бөлүнөт ($2Cl^- \rightarrow 2e^- + Cl_2^0$ — кычкылдануу).

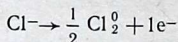
Туздардын суудагы эритмелери аркылуу электр тогу өткөндө сууда өтө аз санда болсо дагы суутек менен гидроксид иондору болгондуктан, ар бир электродго заряддары окшош эки ион тартылат: катодго — металл менен суутектин иондору, анодго — кислоталык калдык менен гидроксил иондору. Электроддо кайсы иондор зарядын жоготору алардын стандарттык электроддук потенциалдарына, концентрациясына, электроддун формасына жана жаратылышына багынычтуу болот. Бирдей шарттарда суутектен кийин жайланышкан металлдардын иондору жеңил, ал эми суутекке чейин турган металлдардын иондору зарядын кыйындык менен жоготушат. Мисалга натрий хлоридинин электролизин талдап көрөлү (82-сүрөт, б, в).

Балкып эрип турган натрий хлориди аркылуу ток өткөндө электроддордо бир эле убакытта үч түрдүү процесс жүрөт (82-сүрөт, б).

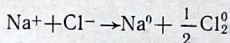
1. Na^+ иондору катодго багытталып жылса, ошол эле убакытта Cl^- иондору анодду карай жылат;

2. Катоддо натрий калыбына келет: $\text{Na}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Na}^0$

3. Аноддо хлор кычкылданат:



Электроддордо жүргөн процесстер төмөнкү жалпы теңдеме менен туюндурулат:



Электролит аркылуу токтун 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 (82, сүрөт, в).

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 $\text{H}^+ + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2^0$, Na^+ өзгөрүүсүз эритмеде калат.

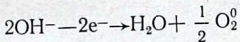
3. Аноддо хлордун кычкылдануу процесси:

$\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2^0 + 1e^-$ ишке ашып OH^- өзгөрүүсүз калат.

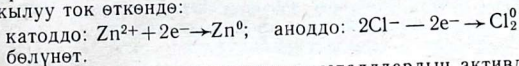
Электродго тартылган иондордун кайсынысы калыбына келерин же кычкылданарын алардын электроддук потенциалдарынын сандык маанилери аныктайт. Жалпы алганда, кайсы процесстин кыймылдаткыч күчү азыраак болсо, ошол реакция ишке ашат. Жогорудагы мисалда суутектин иону натрий ионунан алда канча жеңил калыбына келет, ал эми хлордун иону гидроксил ионунан жеңил кычкылданат. Ошондуктан, убакыт өткөн сайын улам суунун жаны молекулалары иондошуп отуруп электролизердо гидроксил иондору менен натрийдин катиондору топтоло берет. Жегич натрийди 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 иондор 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 жайланышкан жез, күмүш, платина сыяктуу металлдардын туздарын электролиздегенде катоддо металлдар бөлүнөт. Мисалы: Цинктин хлоридинин суудагы эритмеси аркылуу ток өткөндө:



Электролизди ишке ашырууда металлдардын активдүүлүгү түрдүү болгондуктан ар бир металлдын эритмеден бөлүнүшү үчүн жиберилген токту чыңалуусу ар түрдүү болуу керек. Токтун 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. Цинктин хлоридинин эритмесин электролиздөө үчүн: $E = 1,36 - (-0,76) = 2,12$ В кем эмес чыңалуудагы ток жиберүү керек.

Эгерде эритмеде бир нече иондор (мисалы, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pt^{2+}) болсо, катоддо барынан мурда платинанын $E_{\text{Pt}, \text{Pt}^{2+}}^0 = +1,20$ В, андан кийин жездин ($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = +0,34$ В) иондору толук бөлүнүп бүткөндөн кийин гана цинк бөлүнө баштайт ($E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76$ 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 аткаrsa, анын ажыроо чыңалуусу 2,25 В болуп көбөйүп калат. Мындай кубулуштар газ абалындагы заттар бөлүнгөн бардык электроддордо байкалат.

Эксперименталдык ажыроо потенциалы менен теория боюнча эсептен 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, токтун 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 иретиндеги чыңалуудагы ток сууну электролиздөөгө жумшалары тажрыйбада аныкталган.

Электр тогу укмуштуудай кубаттуу кычкылдандыргыч жана калыбына-келтиргич болуп эсептелет. Ошондуктан көпчүлүк активдүү металлдарды (щелочтуу жана щелочтуу жер металлдары, активдүү металл эместер фтор, кычкылтек ж. б.) алуу электролиз кубулуштарына негизделген.

§ 94. 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. Фарадейдин закондорунун тууралыгын төмөнкү тажрыйбадан эле көрүүгө болот. Төрт стакандын биринчисине — күмүштүн 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 эки четки (биринчи жана төртүнчү) стакандарына электроддор матырылып

токтун 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 токтотуп 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: кайсы гана болбосун заттын бир эквиваленти бөлүнүп чыгышы үчүн эритме аркылуу $26,8 \text{ ампер} \times \text{саат}$ электр тогу өтүү керек. $26,8 \text{ а} \times \text{саат} = 96494 \text{ а} \cdot \text{сек}$ *Фарадейдин константасы* (F) деп аталат. Эгерде жогоруда келтирилген эритмелер аркылуу 1 секундда 1 ампер электр тогу өтсө электроддордо төмөнкү өлчөмдөгү заттар бөлүнмөк: $1,118 \cdot 10^{-3}$ г күмүш; $3,2935 \times 10^{-4}$ г жез; $6,80412 \cdot 10^{-4}$ г алтын; $1,0446 \cdot 10^{-5}$ г суутек жана $0,829067 \cdot 10^{-5}$ г кычкылтек.

Эритме аркылуу 1 кулон же 1 а·сек электр тогу өткөндө электроддордо эриген же бөлүнгөн элементтин массалык сандары электрохимиялык эквивалент деп аталат.

