

04.8.12
548
N-66

NOORGANIK KIMYO (I, II, III BOSQICH)



TOSHKENT



O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIV VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI

NOORGANIK KIMYO

(I, II, III bosqich)

*O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligi
tomonidan o‘quv qo‘llanma sifatida tavsiya etilgan*

TO‘SHKENT – 2019

UO'K: 546.(075.8)

KBK 24.1ya73

N 78

N 78

Noorganik kimyo (I, II, III bosqich). –T.: «Fan
va texnologiya», 2019, 168 bet.

ISBN 978–9943–6154–6–5

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

UO'K: 546.(075.8)

KBK 24.1ya73

Mualliflar:

**N.A.Parpiyev, Sh.A.Kadirova, D.S. Raxmonova,
Yu.E. Ibragimova**

Mas'ul muharrir:

N.A.Parpiyev – akademik

Taqrizchilar:

Z.A. Smanova – Kimyo fanlari doktori, O'zMU Analitik kimyo kafedrası mudiri;

Sh.Sh. Daminova – Kimyo fanlari doktori O'zbekiston-Yaponiya yoshlar innovatsiya markazi laboratoriya mudiri.

ISBN 978–9943–6154–6–5

© «Fan va texnologiya» nashriyoti, 2019.

SO‘Z BOSHI

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

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

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

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

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

Mualliflar.

1 BOB. ATOM TUZILISHI

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

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

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

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

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

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

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

izotoplar massa soni A yadrodagi protonlar va neytronlar soni bilan farq qiladi. Massa soni A ba'zida to'g'ri holda nuklon soni deb ham ataladi. Masalan, vodorodning uchta izotopi bor. Har bir holda $Z=1$ ga teng, ya'ni yadro bitta protonga ega.

Eng ko'p tarqalgan vodorod izotopi $A=1$ va ${}^1\text{H}$ bilan belgilanadi. Nisbatan kam tarqalgan deyteriy (1 atomga 6000 ta) - $A=2$ izotop. Bu massa soni yadroda protondan tashqari bitta neytron borligini ko'rsatadi. Rasmiy ravishda deyteriy ${}^2\text{H}$ bilan belgilanadi, lekin odatda D simvoli ishlatiladi. Uchinchi - qisqa yashovchi vodorod izotopi tritiy ${}^3\text{H}$ yoki T. Uning yadrosi bitta proton va ikkita neytrondan iborat. Ba'zida simvoldan chap tomonda yoziladigan element atom nomerini ko'rsatish ham foydali, bunda vodorod uchta izotopini ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ va ${}^3_1\text{H}$ holda yozish mumkin.

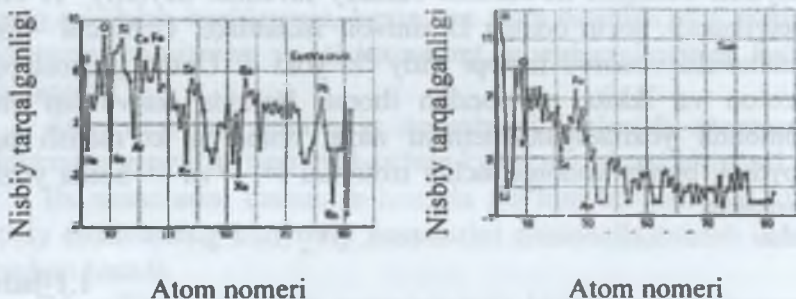
1.1-jadval

Kimyodagi muhim elementar zarrachalari

Zarracha	Simvoli	Massa	Massa soni	Zaryadi /e ⁺
Elektron	e ⁻	$5,896 \cdot 10^{-4}$	0	-1
Proton	R	1,0073	1	+1
Neytron	N	1,0087	1	0
foton	Γ	0	0	0
Neytrino	γ	0	0	0
pozitron	e ⁺	$5,896 \cdot 10^{-4}$	0	+1
α -zarracha	A	[${}^4_2\text{He}$ yadrosi]	4	+2
β -zarracha	B	[yadro e ⁻ chiqaradi]	0	-1
γ -foton	Γ	[yadro elektromagnit radiatsiya chiqaradi]	0	0

Elementlarning kelib chiqishi

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



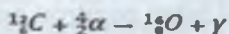
1.1-rasm. Elementlarning yer po'stlog'i va quyoshda tarqalganligi

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

1.1.Yengil elementlar yadroviy sintezi

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

Yengil yadrolar qo'shilganda katta atom nomerli elementlar hosil bo'ladi va energiya ajralib chiqadi. Masalan, α -zarrachalar (^4He yadrosi ikki proton va ikki neytrondan tashkil topgan) va uglerod-12 orasidagi yadro reaksiyasi natijasida kislorod 12 yadrosi va γ -kvantlar hosil bo'ladi:



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

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

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

Uglerod -12 ishtirokida proton yutilish: $^{12}_6\text{C} + {}^1_1\text{p} \rightarrow {}^{13}_7\text{N} + \gamma$

Neytrino chiqarilishi bilan sodir bo'ladigan pozitron ajralish:

$${}^{13}_7\text{N} \rightarrow {}^{13}_6\text{C} + e^+ + \nu$$

Uglerod-13 yadrosi proton yutilishi: $^{13}_6\text{C} + {}^1_1\text{p} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + \gamma$

Azot-14 yadrosi proton yutilishi: $^{14}_7\text{N} + {}^1_1\text{p} \rightarrow {}^{15}_8\text{O} + \gamma$

Neytrino chiqarilishi bilan pozitron ajralishi: $^{15}_8\text{O} \rightarrow {}^{15}_7\text{N} + e^+ + \nu$

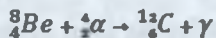
Azot-15 yadrosi proton yutilishi: $^{15}_7\text{N} + {}^1_1\text{p} \rightarrow {}^{16}_8\text{O} + \gamma$

Bu ketma-ket reaksiyalar natijasida to'rtta proton (to'rtta ${}^1_1\text{H}$ yadrolari) bitta α -zarracha(${}^4_2\text{He}$ yadrosi)ga aylanadi.

Bunday reaksiyalar 5 dan 10MK temperatura oralig'ida sezilarli tezlik bilan sodir bo'ladi (bu yerda 1MK=10⁶K). Bu esa yadro reaksiyalari bilan oddiy kimyoviy reaksiyalar o'rtasidagi ikkinchi farqdir, chunki kimyoviy reaksiyalar yuz ming marta kichik temperaturalarda sodir bo'ladi. O'rtacha energiyaga ega bo'lgan zarrachalar to'qnashishi kimyoviy o'zgarishlarga, faqat juda katta energiyaga ega bo'lgan zarrachalar to'qnashishi, yadro reaksiyalari uchun xarakterli bo'lgan, aktivlanish bareridan o'tishga olib keladi.

Nisbatan og'irroq elementlar yetarli darajada vodorod to'liq yonganda, va yulduz yadrosining siqilishi, moddaning zichligi

10⁸ kg/m³ (suvning zichligidan 10⁵ marta katta) ga va temperatura 100MK bo'lganda hosil bo'ladi. Bunday ekstremal sharoitda geliyning "yonishi" deb nom olgan reaksiyaning sodir bo'lishiga imkon tug'iladi. Berilliyning Koinotda kam tarqalganligi α -zarrachalar to'qnashishidan hosil bo'lgan ${}^8_4\text{Be}$ yadrosi, yana α -zarrachalar bilan ta'sirlashib ${}^{12}_6\text{C}$ yadrosi hosil bo'lishi bilan bog'liq:



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

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

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

${}^1_1\text{H} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^1_2\text{H} + {}^1_1\text{p}$. Bu reaksiya hozirgi vaqtgacha atmosferada kosmik nurlar ta'sirida davom etmoqda, shu holda uglerod-14 radioaktiv izotopining Yerdagi konsentratsiyasi ushlab turiladi.

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

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

Demak, agar yadro massasi uning komponentlari massasidan $\Delta m = m_{\text{nukl}} - m_{\text{yadro}}$ ga farq qilsa uning bog'lanish energiyasi $E_{\text{bog}} = (\Delta m)c^2$ ga teng. Masalan, ${}^{56}\text{Fe}$ bog'lanish energiyasi ${}^{56}\text{Fe}$ yadrosi va 26 proton va 30 neytronlar energiyasi farqidir.

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

Bu egridan yadro bog'lanish energiyasining atom nomeriga bog'liqligi, juft elementdan toq elementga o'tgandagi qonuniyatlarini o'rnatish qiyin. Bu maqsadda elementlarning Kosmosda tarqanganligidan foydalanish mumkin; juft atom nomerli nuklidlar toq atom nomerli nuklidlarga qaraganda ko'proq tarqalgan, juft elementlar yadrolari toq elementlar yadrolariga nisbatan barqaror ekan.

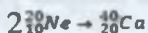
1.2. Og'ir elementlar sintezi

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

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



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



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

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



${}^{236}_{92}\text{U}$, ${}^{140}_{54}\text{Xe}$ va ${}^{93}_{38}\text{Sr}$ yadrolari uchun $E_{\text{bog'}/A}$ miqdori mos ravishda 7,6, 8,4 va 8,7 MeV dir. Shu sababli bu reaksiyadan ajraladigan energiya miqdori $(140 \times 8,4) + (93 \times 8,7) - (236 \times 7,6) \text{ MeV} = 191,5 \text{ MeV}$ har bir ${}^{236}_{92}\text{U}$ yadrosining bo'linishi uchun kerak bo'lgan energiya. Bundan tashqari bo'linish og'ir elementlarni neytronlar bilan bombardimon qilish orqali hosil qilinishi mumkin.



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

Hosil bo'lgan energiya 10MeV ga pasayadi va reaktordan radiatsiya sifatida energiya chiqib ketadi va taxminan 1MeV yemirilmagan bo'linish mahsulotlari sifatida qoladi. Shu sababli bitta bo'linish hodisasi uchun hosil bo'lgan umumiy energiya miqdori taxminan 200MeV yoki 32pJ. Bundan 1W reaktor issiqligi sekundiga taxminan $3,1 \times 10^{10}$ bo'linishlarga to'g'ri kelishi kelib chiqadi. 3GW ishlab chiqaruvchi yadroviy reaktor deyarli 1GW elektr energiya ishlab chiqaradi va bu kuniga 3 kg ^{235}U sarfiga to'g'ri keladi. Uzoq umrli radioaktiv yoqilg'i bilan bog'liq bo'lgan xavf-xatarlar yadroviy kuchning foydasi bilan munozaradadir. Tabiiy yoqilg'ilarning kamayib borishi yadroviy kuchni obro'sini ko'taradi va shu narsa aniqki uran, zaxiralari 100 yillarga yetadi. Hozirgi vaqtda uraning narxi ancha past va uranning 1 kichik bo'lagi 3 barrel neft yoki 1 tonna ko'mirdek energiya bera oladi. Yadroviy kuchning ishlatilishi shuningdek issiqxonalardan chiqayotgan gazlar tezligini pasaytirib yuborishi mumkin.

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

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

Neytron yutish: $^{98}_{42}\text{Mo} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{99}_{42}\text{Mo} + \gamma$

Keyingi neytron chiqarish bilan sodir bo'ladigan β - parchalanish: $^{98}_{42}\text{Mo} \rightarrow {}^{97}_{42}\text{Mo} + e^- + \bar{\nu}$

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

Keys. 1.2. Texnetsiy birinchi sun'iy element (grekcha so'zdan olingan). Sun'iy element yerda hosil bo'lmaydi. Yadro reaksiyalari natijasida hosil bo'lishi mumkin. Uni Mendelev bashorat qilgan, ochilishi ya'ni hosil qilinishi Mendelev chunki xossalari bashoratiga to'g'ri kelgan. Eng barqaror izotopi ^{98}Tc 4,2 mln yarim yemirilish davriga ega. Texnetsiy qizil katta yulduzlarda ko'proq hosil bo'ladi.

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

Texnetsiy 99 m atom elektrstansiyalarida to'planadi, foydaliroq laboratoriyada ^{99}Mo izotopining emirilishidan generatsiya qilinadi. ^{99}Mo ning yarim yemirilish davri 66 soat bu esa unga nisbatan transportirovkasini yaxshiligidan dalolat beradi. Ko'pchilik generatorlar Al_2O_3 ga adsorbsiyalangan molibdat ioni shaklidagi ^{99}Mo asosida bo'ladi.

$^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ qumtuproq bilan kamroq bog'langan $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ ga aylanadi. Steril ^{99}Mo ga immobillangan kolonkada fizeritma bilan uyuladi, boshqa og'ir elementlar sintezi uchun yig'iladi.

Vodorodsimon atomlarning tuzilishi

Davriy jadvalda elementlarning joylashuvi atomlarning elektron tuzilishidagi davriy o'zgarishlarni namoyon qiladi. Dastlab, faqat bitta elektroni bor vodorod atomlarini yoki vodorodsimon atomlarni ko'rib chiqiladi, bunda murakkab effektlar elektron- elektron itarilishiv ta'sirlarni etiborga olinmaydi.

Shuningdek, vodorodsimon atomlarga vodorod atomlarining o'zi, hamda He^+ va C^{5+} (yulduzdan topilgan) ionlari ham kiradi.

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

1.3. Spektroskopik ma'lumot

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

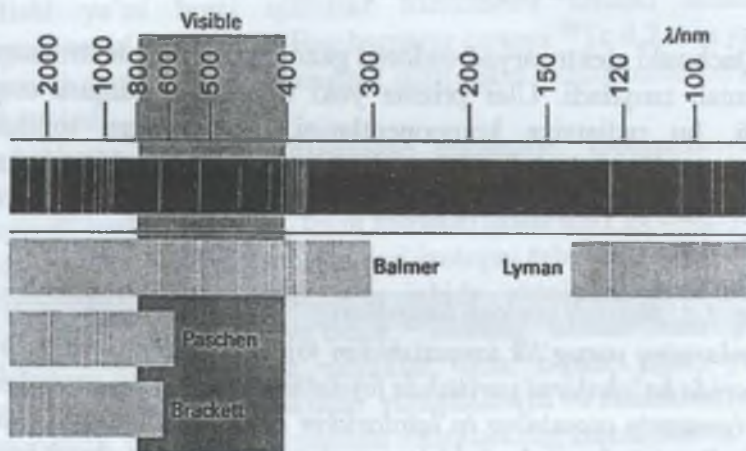
Keys 1.3 Natriyli yoritish lampalari.

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

Vodorod atomining spektri

Vodorod molekulasidan elektr uchqunlari o'tkazilganda, molekula atomlarga parchalanadi va o'zidan elektromagnit nurlarini

ajratib chiqaradi. Bu hodisa prizma orqali kuzatilganda esa, tarqalayotgan nurlar bir nechta seriyalardan tashkil topganini guvohi bo'lishimiz mumkin. Masalan, bir qismi ultrabinafsha sohada ajralib chiqadigan bo'lsa, yana boshqa nurlarning ajralish ko'rish sohasiga to'g'ri keladi, qolgan qismi esa Infraqizil sohada spektr beradi.



1.2 -rasm. Vodorod atomining spektri va seriyali analizlari

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

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

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

n – bosh kvant soni

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

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

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

Spektr chiziqlarining hosil bo'lishi elektronning $-hcR/n_2^2$ holatdan, $-hcR/n_1^2$ holatga o'tishi bilan tushuntiriladi. Bu holatlar

o'rtasidagi farq ($hcR(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$) esa foton energiyasiga (hc/λ) teng bo'ladi. Yuqoridagi ikki ifodalarni tenglab 1.1 tenglikni hosil qilishimiz mumkin.

1.4. Kvant mexanikasining asoslari

1924-yilda Lyu de Broyl fikricha foton o'zida ham zarracha, ham to'lqin xossasini namoyon qiladi, ya'ni **dualizm** xususiyatiga ega. Fotonning zarracha xususiyatiga ega ekanligini elektromagnetik nurlanish tushuntirib bersa, uning to'lqin xossalarini o'zida mujassamlashtira olishini difraksiya va interferensiya hodisalari izohlab beradi. Elektronning **dualistik** xossasidan quyidagicha xulosa chiqarsak bo'ladi: bir vaqtning o'zida harakatlanayotgan zarrachaning ham aniq trayektoriyasini, ham uning tezligini aniqlashning iloji yo'q, ya'ni uning koordinatalarini qanchalik aniqlikda hisoblanadigan bo'lsa, uning tezligi shuncha noaniqlikda aniqlanadi, va huddi shu tarzda uning tezligi qanchalik aniqlikda aniqlansa, uning trayektoriyasida shuncha noaniqlik bo'ladi. Ushbu nazariy cheklanishni anglatadigan prinsip, **Geyzenbergning noaniqlik prinsipi** deyiladi.

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

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

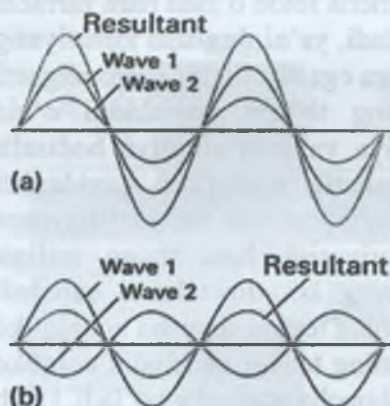
m_e – elektronning massasi

V – elektronning potentsial energiyasi

E – umumiy energiya

To'lqin funksiyasi elektronning barcha dinamik ma'lumotlarini, uning qayerda ekanligidan tortib, qanday holatda turganiga qadar ko'rsatib beradi. Elektronning joylashgan koordinatalari to'lqin funksiyasining kvadratlari bilan aniqlanadi, Ψ^2 . Tajribalarga ko'ra, Ψ^2 qiymati yuqori bo'lgan sohalarda elektronning bo'lish

ehtimolligi yuqori, biroq Ψ^2 qiymati nol bo'lgan sohada elektron aniqlanmagan. Ψ^2 ning qiymati **elektronning nisbiy zichligi** deb ham ataladi. Ψ^2 ning qiymati birga, ya'ni elektronni ma'lum bir sohadan topish ehtimolligi yuz foizga teng bo'lgan funksiyalar *normallashtirilgan to'liq funksiyalar* deb ataladi.



- 1.3-rasm. Fazoda to'liq funksiyalarining kesishishi
- (a) Agar to'liqlar bir sohada tarqalsa, natijaviy to'liq amplitudasi oshadi.
- (b) Agar to'liqlar bir sohada tarqalmasa, natijaviy to'liq amplitudasi kamayadi.

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

1.5. Atom orbitallari

Atomdagi elektronning to'liq funksiyasi **atom orbitallari** deb ataladi.

a) Vodorodsimon atomning energetik pog'onalari

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

Zarrachani energiyasi bosh kvant sonining qiymatiga qarab turlicha o'zgarishi mumkin:

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

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

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

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

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

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

b) Pog'onalar, pog'onachalar va orbitallar

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

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

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

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

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

l ning qiymati 0 1 2 3 4 ...

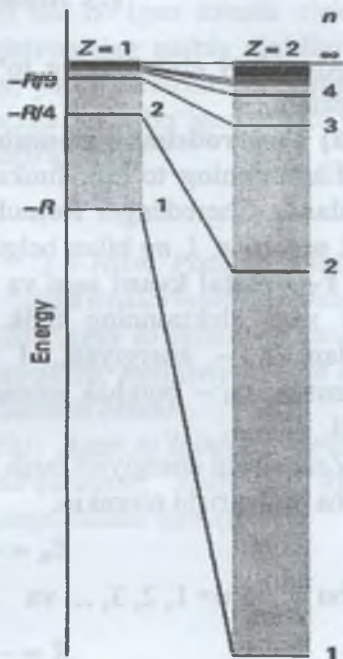
Orbitallar s p d f g ...

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

d) Elektron spin

Yuqorida aytib o'tilgan uchta kvant sonlari doimo ham barcha elektronlarni tafsiflab berish uchun

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



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

1.1 Misol. Kvant sonlarni aniqlsh.

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

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

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

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

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

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

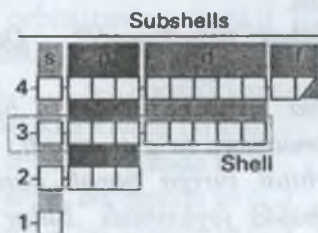
e)Vodorodsimon atom orbitallarining radial funksiyalari

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

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

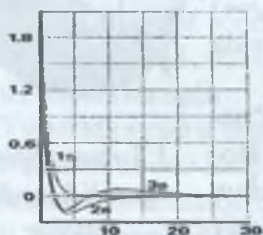


1.5-rasm. Sferik qutbli koordinatalar

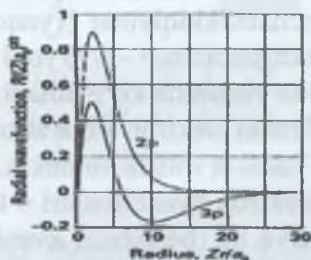


1.6-rasm. Elektron qobig'ining orbital va orbitalchalarga klassifikatsiyasi

funksiyalar nol qiymatlarga ega bo'ladigan nuqtalar *radial tugunlar* deyiladi. To'liq funksiyalarning burchak qismi nol orqali o'tadigan tekisliklar *tugun yuzalar* deb ataladi*. Bir necha misollarni ko'rib chiqamiz.



1.7-rasm. Vodorodsimon atomning 1s, 2s va 3s orbital-larining radial to'liq funksiyasi keltirilgan.



1.8-rasm. Vodorodsimon atomning 2p va 3p orbital-larining radial taqsimlanish grafigi

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

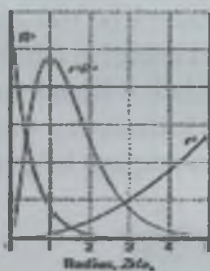
* Eslatib o'tamizki: radial tugunlar tegishli ravishda 0, 1 va 2 kabi belgilanadi. Har bir orbital yadroda ($r=0$) noldan farqli qiymatga ega.

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

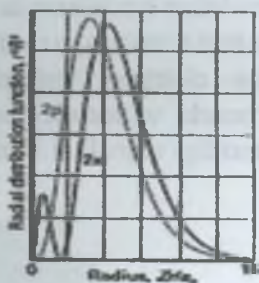
Barcha orbitalar yadrodan yetarli katta masofalarda eksponensial bog'liqlikka ega, lekin ba'zi orbitalar yadroga yaqin nol orqali o'tadi va demak, eksponensial bog'liqlikka o'tguncha bir va bir necha radial (nuqtaviy) tugunlarga ega.

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

s-Orbital radial funksiyasi yadroda nuldin farqli qiymatga ega; boshqa barcha orbitalar ($l>0$ bo'lganlari uchun) yadroga yaqinlashganda nolga intiladi. 1.2



1.9- rasm. 1s orbitalining pog'onachalarga taqsimlanish funksiyasi.



1.10-rasm. Vodorodsimon atomning radial taqsimlanish funksiyasi.

f) Radial taqsimlanish funksiyasi

Atomda elektron va yadro elektrostatik kuchlar bilan bog'langan. Elektronning yadro yaqinida bo'lish ehtimolligini bilish qiziqish tug'diradi. Bu ma'lumot elektron bilan yadro orasidagi bog'lanish qanchalik mustahkamligini bilishga imkon beradi. r radiusli dr qalinlikdagi sferik qavatda elektronning to'liq bo'lish ehtimolligi ψ^2 dr barcha yo'nalishlarda integraliga teng. Bu natija P dr va sferik (ya'ni burchakka bog'liq bo'lmagan) to'lqin funksiya uchun quyidagicha $P=4\pi r^2 \psi^2$ yoziladi. P -funksiya *radial taqsimlanish funksiyasi* deb ataladi. Agar biror r qiymatli radiusda P qiymati ma'lum (uni ψ funksiya ma'lum bo'lsa topish mumkin) bo'lsa, yadrodan r masofadagi dr qalinlikdagi sferaning istalgan joyida bo'lish ehtimolligini oddiy P ni dr ga ko'paytirib topishimiz mumkin. n bosh kvant sonli qavatda orbital radial taqsimlanish funksiyasi $n-l$ sonli piklarga ega, shuningdek, yadrodan eng uzoqdagisi maksimal intensivlikka ega.

1s-Orbital yadroga nisbatan uzoqlashganda eksponensial kamayar ekan, r^2 esa ortadi, radial taqsimlanish funksiyasi esa maksimum orqali o'tadi (1.9-rasm). Demak, shunday masofa borki, unda elektronni bo'lish ehtimolligi maksimal bo'ladi. Yadro zaryadi qancha katta bo'lsa u shuncha kichik bo'ladi (elektron yadro bilan kuchliroq ta'sirlashadi. Elektronni bo'lish ehtimolligi masofasi n ortgan sari ortib boradi, chunki energiya qancha yuqori bo'lsa elektron yadrodan uzoqda bo'ladi. Kichik energetik pog'onada vodorodsimon atom uchun elektronning eng bo'lish ehtimolligi masofasi P maksimum bo'lgan nuqtaga to'g'ri keladi.



1.5-rasm. Sferik qutbli
koordinatalar

1s-elektron uchun Z atom nomerli vodorodsimon atomda maksimum $r_{max} = \frac{a_0}{Z}$ formula bilan aniqlanadi. Demak, 1s-elektronning bo'lish ehtimolligi masofasi atom nomeri ortishi bilan kamayadi.

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

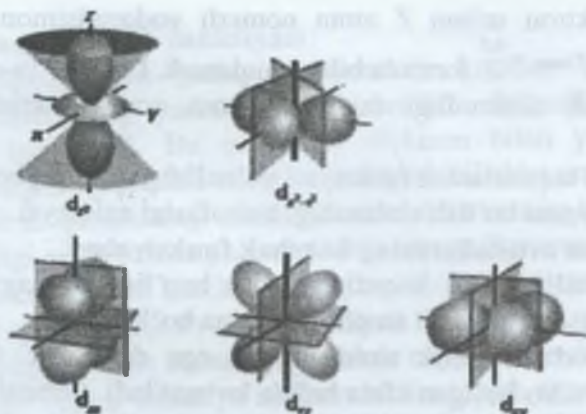
g) Atom orbitallarining burchak funksiyalari.

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

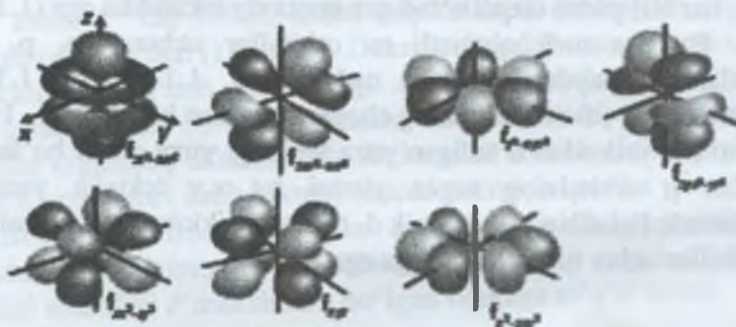
Bu s-orbital sferik simmetriyaga ega demakdir. Orbitalni markazda yadro bo'lgan sfera holida ko'rsatiladi. Orbital chegara sirti deb nomlanadigan tekislik, elektronning bo'lish ehtimolligi ko'p bo'lgan (odatda 75%) fazoni aniqlaydi. Har qanday s-orbital chegara sirti –sferadir (1.11-rasm). $l > 0$ bo'lgan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



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



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



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

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

Ko'p elektronli atomlar

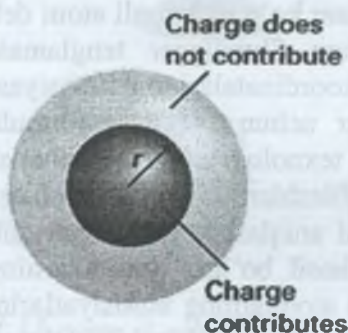
Avval ta'kidlanganidek, ko'p elektronli atomlarda asosan bittadan ko'p elektronlar mavjud bo'ladi, He atomida ham 2 ta elektron mavjud bo'lgani uchun uni ham ko'p elektronli atom deb ataymiz. N elektronli atomlar uchun Shredinger tenglamasi yechimlari barcha elektronlarning $3N$ koordinatalarining funksiyasi bo'ladi. Lekin murakkab funksiyalar uchun esa aniq formula chiqarishning iloji yo'q. Kompyuter texnologiyalarining rivojlanishi programmalarning raqamli hisoblashlari aniq energiyalarga va ehtimollik zichliklarini qiymatlarni aniqlashga erishishga olib keladi. Bu programma shuningdek hosil bo'lgan orbitallarning grafik tasvirini ham aks etadi, bu esa atomlarning xususiyatlarini aniqlashda yordam beradi. Noorganik kimyoda har bir elektron vodorodsimon atom orbitaliga o'xshash orbitalda joylashishidan iborat bo'lgan orbital yaqinlashuvdan foydalaniladi

1.6. Kirishish effekti va ekranlanish

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

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

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



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

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

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

Nuqtaviy zaryad kattaligi, radiusi markazdan bizni qiziq-tirayotgan nuqtadan markazgacha bo'lgan masofadagi sfera ichidagi to'liq zaryadga teng. Bu yaqinlashuvga asosan, elektron yadroning effektiv zaryadi ta'siri ostida bo'ladi. Yadrodan elektrongacha bo'lgan masofadagi sfera ichi zaryadidan hisoblab

topiladigan bizni qiziqtirgan bu effektiv zaryad n va l qiymatlariga bog'liq, chunki elektron har xil pog'ona va pog'onachalarda turli taqsimlanish funksiyalariga ega bo'ladi. Yadro chin zaryadining effektiv zaryad qiymatigacha kamayishi *ekranlanish* deyiladi. Effektiv zaryad chin zaryad Z_e va ekranlanish doimiysi σ bilan ifodalanadi: $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$.

Elektron qanchalik yadroga kirib borsa Z_{eff} qiymati Z qiymatiga yaqin bo'ladi, chunki bu elektronga boshqa elektronlarning itarishishi kamroq bo'ladi. Shu nuqtayi nazardan Li atomidagi 2s elektronlarni ko'rib chiqamiz. 2s elektronlarining yadroga yaqin kirishi (1s pog'ona ichiga) nol bo'lmagan ehtimolligi bor, demak, ularga to'liq zaryadi ta'sir etadi. Yadro orqali o'tuvchi tugun yuzaga ega bo'lmaganligi uchun 2p elektronlar 1s pog'onaga bunday effektiv kirib bormaydi va 1s pog'ona elektronlari bilan kuchli darajada ekranlangan bo'ladi. Xulosa qilish mumkinki, 2s elektroni past energiyaga ega bo'ladi (kuchli bog'langan) va demak, Li atomi asosiy holati $1s^2 2s^1$. Bu elektron konfiguratsiya [He]2s¹ ko'rinishda yoziladi, bu yerda, [He] 1s² geliy atomi konfiguratsiyasini bildiradi.

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

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

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

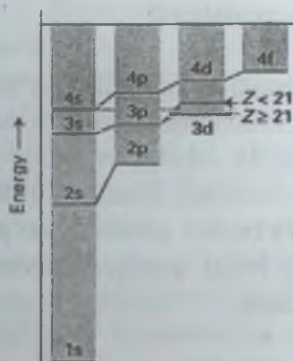
Kirish effekti va ekranlanish natijasida ko'p elektronli atomlarda quyidagi tartibda ketma-ket bo'ladi:

ns < np < nd < nf.

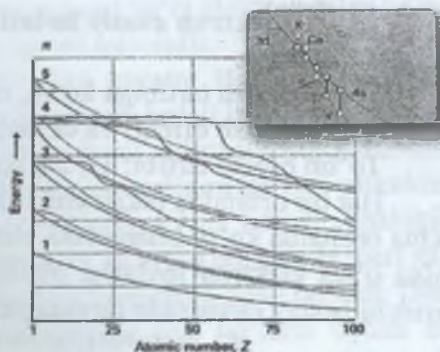
1.2-jadval

	H							He
Z	1							2
1s	1.00							1.69
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
1s	2.69	3.68	4.68	5.67	6.66	7.66	8.65	9.64
2s	1.28	1.91	2.58	3.22	3.85	4.49	5.13	5.76
2p			2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
1s	10.63	11.61	12.59	13.57	14.56	15.54	16.52	17.51
2s	6.57	7.39	8.21	9.02	9.82	10.63	11.43	12.23
2p	6.80	7.83	8.96	9.94	10.96	11.98	12.99	14.01
3s	2.51	3.31	4.12	4.90	5.64	6.37	7.07	7.76
3p			4.07	4.29	4.89	5.48	6.12	6.76

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



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



1.18-rasm. Ko'p elektronli
atomlarda energetik pog'onalar-
ning atom nomeriga bog'liq
ravishda joylashishi. Ajratib ko'r-
satilgan qism d-elektronlar paydo
bo'ladigan $Z=20$ yaqinida

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

1.7. Elektronlarning to'lib borish tartibi

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

Elektron asosiy holati konfiguratsiyasi

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.8. Elementlar klassifikatsiyasi

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

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

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

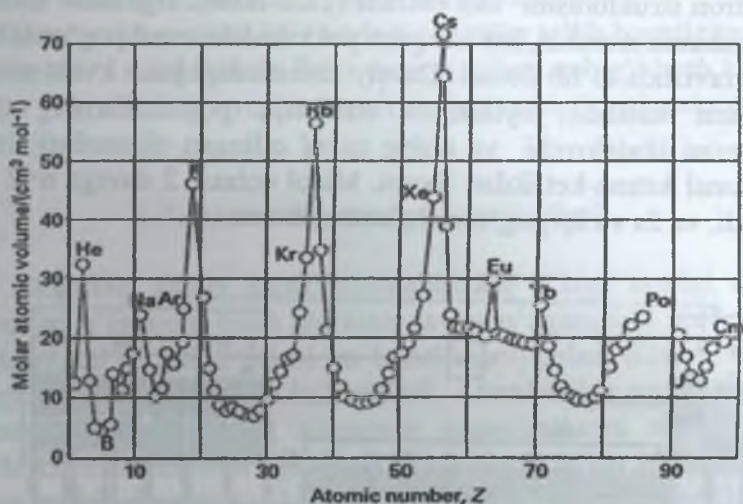
3. Qachonki, metallar bir biri bilan bog'lansa o'ziga xos fizik xossalarga ega bo'lgan qotishmalar hosil qiladi (masalan jez mis va ruxdan iborat).

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

(a) Davriy sistema

Elementlarning klassifikatsiyasini mukammal o'rganib Dmitriy Mendeleev 1869 yilda davriy jadvalni ishlab chiqdi; bu jadval kimyoviy elementlar oilalarining davriy sistemasi edi. Mendeleev ma'lum elementlarning atom og'irliklariga (molyar

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



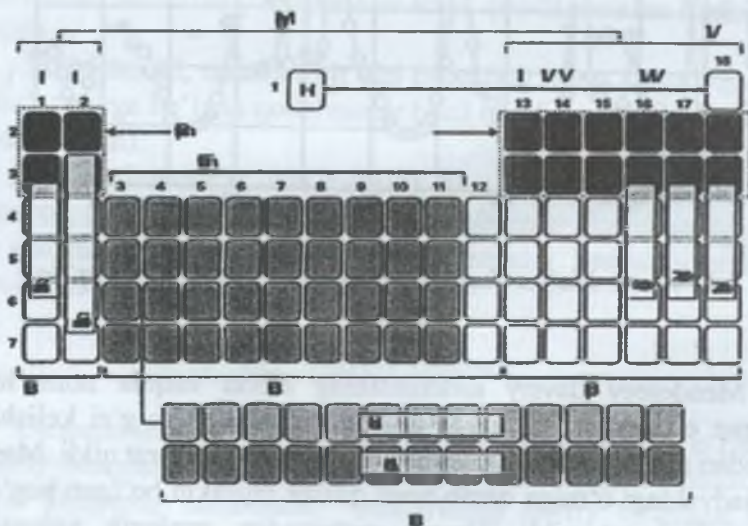
1.19-rasm. Molyar hajmlarining atom nomeriga bog'liq o'zgarishi

Mendeleev davriy sistemasining o'sha vaqtda noma'lum bo'lgan elementlarga hali to'lmagan kataklarga to'g'ri kelishini oldindan aytib kimyoviy xossalari oldindan bashorat qildi. Masalan, jadvaldagi o'miga qarab hosil qilishi mumkin bo'lgan bog'lar sonini bashorat qildi. Davriy sistemadan analogik xulosalar

chiqarish noorganik ximiklar tomonidan birikmalarning fizik-kimyoviy xossalarini o'zgarish qonuniyatlarini tushuntirishda, hamda noma'lum moddalar (birikmalar) sintezini ishlab chiqishda hozirgi kungacha ishlatiladi. Misol uchun, uglerod va kremniy bir oilada joylashgan ularning alkenlari $R_2C=CR_2$ va $R_2Si=SiR_2$ bo'lishi kerak. Kremniy-kremniy orasida qo'shbog' bo'lishi isbotlangan, lekin 1981 yillargacha kelib kimyogarlar yakka bog' bor deb bilishgan.

(b) Davriy jadval shakli

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



1.20-rasm. Davriy sistemaning asosiy shakli

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

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

Blok:	s	p	d
Valent qobig'idagi elektronlar soni:	G	$G-10$	G

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

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

1.9. Atomning asosiy xususiyatlari

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

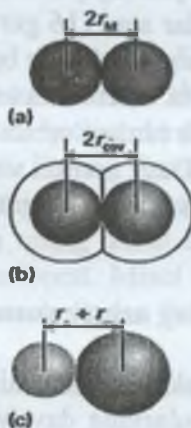
a) Atom va ion radiuslar

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

Atom tuzilishi kvant nazariyasi atom va ionlar radiuslarining aniq qiymatlarini bera olmaydi, chunki katta masofalarda elektron to'lqin funksiyasi yadroga nisbatan masofa ortgani sari eksponensial kamayadi. Lekin radiusning aniq qiymatini olish

imkoni bo'lmasa ham, ko'p elektronli atomlar bir necha elektronli atomlarga nisbatan bir qancha kattaroq ekanligini kutish mumkin. Bunday yondashuv ximiklar tomonidan empirik qiymatlar asosida atom radiuslarini aniqlashning bir necha usullarini taklif etish imkonini beradi.

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



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

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

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

Li	Be											B	C	N	O	F
157	112											88	77	74	73	71
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
191	160											143	118	110	104	99
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	140	122	122	117	114
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	150	140	141	135	133
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
272	224	188	159	147	141	137	135	136	139	144	155	155	154	152		

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

The graph illustrates the periodic variation of atomic radius across the periodic table. The y-axis represents the atomic radius in picometers (pm), ranging from 0 to 300. The x-axis represents the atomic number (Z), ranging from 1 to 100. The curve shows a general increase in atomic radius from left to right across a period, followed by a sharp decrease at the start of the next period. The highest atomic radii are observed for the alkali metals, particularly cesium (Cs), which has the largest radius shown. The lowest atomic radii are observed for the noble gases, particularly helium (He), which has the smallest radius shown.

1.22-rasm. Davriy jadvaldagi atom radiuslarining xilma xilligi.

1.3-jadvaldagi ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki, atom radiuslari guruhda yuqoridan pastga ortib boradi va shuningdek davrlarda esa chapdan o'ngga kamayib boradi. Bunday yo'nalishlar esa atomning elektron tuzulishi bilan tushuntiriladi. Guruhdagi atomlarda elektronlar bilan to'lgan qavatlarining nomerlari mavjud, ularning radiuslari guruhlarda pastga o'tgan sari ortib boradi

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

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

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

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

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

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

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

1.4-jadvaldan ko‘rinadigan umumiy qonunlar barcha anionlar dastlabki atomlardan katta, barcha kationlar esa kichik (ba’zi hollarda ular yaqqol namoyon bo‘ladi) bo‘lishidir. Anion hosil bo‘lishida atom radiusining kattalashishi -neytral atomga nisbatan anionlarda elektronlarning kuchliroq itarilishidir. Dastlabki atomga nisbatan kation radiusining kattalashishi faqatgina elektron yo‘qotish bilan elektronlar itarilishi kamayishi bilan emas, valent elektronlarni yo‘qotganligi sababli ham sodir bo‘ladi. Bunda nisbatan kompakt elektron qobig‘i qoladi. Bu farqlarni hisobga olganda Davriy sistema ion radiuslarini o‘zgarishi elementlar atom radiuslarining o‘zgarishini ko‘rsatadi.

1.4 -jadval

Ion radiusi , r/pm

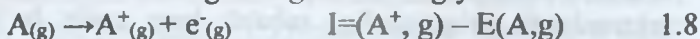
Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺			N ³⁻	O ²⁻	F ⁻
59(4)	27(4)	11(4)			146	135(2)	128(2)
76(6)						138(4)	131(4)
						140(6)	133(6)
						142(8)	
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺			P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻
99(4)	49(4)	39(4)			212	184(6)	181(6)
102(6)	72(6)	53(6)					
132(8)	103(8)						
K ⁺	Ca ²⁺	Ga ³⁺			As ³⁻	Se ²⁻	Br ⁻
138(6)	100(6)	62(6)			222	198(6)	196(6)
151(8)	112(8)						
159(10)	123(10)						
160(12)	134(12)						
Rb ⁺	Sr ²⁺	In ³⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺		Ta ⁵⁻	I ⁻
148(6)	118(6)	80(6)	83(6)	69(6)		221(6)	220(6)
160(8)	125(8)	92(8)	93(8)				
173(12)	144(12)						
Cs ⁺	Ba ²⁺	Tl ³⁺					
167(6)	135(6)	89(6)					
174(8)	142(8)	Tl ⁺					
188(12)	175(12)	150(6)					

Atom radiusilari gruppada tepadan pastga ortadi va s va p bloklar orasida davrda chapdan o‘ngga kamayadi. f-blok

elektronlaridan keyin keluvchi elementlarda atom radiusi lantanoid siqilish natijasida kamayadi. Barcha anionlar dastlabki atomlarga nisbatan katta, kationlar esa kichik.

b) Ionlanish energiyasi

Atomdagi elektronni tortib olish uchun zarur bo'lgan energiya **ionlanish energiyasi-I** deyilib gaz fazali atomning elektronini tortib olish uchun zarur bo'lgan eng kam energiya:



Birinchi **ionlanish energiyasi** I_1 neytral atomdan kuchsiz bog'langan elektronni tortib olish uchun zarur bo'lgan energiya, **ikkinchi ionlanish energiya** I_2 hosil bo'lgan kationdan elektronini tortib olish uchun talab qilinadigan energiya hisoblanadi. Ionlanish energiyasi elektron-voltlarda (eV) o'lchanadi ammo kilojoul-mollarda ham osonlik bilan hisoblanadi ($1\text{eV} = 96.485\text{ kJ mol}^{-1}$). H atomining ionlanish energiyasi 13,6 eV, shuning uchun bitta H atomidan bir elektronni tortib olish ekvivalenti mos ravishda 13,6 V ga (energiya boyicha) teng.

Termodinamik hisoblashlarda ko'pincha **ionlanish entalpiyasini jarayon standart entalpiyasi 298K dagi qiymatini** ishlatish qulay. Molyar ionizatsion entalpiya Ionlanish energiyasidan $5/2RT$ ga kattaroq. Hona temperaturasida $RT = 2.5\text{ kJ mol}^{-1}$ teng ekan ($0,026\text{ eV}$ ga to'g'ri keluvchi) va ionizatsion energiya tartibi $10^2\text{-}10^3\text{ kJ mol}^{-1}$ ($1\text{-}10\text{ eV}$) atrofida bo'lib, ionizatsion energiya va entalpiya o'rtasidagi farqni ko'pincha etiborga olmasa ham bo'ladi.