Электрохимиялык эквиваленттин ($\mathcal{E}_{\text{хэ}}$), химиялык эквиваленттин ($\mathcal{E}_{\text{х}}$) жана Фарадейдин санынын (F) ортосунда төмөнкүдөй катыш бар:

$$\mathcal{E}_{\text{хэ}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{х}}}{F} \quad (10.8)$$

Демек, электроддо 1 эквивалент зат бөлүнүшү үчүн эритме аркылуу $1F$ электр тогу өтүү керек экен. Фарадейдин закондору электрдин элементардык зарядын ($e^- = 1,602 \times 10^{-19}$ кулон) жана Фарадейдин турактуу санын (96494 кулон) абдан так аныктоого мүмкүндүк берет. Элементардык электр заряды (e^-) менен Фарадейдин константасынан (F) Авогадрондун санын (N) аныктап алууга болот:

$$N = \frac{F}{e^-} \quad (10.9)$$

Фарадейдин 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 мүмкүндүк берет:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot \mathcal{E}_{\text{х}}}{F} \quad (10.10)$$

Мында, m -электроддо эриген же бөлүнгөн заттын массасы (g); I -токтун күчү (ампер); t -убакыт (секунд); $\mathcal{E}_{\text{х}}$ -заттын

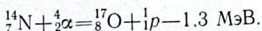
эквиваленти. Металлдарды чөгөрүү процесстери электролиз кубулуштарына негизделген. Эритме аркылуу электр тогу өткөндө катоддун үстүнкү бетине зарядын жоготуп металл бөлүнөт. Катоддо бөлүнгөн металлдардын структурасы жана касиеттери металлдын кристаллдашкан шарттарына көз каранды болот. Ал шарттар: электролиттин 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, кандоо 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 чөгөргөн хромдун өтө жука катмары тетиктердин көп убакыт кооз жалтырак түсүн сактоосун камсыз кылат.

Гальванопластика металл же металл эмес формасы ар түрдүү тетиктердин, буюмдардын так металлдык көчүрмөлөрүн алуу процесси.

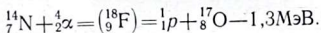
§ 95. АТОМДУН ЯДРОСУН ЖАСАЛМА АЖЫРАТУУ

Ядронун түзүлүшү жөнүндө маалыматтар Резерфорддун иштеринен кийин гана топтоло баштады. 1919-жылы Резерфорд азоттун атомдорун RaC_1 бөлүнгөн α -бөлүкчөлөр менен бомбалап жатып күкүрттүү цинк менен жабылган экранга урунган учкундардын жаркылдашына (сцинтилляция) байкоо жүргүзүп жатып алардын α -нурларына окшобогондугуна көңүл бурат. Резерфорддун божомолдоолору боюнча бул жаркылдоолор экранга протон тийгенде чыгартурун жаркылдоолор эле. Бул тарыхтагы эң биринчи ядролук реакция мындай жазылат:



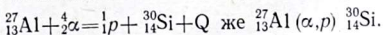
Бул ядролук реакциянын массанын сакталуу законуна баш ийгендиги көрүнүп турат.

Бул ядролук реакцияда α -бөлүкчөсү азоттун ядросуна кирип, аны менен массасы 18, заряды 9 барабар туруксуз ядро (${}^9_{18}\text{F}$) пайда болуп, ал ошол замат протонду бөлүп чыгаруу менен ажырап кычкылтектин изотобун пайда кылат:



Ядролук реакциянын теңдемесин: ${}^7_{14}\text{N}(\alpha, p){}^8_{17}\text{O}$ деп жазууга да болот. Мында кашанын 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:



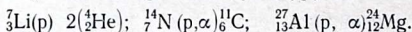
Бул тажрыйбалар баштапкы ядрону α -бөлүкчөлөр менен атып бир элементти экинчи бир башка элементке айландыруунун жаңы эрасын ачты. Ядролук реакциялар элементтин яросунун составын өзгөртүп жасалма жол менен башка ядролорду алуу мүмкүндүгүн, ядронун составында протон бар экендигин, кээ бир мындай ядролук реакцияларда өтө көп өлчөмдөгү энергия бөлүнөрүн көрсөттү.

Резерфорддун тажрыйбаларында α -бөлүкчөнүн кинетикалык энергиясы $3,0 \cdot 10^5 \text{ эВ}$ 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 700.000 В потенциал айырмачылыгын бере турган генератор жасашты. Бул генератор кинетикалык энергиясы $3,0 \cdot 10^5 \div 7,0 \cdot 10^5 \text{ эВ}$ жеткен ылдамдатылган протондордун агымын алууга мүмкүндүк берди. α -бөлүкчөлөрүнө караганда массасы 4 эсе заряды эки эсе аз болгон протондор атомдун яросуна жеңил кирүү керек эле. Ылдамдатылган суутектин ядролору (протон) менен түрдүү жеңил элементтердин ядролорун аткылашканда протон тийген бута ядродон өтө чоң ылдамдык менен гелийдин ядролору бөлүнүп чыккандыгы байкалган.

Коккрофт, Уолтондун тажрыйбалары менен катар 1932-жылы Харьковдогу физикалык-техникалык институттун лабораторияларында да А. И. Лейпунский, К. Д. Синельников 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:



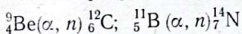
Бул процесстерди мындай элестетүү керек: алгач протон энелик ядрого урунганда, ага кирип туруксуз аралык ядрону пайда кылат; ал өтө туруксуз болгондуктан α -бөлүкчөсүн бөлүп чыгарып жаңы ядрону пайда кылат. Келтирилген ядролук реакциялар α -бөлүкчөлөрү татаал жана анын составында протон бар экендигин далилдеди.

§ 96. НЕЙТРОНДУН АЧЫЛЫШЫ

1930-жылы Германияда — Ботэ жана Беккер, Францияда — Ирэн жана Фредерик Жолио-Кюри, Англияда — Чэдвик полонийден бөлүнгөн α -бөлүкчөлөрү менен литий, бор

жана бериллийдин атомдорун аткылашкан. Мындай шартта жүргөн ядролук реакцияларда ылдамдыгы да, кирип өтүү жөндөмдүүлүгү 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 тендемелер 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 болбогондуктан 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 аракетенишин 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 космикалык нурлардын 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 иондоштуруу жөндөмдүүлүгүн, траекторияларынын узундугун ж. б. изилдеп, алардын массалары барабар экендиги аныкталган. Ошентип, атомдо терс заряддалган электрондордон башка дагы массасы электрондукундай оң 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 менен 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:

$$e^- + e^+ = 2h\nu \quad (11.1)$$

Бул процесс «аннигиляция» деп аталат да кайталанма процесс болуп эсептелет. Энергиясы өтө чоң $\gg 1$ МэВ болгон γ — нурунун кайрадан e^- жана e^+ пайда болот: $E_{h\nu} \gg 1 \text{ МэВ} = e^- + e^+$

Демек, мында да материянын жана энергиянын сакталуу закондору сакталат.