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

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

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

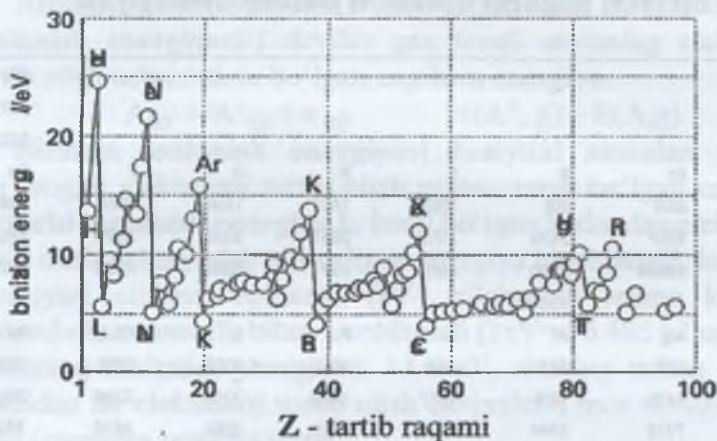
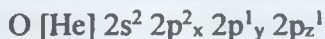
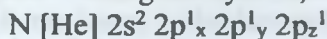
1.5 -jadval

Birinchi ikkinchi uchunchi ionlanish energiyasi

H							He
1312							2373
							5259
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
513	899	801	1086	1402	1314	1681	2080
7297	1757	2426	2352	2855	3386	3375	3952
11809	14844	3660	4619	4577	5300	6050	6122
		25018					
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
495	737	577	786	1011	1000	1251	1520
4562	1476	1816	1577	1903	2251	2296	2665
6911	7732	2744	3231	2911	3361	3826	3928
		11574					
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
419	589	579	762	947	941	1139	1351
3051	1145	1979	1537	1798	2044	2103	3314
4410	4910	2963	3302	2734	2974	3500	3565
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
403	549	558	708	834	869	1008	1170
2632	1064	1821	1412	1794	1795	1846	2045
3900	4210	2704	2943	2443	2698	3197	3097
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
375	502	590	716	704	812	926	1036
2420	965	1971	1450	1610	1800	1600	
3400	3619	2878	3080	2466	2700	2900	

Ionlanish energiyasi ba'zi farqlar oddiy tushuntirilishi mumkin. Misol uchun bor elementini dissotsilanish energiyasi yadrosining tuzilishiga qaramay berilliylikidan kichikroq. Bu chetlanishni, borgan o'tganda elektron 2p orbitalga joylashadi, yadro nisbatan 2s orbitalni kuchliroq tortishi bilan tushuntiriladi. Buning natijasida I_1 qiymati Be dan B ga tomon kamayadi. Ionlashish energiyasini N va

O orasida kamayishga esa boshqacha izoh beriladi. Ularning elektron konfiguratsiyalari;



1.23-rasm. Birinchi ionlanish energiyasining kamayishi

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

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

1.8-misol. Ionlanish energiyasining o'zgarishini hisoblash

P va S da birinchi ionlanish energiyasini hisoblang.

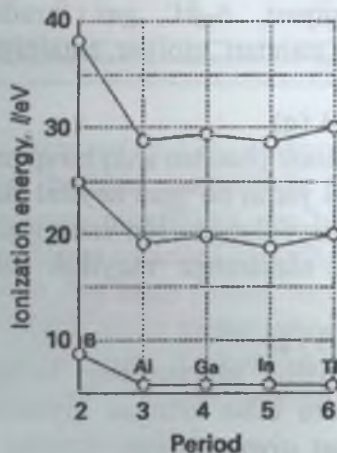
Javob: biz bu ikki atom elektron konfiguratsiyasi orqali javobni aniqlaymiz

P [Ne] $3s^2 3p^1_x 3p^1_y 3p^1_z$

S [Ne] $3s^2 3p^2_x 3p^1_y 3p^1_z$

N va O o'xshash bo'lgani kabi S da ham 3p orbitalida ikki toq elektron mavjud. Shuning uchun ularda ham bir-biridan itarilish tufayli yadro zaryadini siljitish P ga qaraganda S da yuqori. N va O orasidagi farq kabi S dagi yarim to'lgan tashqi qavat uning ionlanish energiyasini pasayishiga olib keladi.

topshiriq 1.8-ftor va xlorda birinchi ionlanish energiyasini hisoblang.



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

Atom ionlanish energiyasining kimyo uchun ahamiyatli yana boshqa bir xususiyati keyingi ionlanish katta energiya sarfini talab etadi. Shunday qilib, ikkinchi ionlanish energiyasi (ya'ni E^+ kationdan elektronni tortib olish uchun) birinchiga nisbatan katta bo'ladi, uchinchisi esa yanada katta bo'ladi. Qanchalik ion zaryadi katta bo'lsa undan elektronni tortib olish uchun shunchalik katta energiya talab qilinadi. Elektron ichki qavatdan chiqib ketadigan ionlanish energiyasi farqi (litiyning ikkinchi ionlanish energiyasi va shu guruh biror bir

elementi misolida) sezilarli darajada bo'ladi, chunki elektron yopiq fazoda yadro bilan kuchli ta'sirda turgan bo'ladi. Masalan, litiy birinchi ionlanish energiyasi 5,3 eV, ikkinchisi o'n barobar katta 75,6 eV.

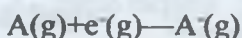
Guruh bo'ylab ionlanish energiyasi bunchalik oddiy emas. 1.24-rasmda bor gruppachasi elementlari birinchi, ikkinchi va uchinchi ionlanish energiyalari ko'rsatilgan. Ionlanish energiyasi kutilgan holda $I_1 < I_2 < I_3$ bo'lsa ham guruh bo'yicha nomonoton o'zgaradi.

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

d)Elektronga moyillik.

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

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



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

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

$T=0$ bo'lganda elektronga moyillik elektronning birikish jarayoni entalpiyasining teskari ishora bilan olingan qiymatiga teng. Elektronga moyillikning musbat qiymatga ega ekanligi A^- ioni energiyasi kichik ya'ni manfiyroq va demak, ionning energiya boyicha holati maqbuldir. Ionlanish energiyasi, ionlanish entalpiyasi kabi elektronga moyillik va birikish entalpiyasi tegishli eV va kDj/mollarda o'lchanadi.

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

Asosiy guruh elementlarining birinchi elektron yaqinlashuvi

H							He
72							-48
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	≤ 0	27	122	-8	141	328	-116
					-780		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	≤ 0	43	134	72	200	349	-96
					-492		
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2	29	116	78	195	325	-96
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	5	29	116	103	190	295	-77

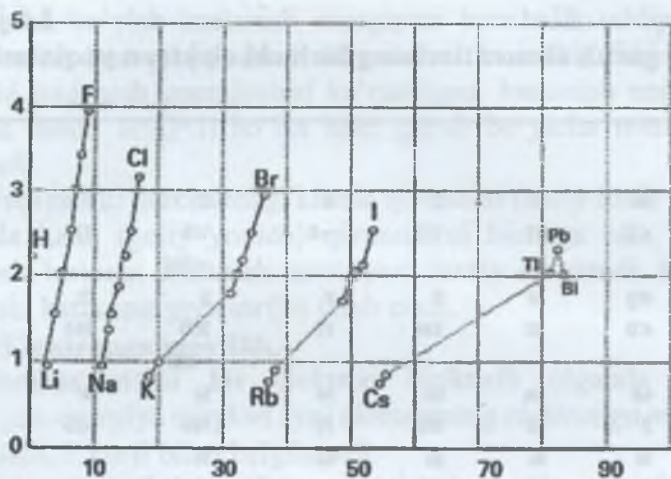
* The first values refer to the formation of the ion X^+ from the neutral atom, the second value to the formation of X^{2+} from X^+ .

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

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

e) Elektrmanfiylik

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



1.25-rasm. Pauli elektromanfiylikning davriy varianti

Agar atom elektron berishga intilsa, masalan, ishqoriy metallar, u *elektromusbat*. Elektromanfiylik son qiymatga ega va uni bog' energiyasi bog'larning va molekulalarning qutblanishi va birikmalar kirishayotgan reaksiyalar yo'nalishlarini tahlil qilishda ishlatiladi. Element elektromanfiyligi o'lchamining turli usullari bor va uning topilishiga hali ham munozaraga sabab bo'lmoqda. Tegishlixa elektromanfiylikni aniqlashning bir necha usullari bor. Laynus Poling bo'yicha elektromanfiylikni aniqlash bog'lar hosil bo'lishi energiyasiga tayanadi. (3 bobda) keltirilgan. Bu bobda robert Malliken atomlarning xossalriga asoslangan formulirovkasi ko'rib chiqiladi. Uning taxminicha, agar atom ionlanish energiyasi va yuqori elektronga moyillikka E_a ega bo'lsa, qo'shimcha elektronlar berishdan ko'ra olishga moyil bo'ladi, demak, yuqori elektromanfiylikka ega bo'ladi. Va aksincha, ionlanish potentsiali va elektronga moyillik kichik qiymatlarga ega bo'lsa, atom elektronlar berishga moyil va elektromusbat bo'ladi. Bu kuzatishlar Mallikenga elektromanfiylikni element ionlanish energiyasi va elektronga moyilligi o'rtacha arifmetigi sifatida ta'riflashga imkon berdi.

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

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

Demak, elektrmanfiylik qiymatlarini aniqlash uchun, atomning turli xarakterli valent holatlari uchun ionlanish energiyasi va elektrmanfiylikning o'rtacha qiymatlarini hisoblash kerak bo'ladi. 1.7 jadvalda Poling bo'yicha elektrmanfiylik bilan solishtirish mumkin. Ikkala shkala ham bir-biriga to'g'ri keladi va quyidagi nisbat bilan bog'langan: $\chi_p = 1.35 \chi_M^{1/2} - 1.37$

1.7-jadval

**Pauli χ_p Mallikken χ_m va Allred-Rochovlar
elektromanfiyliklari**

H							He
2.20							5.5
3.06							
2.20							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.60
0.97	1.47	2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	5.10
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36
1.01	1.23	1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	3.30
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.0
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98
0.91	1.04	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	3.10
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.6
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59
0.89	0.99	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	2.40
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0.79	0.89	2.04	2.33	2.02			
0.70	0.90	1.80	1.90	1.90			
0.86	0.97	1.44	1.55	1.67			

Davriy sistemada flor yonida joylashgan elementlar yuqori ionlanish energiyasi va tegishli qiymatdagi elektrmanfiylikka ega, demak, bu elementlar Milliken bo'yicha yuqori elektrmanfiylikka ega. χ_M atomning energetik pog'onalariga, ayniqsa, chegaraviy tashqi orbitallar joylashuviga bog'liq ekan, elektrmanfiylik yuqori bo'ladi agar, atom orbitallar past energiyaga ega bo'lsa. Elektrmanfiylikni aniqlashning boshqa usullari ham mavjud. A.Olred va Roxov tomonlaridan taklif etilgan shkala keng ishlatiladi. Elektronlar atomda yadro Z_{eff} zaryadi ta'siri ostida bo'ladi. Atom sirtidagi kulon potentsiali Z_{eff}/r ga proporsional, elektr maydon kuchlanganligi Z_{eff}/r^2 ga proporsional. Elektomanfiylik bu maydonga propotsional, r bo'lsa, A dagi atom kovalent radiusiga to'g'ri keladi.

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

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

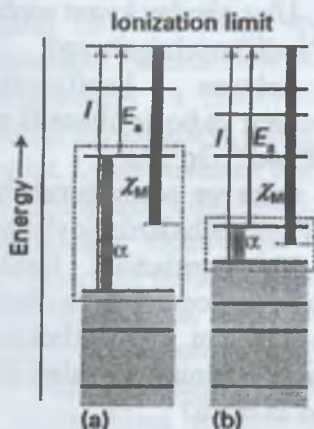
Ollred Roxov ta'rifi bo'yicha yuqori effektiv yadro zaryadi va kichik kovalent radiusiga ega elementlar yuqori elektrmanfiylikka ega bo'ladi. Bunday elementlar davriy sistemada flor yonida joylashgan. Ollred Roxov bo'yicha elektrmanfiylik qiymatlari poling bo'yicha elektrmanfiylik qiymatlariga yaqin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

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

f) Qutblarga ajralish

Qutblanish α - bu atomning elektr maydon ta'sirida (siqilishi) deformatsiyalanishi (masalan, qo'shni ionlar hosil qilgan). Agar atom yoki ionning (odatda anion) elektron buluti oson deformatsiyalansa yuqori qutblanuvchanlikka ega bo'ladi. Erkin orbitallar energiya bo'yicha yuqori, to'lgan orbitallarga yaqin joylashgan bo'lsa bunday holat yuz beradi.

Qutblanuvchanlik chegara orbitallari energiya orbitallar energiyalari farqi kam bo'lsa, qutblanuvchanlik yuqori, bu farq yuqori bo'lsa qutblanuvchanlik kichik (1.26-rasmga qarang). Yaqin joylashgan chegara orbitallar odatda katta og'ir atom yoki ionlarga xos, masalan, og'ir ishqoriy metallar yoki galogenlar atomlari va ionlariga xos. Shuning uchun bu atom va ionlar kattaroq qutblanuvchanlikka ega.



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

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

Nazorat savollari

1. Atomning murakkab zarracha ekanligini ko'rsatuvchi hodisalar tavsifi.

2. Nima sababdan Borning atom modeli vodorod uchungina tadbiq qilinadi?

3. De-Broyl postulati va formulasi.

4. Kvant mexanika Nyuton mexanikasidan qanday farq qiladi?

5. Ayni energetik pog'ona uchun pog'onachalar soni nimaga teng?

6. Berilgan elementning atomida 5 ta elektron qavatlar va 7 ta tashqi elektronlar bor. Ular qanday kvant sonlari bilan tavsiflanadi. Ular uchun $(n+1)$ yig'indisi nechaga teng?

7. Quyidagi elektron konfiguratsiyalaridan bo'la olmaydiganlarni ko'rsating va bo'la olmaslik sababini tushuntiring: $1p^6, 2s^2, 3f^{12}, 4g^{18}, 3d^6, 4d^{10}, 3p^7, 3s^2$.

8. Nima uchun xrom va selen guruhchalari elementlari bir guruhda lekin har xil guruhchalarda joylanadi? Qanday xossalr asosida elementlar bir guruhchani tashkil qiladi? Qanday elementlar to'la elektron analoglari bo'la oladi?

9. 112, 114 va 118 chi elementlarning elektron konfiguratsiyasini yozing, ular o'zlarining xossalari jihatidan qaysi ma'lum elementlarga yaqin bo'la oladi?

10. "Orbital" tushunchasining ta'rifini keltiring.

11. Qanday kvant sonlari bilan orbital va undagi elektronlar to'liq aniqlanadi?

2 BOB. MOLEKULYAR TUZILISH VA KIMYOVIY BOG'LANISH

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

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

2.1. Oktet qoidasi

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

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

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

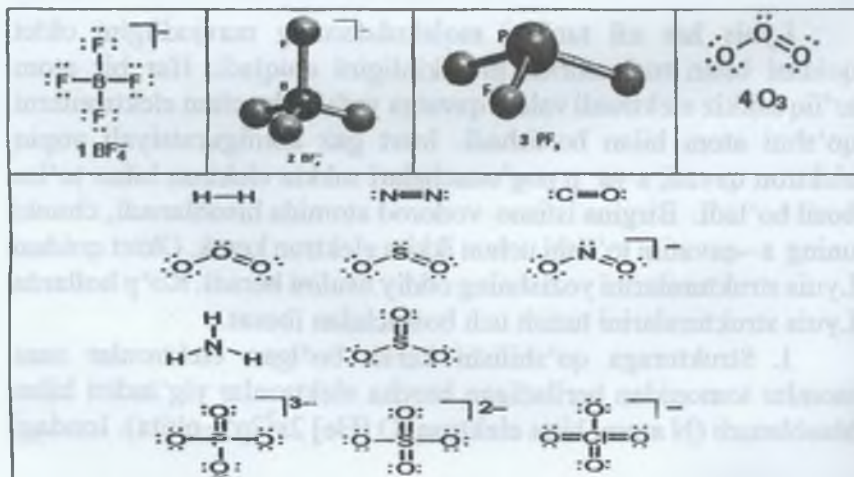
2. Elementlar simvolini shunday yozish kerakki, ularning joylashishi qanday bog'langanligini ko'rsatsin. Bu joylashish ko'pincha ma'lum yoki taxmin qilishimiz mumkin. Elektrmanfiyligi kam bo'lgan element odatda molekulada markaziy atom hisoblanadi (SO_2 , yoki SO_4^{2-} kabi), lekin ko'pgina ma'lum bo'lgan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

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

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

2.1-jadval

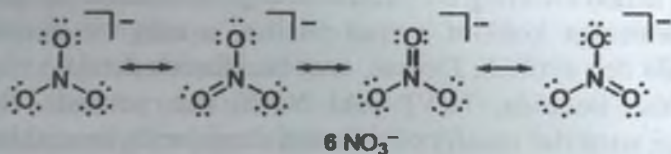
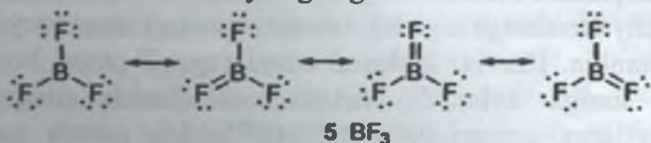
Ba'zi oddiy molekulalarning Lyuis strukturalari



Kovalent bog'i valent qobiqchasini oktetgacha to'ldirish uchun kerak bo'ladigan bo'lingan (umumlashgan) elektronlar juftlaridan hosil bo'ladi, Birgina Lyuis strukturasi ko'pincha molekulani to'liq tavsiflay olmaydi. Masalan, O_3 ning Lyuis strukturasi ikkita O-O bog'i turlicha deb taxmin qiladi, vaholanki ular bir bog' va qo'sh bog' bog' uzunliklari (tegishlicha $1,48\text{\AA}$ va $1,21\text{\AA}$) orasida joylashgan bir xil uzunlikka ($1,28\text{\AA}$) ega. Lyuis nazariyasidagi bu kamchilik molekulaning real strukturasi atomlar joylashishi mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan barcha Lyuis strukturalari superpozitsiyasi deb qaraladigan *rezonans* konsepsiyasini kiritilishi bilan tuzatiladi. Rezonans ikkiyoqlama strelka bilan belgilanadi:



Masalan, BF_3 molekulasini (5) sxemada ko'rsatilgan superpozitsiyalar sifatida ko'rsatish mumkin. BF_3 da to'liq oktet yo'q demak, BF_3 molekulasini nisbatan qo'sh bog'lar aralashmasi sifatida ko'rsatilishi mumkin. Undan farqli ravishda NO_3^- (6) ionida uchta keyingi strukturalar dominant bo'ladi va qisman qo'sh bog'larga ega:



a) *Formal zaryad*. Rezonansga hissa qo'shadigan qaysi Lyuis strukturasi, minimal energiyaga ega ekanligi masalasini har bir

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

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

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

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

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

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

c) Gipervalentlik. Ikkinchi davr elementlari Li dan Ne gacha oktet qoidasiga yaxshi bo'ysunadi, boshqa elementlarda ba'zi

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

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

2.2. Bog'larning xossalari va tuzilish

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

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

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

Bog'lar energiyasiga quyidagi qoidalar xos:

1. Bog'larning o'rtacha energiyasi bilan har bir bog' uchun alohida topilgan energiya anchagina farq qilishi mumkin.

2. Atomlarning radiusi ortib borishi bilan bog'ning mustahkamligi kamayadi.

3. Kristall moddadagi bog'ning energiyasi uning molekuladagi bog' energiyasidan katta bo'ladi.

4. Bog'ning gomolitik uzilish energiyasi geterolitik uzilish energiyasidan kichikroq bo'ladi.

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

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

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

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

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

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

R.Gillepsi va R.Nayxolm tomonidan ishlab chiqilgan stereokimyoviy qoidalar quyidagicha ta'riflanadi.

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



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

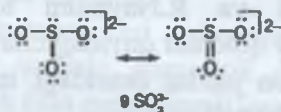
3. Molekula geometriyasi markaziy atomning qo'shni atomlar bilan hosil qilgan σ -bog'lari soniga bog'liq, lekin π -bog'larning ta'siri unchalik katta bo'lmaydi.

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

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

VEJI modeli bo'yicha elektron juftlarining joylashish shakli

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

**2.1-rasm. Ba'zi molekulalarning fazoviy tuzilishi****Valent bog'lanishlar usuli (VBU).**

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

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

1. O'zaro birikuvchi atomlarda elektronlarning spinlari qarama-qarshi yo'nalishga ega bo'lishi kerak, chunki antiparallel spinli ikki elektron bir-biriga yaqinlashganda, ularning elektron

buluti bir-birini qoplaydi natijada shu ikki elektron bir-biri bilan juftlashadi.

2. Hosil bo'lgan yangi elektron juft umumiy bo'ladi. Bog' hosil qilishda qatnashgan atomlarning qolgan elektronlari bilan birgalikda elektronlar bilan to'lgan qobiq hosil qilinganda barqaror elektron konfiguratsiya hosil bo'ladi.

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

2.4. Vodorod molekulası

Ikki izolyatsiyalangan ikki elektronli vodorod atomlari uchun to'liq funksiyasi quyidagicha yoziladi $\psi = \chi_A(1)\chi_B(2)$, bu yerda ϕ_A indeksli vodorod 1-s orbitali. Atomlar yaqinlashganda qaysi elektron birinchi yoki ikkinchi A atomda joylashganligini bilib bo'lmaydi. $\psi = \chi_A(2)\chi_B(1)$, deb yozish ham to'g'ri bo'ladi, bunda ikkinchi elektron A atomda, birinchi elektron V atomda joylashgan bo'ladi. Kvant mexanikasiga asosan, ikki holat teng ehtimollikka ega bo'lsa, holat funksiyasi har bir konfiguratsiya superpozitsiyasi bilan bayon qilinishi mumkin, shuning uchun molekula holati chiziqli kombinatsiya bilan tavsiflanadi.