§ 97. ЯДРОНУН СОСТАВЫ. ПРОТОН-НЕЙТРОНДУК ТЕОРИЯ

Табигый радиоэлементтер гелийдин ядросун же электронду бөлүп чыгаруу менен гана ажырашат. Бул эксперименталдык фактылар элементтердин ядролору гелийдин ядросу менен электрондордон турат деген корутундуга алып келет. Бирок кийинки ядролук реакцияларда гелийдин ядролорунан да жөнөкөй бөлүкчөлөр — протон жана нейтрондор бөлүнөрү аныкталды.

1932-жылда төмөнкү элементардык бөлүкчөлөр белгилүү эле: электрон (e^-, β^-), позитрон (e^+, β^+), протон ($p, {}^1_1\text{H}$) нейтрон ($n, {}^1_0n$) фотон ($h\nu, \gamma$), дейтрон ($D, {}^2_1\text{H}$) гелион (${}^4_2\text{He}, \alpha$). 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 ачышты.

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:

$$N_n = A - Z \quad (11.2)$$

Ядрону түзгөн бөлүкчөлөрдү — протон менен нейтрондорду *нуклон (ядролук бөлүкчө)* деп аташат. Элементтин атомунун массалык саны ядродогу нуклондордун санын белгилейт:

$$A = N_n + Z \quad (11.3)$$

Ыңгайлуу шарттарда протон нейтронго; нейтрон протонго айлана алат:

$${}^1_0n \rightarrow {}^1_1p + e^-, \quad {}^1_1p \rightarrow {}^1_0n + e^+ \quad \text{же} \quad {}^1_1p + e^- \rightarrow {}^1_0n \quad (11. 4)$$

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 жеңилерээк ($m_p = 1,007805$ 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.

§ 98. ЯДРОДОГУ НУКЛОНДОРДУН БАЙЛАНЫШ ЭНЕРГИЯСЫ

Ядродо 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 бир 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 ядросунун бекемдиги: ядродогу бардык нуклондордун толук байланыш энергиясы, салыштырма байланыш энергиясы жана айрым нуклондордун байланыш энергиясы менен мүнөздөлөт.

а) *Ядронун толук байланыш энергиясы* ($E_{\text{байл}}$) ядрону түзгөн бардык протондорду жана нейтрондорду айрым

бөлүкчөлөргө ажыратууга сарп кылына турган энергияны белгилейт.

Ядронун толук байланыш энергиясы энергетикалык бирдиктер менен туюндурулган ядронун 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:

$$\Delta m = (m_p + m_n) - m_{\text{я}} \quad (11.5)$$

Мында, m_p —ядродогу бардык протондордун массасы; m_n —ядродогу бардык нейтрондордун массасы; $m_{\text{я}}$ —ядронун жалпы массасы.

Мисалы, гелийдин атомунун ядросу 2 протондон жана 2 нейтрондон турат. Протондун массасы 1,007805 м. а. б., нейтрондуку — 1,008665 м. а. б. барабар. Мындан гелийдин ядросунун массасы $2p + 2n = {}^4_2\text{He}$ (1,0007806) $\cdot 2 + (1,008665) \cdot 2 = 4,03294$ м. а. б. барабар болуу керек эле, чындыгында анын атомдук массасы 4,0026 м. а. б. барабар. Демек, гелийдин ядросунун массасынын дефектиси:

$$\Delta m = 4,03294 - 4,0026 = 0,03034 \text{ м. а. б.}$$

Бул санды Авогадронун санына бөлсөк гелийдин бир ядросуна туура келген массанын дефектиси табылат:

$$\Delta m = \frac{0,03034}{6,02 \cdot 10^{23}} = 5 \cdot 10^{-26} \text{ г}$$

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 гелийдин ядролору пайда болгондо бөлүнгөн энергия: $E = (4,5 \cdot 10^{-5} \text{ эрг}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23}) = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ эрг}$. Мындан 1 моль гелийдин 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 яросунун байланыш энергиясын ($E_{\text{байл}}$) тапсак: $E_{\text{байл}} = (6,24 \cdot 10^{11} \text{ эВ}) (4,5 \cdot 10^{-5} \text{ эрг}) = 28,2 \text{ МэВ}$. Нуклондордон ядро пайда болгондо бөлүнгөн энергиянын өлчөмү «упаковкалык эффект» (УЭ) деп аталат. Демек, гелийдин 1 яросунун упаковкалык эффектиси $УЭ = 28,2 \text{ МэВ}$ ге барабар.

Ошентип, упаковкалык эффект ядрону пайда кылган нуклондордун ортосундагы толук байланыш энергиясын мүнөздөгөн чоңдук. Мисалы, гелийдин яросунун $УЭ = 28,2 \text{ МэВ}$; кычкылтектики — $127,2 \text{ МэВ}$; урандыкы — 1780 МэВ барабар.

б) *Салыштырма байланыш энергиясы* ($E_{\text{сал}}$) бир нуклонго туура келген байланыш энергиясынын орточо өлчөмү боюнча эсептелет. Мисалы, 1 протон жана 1 нейтрондон турган дейтерийдин яросунун байланыш энергиясы $2,2 \text{ МэВ}$. Демек, 1 нуклондун байланыш энергиясы $1,1 \text{ МэВ}$ ге барабар. Көпчүлүк ядролордо бир нуклонго туура келген байланыш энергиясынын өлчөмү $6-8 \text{ МэВ}$ болот. Алсак, гелийдин яросу 2 протондон, 2 нейтрондон турат. Анын толук байланыш энергиясы $28,2 \text{ МэВ}$ болгондуктан салыштырма байланыш энергиясы:

$$E_{\text{сал}}(\text{He}) = 28,2 : 4 = 7,05 \text{ МэВ}; \quad \text{Кычкылтектики: } E_{\text{сал}} = 127,2 : 16 = 7,95 \text{ МэВ}; \quad \text{урандыкы: } E_{\text{сал}} = 1780 : 238 = 7,52 \text{ МэВ}.$$

Түрдүү атомдордун яросунун 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, ${}^6_6\text{C}$, яросунда нейтрондун байланыш энергиясы $18,7 \text{ МэВ}$ болсо, ${}^9_4\text{Be}$, яросундагы нейтрондун байланыш энергиясы араң эле $1,6 \text{ МэВ}$ түзөт.