$\psi = \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1)$. Bu funksiya VBU bo'yicha H-H bog'i uchun normirlanmagan to'liq funksiyasi deyiladi. Bog' hosil bo'lishini ikki elektron ikki yadrolar orasida bo'lishi yuqori ehtimollikka ega deb tasavvur qilib, ularni bog'lab turibdi deyish mumkin. Normal holda $\psi = \chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_A(2)\chi_B(1)$ to'liq holati interferensiyasi sodir bo'ladi va yadroorasi fazosida natijaviy to'liq funksiyasining qiymati kattalashadi.

Pauli prinsipiga asosan (3) tenglama faqat juftlashgan spinli elektronlarga qo'llash mumkin, shuning uchun valent bog'lanish usuli bo'yicha bog'lanishda faqat juftlashgan elektronlar

qatnashadi. (3) tenglama bo'yicha bayon qilinadigan elektron taqsimlanish σ -bog'lanish deyiladi. σ -bog' yadrolar orqali o'tuvchi o'qqa nisbatan silindrik simmetriyaga ega bo'ladi va unda ishtirok etuvchi elektronlar bu o'qqa nisbatan nol bo'lgan orbital burchak momentiga ega. H_2 molekulasining potensial energiya egrisi – energiyaning yadrolar orasidagi masofaga bog'liqligini ko'rsatuvchi energiyadir; uni yadrolar orasidagi masofa R ni o'zgartirish va masofa qiymatlariga to'g'ri keluvchi har bir energiya uchun hisoblab topiladi. Ikkita izolyatsiyalangan H atomlari orasidagi masofa bog' uzunligiga yaqinlashgan sari sistema energiyasi pasayadi va har bir elektron boshqa atomga migratsiya qilishi mumkin. Lekin keyingi energiya kamayishiga ikkita musbat zaryadlangan zarrachalarning itarilishi to'sqinlik qiladi. Energiyaga bu musbat qo'shilish R kamayishi bilan ortadi. Demak, potensial energiya egrisi minimum orqali o'tadi va kichik yadrolararo masofada katta musbat qiymatlarga intiladi. Minimumga to'g'ri keladigan energiya qiymati D_e bilan belgilanadi. Minimum qanchalik chuqur bo'lsa, atomlar bir-biri bilan kuchli bog'langan bo'ladi. Potensial egrisi qiyaligi molekula energiyasi bog' uzunligi ortishi va kamayishi bilan chun molekula energiyasi qanchalik tez o'zgarishini ko'rsatadi. Shunday qilib, egri qiyaligi molekula tebranma harakati chastotasini aniqlaydi. Molekula, potensial energiyasi egrisi molekula energiyasini yadrolararo masofaga bog'liq o'zgarishini ko'rsatadi.

2.5. Bir xil yadroli ikki atomli molekularlar

Shunga o'xshash tavsifi yanada murakkab molekularlar uchun qo'llanilishi mumkin, ikki atomli molekularlar ikkala atomni o'z ichiga olgan bir xil elementlardan iborat bo'ladi. (masalan azot molekulasi, N_2). Azot molekulasini hosil bo'lishini bayon qilish uchun, har bir atomning valent elektron konfiguratsiyasi ko'rib chiqiladi. 1.8-bo'limdan $2s^2 2p^1_z 2p^1_y 2p^1_x$ ekanligi ma'lum. Agar atom yadrolari o'tadigan o'q sifatida z o'qi tanlansa, 2.2-rasmda ko'rsatilgandek, bir atom p_z orbital bilan ikkinchi atom p_z orbitallari qoplashishi bilan tasvirlash mumkin.

Ikki qarama qarshi yoʻnalgan p-orbitallardan σ bogʻ hosil boʻladi. Bu (3) fazoviy toʻlqin funksiya bilan ifodalaniladi. Lekin bu yerda χ_A va χ_B sifatida $2p_z$ orbitallar boʻladi. Qolgan $2p$ orbital σ bogʻ hosil qilishga qatnashmaydi(oʻqqa nisbatan silindrik simmetriyaga ega emas), qolgani ikkita π bogʻni hosil qilishda qatnashadi. π boʻgʻni hosil qiladigan spin juftlari ikki p orbital fazoda oʻzaro yonma yon joylashadi.



2.2-rasm. π bogʻining hosil boʻlishi



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

N_2 molekulasida ikkita π bogʻ bor: ulardan biri ikki qoʻshni $2p_x$ orbitallarning, boshqasi esa boshqa ikki $2p_y$ orbitallardan qoʻshilishidan hosil boʻladi. Azot molekulasida toʻliq bogʻlar toʻplami ikkita π va bitta σ ni hosil qiladi, bu esa azot (3.6-rasm) Lyuis strukturasiga mos keladi.

2.6. Koʻp atomli molekulalar



2.4-rasm. VBU boʻyicha H_2O molekulasining hosil boʻlishi.

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

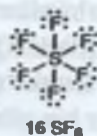
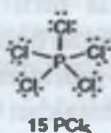
Boshqa bir ko'p atomli molekula hosil qiladigan birikmalarga to'rt valentli C atomi to'rtta bog' orqali birikma hosil qiladi. C atomining tashqi electron qobig'idagi bog' hosil qilishda qo'zg'almagan holatda $2s^2 2p_z^1 2p_y^1$, to'rt emas ikkita bog' hosil qiladi.

a) G'alayonlanish

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

(b) Gipervalentlik

II davr elementlari Li dan Ne gacha, shuningdek oktet qoidasi ustuvor bo'ladi, lekin elementlarning keyingi davrlarda uni og'ishini ko'rsatadi. Misol uchun, PCl_5 bog'ida valent qobig'ida P da 10 ta elektron bilan bog'lanadi, har bir $\text{P}-\text{Cl}$ da bir juft(15). Xuddi shunday SF_6 molekulasida ham S atomida 12 ta elektron bo'lishi kerak chunki F atomi markaziy S bilan elektron juftlar orqali bog'langan(16). Bog'lanishning bu turida bir atom yani markaziy atom boshqalari bilan 2dan ziyod bog' orqali bog'lanadi. Gepervalentlikni an'anaviy tushuntirish to'lmagan d orbitallarda mavjudligini tushuntiradi, P atomi 8 dan ortiq elektronni sig'dira oladi agarda 3d vakant orbital ham qatnashsa. PCl_5 da 5 juft elektronlar bor, bu bog'lanishda 3d ni ishlatishimiz zarur orbitalning valent qobig'ida to'rtta 3s va 3d mavjud. 2davrda 2d orbitalning yo'qligi uchun unday xususiyatga ega emas.



(c) Gibridlanish

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

14 guruh AB_4 molekulasini bog'ini tasvirlaydi, chunki uning hosil bo'lishida bir turida 3ta σ (X_B va X_{A2p} shakli uchun), va turli xarakterni aniqlashda to'rtta σ qoshiladi (X_B va X_{A2s} holat uchun), qayerda bog' tabiati bir xil ya'ni har bir $\text{A}-\text{B}$ bog' ekvivalent bo'ladi, misol uchun CH_4 da.

Gibridlanish natijasida elektron bulut simmetrik shaklga ega bo'ladi. Erkin holatdagi atomlarning orbitallari gibridlangan holatda bo'lmaydi, gibridlanish atomlardan molekularlar hosil

bo'lishida yuzaga chiqadi. Gibril orbitallar o'zining kattaroq qismi bilan boshqa atomlarning elektron bulutini ko'proq qoplaydi. Shu sababli gibrilangan orbitallar ishtirokida hosil bo'lgan bog'lanish barqaror bo'ladi.

Gibril orbitallarning bu shakllari maxsus tizimda kombinatlashadi,

$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z & h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\ h_3 &= s - p_x + p_y - p_z & h_4 &= s + p_x - p_y - p_z \end{aligned} \quad (2.2)$$

Shuningdek orbitallar komponentlari o'rtasidagi to'siq bo'ladi, har bir gibril orbital kattaroq belgilarida qarama-qarshi yo'nalish kichikroq nuqtalar bo'ladi Gibril orbitallar orasidagi burchak 109,47° bo'lganida tetragonal shaklni beradi. Chunki

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

Gibril orbitallar turli kombinatsiyalarda turli xil fazoviy shakllar hosil qiladi. Qo'shbog'lar sp² gibrilangan holatda bo'ladi. 2.3-jadvalda ko'p uchraydigan ayrim gibrilalanish turlari keltirilgan. Har bir gibril bitta s va uchta p orbitaldan tuzilgan, bu sp³ gibrilalanish deyiladi.

2.3 -jadval

Ko'p uchraydigan ayrim gibrilalanish turlari

Koordinatsion soni	Fazoviy tuzilishi	Gibrilalanishi
2	Chiziqli	sp, pd, sd
	burchakli	sd
3	Trigonal tekisliklik	sp ² , p ² d
	Asimmetrik tekislikli	spd
	Trigonal piramida	pd ²
4	Tetraedr	sp ³ , sd ³
	Qiyshiq tetraedr	sp ² d, p ³ d, pd ³
	kvadrat	p ² d ² , sp ² d

2.3 -jadvalning davomi

5	Trigonal piramida	sp^3d, spd^3
	Tetragonal piramida	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
	Pentagonal tekislikli	p^2d^3
6	Oktaedr	sp^3d^2
	Trigonal prizma	spd^4, pd^5
	Trigonal antiprizma	p^3d^3

Molekulyar orbitallar usuli

2.7. Nazariyaga kirish

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

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

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

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

Keyingi yaqinlashuv yadro yaqinidagi elektronning to'liq funksiyasi shu atomning atom orbitalidan amalda farq qilmasligiga asoslanadi. Masalan, molekulada elektron N atomi yadrosiga yaqin joylashgan bo'lsa, uning to'liq funksiyasi shu atomning 1-s

orbitalidir. Demak, har bir atomdan berilgan atom orbitallari superpozitsiyasi sifatida birinchi yaqinlashuvni tuzish mumkin. Molekulyar orbitallarni bunday modellash atom orbitallarning chiziqli kombinatsiyasi deb ataladi.

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

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

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

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

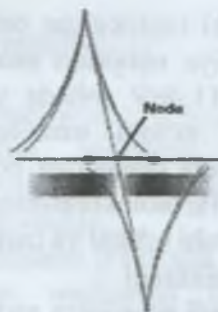
a) Bog'lovchi va bo'shashtiruvchi orbitallar. ψ_{+-} bog'lovchi orbitalga misol bo'ladi. Bu orbital elektronlar bilan band bo'lsa, izolyatsiyalangan atomlarga nisbatan molekulaning energiyasi past bo'ladi. Birinchi yaqinlashuv bo'yicha kimyoviy bog'lanishni muhokama qilinganda, ψ_{+} ning bog'lovchilik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

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

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



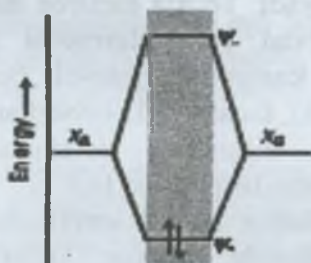
2.5-rasm. Elektron zichligining yadrolar orasida ortishi bir xil amplitudali qo'shni orbitallar interferensiyasi natijasida yuzaga keladi.



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

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

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



2.7-rasm. Molekulyar orbitallar energetik diagrammasi

Ikki molekulyar orbitallari energetik farqi absorbsion spektroskopiya natijalari asosida aniqlanishi mumkin, H_2 molekulasi uchun 11,4eV sohada yutilish kuzatiladi (ultrabinafsha sohada, 109nm to'liq uzunligiga to'g'ri keladigan) bu elektronni bog'lovchi orbitaldan bo'shashtiruvchi orbitalga o'tishiga to'g'ri keladi. H_2 molekulasining 4,5 eV ga teng dissotsilanish energiyasi bog'lovchi orbital va izolyasiyalangan atomlar energiyasi orasidagi farqni bildiradi.

Pauli prinsipiga asosan, molekulyar orbitallardagi elektronlar soni ikkita bilan chegaralangan, shuningdek, bu elektronlar spinlari juftlashishi shart. Pauli prinsipiga asosan, Valent bog'lanish usuli kabi MO usulida ham elektronlar jufti hosil bo'lishi bir xil muhiindir, MO usuli bo'yicha ham, mustahkamligiga hissa qo'shuvchi orbitalda maksimal ikki elektron joylashishi mumkin. Masalan, N_2 molekulasi izolyatsiyalangan atomlarga nisbatan kichikroq energiyaga ega bo'ladi, chunki, ψ_+ orbitalda joylashadi va ikkalasi ham minimal energiyaga to'g'ri keladi. Agar bitta elektroni bog'lovchi orbitalda joylashgan bo'lsa kuchsizroq bog'lanishga ega bo'lishi mumkin, masalan H_2^+ zarracha qisqa yashovchi faqat gaz fazada mavjud bo'luvchi zarracha sifatida mavjuddir. Uning dissotsilanish energiyasi 2,6eV. Ikki elektronga nisbatan uch elektron bo'lishi avzallikka ega emas, chunki uchinchi elektron bo'shashtiruvchi ψ_- orbitalda joylashadi, demak, molekula mustahkamligi kamayadi. To'rtta elektron mavjud bo'lganda ψ_- - bo'shashtiruvchi orbital bo'shashtiruvchi effekti ψ_+ -orbital bog'lovchi effektini kompensatsiyalaydi. Bog' hosil bo'lmaydi. Bundan kelib chiqadiki, faqatgina 1s-orbitallardan iborat bog' hosil qilishga xos to'rt elektronli molekulalar, masalan, He_2 dissotsiatsiyaga nisbatan beqaror bo'ladi.

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

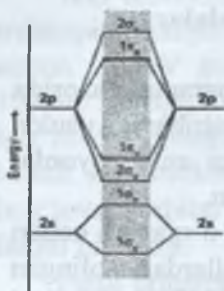
2.8. Gomoyadroli ikki atomli molekularlar

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

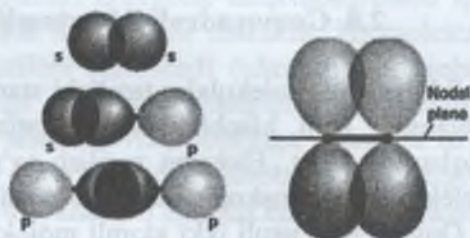
Quyida MO usuli ikki atomli molekularlarni o'rganish uchun fotoelektron spektroskopiya va boshqa usullardan olingan natijalarni tushuntirish masalasi ko'rib chiqiladi. H_2 molekulasida kabi birinchi navbatda molekulyar orbitallarni tuzish uchun foydalaniladigan minimal bazislar to'plami, ya'ni atom orbitallarining kichik to'plamini aniqlab olish kerak. Ikkinchi davr elementlari uchun minimal to'plam har bir atom bitta valent s-orbitallari va uchta p-orbitallari, ya'ni sakkizta orbitaldan iborat. Yuqorida aytilgandek, N ta atom orbitaldan N ta molekulyar orbital hosil qilinishi mumkin. Sakkizta molekulyar orbitalni hosil qilish uchun atomlar valent qobig'i sakkizta (to'rttadan har bir atom uchun) minimal to'plami qanday tuzilishi ko'rsatilgan. Keyin Pauli prinsipi asosida molekula asosiy holati elektron konfiguratsiyasi oldindan aytib beriladi.

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

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



2.8-rasm.
2-davr elementlari F_2
va N_2MO
diagrammalari



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

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

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

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

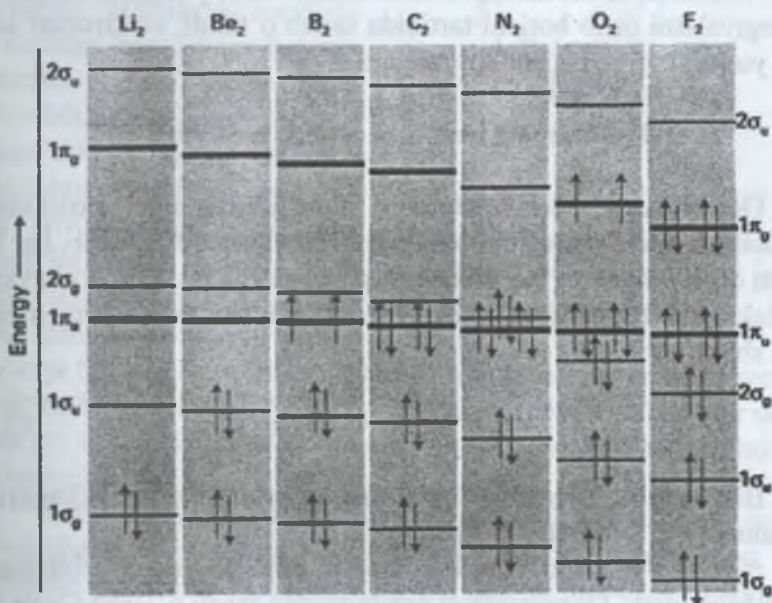
2. Simmetriyasi bo'yicha sakkizta orbital ikki tip to'rtta σ va to'rtta π -orbitallarga ajratiladi.

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

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

Fotoelektron spektroskopiya va kompyuter hisoblashlar (molekulalar uchun Shredinger tenglamasi natijalari) 2.10-rasmda ko'rsatilgan energetik diagrammani tuzish mumkin. Bundan ko'rinadiki, Li_2 dan N_2 gacha orbitallarning joylashishi rasmda

ko'rsatilgandek bo'ladi, O_2 va F_2 lar uchun 2σ va 1π -orbitallar tartibi o'zgaradi va 4-rasmdagidek sxema hosil bo'ladi. Teskari tartib ikkinchi davr bo'yicha o'ngdan chapga o'tganda $2s$ va $2p$ orbitallari energetik farqlari oshishi sababli yuzaga keladi.



2.10-rasm. 2-davr elementlari MO xususiyatlari

Molekulalar uchun elektron konfiguratsiyani tuzish prinsipi.

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

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

Molekulyar orbitallar atom orbitallar kabi yoziladi; Orbitallar energiyalarni ortib borishi tartibida sanab o'tiladi, elektronlar soni esa yuqoridagi indeksda ko'rsatiladi.

2.9. Geteroyadroli ikki atomli molekullar

Geteroyadroli ikki atomli molekullarning molekulyar orbitallari gomoyadroli molekulyar orbitallardan farq qilib, har bir atom orbitaldan teng bo'lmagan hissalarga ega bo'lgan ikki atomli molekullar hosil bo'ladi. Har bir molekulyar orbitalning o'ziga hos shakli bor.

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

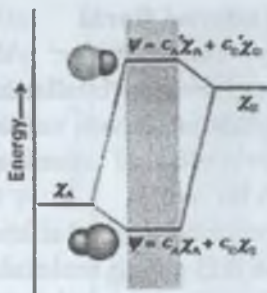
Biz ko'rib chiqayotgan yozilmagan orbitallarni shakllantirish uchun to'g'ri simmetriya orqali

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

(a) Geteroyadroli molekulyar orbitallar

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

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



2.11-rasm. Turli xil energiyali ikki atom orbitaldan hosil bo'ladigan molekulyar orbital energetik holat diagrammasi.

Kam energiyali atom orbitallari birinchi navbatda quyiyoqda joylashadi va aksincha. Yuqori energiyali atom orbitallari iloji boricha kamroq energiyali holatda mavjud bo'ladi. Geteroyadroli va gomoyadroli atomli ikki atomli molekulalar uchun yana bir farq turli atom orbitallarining umumiy energiyalari o'rtasidagi tafovutga borib taqaladi. Kam energiyali ikki to'lqin funksiyalarning ajralishini biz oldin ham qarab chiqqanmiz. Bu energiyalar ajralishiga bog'liq bo'lib, kam energiyali holatlarda gomoyadroli molekularga nisbatan geteroyadroli ikki atomli molekulalarda kamroq kuzatiladi, bu holat turli molekulalarda energiyaning kompensatsiyalanishini nazarda tutadi. Shu bilan birga, biz albatta, boshqa faktorlarni hisobga olmasdan (orbitallar hajmi va qoplanish yo'llari) A-B bog'lanishlar A-A bog'lanishlardan kuchsiz bo'ladi deya olmaymiz. Masalan, geteroyadroli CO molekulasida unga gomoyadroli izoelektron o'xshashi N_2 molekulasida umumiy bog'lanish energiyalari tegishli 1070 kJ/mol va 946 kJ/mol ga teng.

(b) Vodorod fluorid

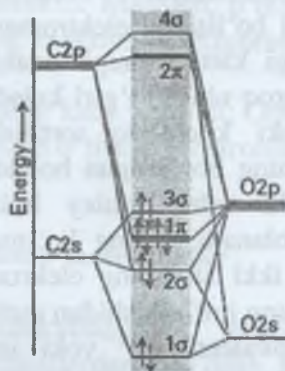
Asosiy tushunchalar: Vodorod floridda bog'lovchi orbitallar asosan F atomi atrofida jamlanadi va bo'shash-tiruvchi orbitallar H atomi atrofida jamlangan bo'ladi.

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

HF ning σ orbital H 1s, F2s va F2p_z orbitalari (z o'qi bo'ylab) asosida hosil bo'ladi. Bu uch atom orbitalning kombinatsiyasidan uchta σ molekulyar orbital uchun $\psi = c_1\chi_{H1s} + c_2\chi_{F2s} + c_3\chi_{F2p_z}$. Bu holatda F2p_x va F2p_y orbitalar o'zgarish qoladi, ular π simmetriyaga ega va bu simmetriyaga H valent orbitali simmetrik emas.