Протондорунун саны да нейтрондорунун саны да жуп болгон ядролор (жуп-жуп ядролор) өтө туруктуу болгон-

дуктан 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 ядролордон туруктуу төрт гана ядро белгилүү: ${}^2_1\text{H}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$, ${}^{14}_7\text{N}$.

Атомдун ядролорунун туруктуулугу, аны түзгөн нейтрон жана протондордун санынын катышына (N/Z) көз каранды болот. Атомдун 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:

$$r = 1,4 \cdot 10^{-13} \sqrt[3]{A} \quad (11.6)$$

Мында A — элементтин атомдук массасы. Мындан ядродогу бир нуклондун ($A=1$ м.а.б.) көлөмүн тапсак:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot 3,14 (1,4 \cdot 10^{-13} \sqrt[3]{A})^3 = 1,1 \cdot 10^{-38} \text{ см}^3. \quad (11.7)$$

Демек, ядронун көлөмү аны түзгөн нуклондордун санына пропорциялаш ($1,1 \cdot 10^{-38} \text{ см}^3$). Мындан бардык ядролордогу нуклондор бирдей тыгыз упаковкаланышкан, ядронун тыгыздыгы бардык элементтерде бирдей деген корутунду келип чыгат. Бир нуклондун көлөмү $V = 1,1 \cdot 10^{-38} \text{ см}^3$, анын массасы $m = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1$ м.а.б. болгондуктан нуклондун тыгыздыгы:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1,66 \cdot 10^{-24}}{2,1 \cdot 10^{-38}} = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ г/см}^3 \quad (11.8)$$

Ядронун тыгыздыгынын чоң экендигин төмөнкү салыштыруудан элестетүүгө болот: таза ядродон түзүлгөн бир тамчы суунун массасы бир нече миллион тоннага жакын болмок.

§ 99. ЯДРОНУН ТҮЗҮЛҮШҮ

Атомдук спектрлердеги айрым сызыктардын мультиплеттүүлүгүн анализдөө, темгил спектрлердеги ачык жана бүдөмүк сызыктардын кезектешүүсүн, Рамандын спектр-

лерин ж. б. изилдөөлөр атомдун ядросу механикалык моментке же спинге ээ экендигин көрсөттү. Ядронун спини $= \pm \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ 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: $\pm \frac{1}{2}$; $\pm \frac{3}{2}$; $\pm \frac{5}{2}$; $\pm \frac{7}{2}$ жана $\pm \frac{9}{2}$; барабар болот.

Ядронун түзүлүшүн баяндаган үч модель бар: катмарлык, тамчы жана коллективдик моделдер.

1. *Ядронун тамчы моделин* 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 багынычтуулугун жана көптөгөн ядролук реакциялардын механизмин түшүндүрдү. Бул модель оор ядролордун бөлүнүү процессин да туура түшүндүрөт.

2. *Ядронун катмарлык моделин* Гепперт-Майер (1948-ж.) иштеп чыгышкан. Бул моделге ылайык атомдун кванттык катмарында электрондор жайланышкан сыяктуу эле ядродогу нуклондор дагы белгилүү бир ядролук катмарларга жайланышат. 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 жайланышат. Мындагы ашык коюлган коэффициент 2, ядродогу нуклондордун эки сортун (протон жана нейтрон) көрсөтөт.

Катмарлардагы нуклондордун жалпы саны жана жайланыш ирети төмөнкүдөй болот:

кванттык сан l дин	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

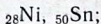
Атомдун ядросундагы деңгээлдер деңгээлчелерге ажырашат. Бул деңгээлчелердин толук моментинин сандык маанилери: $j = l + \frac{1}{2}$ абалдагы нуклондун саны $(2l+2)$

жана $j = l - \frac{1}{2}$ абалдагы нуклондордун саны $2l$ барабар.

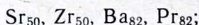
Мисалы, f — деңгээлчеде ($l=3$) 14 протон же нейтрондун жайланышы: $j=3 + \frac{1}{2} = \frac{7}{2}$ (8 нуклон) жана $j=3 - \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$ (6 нуклон) болот.

Нуклондор менен толук толгон деңгээлде 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126 ж. б. протон же нейтронду бар ядролор мезгилдик системадагы инерттүү газдар сыяктуу туруктуу болушат. Бул сандар *сыйкырдуу сандар* деп аталышат. Сыйкырдуу ядролорду 3 топко бөлүшөт:

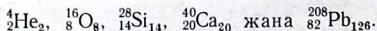
а) протондордун саны боюнча сыйкырдуу ядролор:



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 иретсиз кыймыл аракетте болгондуктан сыртта жайланышкан 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, квадруполдук моменттеринин маанилерин түшүндүрүү мүмкүн болду.

§ 100. РАДИОАКТИВДУУЛУК

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 жайлаштырууга аракеттенгенде андагы клеткаларга «элементтер» батпай койду. Изотопия түшүнүгү илимге киргенден кийин гана «элементтердин» саны азайды, себеби радон, торон, актинон бир 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 корутундулашкан: *α -ажыроодо пайда болгон элементтин изотобу мезгилдик системада энелик ядродон эки клетка сол жакта жайланышат 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:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (11.9)$$

Мында, $\frac{dN}{dt}$ 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. (11.9) теңдемени баштапкы абалынан ($t=0, N=N_0$) акыркы абалына N_t интегралдоодон төмөнкү туюндурма алынат:

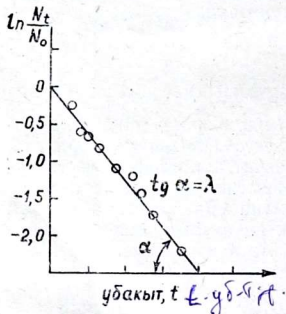
$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (11.10)$$

Мында, $N_t - t$ убакытында ажырабай сакталган ядролордун саны; N_0 — баштапкы ядролордун саны.

(11.9) 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 убактысын мүнөздөйт. Ар түрдүү радиоактивдүү ядролордун жарымына ажыроо убакыты кеңири чекте өзгөрмөлүү болот. Алсак, урандыкы $T_{1/2}=1,4 \cdot 10^{10}$ жыл; торийдики $T_{1/2}=4,5 \cdot 10^9$ жыл радиийдики $T_{1/2}=1622$ 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 турактуулугу $\ln \frac{N_t}{N_0}$ маанисинин убакытка (t) багынычтуулугунун графигинен аныкталат (83-сүрөт). Графиктеги түз сызыктын абсциссага жантайган тангенс бурчу радиоактивдүүлүктүн турактуулугуна (λ) барабар.



83-сүрөт. Радиоактивдүү ажыроонун убакытка кез карандылыгынын графиги.

Ядролордун берилген бир түрү үчүн жарымына ажыроо убакыты турактуу 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) = $3,7 \cdot 10^7 \text{с}^{-1}$; 1 мкКи (микрокюри) = $3,7 \cdot 10^4 \text{с}^{-1}$.

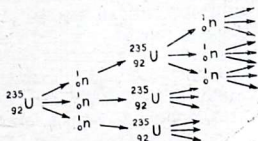
§ 101. РАДИОАКТИВДҮҮ АЖЫРООНУН ТИПТЕРИ

Табигый радиоактивдүү элементтерде ажыроонун эки тиби: 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 гелийдин ядросу пайда болот. Пайда болгон элемент мезгилдик системада энелик ядродон эки клетка солго жайланышат.

β -ажыроо. Ядронун өзүнөн өзү эле β -нурларын бөлүп чыгаруу менен башка элементтин ядросуна айлануу процесси. β -ажыроодо энелик ядродон заряды бирге чоң ядро пайда болот.

Жасалма радиоактивдүүлүк кубулушу ачылгандан кийин радиоактивдүү ажыроонун бир катар жаңы типтери ачылды: спонтандык бөлүнүү, протондук ажыроо, эки протондук ажыроо, позитрондук ажыроо жана K — 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. ${}_{92}^{235}\text{U}$ ядросу спонтандык бөлүнүүгө дуушар болгондо пайда болгон жаңы эки ядронун массасы менен заряддары энелик ядронун заряды менен массасынын ~ 40 жана $\sim 60\%$ түзөт. Демек, ${}_{92}^{235}\text{U}$ 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. Нейтрондорунун 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 жайланышат. 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: ${}^{30}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{30}_{14}\text{Si} + \beta^+ + \gamma$. 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 жайланышат.

K — жутуу (электронду жутуу, K — захват) Радиоактивдүү ажыроонун бул тиби төмөнкүдөй ишке ашат: энелик ядро өзүнө эң жакын жайланышкан K — кванттык деңгээлиндеги эки электрондун бирин өзүнө тартып алат. Натыйжада ядронун бир протону нейтронго айланып $({}^1_1\text{p} + \beta^- \rightarrow {}^1_0\text{n} + \gamma)$ ядронун заряды бирге азаят да массасы өзгөрбөйт. Мисалы: ${}^{40}_{19}\text{K} + \beta^- \rightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar} + \gamma$; ${}^{200}_{80}\text{Hg} + \beta^- \rightarrow {}^{200}_{79}\text{Au} + \gamma$.

Ядрого эң жакынкы K — деңгээл эмес, андан кийинки L — деңгээлден электронду кошуп алган учурлар да болот.

§ 102. РАДИОАКТИВДҮҮЛҮКТҮН КАТАРЛАРЫ РАДИОАКТИВДИК ТЕНДЕШТИК

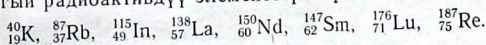
Д. И. Менделеевдин мезгилдик системасындагы таллийден кийинки ($Z=81$) оор элементтердин бардыгы радиоактивдик айланыштардын чынжырынын мүчөлөрү болуп эсептелишет. Бир чынжырдын айрым мүчөлөрү бир топту же бир радиоактивдүү катарды түзөт. Ар бир радиоактивдүү катардын өзүнүн баштапкы жана акыркы өкүлү болот. Бардык табигый радиоактивдүү изотоптор үч радиоактивдүү катардын өкүлдөрү болуп эсептелет. Төртүнчү радиоактивдүү катар синтезделип алынган элемент нептунийден башталат.

1. Урандын катары — урандын $^{238}_{92}\text{U}$ изотобунан башталып, коргошундун $^{206}_{82}\text{Pb}$ изотобу менен бүтөт.

2. Торийдин катары — торийдин $^{232}_{90}\text{Th}$ изотобунан башталып, коргошундун $^{208}_{82}\text{Pb}$ изотобу менен аяктайт.

3. Актиниоурандын катары — урандын $^{235}_{92}\text{U}$ изотобунан башталып, коргошундун $^{207}_{82}\text{Pb}$ изотобу менен бүтөт.

4. Нептунийдин катары — урандан кийинки жасалма жол менен алынган нептунийдин $^{237}_{93}\text{Np}$ изотобунан башталып висмуттун $^{209}_{83}\text{Bi}$ 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 радиоллиз деп аталат. Мындай нурларды сиңирип алган зат бир катар айланыштарга учурап радикал, ион, дүүлүккөн молекула, электрон ж. б. радиоллиздин продуктуларын пайда кылат.

§ 103. ИЗОТОПТОР ЖАНА ИЗОБАРЛАР

Атомдун ядросунун заряды менен электрондорунун саны туруктуу 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: $\text{Zr} + \text{xp}$. Демек, бул элементтин массалык сандары (А) нейтрондордун санына ($n=1, 2, 3$) жараша: $A=4, 5, 6, 7, 8$ м. а. б. болушу мүмкүн эле, бирок

тажрыйбада массалык саны 6 жана 7 барабар ядролор гана туруктуу 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: $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$. 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 $^{20}_{10}\text{Ne}$, жана $^{22}_{10}\text{Ne}$ 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 минден ашык.