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

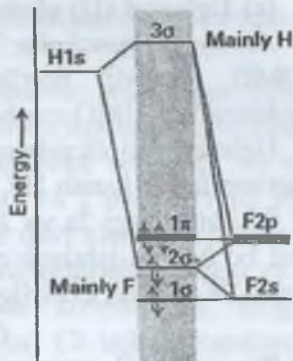
2.12-rasmda HF uchun molekulyar orbitalning energiya darajalari diagrammasi keltirilgan. 1π bog'lovchi orbitalning H1s orbitaldan energiya farqi juda ham katta bo'lgani uchun asosan F2s ga xarakterli hisoblanadi. Shunga ko'ra, bu orbital asosan F atomining bog'lamaydigan orbitali hisoblanadi. 2π orbital 1π orbitalga nisbatan H1s va F2p orasidagi bog'lanishni ko'proq ifodalaydi.



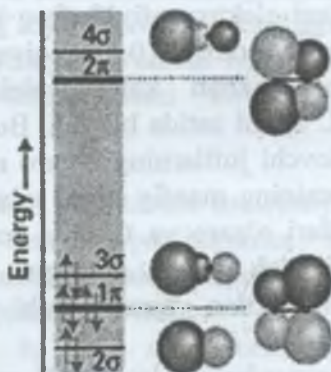
2.13-rasm. CO uchun molekulyar orbitalning energetik holat diagrammasi.

3π orbital bo'shashtirovchi orbital hisoblanib $H1s$ orbitali o'zining xususiy $1s$ orbitalini ifodalaydi va katta energiyaga ega (F orbitallari bilan solishtirganda) shu sababli bo'shashtiruvchi orbitallarga o'z hissasini ko'proq qo'shadi.

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



2.12-rasm. HF uchun molekulyar orbitallar-ning energetik holatlar diagrammasi.



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

(c) Uglerod (II) oksidi

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

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



Bu yerda O atomining 1σ orbitali bog'lamaydigan orbital hisoblanadi. 2σ orbital bog'lovchi. Asosan C2p orbitallar 1π qo'sh bog'lanish orbitali hosil qiladi. COda HOMO 3σ hisoblanadi, asosan bog'lamovchi xarakterga ega C atomining C2p_z orbitallaridan tashkil topgan. LUMO uchun C2p orbital xarakterli bo'lib, bo'shashtiruvchi qo'sh bog'lanish mavjud (2.14. rasm). C atomidagi chegara π juft orbitallar lokallashgan bo'lib, bunday kombinatsiya metall karbonillari hosil bo'lishini to'g'ri xarakterlaydi; metall karbonillarida HOMO dagi taqsimlanmagan π orbital metallning LUMO bo'sh orbitali bilan bog'lanishda ishtirok etadi (22 bob).

C va O o'rtasidagi elektrmanfiylik farq katta bo'lsa-da, CO molekulasi elektr dipole moment (0,1 D) qiymati kichik. Bundan tashqari, manfiy dipol qiymati kamroq elektromanfiylikka ega bo'lishiga qaramay C atomi ustida bo'ladi. Bu vaziyat taqsimlanmagan juft va bog'lovchi juftlarning o'zaro murakkab ta'siridan kelib chiqadi. O atomining manfiy dipol ta'siri va O atomining taqsimlanmagan juftlari o'zaro va C ning bog'lovchi orbitallari bilan ta'sirlashmaydi deb qarash noto'g'ri. Mantiqiy jihatdan qutblilki, elektromanfiylikdan yumshatuvchi orbitallarga siljishi noto'g'ri.

2.5. Misol. Geteroyadroli ikki atomli molekulasi tarkibini hisoblash.

Galogenlar o'zaro birikmalar hosil qiladi. Buning natijasida intergalogenleri birikmalaridan biri yod monoklorid bo'lib, asosiy

orbitallarni 1σ , 2σ , 3σ , 1π , 2π hisoblang. ICl uchun asosiy elektron konfiguratsiyani keltiring.



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

Javob. Birinchidan, biz molekulyar orbitalni shakllantirish uchun foydalanilgan atom orbitallarni aniqlanadi: bular Cl ning $Cl3s$ va $Cl3p$ valent orbitallari va I ning $I5s$ va $I5p$ valent orbitallaridir. 2 davr elementlari uchun molekulyar orbitallarni keltirish shakli σ va π orbitalar 2.24-rasmda ko'rsatilgan. Bog'lovchi orbitalar asosan Cl uchun xarakterli bo'lib (chunki u elektromanfiyligi yuqori atom hisoblanadi) bo'shashtiruvchi orbitalar asosan I uchun xosdir. Ularning $7+7=14$ ta valent elektronlari uchun, umumiy konfiguratsiyasi: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 4\pi^2$.

Mustaqil topshiriq. Gipoxlorit ion uchun umumiy elektron konfiguratsiyani tuzing.

2.10. Bog' hususiyatlari

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

(a) Bog' tartibi

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

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

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

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

A Qisqa masala. Diftor F_2 quyidagi konfiguratsiyaga ega $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_g^4 1\pi_u^4$ va chunki $1\sigma_g^2, 1\pi_u^4$ va $2\sigma_g^2$ orbitalar bog'lovchi, lekin, $1\sigma_u^2$ va $1\pi_g^4$ orbitalar bo'shashtiruvchi bo'lib, $b = \frac{1}{2}(2 + 2 + 4 - 2 - 4) = 1$. Demak, F_2 uchun bog' tartibi 1. Unga ko'ra an'anviy bir bog'li $F - F$ struktura mos keladi. Azot N_2 molekulasida

uchun konfiguratsiya $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_g^4$ va $b = \frac{1}{2}(2 + 2 + 4 - 2) = 3$. Bog' tartibi uch bo'lgan holat uchun atomlar orasida uchlamchi bog'lanish bo'lgan $N \equiv N$ struktura mos keladi. Bunday yuqori bog' tartibini molekulaning yuqori entalpiyasi (946 kJ mol^{-1}) tasdiqlaydi, yana bir yuqori bog' tartibli molekula keltiring.

Izoelektronli molekula va ionlar uchun bog' tartibi bir xil bo'ladi, masalan F_2 va O_2^- uchun bog' tartibi 1. CO ning bog' tartibi unga izoelektronli N_2 kabi 3 bo'lib, $C \equiv O$ strukturasiga mos. Biroq bog' tartibini bunday aniqlash geteroyadroli molekular uchun juda oddiy hisoblanadi.

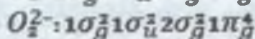
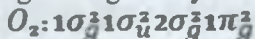
Misol uchun, molekulyar orbitalar qayta hisoblashda va dagi katta bog'lamaydigan orbitallarni b hisoblashda O va C orasida lokallashgan deb qarab hisobga olmaslik kerak. Bunda olingan bog' tartibi o'zgarmaydi. Darsda bog' tartibini hisoblashda karrali bog'lanishlarni hisobga olish, lekin b ning natijasini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

Bog' tartibini aniqlash faqat bitta orbital band qilish imkoniyatini bildiradi. Masalan: O_2 uchun bog' tartibi 1,5 ga teng. Chunki $1\pi_g^4$ bo'shashtiruvchi orbitalda 3 ta elektron mavjud. N_2 dan bitta elektron chiqib ketishi bog' tartibini 3 dan 2,5 ga o'zgartiradi, chunki N_2 hosil bo'ladi. Bu bog' tartibining kamayishi bog' energiyasini (946 dan 855 kJ/mol gacha) va bog' uzunligini N_2 da 109 pm dan N_2 da 112 pm gacha o'zgartiradi.

2.1. Misol. Bog' tartibini belgilash

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

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



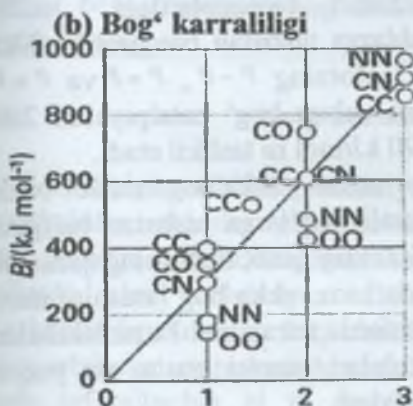
Bu yerda va orbitallar bog'lovchi, lekin, va orbitallar bo'shashtiruvchi bo'lib, ularning bog' tartibi

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

$$O_2^-: b = \frac{1}{2} (2 + 2 - 2 + 4 - 3) = 1.5$$

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

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



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

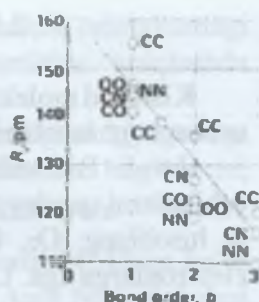
Asosiy tushunchalar: bog' tartibi oshishi bilan atomlar jufti orasidagi bog' mustahkamligi ortib, bog' uzunligi qisqaradi.

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

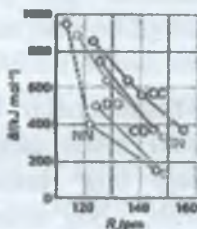
Bog' tartibi ortsa, bog' hosil bo'lish entalpiyasi ham ortadi.

Bog' tartibi ortsa, bog' uzunligi kamayadi.

Bu tendensiyalar 2.16 va 2.17-rasmlarda ko'rsatilgan. Bog'liqlik turli elementlarda farq qiladi. 2 davrdagi bog'liqlik C – C bog'lanishlarda zaif, qo'sh bog'lanishning mustahkamligi C = C yakka C – C bog'lanishning mustahkamligidan ikki barobar kamroq. Bu ayniqsa organik kimyoda to'yinmagan birikmalarning reaksiyaga kirishishida yaqqol ko'rinadi. Masalan, yakka bog'lanishli birikmalarga nisbatan eten ca etinning polimerlanish reaksiyalarining energetik jihatdan afzalligi (katalizator ishlatilmasa) da ko'rinadi. Bu bog'liqlikni uglerodning boshqa elementlar bilan hosil qilgan birikmalarida ham hisobga olish kerak. $N = N$ qo'sh bog'lanishi mustahkamligi (409 kJ/mol) $N - N$ yakka bog'lanishnikidan (163 kJ/mol) ikki barobar ko'proq, uchlamchi bog'lanishniki $N \equiv N$ esa (946 kJ/mol) besh barobar ko'proq.



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



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

shu jumladan. P_2 fosfor molekullari yuqori bosim va yuqori haroratda oraliq holatlardagina mavjud.

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

Bog' entalpiyasi ortsa, bog' uzunligi kamayadi.

Bu karrali NN bog'lari polimerlar va uch o'lchamli birikmalardagi oddiy bog'lanishlarga nisbatan barqarordir. Mos ravishda fosforning $P - P$, $P = P$ va $P \equiv P$ birikmalari uchun bog' entalpiyalari 200, 310 va 490 kJ/mol ni tashkil etadi.

Fosfor uchun yakka bog'lanishli birikmalar karrali bog'larga nisbatan barqaror bo'ladi. Shunday qilib, fosforning qattiq birikmalarida ham yakka bog'lanishlar mavjud: oq fosforda tetragonal P_4 molekullari

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

2.2. Misol.	Bog' tartibi, bog' uzunligi va bog' mustahkamligi orasidagi bog'liqlikni aytib berish.
2.2-misolda hisoblangan kislorod molekulasida O_2, superoksid O_2^- va peroksid ionlari O_2^{2-} uchun bog' tartibidan foydalanib, bog' uzunligi va mustahkamligi orasidagi bog'liqlikni ko'rsating. Javob. Biz bog' tartibi ortganda bog' entalpiyasi ortishini eslashimiz kerak. Bog' tartibi O_2, O_2^- va O_2^{2-} uchun 2, 1.5 va 1 ga teng. Shuning uchun, bog' entalpiyalari, va $O_2^{2-} < O_2^- < O_2$ tartibida ortishi kutiladi. Bog' uzunligi bog' entalpiyasi ortgani sayin kamayadi, demak bog' uzunligi qarama-qarshi o'zgarishi kerak $O_2^{2-} > O_2^- > O_2$. Bu bashoratlarni gaz holatdagi O-O (146 kJ/mol) va O=O (496 kJ/mol) bog'lanishlar entalpiyalari shuningdek, mos ravishda 132pm va 121pm bog' uzunliklari isbotlaydi. Mustaqil topshiriq. C-N, C=N va C≡N bog'lari uchun bog' tartibi, bog' uzunligi va bog' mustahkamligi orasidagi bog'liqlikni aytib bering.	

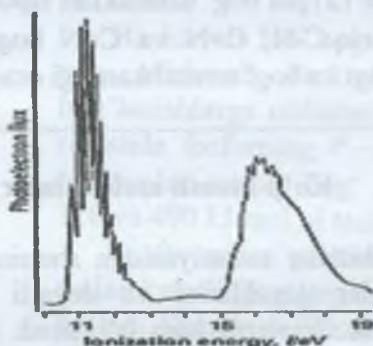
Ko'p atomli molekullar

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

Biz ularni shakliga ko'ra σ va π , molekulyar orbitallardagi energetik holatlariga ko'ra turli energiyali bo'lishini 2.8. bo'limda ko'rib chiqqanmiz. Shu tartib ko'p atomli molekullarning molekulyar orbitallarini muhokama qilishda ham ishlatiladi. Biz

ularni o'rganishda kuchli yondoshishimiz kerak chunki, ikki atomli molekularning molekulyar orbitallaridan ancha murakkabdir. Shu sababli ko'p atomli molekularning muhokamasi ikki bosqichda amalga oshiriladi. Bu bobda biz molekulyar orbitallar shaklini hosil qilish uchun yangi fikrlardan foydalanamiz. 6-bobda ham biz molekularning shakllari va boshqa xususiyatlaridan molekulyar orbitallarni hisoblash uchun o'zaro simmetriya xususiyatlaridan foydalanishni muhokama qilganmiz. Bu bobda ham ular qisqacha tarzda tushuntiriladi.

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



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

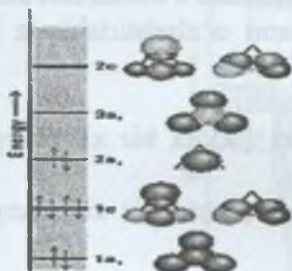
(a) Ko'p atomli molekulyar orbitallar

Asosiy tushunchalar: Molekulyar orbitallar shu orbitallarni hosil qiluvchi atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyalaridan iborat; ularning energiyalari gaz fazali fotoelektron spektrlariga

ko'ra belgilanadi va orbitallarning o'zaro ta'siri ularning spektrini tahlil etish orqali aniqlanishi mumkin.

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

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



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

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

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

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

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

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

A Qisqa masala. NH_3 ning fotoelektron spektriga ko'ra, uning sakkizta valent elektronli molekulyar orbitalini tuzish lozim. Bu molekulyar orbital 3 ta $\text{H}1s$, $\text{N}2s$ va 3ta $\text{N}2p$ orbitallarning

kombinatsiyasidan iborat. Bu yettita atom orbitallarda yettita molekulyar orbitallar qurish mumkin (2.20-rasm).

Bu qoidalardan faqat chiziqli tuzilishga ega molekulalarda foydalaniladi, chunki barcha k'op atomli molekulalarda ham qat'iy σ va π holatlar kuzatilmaydi. Shu bilan birga, bu usuldan ikki qo'shni atomning yadrolari orasidagi o'qda joylashgan orbitallarni ifodalash uchun foyqalanish mumkin (Masalan, MO nazariyasini ifodalashda valent bog'lanishlar saqlanib qolishi kerak). Ko'p atomli molekulalarning simmetriyalarini ham 6 bobda tasvirlangan. Hozirda esa biz keyingi ma'lumotlarni o'zlashtirishimiz uchun quyidagilarni bilishimiz kerak:

a, b hosil bo'lmagan orbitallarni bildiradi

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

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

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

Orbitallarning yasalishi 6 bobda tasvirlangan, lekin ularning uch o'q bo'ylab o'zgarishini (z bo'ylab) NH_3 molekulasi uchun ko'rib chiqib tasavvur qilish mumkin. Ikkala $N2p_z$ va $N2s$ orbitallar bu o'q atrofida silindrsimon simmetriyaga ega. Uchta $H1s$ orbitallar bir-biriga nisbatan bir xil (2.20-rasmda bir xil rang va hajmda tasvirlangan) holatda tursa silindrsimon simmetriyaga ega bo'ladi. Biz quyidagicha molekulyar orbital tashkil qilishimiz mumkin:

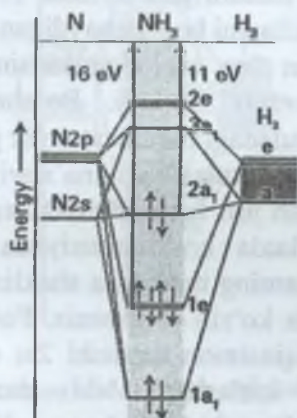
$$\psi = c_1\chi_{N2s} + c_2\chi_{N2p_z} + c_3(\chi_{H1sA} + \chi_{H1sB} + \chi_{H1sC}) \quad (2.9)$$

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

Bu uchta orbital energiyasining ortishi bo'yicha $1a_1$, $2a_1$ va $3a_1$ tartibida joylashadi.

$N2p_x$ va $N2p_y$ orbitallar z – o'qiga nisbatan simmetrik bo'ladi, $H1s$ orbitallar bilan tegishli simmetriyalarni tashkil etish uchun foydalaniladi. Masalan, bunday superpozitsiyalardan biri

$$\psi = C_1\chi_{Nz5} + C_2(\chi_{H1sA} + \chi_{H1sB}) \quad (2.10)$$



2.21-rasm. NH_3 ning molekuly orbitalarning elektron holatlar diagrammasi.

$H1s$ orbitallar kombinatsiyasi $N2p_z$ orbital bilan to'g'ri kelishini 2.20 rasmda ko'rish mumkin. $N2s$ orbitallarni bu superpozitsiyga asosan boshqa N-H bog'lanishlari bilan kombinatsiyasini ko'rib bo'lmaydi. Hosil bo'lgan ikki energiyalari kam farq qiladi. Shunga o'xshash $N2p_y$ ayniy orbitalini ham hosil qilish (6 bobdagi simmetriya ta'riflari orqali) mumkin. Bu misoldagi orbitallar kombinatsiyalarni birlashtirishda $1e$ va $2e$ energiyalarining ortishi kuzatiladi.

Molekuly orbitalarning umumiy energetik holatlar diagrammasi 2.21-rasmda ko'rsatilgan. Asosiy orbitalarning joyini hisoblash va fotoelektron spektrlarning ko'rinishini hisoblab topish mumkin bo'ladi. Bizga ko'rinishicha uning fotoelektron spektrida ikkita pik 11eV va 16eV bor, demak ikkita to'lgan orbitallar

mavjud. Uchinchi to'lgan orbital nurlanishning 21eV unintervalidan tashqarida bo'ladi.

Bu fotoelektron spektr sakkiz elektronli to'lgan orbitallarni tasvirlaydi. Bu elektronlarning energetik jihatdan eng past energetik holatda to'gri kelishi molekulyar orbitallarni tuzishda esda saqlash lozim. Birinchi ikkita elektronni ga kiritib uni to'ldiring. Keying to'rttasini juft holatda 1e orbitalga kiritib uni to'ldiring. So'nggi ikkitasini bog'lamaydigan orbitalligini hisoblab faqat N atomi uchun $2a_1$ orbitalga kiriting. Olingan umumiy konfiguratsiya $1a_1^2 1e_g^2 2a_1^2$ bo'ladi. Bo'shashtiruvchi orbitallar yo'qligi tufayli molekuladagi barcha atomlar past energetik holatda bo'ladi. Bunda NH_3 molekulasidagi ana'anviy qarashlarda mavjud bo'lan taqsimlanmagan juft ham HOMO $2a_1$ da saqlanib, faqat N atomiga tegishli holatda konfiguratsiyada ishtirok etadi. Biz taqsimlanmagan juftlarning molekula shaklini ifodalashda muhim ekanligini 2.3 qismda ko'rib o'tganmiz. Fotoelektron spektrning 11eV dagi keng to'lqinsimon tuzilishi $2a_1$ dagi taqsimlanmagan elektron juftlarning ionlashgan NH_3 molekulasidan ajralishi natijasidir. Fotonlanish spektrlarda keng polosali to'lqinlarni hosil qiladi.

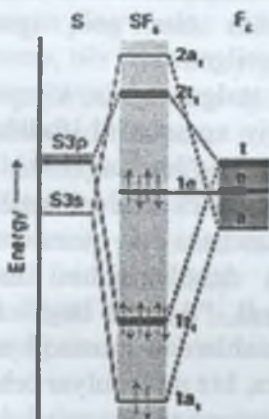
(b) Molekulyar orbitallarda gipervalentlikning taqsimlanishi

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

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

Biz SF_6 ni qarasak, oltita S-F bog'lanishlarni hosili qilish uchun 12 ta valent elektronlar qatnashgani uchun gipervalentlik mavjud. Oddiy bazis atom orbitallari bo'yicha S atomining valent orbitalidagi s va p orbitallari va oltita fluor atomining p-orbitallari S atomiga yo'nalgan bo'ladi. Ularning energiyasi ko'proq S atomiga yaqin bo'ladi, chunki biz F2s orbitallar o'rniga F2p orbitallardan foydalanamiz. Bunda molekulyar orbital hosil bo'lishida o'nta

atom orbitallari ishtirok etadi. Hisoblashlar to'rtta bog'lovchi va to'rtta bo'shashtiruvchi orbital borligini, qolgan ikki orbital esa bog'lamaydigan orbital ekanligini ko'rsatadi (2.22-rasm).



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

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

orbitallarning mavjudligi va katta atomlar atrofida kichik atomlarning to'planishidagi bog'liqliklarni ham tushuntiradi.

(c) Lokallanish

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

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

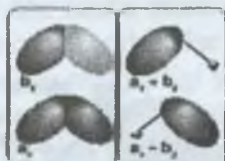
2.4- jadval

Lokallashish va delokallashish tushunchalarining xususiyatlari haqida umumiy ma'lumotlar

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

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

H_2O molekulasini ko'rib chiqaylik. Delokallashish ta'rifiga ko'ra, ikkita egallangan bog'lovchi orbitalar $1a_1$ va $1b_2$ 2.23-rasmda berilgan. Ammo, biz $1a_1 + 1b_2$ yig'indida $1b_2$ ning manfiy yarmi $1a_1$ orbitalning yarmini bekor qilishidan O va boshqa H atomi oralig'ida lokallashadi. Bundan $1a_1 - 1b_2$ ayirmada ham $1a_1$ ning yarmi ikkinchisining yarmini deyarli bekor qilishidan orbitalar boshqa juft atomlar oralig'ida lokallanadi. Shuning uchun delokallashgan orbitallarning yig'indisi va ayirmasidan lokallangan orbitalar hosil bo'ladi (va aksincha). Bu bir xil elektronlarni tavsiflovchi ikkita kattalik bo'lib, bulardan birini boshqasidan yaxshiroq deb bo'lmaydi.



2.23-rasm. H_2O molekulasida ikkita band $1a_1$ va $1b_2$ orbital-larning yig'indisi va ayirmasi.

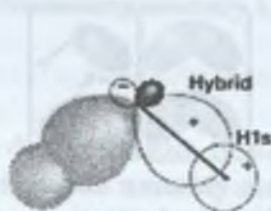
2.4-jadvalda turli kattaliklar uchun lokallashish yoki delokallashish tavsillarini ishlatish takliflari berilgan. Umuman olganda delokallashish tavsiflari butun molekulaning xususiyatlariga bog'liq kattaliklarda zarurdir. Bunday xususiyatlarga elektron spektrlar (UB va ko'rinadigan soha), fotoionlanish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

(d) Lokallashgan bog'lar va gibridlanish

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

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

Biz molekulyar orbitallarni barcha atom orbitallarining simmetriyalari uchun tegishli deb qaraymiz. Shu bilan birga, aralash orbitallarni shakllantirishda gibrid orbitalardan (misol uchun, H_2O dagi O atomi) ham lokallashgan molekulyar orbitallarni hosil qilish uchun foydalaniladi. Masalan suvdagi OH bog'larning hosil bo'lishida $Hg'1s$ orbitallar va O_{2s} va O_{2p} orbitallardan iborat gibrid orbital qo'llanilishi mumkin (2.24 - rasml).



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

Biz ko'rib chiqdikki, fazoda s va p orbitallarning aralashishidan hosil bo'lgan gibrid orbitallar fazoda aniq yo'nalgan tetragonal shaklga ega bo'ladi. Gibrid orbitallarni lokallashgan molekulyar orbitallarni qurishda ham qo'llash mumkin. Masalan, to'rt bog'lanishli CF_4 da gibrid orbitallar va F 2p bog'lovchi va bo'shashtiruvchi lokallangan orbitallar hosil bo'lishi mumkin. Xuddi shunday, BF_3 ning elektronning taqsimlanishi B-F σ orbitallarni tasvirlashda biz F2p orbital bilan gibrid sp^2 orbitallarning lokallanishidan foydalanishimiz mumkin. PCl_5

molekulasidagi lokallangan orbitallarni beshta P-Cl σ bog'larining beshta trigonal piramida shaklidagi sp^3d gibrid orbital bilan Cl atomining 2p orbitallaridan tashkil etiladi. Xuddi shunday biz oltitita lokallashgan orbitallarni shakllantirishda (masalan SF₆) esa bizga ikkita d orbital kerak: oltita oktaedrik sp^3d^2 gibrid orbitallar qatnashadi.

(e) Elektron tanqisligi

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

Elektron taqchil birikmalar borligi VB nazariyasi tushuntira olmadi, Luis ning fikriga ko'ra elektronlar soniga teng bog'lanishlar hosil bo'lishi yetarli emas. Bu holatni diboran B₂H₆ (17) da eng oson ko'rsatish mumkin. Bu yerda 12 ta valent elektron bo'lsada, Luisning yondashuviga ko'ra esa sakkiz juft elektron sakkizta orbital hosil qiladi.



diboran B₂H₆ (17)

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



2.25-rasm. B₂H₆ dagi ikkita B atomi va bitta H atomi orasida vujudga kelgan molekulyar orbitallar

Biz ishlab chiqqan MO_s ga ko'ra bu bo'lanishni tushuntirish uchun termina BH fragmentlar yoki BHB ko'priklari bor deyish kerak. Lokallashgan MO_s da terminal B_H bog'larni ikki atomning orbitallaridan (H_{1s} va B_{2s2p} gibrid) dan hosil bo'ladi. Molekulyar orbitallarda BHB ko'priksimon fragmentlarni B atomining ikkita B_{2s2p} gibrid orbitallari va H atomining H_{1s} orbitallarining ular o'rtasidagi cho'zilgan chiziqli kombinatsiyasi hosil qiladi (2.25-rasm.). Uchta atom orbitallardan uchta molekulyar orbital hosil bo'ladi: biri bog'lovchi, biri bog'lamaydigan va uchinchi esa bo'shashtiruvchi. Bog'lovchi orbitalning ikkita elektroni BHB fragmentni ushlab tura oladi. Bu fikrga ko'ra ikkinchi BHB ko'priki hosil bo'lishidan molekulyar orbitallar molekulalarni o'zaro bog'laydi. Shunday qilib, umumiy 12 ta elektronlar molekula barqarorligini ta'minlaydi, chunki olti juft molekulalararo yoyiladi.

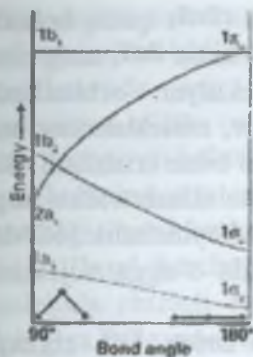
Elektronlar tanqisligi faqat borda emas (birinchi tushuntirilgan) balki, karbokationlarda va bizda keyin uchraydigan boshqa birikmalarda ham mavjud.

2.11. Molekulyar orbitallarga ko'ra molekulaning shakli

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

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

2.26-rasmda XH_2 molekulasida uchun Uolsh diagrammasi keltirilgan. Uolsh diagrammasi maxsus bog'liqlik diagrammasi bo'lib, u bir parametrlarning (masalan, bog' burchagi) boshqasiga aylanishini ko'rsatadigan diagrammadir; biz keyinchalik boshqa misollarni ham ko'rib chiqamiz.



2.26-rasm. XH_2 molekulasi uchun Uolsh diagrammasi.

Uolsh diagrammasi delokallashgan molekulyar orbitallar tuzilishini tahlil qilib unga oddiy tasvirlash yondoshuvni qabul qilgan va 1953-yilda ketma-ket bir nechta klassik maqolalar chop etgan A.D.Uolsh tomonidan ishlab chiqilgan edi. Bunday diagrammalar ko'p atomli molekullarning shakli, spektrlari va reaksiyalarini tushuntirishda muhim rol o'ynaydi. XH_2 diagrammasi qanday tarkibga egaligi va har bir molekulyar orbitalning energiyasini hisobga olgan holda bog' burchaklari 90° dan 180° gacha qilib quriladi.

Molekulyar orbitallar X ning 2s, $2p_x$, $2p_y$ va $2p_z$ atom orbitalari va ikkita H atomining 1s orbitalaridan hosil qilingan. X ning molekulyar orbitalarini hosil qilishdan oldin, H1s orbitalarining mumkin bo'lgan kombinatsiyalarini qarab chiqaylik. H1s orbitalarning ϕ va ϕ chiziqli kombinatsiyalarining shakli 2.27. rasmda ko'rsatilgan. Bu kabi "moslashgan simmetriya" tushunchasi keyinchalik ko'pchilik tushunmovchiliklarni tushuntirdi. Molekulyar orbitallarda molekullar burchaklarini ko'rish mumkin:

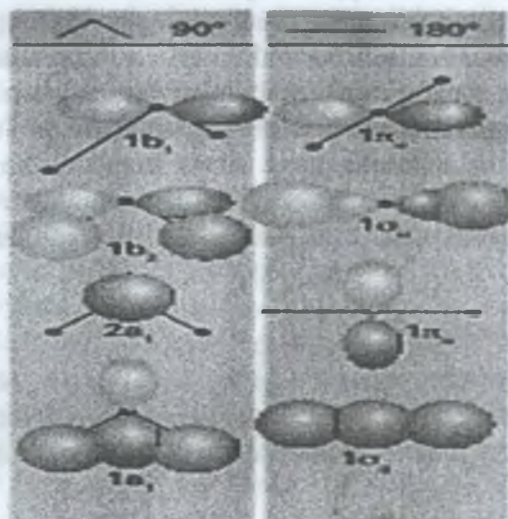
$$\begin{aligned}\psi_{a_1} &= c_1\chi_{1s} + c_2\chi_{1p_z} + c_3\phi, \\ \psi_{b_1} &= \chi_{1p_x} \\ \psi_{b_2} &= c_4\chi_{1p_y} + c_5\phi.\end{aligned}\quad (2.11)$$

Bu yerda uchta a_1 va ikkita b_2 orbitalar bor; boshqa turdagi past energiyali orbitalarni 2.27-rasmning chap tomonida ko'rish mumkin. Chiziqli molekullarda esa quyidagi molekulyar orbitalar bor:

$$\begin{aligned}\psi_{\sigma g} &= c_1\chi_{1s} + c_2\phi, \\ \psi_{\pi u} &= \chi_{1p_y} \quad \text{va} \quad \chi_{1p_z} \\ \psi_{\sigma u} &= c_3\chi_{1p_y} + c_4\phi.\end{aligned}\quad (2.12)$$

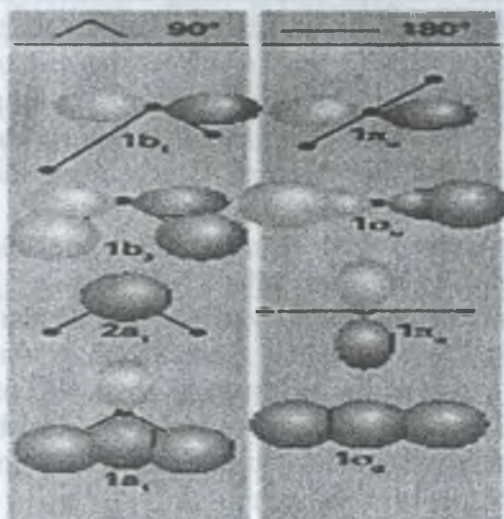
Bu orbitalarni 2.28-rasmning o'ng tomonida ko'rish mumkin. 90° da XH_2 dagi bitta $1a_1$ juda kam energiyali molekulyar orbitalda qurilgan. Orbital energiyasi kamayganda H-H bog' burchagi 180° gacha o'zgaradi, chunki $2p_z$ orbitalning ϕ bilan ta'siri kamayadi.

oddiy molekullarga gaz fazadagi BeH_2 kiradi (BeH_2 qattiq holatda polimer to'rtta birikkan kompleks holatida bo'ladi). BeH_2 ning bitta molekulasida eng kam energiyali molekulyar orbitallarda joylashgan to'rtta valent elektronlar bor. Agar, molekulaning eng kam energiyali holatiga burchak hosil bo'lishi bilan erishiladi. Biz molekulaning eng energiyali holatlarining stabillashuvidan bog' burchagi hosil bo'ladi deb hisoblaymiz. Biz keyinchalik HOMO ning (bog' burchagi ortishida) diagrammada o'ngga siljishini, molekula chiziqli bo'lsa umumiy energiya o'zgarmaydi deb qayd etiladi. Shu tariqa, BeH_2 chiziqli bo'lsa, uning konfiguratsiyasini $1\sigma^2 2\sigma^2$ bo'ladi. CH_2 da, BeH_2 ga nisbatan yana ikki elektron bo'lgani uchun uchta orbital to'lgan bo'lishi kerak. Bu holda, eng kam energiyali holatda molekula burchakli bo'ladi va uning konfiguratsiyasi $1a_1^2 2a_1^2 1b_1^2$



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

oddiy molekullarga gaz fazadagi BeH_2 kiradi (BeH_2 qattiq holatda polimer to'rtta birikkan kompleks holatida bo'ladi). BeH_2 ning bitta molekulasida eng kam energiyali molekulyar orbitallarda joylashgan to'rtta valent elektronlar bor. Agar, molekulaning eng kam energiyali holatiga burchak hosil bo'lishi bilan erishiladi. Biz molekulaning eng energiyali holatlarining stabillashuvidan bog' burchagi hosil bo'ladi deb hisoblaymiz. Biz keyinchalik HOMO ning (bog' burchagi ortishida) diagrammada o'ngga siljishini, molekula chiziqli bo'lsa umumiy energiya o'zgarmaydi deb qayd etiladi. Shu tariqa, BeH_2 chiziqli bo'lsa, uning konfiguratsiyasini $1\sigma^2 2\sigma^2$ bo'ladi. CH_2 da, BeH_2 ga nisbatan yana ikki elektron bo'lgani uchun uchta orbital to'lgan bo'lishi kerak. Bu holda, eng kam energiyali holatda molekula burchakli bo'ladi va uning konfiguratsiyasi $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2$



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

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

BeH_2	BH_3	CH_2	NH_2	OH_2
180°	131°	136°	103°	105°

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

2.8. Misol.	Uolsh diagrammasi yordamida taxminiy shaklni aniqlash
XH_2 molekulalar uchun Uolsh diagrammasi asosida H_2O molekulasi shaklini taxminiy ayting. Javob. Biz 90° va 180° lar oralig'idagi tegishli holatni aniqlashda Uolsh diagrammasini valent elektronlar yoki molekulyar orbitalar bilan to'ldiriladi. Natijada molekulaning burchakli yoki chiziqli holati baholanadi. Bu holda biz XH_2 molekula uchun 2.27-rasmda ko'rsatilgan gorizontal o'qning kerakli sakkizta elektron sig'dira oladigan diagrammasi tanlanadi. Natija konfiguratsiyasi: $1a_1^2 2a_1^2 1b_1^2 1b_1^2$. $2a_1$ band bo'lganligi uchun nochiziqli molekulaning energetik holati chiziqli molekulanikidan kamroq bo'ladi. Mustaqil topshiriq. 3 davr elementlaridan qaysi birining XH_2 molekulalari chiziqli bo'lishi kutiladi. Agar shunday bo'lsa?	

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

Struktura va bog' xususiyatlari

Kimyoviy bog'lanishlarning ayrim xususiyatlari elementlarning turli birikmalari uchun bir xil bo'ladi. Agar shunday bo'lganida, biz bilamizki H_2O dagi $O-H$ bog'ining mustahkamligi bilan CH_3OH dagi $O-H$ bog'larining mustahkamligini bir xil deb

qarashimiz mumkin. Shuning uchun biz ushbu bo'limda bog'lanishning asosiy ikki xususiyati: bog' mustahkamligi va bog' uzunligi tushunchalarini ko'rib chiqamiz. Shuningdek biz oddiy noorganik birikmalarning shakllarini tushuntirishni kengroq ko'rib chiqamiz.

2.12. Bog' uzunligi

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

Bog' uzunligi ikki bog'langan atomlar yadrolari orasidagi muvozanat masofa hisoblanadi. Bog' uzunligi haqidagi adabiyotlarda keltirilgan aniq ma'lumotlar asosan difraksion rentgenografiya usulida olingan (8.1 bo'lim). Gaz fazadagi moddalarning bog' uzunliklari esa asosan IQ spektroskopiya yoki elektron difraktometriya orqali aniqlanadi. 2.5-jadvalda ba'zi xususiyatlarning qiymatlari keltirilgan.

2.5-jadval.

Muvozanat bog' uzunliklari $\frac{R_e}{\text{pm}}$

H_2^+	106
H_2	74
HF	92
HCl	127
HBr	141
HI	160
N_2	109
O_2	121
F_2	144
Cl_2	199
I_2	267

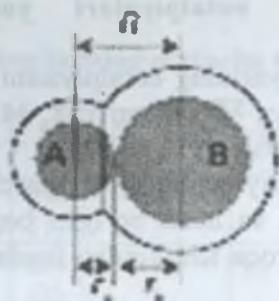
Birinchi yaqinlashish uchun, bog' uzunligining muvozanat holatini qarashda bog'lanishda ishtirok etadigan juftliklar atomdan chiqib ketadi deb hisoblanadi.

Kovalent bog'larda har bir atomning qo'shgan hissasi uning kovalent radiusi deyiladi (18). 2.6-jadvaldagi ma'lumotlardan foydalanib biz $P-N$ bog'I uzunligini $110\text{pm} + 74\text{pm} = 184\text{pm}$ deb hisoblashimiz mumkin, lekin tajribada ko'pchilik moddalarda bu bog'lanish uzunligi 180pm ekanligi aniqlangan. Iloji boricha eksperimental bog' uzunliklaridan foydalanish kerak, lekin ma'lumotlar bo'lmagan holatlar uchun ehtiyot shart kovalent radiuslarni ham bilib qo'yish kerak. Kovalent radiuslar, metall va ion radiuslaridan (1.9a-bo'lim) davriy jadvaldagi o'rni bo'yicha farq qiladi. Ikki ta'sirlashayotgan atomlar orasida kovalent radiuslargacha bo'lgan masofada bog'lanishlar hosil bo'lsa, undan yaqinda ularning valent elektronlari o'zaro itarisha boshlaydi. Kovalent radiuslar ikki bog'langan atomlar orasidagi masofa hisoblanadi. Bog'langan atomlarning qo'shni bog'lanmagan atomlarning bog'lanmagan elektronlari va yardolari orasida itarilish vujudga keladi, bu holat Vander-Vaals radiuslar deyiladi (19).

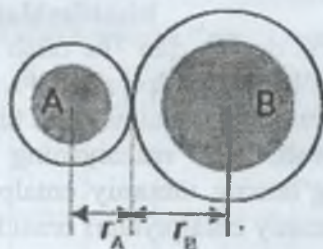
2.6 jadval.

Kovalent radiuslar, r_{kov}

H			
37			
C	N	O	F
77 (1)	74 (1)	66 (1)	64
67 (2)	65 (2)	57 (2)	
60 (3)	54 (3)		
70 (a)			
Si	P	S	Cl
118	110	104 (1)	99
		95 (2)	
Ge	As	Se	Br
122	121	117	114
	Sb	Te	J
	141	137	133



18 Covalent radius



19 van der Waals radius

Van der Vaals radiuslari kristallardagi atomlarning joylashishini, o'zgaruvchan shaklli va biologik makromolekularlar strukturasini o'rganishda muhim ahamiyatga ega (27 bob).

2.13. Bog' mustahkamligi

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

AB bog'ning mustahkamligi termodinamik jihatdan

$$AB(g) - A(g) + B(g)$$

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

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

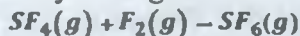
O'rtacha bog' entalpiyalarini reaksiyalarning entalpiyalarini qarash uchun foydalanish mumkin. Ammo haqiqiy termodinamik natijalardan farq qilishi mumkinligi uchun ulardan foydalanish cheklangan. Masalan, Si-Si bog'lanish entalpiyasi $Si_2(CH_3)_4$ da 322 kJ/mol dan Si_2H_6 da 226 kJ/mol gacha o'zgaradi. 2.7-jadvalda bu sohadagi oxirgi ma'lumotlar bo'lib, ulardan reaksiya entalpiyalarini taxminiy hisoblashda foydalanish mumkin.

2.9 Misol O'rtacha bog' entalpiyalari yordamida hisoblashlar

25°C da SF_4 dan SF_6 olish reaksiyasining entalpiyasini o'rtacha bog'lanish entalpiyalari F_2 , SF_4 va SF_6 uchun 158, 343 va 327 kJ/mol ekanligini nazarda tutib hisoblang.

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

Jarayon tenglamasi:



Bu reaksiyada bir mol $F-F$ va to'rt mol $S-F$ bog'larini parchalanishidan chiqqan energiya $158 + (4 \cdot 343) = +1530 \text{ kJ}$. Bu energiya musbat bo'ladi, chunki bog'lar uzilmoqda. 6 mol $S-F$ (SF_6) bog'larning hosil bo'lishida esa $6 \cdot (-327) = -1962 \text{ kJ}$. Bu energiya manfiy bo'ladi, chunki bog' hosil bo'lganda energiya yutiladi. Umumiy holat entalpiyasi esa:

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

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

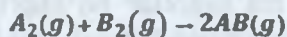
2.9 mustaqil topshiriq. Reaksiyaning S_0 (siklik) va H_2 dan H_2S hosil bo'lish entalpiyasini hisoblang.

2.14. Elektromanfiylik va bog' entalpiyalari.

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

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

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



2.7- jadval

Bog'larning o'rtacha entalpiyalari. B/kJ ·mol⁻¹

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

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

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

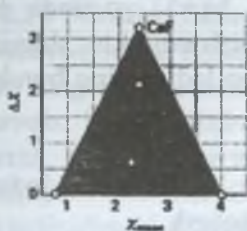
bundan

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

$B(A - B)$ ni $A - B$ bog'ning o'rtacha entalpiyasidir. Shunday qilib, ion bog'ning to'liq funksiyasiga ko'ra, $A - A$ va $B - B$ bog'larning o'rtacha entalpiyalari qancha katta bo'lsa $A - B$ qutblanishi shuncha katta bo'ladi. Pauli elektromanfiyligi elementning oksidlanish darajasi ortishi bilan ortadi, 1.7-jadvalda elementlarning eng ko'p uchraudigan oksidlanish darajalari uchun keltirilgan.