Ядросунун заряды, демек, электрондук катмарларынын түзүлүшү бирдей, бирок атомдук массалары түрдүү болгон элементтердин тобун плеяда же полиизотоптуу элемент деп аташат. Алсак, гелийдин изотопторунун плеядасында 2 туруктуу мүчөсү (^4_2He жана ^3_2He), ал эми калайдын плеядасынын 10 мүчөсү ($^{112}_{50}\text{Sn}$ ÷ $^{124}_{50}\text{Sn}$) 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 ($^{54}_{24}\text{Cr}$) ошондой эле темирдин да бир изотобунун атомдук массасы 54 м. а. б. барабар ($^{54}_{26}\text{Fe}$) 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, изо-

барлар ар түрдүү плеядага тиешелүү элементтер. Мисалы, $^{40}_{18}\text{Ar}_{22}$; $^{40}_{19}\text{K}_{21}$ менен $^{40}_{20}\text{Ca}_{20}$; $^{62}_{28}\text{Ni}_{34}$ менен $^{62}_{30}\text{Zn}_{32}$; $^{112}_{48}\text{Cd}_{64}$ менен $^{112}_{50}\text{Sn}_{62}$ ж. б.

Туруктуу ядролордун составын мүнөздөгөн бир катар закон ченемдүүлүктөр бар:

1. Мезгилдик системада жанаша жайланышкан эки элементтин туруктуу изобарлары болбойт (Шукарев-Маттаухтун эрежеси). Мисалы, калий жана кальций мезгилдик системада жанаша жайланышкандыктан, ал экөө изобарларды пайда кылса, алардын бирөө радиоактивдүү болуу керек. Чынында эле $^{40}_{20}\text{Ca}_{20}$ туруктуу, ал эми $^{40}_{19}\text{K}_{21}$ радиоактивдүү болуп эсептелет.

2. Массалык саны жуп болгон туруктуу изобарлардын протондорунун да, нейтрондорунун да саны жуп болот (Гаркинстин эрежеси). Демек, туруктуу ядролорду түзгөн протондордун да нейтрондордун да саны так санга барабар болбойт. Бул эрежеден четөөлөр өтө жеңил ядролордо: $^2_1\text{H}_1$, $^6_3\text{Li}_3$, $^{10}_5\text{B}_5$ жана $^{14}_7\text{N}_7$ 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 (моноизотоптуу 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 $^{54}_{26}\text{Fe}_{28}$; $^{56}_{26}\text{Fe}_{30}$; $^{57}_{26}\text{Fe}_{31}$ жана $^{58}_{26}\text{Fe}_{32}$ изотопторунун аралашмасын алабыз.

Берилген элементтин бардык изотоптору бирдей кычкылдануу 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:

$^{54}_{26}\text{Fe}_8^{16}\text{O}$, ... $^{58}_{26}\text{Fe}_8^{16}\text{O}$, $^{54}_{26}\text{Fe}_8^{17}\text{O}$, ... $^{58}_{26}\text{Fe}_8^{17}\text{O}$, же $^{54}_{26}\text{Fe}_8^{18}\text{O}$, ...
 $^{58}_{26}\text{Fe}_8^{18}\text{O}$ 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: $^{35}_{17}\text{Cl} = 75,53\%$; $^{37}_{17}\text{Cl} = 24,47\%$; кальцийдики: $^{40}_{20}\text{Ca} = 96,92\%$; $^{42}_{20}\text{Ca} = 0,64\%$; $^{43}_{20}\text{Ca} = 0,12\%$; $^{44}_{20}\text{Ca} = 0,003\%$; жана $^{48}_{20}\text{Ca} = 0,178\%$. Демек, бул элементтердин жаратылышта көбүрөөк таралган изотоптору $^{35}_{17}\text{Cl}_{18}$ менен $^{40}_{20}\text{Ca}_{20}$ болгондуктан, ушул изотоптору өзгөчө туруктуу деген корутундуга келебиз.

Азыркы мезгилдеги белгилүү болгон элементтердин көпчүлүгү полиизотоптуу 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 ($^9\text{Be}_5$), фтор ($^{19}\text{F}_{10}$), натрий ($^{23}_{11}\text{Na}_{12}$), алюминий ($^{27}_{13}\text{Al}_{14}$), марганец ($^{55}_{25}\text{Mn}_{30}$), кобальт ($^{59}_{27}\text{Co}_{32}$), мышьяк ($^{75}_{33}\text{As}_{42}$), иод ($^{127}_{53}\text{I}_{74}$), алтын ($^{197}_{79}\text{Au}_{118}$), висмут ($^{209}_{83}\text{Bi}_{126}$) 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 1/1000 000 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 методдор: диффузиялоо, термодиффузиялоо, ректи-



фикациялоо, центрифугациялоо, электролиздөө ж. б. изотопторду бөлүүдө колдонулат.

Айдын топурагынын жана метеориттердин азотоптук составынын жер кыртышында көп таралган элементтердин изотоптук составы менен окшоштугу жер, ай ааламдын бардык планеталары бирдей космикалык заттан жаралгандыгын баяндайт.

МАЗМУНУ

Киришүү	3
1-ГЛАВА	6
АТОМДУН ТҮЗҮЛҮШҮ	6
1. Атомдун татаалдыгы. Электрон	6
2. Рентген нурлары жана радиоактивдүүлүк	9
3. Атомдун түзүлүшүнүн моделлери	11
4. Электромагниттик нурлануу. Кванттык теория	12
5. Бордун теориясы. Суутектин атомунун түзүлүшү	16
6. Кванттык механиканын көз караштары боюнча атомдун түзүлүшү	21
7. Кванттык сандар	26
8. Көп электрондуу атомдор	29
2-ГЛАВА	38
ЭЛЕМЕНТТЕРДИН МЕЗГИЛДИК СИСТЕМАСЫ	38
9. Элементтерди системалаштыруунун башталышы	38
10. Д. И. Менделеевдин мезгилдик системасынын негиздери	40
11. Д. И. Менделеевдин мезгилдик закону	43
12. Мезгилдик таблицанын формалары	47
13. Атомдук көлөм. Атомдордун жана иондордун радиустары	52
14. Атомдун иондошуу энергиясы жана электронго тектештиги	56
15. Терс электрдүүлүк	62
16. Элементтин валенттүүлүгү жана кычкылдануу даражасы	65
17. Элементтердин касиеттеринин мезгилдик өзгөрүшү	70
18. Мезгилдик закондун мааниси	72
3-ГЛАВА ХИМИЯЛЫК БАЙЛАНЫШ	75
19. Химиялык байланыш жөнүндө жалпы түшүнүк	76
20. Иондук байланыш	78
21. Коваленттик байланыш	85
22. Молекулалык орбиталдардын методу (мом)	88
23. Валенттик байланыш теориясы (ВБТ)	99
24. Коваленттик байланыштын каныгышы	103
25. Коваленттик байланыштын багытталуусу	108
26. Байланыштын гибриддешүүсү	109
27. Эселик байланыштар	112
28. Химиялык байланышты полярдаштыруу	116

§ 29. Иондуу, полярдуу жана полярсыз заттардын касиеттери	121
§ 30. ВАН-дер-ВААЛЬС күчтөрү	123
§ 31. Суутектик байланыш	127
§ 32. Металлдык байланыш	131
4-ГЛАВА. КОМПЛЕКСТИК БИРИКМЕЛЕР	135
§ 33. Комплекстик бирикмелердин классификациясы	137
§ 34. Координациялык теория	140
§ 35. Комплекстик бирикмелердин изомериясы	151
§ 36. Комплекстик бирикмелердин номенклатурасы	159
§ 37. Координациялык байланыштын теориялары	163
§ 38. Валенттик байланыш теориясы (ВБТ)	164
§ 39. Кристаллдык талаанын теориясы	169
§ 40. Молекулалык орбиталдардын теориясы (МОТ)	176
§ 41. Лиганддардын талаасынын теориясы (ЛТТ)	181
§ 42. Транс-таасир закон ченемдүүлүгү	182
§ 43. Комплекстик бирикмелердин туруктуулугу	186
§ 44. Комплекстик бирикмелердин мааниси	190
5-ГЛАВА. КИСЛОТА ЖАНА НЕГИЗДЕРДИН ТЕОРИЯЛАРЫ	195
§ 45. Арренустун теориясы	197
§ 46. Протондук теория	199
§ 47. Сольвосистемалардын теориясы	202
§ 48. Льюистин теориясы	204
§ 49. Усановичтин теориясы	206
§ 50. Кислоталардын жана негиздердин күчү	211
6-ГЛАВА. ХИМИЯЛЫК ПРОЦЕССТЕРДИН ЭНЕРГЕТИКАСЫ	215
§ 51. Термодинамика жөнүндө жалпы түшүнүктөр	216
§ 52. Ички энергия. Энтальпия	218
§ 53. Энтальпиянын химиялык процесстерде өзгөрүшү. Термохимиялык закондор	220
§ 54. Энтропия жана системанын претсиздиги	228
§ 55. Бош энергия. Процессстин багыты	232
7-ГЛАВА. ХИМИЯЛЫК КИНЕТИКА ЖАНА ХИМИЯЛЫК ТЕНДЕШТИК	238
§ 56. Химиялык реакциялардын ылдамдыгы	238
§ 57. Химиялык реакциянын ылдамдыгына таасир кылуучу шарттар	241
§ 58. Реакциялардын катары жана молекулалуулугу	245
§ 59. Реакциялардын механизми	250
§ 60. Активдештирүү энергиясы	255
§ 61. Катализ	262
§ 62. Гомогендик катализ	262
§ 63. Гетерогендик катализ	264
§ 64. Химиялык теңдештик	267
§ 65. Теңдештиктин константасы	269
§ 66. Ле-Шательеннин принциби	272
8-ГЛАВА. ЭРИТМЕЛЕР	276
§ 67. Жалпы түшүнүктөр	276
§ 68. Эритмелердин концентрациясы	279

§ 69.	Эритмелердин пайда болушу	281
§ 70.	Эритменин буусунун басымынын азайышы	286
§ 71.	Эритмелердин тоңушу жана кайнашы	288
§ 72.	Осмотикалык басым	292
§ 73.	Электродиттердин эритмелери	295
§ 74.	Гидроксиддердин диссоциациясы	300
§ 75.	Күчтүү жана начар электродиттер диссоциация даражасы	302
§ 76.	Диссоциациянын константасы	308
§ 77.	Суунун диссоциациясы	310
§ 78.	Иондук теңдемелер	314
§ 79.	Эригичтиктин көбөйтүндүсү	317
§ 80.	Туздардын гидролизин	320
9-ГЛАВА. КОЛЛОИДДИК ЭРИТМЕЛЕР		324
§ 81.	Дисперстик системалар	324
§ 82.	Коллоиддик системалардын бөтөнчөлүктөрү	326
§ 83.	Коллоиддик бөлүкчөлөрдүн составы	329
§ 84.	Коллоиддик эритмелердин электрлик жана оптикалык касиеттери	331
§ 85.	Коагуляция жана пептизация	333
§ 86.	Лиофилдик жана лиофобдук коллоиддер	334
10-ГЛАВА. КЫЧКЫЛДАНУУ-КАЛЫБЫНА КЕЛҮҮ РЕАКЦИЯЛАРЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ		336
§ 87.	Жалпы түшүнүктөр	336
§ 88.	Кычкылдануу жана калыбына келүү реакциялары	337
§ 89.	Кычкылдануу — калыбына келүү реакцияларынын теңдемелерин түзүү	340
§ 90.	Негизги кычкылдандыргычтар жана калыбына келтиргичтер	346
§ 91.	Электрохимия жөнүндө түшүнүк. Электрондук потенциал	349
§ 92.	Гальваникалык элементтер	352
§ 93.	Электролиз	356
§ 94.	Электролиз закондору	360
11-ГЛАВА. АТОМДУН ЯДРОСУ. РАДИОАКТИВДҮҮЛҮК		363
§ 95.	Атомдун ядросун жасалма ажыратуу	363
§ 96.	Нейтрондун ачылышы	364
§ 97.	Ядронун составы. Протон-нейтрондук теория	366
§ 98.	Ядродогу нуклондордун байланыш энергиясы	367
§ 99.	Ядронун түзүлүшү	370
§ 100.	Радиоактивдүүлүк	373
§ 101.	Радиоактивдүү ажыроонун типтери	375
§ 102.	Радиоактивдүүлүктүн катарлары. Радиоактивдик теңдештик	376
§ 103.	Изотоптор жана изобарлар	377

0079048104614

ОШ-Ту,
Ф. Табият - тааныу
ГР
студент
куратор
ХК ОЗК

Учебное издание

Рысмендеев, Кадыракун Рысмендеевич
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ
Учебник для студентов высших учебных заведений

(На киргизском языке)

Издательство «Мектеп».