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

Ion bog'lanish elektromanfiyliklar farqining kattaligi bilan xarakterlanadi. Bir elementning elektromanfiyligi juda katta, ikkinchisini juda kam bo'ladi yoki o'rtacha elektromanfiylik qiymati olinadi. Masalan, CsF uchun $\Delta\chi = 3.1$ va $\chi_F = 2.3$ bo'lganligi uchun uchburchakning "ion" tepaligida yotadi. Kovalent bog'lanish elektromanfiyliklar farqining kichikligi bilan xarakterlanadi. Bunday moddalar uchburchakda yo'q. Kovalent bo'lanishli binary birikmalar metallmaslardan tarkib topgani uchun ular katta elektromanfiylikka ega. Bu uchburchakda kovalent hudud yo'q. Uchburchakning bu burchagida F_2 joylashgan, unda



2.29-rasm. Katelaar uchburchagi

burchakni Cs egallagan chunki, $\Delta\chi = 0$ va $\chi_0 r = 0.79$ (Pauli elektromanfiylikining eng kichik qiymati). Ketelaar uchburchagining afzalligi oddiygina elektromanfiylikni bilish orqali birikmalardagi bogʻlanishlarning ion, kovalent yoki metall tabiatini farqlash imkonini beradi.

Qisqa masala. MgO uchun $\Delta\chi = 3.44 - 1.34 = 2.1$ va $\chi_0 r = 2.38$. Bu koʻrsatkichlarga koʻra u uchburchakning ion hududida joylashadi. Aksincha, SiO_2 uchun $\Delta\chi = 2.58 - 1.90 = 0.68$ va $\chi_0 r = 2.24$. Bu koʻrsatkichlarga koʻra MgO va SiO_2 ni past kovalent bogʻlanish hududida joylashadi.

2.15. Oksidlanish darajalari

Asosiy tushunchalar: oksidlanish darajasi 2.9 jadvaldagi qoidalarga koʻra aniqlanadi.

Oksidlanish darajasi N_{ox} ion xususiyatlarining orttirib koʻrsatilishidir. Bu holatni koʻproq elektromanfiylik katta atom ikkita elektronni butunlay olib qoʻygan holat deb qarash mumkin. Oksidlanish darajasi, oʻzini zaryadi bilan birga alohida bir zarracha sifatida qaraladi. Shunga koʻra, atomning bir oksidlanish darajasi va shu oksidlanish darajasiga muvofiq holatlari ham boʻlishi mumkin. Ishqoriy metallar eng past elektromanfiy elemental boʻlib, ularni har doim M^+ sifatida qarash mumkin va +1 oksidlanish darajali boʻladi. Kisloroddan faqat F elektromanfiyroq, shuning uchun biz F dan boshqa birikmalarida kislorodni O^{2-} holatida deb qarashimiz mumkin va uning oksidlanish darajasi -2 boʻladi. Xuddi shunday, NO_3^- ioni tarkibi $N^{+5}(O^{2-})_3$ boʻladi va azot atomining bu

birikmadagi holati +5 bo'lib, N (V) yoki N(+5) yoziladi. Bu natijalardan manfiy holatlar uchun ham qo'llash mumkin, shuning uchun kislorodning oksidlanish darajasi -2 bo'ladi, uning bunday birikmalari juda ko'p.

2.8- jadval

Oksidlanish darajalarini aniqlash

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

Amalda oksidlanish darajasi oddiy hisoblarni (2.8 jadval) bajarish orqali aniqlanadi. Ushbu qoidalar birikmalarni "mutloq ion" ko'rinishida tushuntiradi, shuning uchun amalda bo'lmasada, kislorodning manfiy zaryadlarni soniga ko'paytirish orqali ham boshqalarining oksidlanish darajalarini aniqlash mumkin. Oksidlanish darajasining bu xususiyatlariga 5 bobda yana qaytamiz. Ko'pchilik elementlar, jumladan, d-elementlar, galogenlar, azot va b. uchun asosiy oksidlanish darajalari 2.8 jadvalda keltirilgan.

2.10 Masala	Elementning oksidlanish darajasini aniqlash
--------------------	--

Vodorod sulfid H_2S dagi H ning, permanganat ionidagi MnO_4^- dagi Mn ning oksidlanish darajasi qanday?

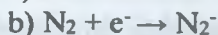
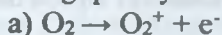
Javob. Biz 2.9-jadvalda berilgan qoidalar asosida ishlashimiz kerak. (a) umumiy zaryad 0 ga teng bo'ladi; demak, $2N_{\text{ox}}(\text{H}) + N_{\text{ox}}(\text{S}) = 0$. Metalmaslar bilan birikmalarda $N_{\text{ox}}(\text{H}) = +1$ ekanligidan $N_{\text{ox}}(\text{S}) = -2$ bo'ladi. (b) barcha atomlarning oksidlanish darajalari yig'indisi -1 bo'lishi kerak. $4N_{\text{ox}}(\text{O}) + N_{\text{ox}}(\text{Mn}) = -1$ va $N_{\text{ox}}(\text{O}) = -2$ ekanligidan $N_{\text{ox}}(\text{Mn}) = -1 - 4(-2) = +7$. Bu birikmada Mn (VII) bo'ladi. Uning rasmiy nomi ham tetraoksisimarganets (VII) ion.

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

Nazorat savollari va masalalar:

1. Kimyoviy bog' hosil bo'lish sabablari nimada?
2. Kimyoviy bog'ning geometrik va energetik ko'rsatkichlari.
3. Kimyoviy bog'larning turli xilda bo'lishiga sabab nima?
4. Kimyoviy bog' xilining modda xossasiga ta'siri.
5. Quyidagi moddalarda kovalent bog'lanishni hosil bo'lish mexanizmi qanday? NH_4^+ , H_3O^+ , BF_4^- .
6. Qanday bog'lanishlar σ - bog'lanish, π -bog'lanish deyiladi?
7. Ion bog'lanishning to'yinmovchanligi va yo'naluvchanlikka ega emasligining asosida qanday sabab yotadi?
8. Bog'ning elektrmanfiyligi va entalpiyasi.
9. Molekulyar orbitallar atom orbitallarning chiziqli kombinatsiyasi sifatida.
10. Molekulyar orbitallarni ifodalash.
11. VBU va MOU ni o'zaro taqqoslash.
12. N_2^+ , N_2 , O_2 , F_2 zarracha va molekularining tuzilishini MOU vositasida tushuntiring.
13. MO usuli molekular orbitallari konfiguratsiyasi asosida
 - a) S_2 ,
 - b) Cl_2 molekularining bog' tartibini aniqlang.

14. Quyidagi ionlanish protsesslari bog' uzunligi va tartibining qanday o'zgarishlari bilan yuz beradi:



15. Quyidagi ikki atomli molekula va ionlarning energetik diagrammasini tuzing: H_2^- , Be_2 , O_2 ulardagi bog' tartibini aniqlang. Ko'rsatilgan ion yoki molekulalardan qaysilari paramagnit ekanligini ko'rsating.

16. Kislorod energetik pog'onalari diagrammasidan foydalanib, O_2 ning mavjud bo'lishini tushuntiring.

Mashqlar

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

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

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

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

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

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

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

3 BOB. ODDIY QATTIQ JISMLAR STRUKTURASI

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

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

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

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

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

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

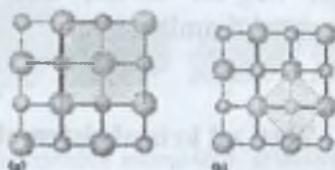
3.1. Elementar yacheykalar va kristall strukturalar

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

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

Kimyoviy element (oddiy modda) yoki birikma kristali atom, ion yoki molekulaning asimmetrik birliklarini tartibli (davriy) ravishda qaytarilishi deb qaralishi mumkin. Fazoviy panjara-bu struktur elementlarni o'rni aniqlovchi nuqtalardan hosil bo'lgan obyektidir. Aniqroq qilib aytganda, fazoviy panjara- bu kristallning asosiy tuzilishini aniqlovchi, bir xil qurshovga (o'ramga) ega bo'lgan, uch o'lchovli cheksiz nuqtalar yig'indisidan iborat. Ba'zi bir xollarda asimmetrik fragmentlar panjara tugunlarida joylashgan bo'ladi, bu esa asosiy shart emas. Panjaraga bir xil struktur birliklar, har bir panjara tuguniga asimmetrik fragment to'g'ri kelgan holda joylashsa, kristallik struktura hosil bo'ladi. Uchlarida joylashgan fazoviy panjara tugunlari bilan tashkil etilgan parallelopiped fazoviy panjaraning kichik bo'lagiga fazoviy panjaraning elementar yacheykasi deb ataladi. Elementar yacheyka tanlashning bir necha usullari bor (3.1-rasm). lekin katta simmetriyaga ega bo'lgan kichkina yacheykalarni tanlash maqsadga muvofiq. 1-

rasmdagi ikki o'lchamli obyektida har xil elementar yacheykalar tanlanadi, ularning har biri parallel ko'chirilishi natijasida boshlang'ich tarkibni takrorlashadi. Shunday qilib, 3.1-rasmda berilgan *a* va *b* elementar yacheykalardan *b* yacheyka afzalroq, chunki u *a* yacheykaga qaraganda kichkinaroq.



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

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

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

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



3.2-rasm. Oddiy elementar yacheyka hajmiy – markazlashgan yuza-markazli

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

3.1-jadval

Yetti xil kristal sistemalar

Sis-tema	Yacheyka parametrlari orasida munosabatlar	Yacheyka birligini ifodalov-chilar	Mavjud simmetriyalar
Triklin	$a \neq v \neq s, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	$a \ b \ c \ \alpha \beta \gamma$	Yuk
Mono-klin	$a \neq v \neq s, \alpha \neq \gamma \neq 90^0, \beta = 90^0$	$a \ b \ c \ \alpha \gamma$	Birta ikkilamchi o'q aylanishi yoki ko'zgudagi tekislik
Orto-rombik	$a \neq v \neq s, \alpha = \beta = \gamma = 90^0$	$a \ b \ c$	Uchta qo'sh perpendikulyarlar yoki kuzgudagi tekislik
Rombo-gedral	$a = v = s, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	a	Birta uchlamchi o'q aylanishi
Tetrago-nal	$a = v \neq s, \alpha = \beta = \gamma = 90^0$	$a \ c$	Bitta to'rtlamchi o'q aylanishi
Geksa-gonal	$a = v \neq s, \alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$	$a \ c$	Bitta olti karrali o'q aylanishi
Kubik	$a = v = s, \alpha = \beta = \gamma = 90^0$	a	To'rtta uchlamchi o'q aylanishidan tetragedralga intiladi

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



*Kubik tetragonal ortorombik monoklin triklinik rombogedral
geksagonal*

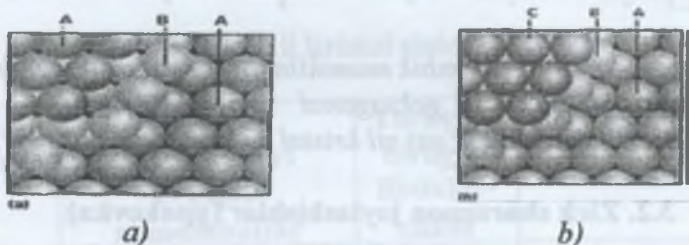
3.3- rasm. Yetti xil kristal sistemalar

3.2. Zich sharsimon joylashishlar (upakovka)

Ko'pchilik metall va ionli birikmalarni qattiq sferada xuddi qismlardan (atom yoki ionlar) tuzilgan deb tassavvur qilish mumkin. Agar bu yerda kovalent bog' yo'nalmagan bo'lsa, bu sferalar birgalikda geometriyaga mos ravishda zich bo'lib, fazoda erkin joylashadi hamda zich upakovkali strukturani hosil qiladi. Bunday strukturada band qilinmagan bo'shliq hajm minimal darajada bo'ladi. Zich upakovkali sferaning koordinatsion soni (eng yaqinida joylashgan qo'shnilar) 12 ga teng bo'lib, geometrik jihatdan ehtimolligi yuqori bo'lgan son. Agar bog' yo'nalgan bo'lsa, hosil bo'lgan struktura zich upakovkali bo'lmaydi va koordinatsion son 12 dan kichik bo'ladi. 3.4-rasmda bir qavatli bir-biriga o'xshash sharlar keltirilgan bo'lib, yonidagi qo'shnisinig eng katta soni 6 ga teng. Ushbu qavatdagi sharlar orasidagi chuqurlariga sharlarni joylashtirib zich upakovkali sharlarning ikkinchi qavati hosil qilinadi. Uchinchi zich upakovkali qavat esa ikki xil yo'l bilan joylashtiriladi va natijada 2 ta politipni hosil qiladi.

Birinchi politipda uchinchi qavatdagi sharlar bevosita birinchi qavatning to'g'risida joylashadi. Bu ABAB... ketma-ketligiga to'g'ri keladi, bu yerda A oldingi A qavatdagi sharlar ketma-ketligini takrorlaydi, xuddi shunga o'xshab B qavat ham. Natijada

geksagonal zich upakovka hosil bo'ladi. Ikkinchi pilitipda uchinchi qavatdagi sharlar birinchi qavatdagi chuqurlarining ustiga o'rna-shadi, ikkinchi qavat birinchi qavatdagi chuqurlarning yarmisini qoplaydi, uchinchi qavat esa qolganlarini qoplaydi va ABCABC... strukturasini hosil bo'ladi, bu yerda C boshqa qavatdagi C qatorini takrorlaydi, lekin A va B qatoriga mos kelmaydi. Bundan kubik-simon zich joylashishlar hosil bo'ladi. Quyida geksagonal GZU(a) va kubiksimon KZU (b) zich upakovkali strukturalar keltirilgan.



3.4-rasm

Metallar va qotishmalarning tuzilishi

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

3.3.Politiplar

Metallarning strukturasini GZU yoki KZU turida bo'lishi ularning atomlarini elektron strukturasiga, qo'shni atomlar bilan o'zaro ta'sirlashish darajasiga hamda bog'larning yo'nalganligiga bog'liq bo'ladi. Aslida, zich upakovkali strukturalar ABAB yoki ABCABC tartibida bo'lishi shart emas. Bundan ham murakkabroq zich upakovkali politiplar uchrashi mumkin, ular A,B va C

qatorlarining murakkabroq takrorlanishi natijasida yoki taxlanish ketma-ketligi tasodifiy bo'lishi natijasida hosil bo'ladi. Masalan, kobalt metalli murakkab politipga misol bo'ladi. 500^o dan yuqori haroratda, kobalt KZU strukturaga ega, lekin sovutilganda fazoviy o'tishlar sodir bo'ladi, ya'ni uning strukturasi tasodifiy atomlarning bog'lanishlaridan iborat bo'lib qoladi, masalan ABACBABABC... Ba'zi na'munalarda kobalt politipi tasodifiy bo'lmaydi, undagi ketma-ket bir necha yuzta qavatdan keyin takrorlanadi.

3.4. Polimorfizm

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

3.5. Metallarning atom radiusi

Metallarning atom radiusi - qattiq birikmadagi atom markazlari orasidagi masofaning yarmiga teng. Lekin panjaraning koordinatsion soni ortishi bilan bu masofa ham ortib boradi. Shuning uchun koordinatsion soni har xil bo'lgan bitta atom strukturaning atom radiusi ham har xil bo'ladi hamda koordinatsion soni 12 ga teng bo'lgan elementning atomi koordinatsion soni 8 bo'lgan atomga qaraganda kattaroq. Bir qancha element va qotishmalarning har xil polimorf formalarining atomlari orasidagi

masofani o'rganish asosida Goldshmit koordinatsion songa bog'liq holda o'rtacha nisbiy atom radiusni keltirib chiqardi.

3.1- jadval

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

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

Goldshmitning bu qoidasidan keyin quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

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

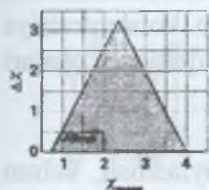
3.6. Qotishmalar

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

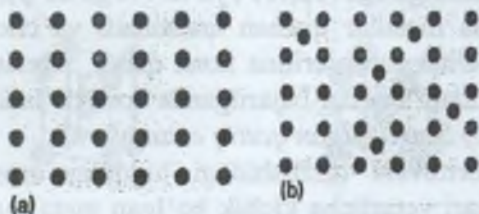
Qotishmalar odatda, ikkita elektromusbat metallardan shakllanadi, shuning uchun ular Ketelaar uchburchakining chap tarafining pastki qismida joylashadi 3.5-rasm.

Qattiq eritmalar ikkiga bo'linadi: singdirilgan qattiq eritmalar va almashilgan qattiq eritmalar. Singdirilgan qattiq eritmalar erigan metallarning atomlari erituvchi metalning bo'shliqlari orasiga joylashadi. Lekin bu ajratish universal hisoblanmaydi, chunki tugunlararo singdirilgan atomlar tartibli joylashgan bo'lishi mumkin va hosil bo'lgan qattiq eritma atom bir qismining boshqa

strukturada almashinishi deb qaralishi mumkin. Qattiq eritmani yangi birikma deb hisoblash mumkin, va uning strukturasiidagi dastlabki metall bilan bog'ni tasodifiy xarakterga ega deb hisoblash mumkin.



3.5-rasm. Qotishmalar Ketelaar uchburchakda joylashishi.



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

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

a) Almashinish qattiq eritmalari.

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

1. Elementlar atom radiuslari bir-biridan 15% dan ko'p farq qilmaydi.
2. Toza metallarning kristallik strukturalari bir xil; atomlar orasidagi yo'naltirilgan o'zaro ta'sir mos tushadi.
3. Ikkala komponent elektrmusbat xarakteri bir-biriga yaqin, aks holda birikma hosil bo'lishi ehtimolligi yuqori.

Natriy va kaliy kimyoviy o'xshash bo'lsa-da va hajmiy markazlashgan tuzilishga ega, natriy atom radiusi ($1,91\text{\AA}$) kaliy atom ($2,35\text{\AA}$) radiusiga nisbatan 19% kam, va ikki metall qattiq eritma hosil qilmaydi. Boshqa tomondan elektrmusbat xarakteri yaqin, d-blok ikki qo'shni elementlari mis va nikel, o'xshash kristall

tuzilishga (TMK) va atom radiuslari qiymatlari yaqin qiymatlarga (Ni 1,25Å°, Cu 1,28Å°, bor yo'g'i 2,3%) ega va nikeldan toza misgacha bo'lgan qattiq eritmalar uzluksiz qatorini hosil qiladi. Misning to'rtinchi davr boshqa qo'shnisi rux ham atom radiusi yaqin qiymatlariga ega (1,37Å°, ya'ni 7% ga ko'p), lekin tuzilishi GZU. Bu holatda metallar qisman aralashadi va cheklangan konsentratsiya intervalida qattiq eritma hosil qiladi. Almashinish qattiq eritmaları yuqoridagi shartlar bajarilganda hosil bo'ladi.

b) Singdirilgan qattiq eritmaları

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

d) Intermetallidlar.

Metallarning suyuq eritmaları sovitilganda dastlabki metallardan farqli aniq tuzilishli fazalar hosil bo'ladi. Bu fazalar intermetallidlar deyiladi. Ularga β -latun (CuZn) va MgZn_2 , Cu_3Au va $\text{Na}_5\text{Zn}_{21}$ tarkibli birikmalar kiradi.

Intermetallidlar ikki metaldan hosil bo'lgan birikmalar.

Ion birikmalar

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

Ko'pgina ion bog'lanishli birikmalar, masalan NaCl va KNO_3 , kation tarkibidan ajralib chiqqan elektronlar anion atrofida stabilashganligi sababli o'zlarining mo'rtligi bilan ajralib turadi.

Bundan tashqari ion bog‘lanishli birikmalar odatda yuqori suyuqlanish temperaturaga va qutbli erituvchilarda erish xususiyatiga ega, ayniqsa suvda. Biroq, CaF_2 bundan mustasnodir, chunki kalsiy florid yuqori suyuqlanish temperaturasiga ega bo‘lishiga qaramay, suvda yaxshi erimaydi.



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

3.7. Ion birikmalarning asosiy struktur turlari

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



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

Binar birikmalar, AX_n .

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

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

a) NaClning kristall panjarasi tasnifi.

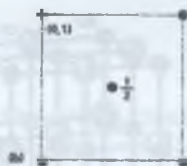
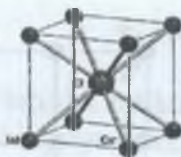
Har bir natriy kationi 6ta xlor anioni bilan, xlor anionlari esa oltita natriy kationi bilan o'ralgan bo'ladi va shu boisdan har bir ionning koordinatsion soni oltiga teng bo'ladi 3.8- rasm.

Osh tuzining elementar yacheyka-

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



3.9-rasm. CaC_2 strukturasi



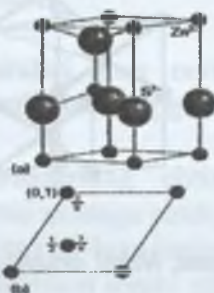
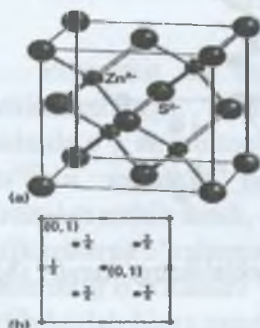
3.10- rasm. (a) $CsCl$ strukturasi va (b) tekislikdagi tasviri

Osh tuzi tipidagi moddalarda kation yoki anionlarning soni birdan ortiq ham bo'lishi mumkin, lekin bunda qarama-qarshi zaryadli

zarralarning 1:1 nisbatlari saqlanib qolishi darkor, masalan CaC_2 , (3.9-rasm) LiNO_2 (ya'ni $\text{Li}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{O}$).