Редакция башчысы *Р. Суртаев*
Редактору *Э. Ахматбекова, З. Мамбетова*
Сүрөт редактору *С. Үсөнов*
Техн. редактору *Е. Атаманова*
Корректору *Д. Орозалиева*

ИБ № 4153

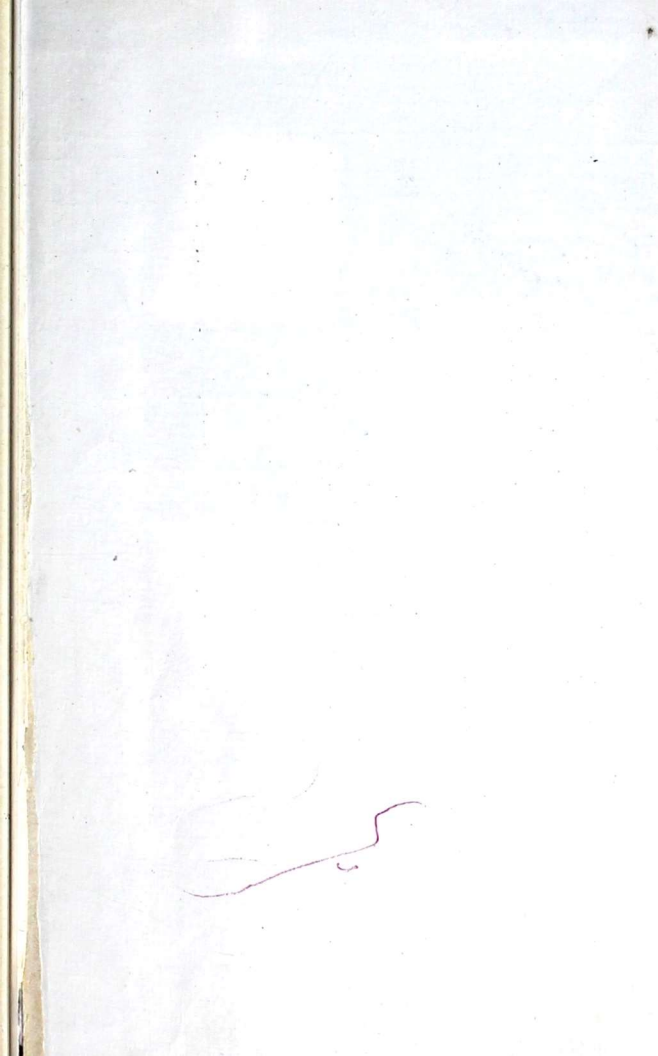
Терүүгө 05. 10. 87. берилди. Басууга 04. 10. 88. кол коюлду. № 2 типография кагазы. Кагаздын форматы $84 \times 108 \frac{1}{32}$. Адабий ариби. Жөнөкөй ыкма менен басылды. 12,0 физ. басма табак, +0,125 ф-ц. 20,16 шарттуу басма табак, +0,21 ф-ц. 20,16 учёттук басма табак, +0,25 ф-ц. 21,0 шарттуу боёк түшүрүү. Нускасы 2000. Заказ № 303. Баасы 85 т.

«Мектеп» басмасы.

720361. ГСП. Фрунзе ш., Совет көчөсү, 170.

Кыргыз ССР басма, полиграфия жана китеп соода иштери боюнча мамлекеттик комитети. Кыргыз ССРинин 50 жылдыгы атындагы Кыргызполиграфкомбинаты.

720461, ГСП, Фрунзе, 5, Жигули көчөсү, 102.



S-элементтер
S-ЭЛЕМЕНТТЕР

d-элемент
d-ЭЛЕМЕНТТЕР

органогендер

группа Эгил	IA	IIA	III Б	IV Б	V Б	VI Б	VII Б		
ВАЛЕНТИК КАТМАР	s^1	s^2	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	
1s	1 H 1,0080								
2s2p	3 Li 6,941	4 Be 9,012							
3s3p	11 Na 22,990	12 Mg 24,305							
4s3d4p	19 K 39,098	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 Y 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,998	26 Fe 55,847	
5s4d5p	37 Rb 85,468	38 Sr 87,62	39 88,906	40 Zr 91,22	41 Nb 92,206	42 Mo 95,94	43 Tc 99	44 Ru 101,07	
6s4f5d6p	55 Cs 132,905	56 Ba 137,33	57 La 138,905	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	
7s5f6d7p	87 Fr (223)	88 Ra 226,02	89 Ac 227,028	104 Ku 267	105 (Ns) 269				

Лантаноиддер

58 Ce 140,12	59 Pr 140,90	60 Nd 144,24	61 Pm 145
--------------------	--------------------	--------------------	-----------------

Актиноиддер

90 Th 232,038	91 Pa 231	92 U 238,03	93 Np 237
---------------------	-----------------	-------------------	-----------------

482

p-ЭЛЕМЕНТЕР
p-ЭЛЕМЕНТЕР

		I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
		$d^{10}s^1$	$d^{10}d^1$	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6
									2 He 4,0028
				5 B 10,81	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,179
				13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
27 Co 8,93	28 Ni 58,70	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80
45 Rh 102,905	46 Pd 106,4	47 Ag 107,870	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,944	54 Xe 131,30
77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	79 Au 196,96	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,98	84 Po 209	85 At 210	86 Rn 222

f-элементтер

62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,56	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 254	100 Fm 253	101 Md 256	102 No 254	103 Lr 257

85 т.



33466