Ba'zi birikmalar AX tarkibga ega bo'lishiga qaramay osh tuzi kristall panjarasidan farq qiladi, masalan CsCl , CsBr , CsJ va shu ionlar radiuslari kabi o'lchamni o'zlarida aks ettirgan ba'zi birikmalar (TiI_2 , NH_4Cl). Seziy xlorid kristall panjara elementar yacheykasining (3.10-rasm) har bir qirrasida bittadan xlor anionlari, yacheykaning markazidagi bo'shliqda esa Cs kationi joylashgan bo'ladi va shu sababli $Z=1$. Har bir ionlarning koordinatsion soni 8 ga teng va (8,8) ko'rinishida belgilanadi.

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



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

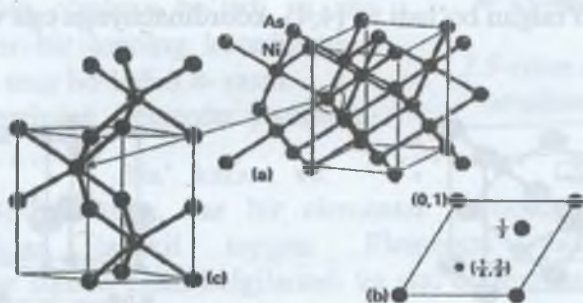
3.12-rasm. Vyursit strukturasi
(a) va tekislikdagi tasviri (b).

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

e) Nikel-arsenid strukturasi (NiAs) ham geksagonal zich joylashgan panjaraga ega, lekin bunda Ni atomlari oktaedr

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

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

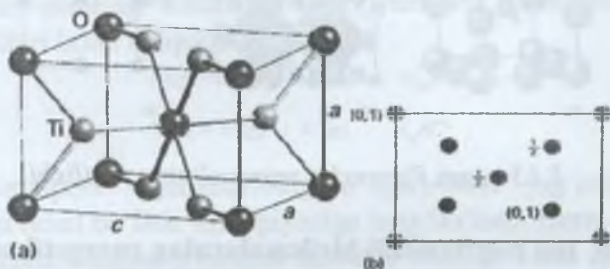


3.13-rasm. Nikel arsenid strukturasi (a) va tekislikdagi tasviri (b)

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

g) **Rutil strukturasi** nomi rutil minerali nomiga atab qo'yilgan bo'lib, titan (IV) oksidi, TiO_2 tarkibiga ega. Kristall panjaradagi anionlar geksagonal zich joylashuvga ega bo'lib, kationlar faqatgina oktaedrik bo'shliqlarning yarmini egallagan

holatda bo'ladi. Kristall panjara shu tipdagi strukturani qabul qilishining sababi Ti^{4+} ionning oktaedr holatga moyilligi bilan tushuntiriladi. Har bir Ti^{4+} atomi oltita O atomlari bilan o'ralgan va har bir kislorod atomi uchta Ti^{4+} ioni bilan o'ralgan holatda bo'ladi va shu sababli rutil panjara turi (6,3)- koordinatsiyaga ega bo'ladi.



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

Uchlamchi fazalar $A_3B_6X_n$

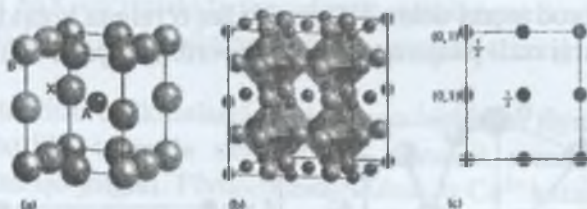
Perovskit va shpinellarning strukturalari mos ravishdagi stexiometriyaga, ABO_3 va AB_2O_4 , ega bo'lgan ko'pgina birikmalarda o'z aksini topgandir.

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

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

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

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

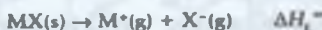


3.15-rasm. Perovskit mineralining tuzilishi

3.8. Ion bog'lanishli birikmalarning energetikasi

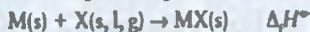
Kristall panjara entalpiyasi va Born- Gaber sikli

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

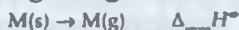


Kristall panjaraning buzilishi doimo endotermik jarayon bo'lganligi sababli, uning hosil bo'lish energiyasi har doim musbat qiymatlarni qabul qiladi.

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



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

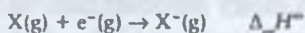


$K(g) + e(g) = Cl(g)$	
122	
$K(g) = e(g)$	-355
$\rightarrow \frac{1}{2} Cl_2(g)$	
$K(g) + Cl(g)$	
425	
$K(g) = \frac{1}{2} Cl_2(g)$	
499	
$KCl = \frac{1}{2} Cl_2(g)$	
439	
$KCl(g)$	

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



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



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

3.9. Panjara entalpiyasining boshqa imkoniyatlari

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

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

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

Bu yerda, C constant hisoblanadi. Kam polyarlangan ionlar uchun bu imkoniyat taxminan elektrostatik imkoniyatning 1%idir va ionik qattqliklarning elementar panjara entalpiyasini hisoblash ahamiyatsiz hisoblanadi. Shuningdek, yuqori polyarlangan ionlar masalan Tl^+ va I^- yuqori foizli muhim imkoniyatlar hosil qila oladi.

Shuning uchun birikmalar uchun (LiF, CsBr) dispersion ta'sir 16 KJ mol^{-1} va 50 kJ mol^{-1} imkoniyatida baholanadi.

Amaliy va nazariy miqdorlarni taqqoslash

Amaliy panjara entalpiyasi va qattiq moddalarning (Born – Mayer tenglamasi) ion modelini hisoblashdagi kattaliklar orasidagi bog'liqlik ion holatidagi qattqliklarning o'lchovini ta'minlab beradi. 3.2-jadvalda ba'zilar hisoblangan va panjara entalpiyasi elektromanfiylik farqlari bilan birgalikda o'lchangan.

3.2- jadval

Amaliy va nazariy panjara entalpiyalarini taqqoslash

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

Ion modeli mavjud bo'la oladi qachonki, delta $X > 2$ bo'lganda. Ammo delta $X < 2$ holatida bog'larning kovalentligi ortib boradi. Shuning uchun bu esimizda qoladiki, ionlarning polyarlangandagi roli elektromanfiylik uchun ahamiyatsizdir. Shuning uchun ishqoriy metallar ion molel bilan, yuiqori elektromanfiylikka ega bo'lgan F atomining juda kam polyarlangan ion (F^-) bilan va kam elektro manfiylikka ega bo'lgan I atomidagi yuqoripolyarlangan ion (I^-) bilan juda yaxshi birikmalar beradi. Bu yo'nalish shuningdek, kumush uchun panjara entalpiyasi uchun ham taalluqlidir. Amaliy va nazariy miqdorlar orasidagi farq yodda juda

katta hisoblanadi, bu esa birikmalar uchun ion modelda muhim kamchiliklarni ko'rsatib beradi. Kumush litiyga qaraganda juda ham kam reaksiyaga kirishish efektini beradi, kumusning elektromanfiyligi(1,93) litiyning elektromanfiyligiga (0,98) nisbatan yuqori hisoblanadi. Ularning bog'larida muhim kovalent xususiyatlarni ko'rishimiz mumkin.

Elektronlarning elektromanfiyligi yoki ionlarning pol-yarlanganligi da bularni qo'llash har doim ham aniq bo'lavermaydi. ion model eng yaxshi shartnoma bu kation polyarlangananion pol-yarlangan birikmalar kovalentligidir. Shuningdek, juft element-larning elektromanfiyligi oralaridagi farq juda kichik va elektro-manfiyligi va polyarlanganligi tomonidan ta'minlagan o'lchovlar aniq bo'lmaydi.

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

3.10. Kapustinskiy tenglamasi

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

Ion radiuslar

Main-group elements				
B ³⁺	BF ₄ ⁻	CD ₄ ⁰	NO ₃ ⁻	OH ⁻
245	228	185	189	140
		CN ⁻	NO ₂ ⁻	O ₂ ²⁻
		182	155	180
			PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
			238	230
			AsO ₄ ³⁻	SeO ₄ ²⁻
			248	243
			SbO ₄ ³⁻	TeO ₄ ²⁻
			260	254
				IO ₄ ⁻
				182
Complex ions				d-Metal anions
[TiCl ₄] ⁻	[HCl ₂] ⁻	[S ₄] ²⁻	[GeCl ₄] ⁻	ClO ₂ ⁻ MnO ₄ ⁻
248	254	194	243	230 240
[TiBr ₄] ⁻	[PbCl ₂] ⁻	[GeF ₄] ⁻	[SnO ₃] ²⁻	MnO ₃ ²⁻
261	259	201	247	254
[TiCl ₃] ⁻			[PbCl ₃] ⁻	
247			248	

Source: A. F. Kapustinskiy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 283

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

$$\Delta H_L^{\circ} = \frac{N_{ion} |z_A z_B|}{d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) K$$

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

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

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

$$\Delta H_f^\circ = \frac{2[(+1)(-1)]}{327 \text{ pm}} \times \left(1 - \frac{345 \text{ pm}}{327 \text{ pm}}\right) \times (1.21 \times 10^9 \text{ kJ pm mol}^{-1})$$

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

3.11. Ion holatdagi birikmalarning termik barqarorligi

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



misol uchun magniy karbonatning parchalanishi uchun 300°C qizdirish kerak bo'lsa kalsiy karbonat uchun 800°C atrofida. Kation radiusi ortishi bilan termik parchalanish temperaturasi beqarorlashadi(karbonatlar uchun, 3.4-jadval). Odatda kationlar katta anionlarga nisbatan barqarordir. MCO_3 ning parchalanishi uchun 298 k issiqlik zarur.

3.4-jadval

Termik parchalanish temperaturasi

	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
$\Delta G^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	+48.3	+130.4	+183.8	+218.1
$\Delta H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	+100.6	+178.3	+234.6	+269.3
$\Delta S^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	+175.0	+160.6	+171.0	+172.1
$\theta/^\circ\text{C}$	300	840	1100	1300

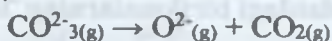
Kationlar katta bo'lganda barqarorligi, anionlarning beqaror bo'lishini ularning entalpiya panjarasi termini orqali tushuntirish mumkin. Birinchi biz qattiq anorganik murakkab moddalarning parchalanish temperaturasi tasvirlashda Gibbs energiyasi termini orqali mahsulotni aniqlashimiz mumkin. Asosiy holda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

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

Ko'pincha reaksiya entalpiyasini hisoblashning o'zi yetarli bo'ladi, chunki entropiya M uchun xos bo'lib gaz holatida entalpiya CO_2 da yuqori hisoblanadi. Asosiy holda qattiq moddalarning parchalanish entalpiyasi bizga quyidagilarni beradi:

$$\Delta H^\circ \approx \Delta_{\text{parchal}}H^\circ + \Delta H^\circ_L(\text{MCO}_3, \text{q}) - \Delta H^\circ_L(\text{MO}, \text{q})$$

Gaz fazada CO_3^{2-} uchun asosiy holatda parchalanish entalpiyasi $\Delta_{\text{parchal}}H^\circ$ (3.49 figura):

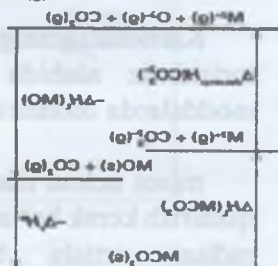


Qattiq holdagi MCO_3 parchalanishini termodinamik sikl entalpiyasi orqali ko'rinishi

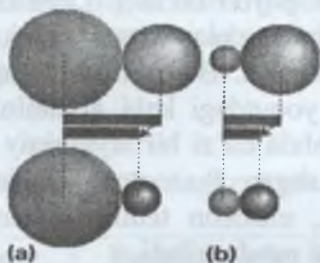
Chunki $\Delta_{\text{parchal}}H^\circ$ katta va musbat, umumiy reaksiya entalpiyasi musbat (parchalanish endotermik) lekin oksidlar entalpiyasiga qaraganda karbonatlar entalpiya panjarasining musbat ushorasi kuchliroq shuning uchun

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

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



o'zgarishini ko'rsatib beradi. Shunday qilib ko'p atomli anionlar turli xil entalpiya panjarasi parchalanishida kationlar katta kichikligi muhim va maquldir.



3.17-rasm.

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

Qimmatbaho toshlardagi rang manbai sifatida legirlovchi aralashmaning d-metall ioni xizmat qiladi. Qizil yoqutning qizil rangga bo'yalishiga tarkibidagi alyuminiy oksidi va d-metall hisoblangan xrom ionlari sabab bo'ladi. Xrom ionlari zumradning yashil rangiga ham sabab bo'ladi. Struktura markazida berilliy bo'lib, berilliy ionlari berilliy alyuminiy silikatida $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ oltita silikat ionlari bilan qurshalgan bo'ladi, yoqut esa xrom ionlari atrofida oltita kislorod ionlari bo'ladi, bu energiyani yutilishiga olib keladi. Boshqa d-metall ionlari qimmatbaho toshlardagi boshqa ranglarga javob beradi. Temir (II) ioni

gavharning qizil rangiga javob beradi, peridotning sarg'ish-yashil rangga bo'yalishiga sabab bo'ladi. Mn(II) ionlari turmalinning qizg'ish rangiga javob beradi. Yoqut va zumraddagi ranglar d-metall ionlarining legirlovchi aralashmasidagi bitta elektronning qo'zg'alishi sababli paydo bo'ladi. Legirlovchi aralashmalarning turi bittadan ko'p bo'lsa, ular o'rtasida elektronlar ko'chib o'tishi holatlari bo'lishi mumkin. Bunga misol tariqasida pasfirni keltirish mumkin. Sapfirda, yoqutdagi kabi alyuminiy oksidi bo'ladi, lekin bu qimmatbaho toshda ba'zi bir alyuminiy ionlari temir (II) va titan (IV) ga almashgan. Bu material sariq sohada ko'rinuvchan nurlanishni yutadi, elektron temir (II)dan titan (IV)ga o'tadi, yaltiroq ko'k rangni paydo qiladi.

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

Kvarsning siyohrang hosilasi bo'lgan ametistda ba'zi Si⁴⁺ ionlari Fe³⁺ ionlariga almashgan. Bu almashinuv natijasida bo'sh joy, ya'ni qopqon paydo bo'ladi (bitta yo'qolgan elektron hisobiga). Bu materialdagi elektronlarning keyingi qo'zg'alishi 540 nm to'lqin uzunligida yorug'likni yutilishi hisobiga sodir bo'ladi. Agar ametist kristali 450°C gacha qizdirilsa, bo'sh joy uning qopqonidan qutiladi. Kristallning rangi temir, legirlangan kremniy dioksidiga xos bo'lgan rangga qaytadi, sitrin toshining sariq rangi uning belgisi hisoblanadi. Agar sitrin nurlantirilsa, regenirlanadi va boshlang'ich rangiga qaytadi.

Rang markazlari yadroviy o'zgarishlar hisobiga ham olinishi mumkin. Masalan, olmosdagi 14S parchalanishi. Bu parchalanish natijasida olmos strukturasi kirib olgan qo'shimcha valent elektronlari bor 14N atomi hosil bo'ladi. Bu N atomlari bilan bog'langan elektronlarning pog'onalari spektrning ko'rinish sohasida yutilish imkonini beradi va olmoslarni ko'k bilan sariq rangga kirishiga sabab bo'ladi.

3.5-jadval

Qimmatbaho toshlar va ulardagi rangni paydo bo'lishi

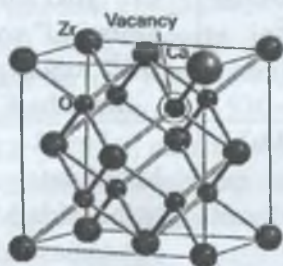
Mineral yoki qimmatbaho tosh	Rang	Boshlang'ich formula	Rang beruvchi qo'shimcha yoki defekt
Yoqut	qizil	Al_2O_3	Xrom ionlari alyuminiy ionlariga almashadi
Zumrad	Yashil	$Be_3Al_2(SiO_3)_6$	Xrom ionlari alyuminiy ionlariga almashadi
Turmalin	Yashil yoki qizg'ish	$Na_3Li_3Al_6(BO_3)_3(SiO_3)_6F_4$	Cr^{3+} yoki Mn^{2+} ionlari Li^+ yoki Al^{3+} ionlariga almashadi
Gavhar	Qizil	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	Fe^{2+} 8-koordinatsiyon pog'onasida Mg^{2+} ga almashadi
Peridot	Sariq-yashil	Mg_2SiO_4	Fe^{2+} 6-koordinatsiyon pog'onasida Mg^{2+} ga almashadi
Sapfir	Havorang	Al_2O_3	Fe^{2+} va Ti^{4+} o'rtasida electron almashinuv

3.5-jadvalning davomi

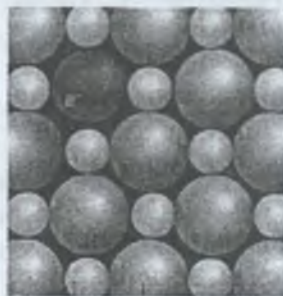
Olmos	Rangsiz, ko'k yoki sariq	C	N dagi rang markazlari
Ametist	siyoh-rang	SiO ₂	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ o'tish vaqtidagi rang markazlari
Fluorit	Siyoh-rang	CaF ₂	elektron o'tishlar asosidagi rang markazlari

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

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



3.18-rasm. ZrO_2 oksidiga Ca^{+2} ionining kiritilishidan hosil bo'lgan subkristall panjara O^{2-} defekti



3.19 rasm. F- markazda vakant anion o'rnini egallagan elektron

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

Nostexiometrik moddalar va qattiq eritmalar

(a) Nostexiometriya

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

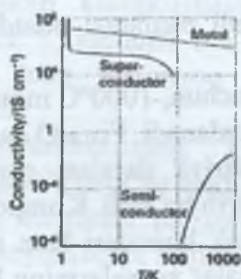
Nostexiometrik moddalar . Misol uchun, 1000°C monooksid temir odatda Fe_{1-x}O ko'rinishida ham ifodalanadi. $\text{Fe}_{0.89}\text{O}$ dan $\text{Fe}_{0.96}$ gacha o'zgarishi mumkin. Nostexiometriya darajasi o'zgarishi bilan uning fizikaviy hossalari ham o'zgarib bo'radi. Kompozitsiya o'zgarishi bilan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

Qattiq jismlar elektron strukturasi.

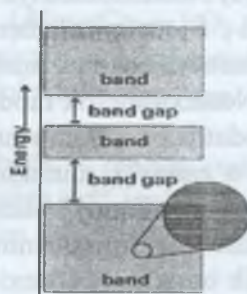
Molekulyar orbitalar usulini qattiq jismlar strukturasi tushuntirishda ham qo'llash mumkin. Metallar uchun juda ham mos keladi. Uning yordamida xarakterli yaltiroqligi, yaxshi elektr va issiqlik o'tkazuvchanligi, plastikligini tushuntirish mumkin. Barcha bu xossalari atomlarning elektronlarini umumiy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

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

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



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



3.2-rasm qattiq jism electron strukturasi orbitalar zonolari seriyalari

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

Yarim o'tkazgichlar

Yarim o'tkazgichlarning xarakterli fizik xususiyati ularning temperatura ortishi bilan elektr o'tkazuvchanligining ortishidir.

Xona temperaturasida yarim o'tkazgichlar elektr o'tkazuvchanligi metallar va izolyatorlarga tegishli qiymatlar orasidagi qiymatlarni egallaydi.

O'ta o'tkazuvchan moddalar

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

Nazorat savollari:

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

4-BOB. KISLOTA VA ASOSLAR

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

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

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



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



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

Kislota protonini suvga berganda u gidroksoniy ioniga aylanadi. Gidroksoniy ionining valent burchaklari va atomlari masofasi $H_3O^+ClO_4^-$ ni strukturasi asosida olingan. Agar eng oddiy formula kerak bo'lsa gidroksoniy ionini quyidagicha tassavur etish kerak $H_2O_4^+(2)$.

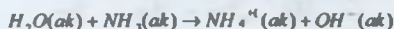
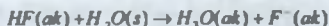
Suvning klasterlarini gaz fazada o'rganish va uni masspekttri, H_3O^+ atrofida 20 ta suv molekulasini kondensatsiyalangan pentagonal dekaedr hosil bo'lganini ko'rsatadi. Shu tufayli $H^+(H_2O)_{21}$ hosil bo'ladi. Natijalar u yoki bu modelni proton ishtirokida suvda hosil bo'lishi tajriba sharoitiga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



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

4.1. Suvdagi kislota asos muvozanati

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



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

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

a) Tutash kislota va asoslar

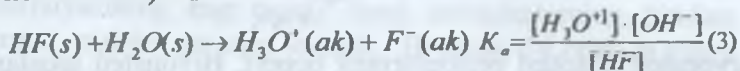
Bryonstedning umumiy muvozanat tenglamasi kislotalardan asosga proton o'tishi kuzatilib quyidagi to'g'ri va teskari reaksiya tenglamasi bilan ifodalanadi:



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

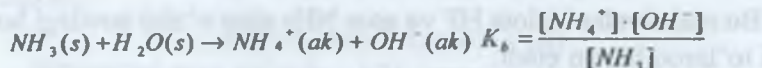
b) Bryonsted kislotalarinig kuchi

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



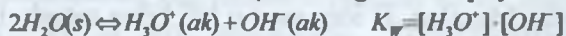
Bu formulada $[X]$ molyar konsentratsiyaning raqamiy ifodasini ko'rsatadi, zarrachalar X (agar, HF ning molyar konsentratsiyasi 0,001 bo'lsa, unda HF molekularining konsentratsiyasi $[HF] = 0,001$)¹. Bunda qiymat $K_a < 1$ va kislota protonni mahkam ushlaydi. Tajribalar asosida HFning K_a normal sharoitdagi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

Shunday fikr yuritib, asosning asoslik konstantasini aniqlash mumkin K_b :



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

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



Tajribada aniqlangan K_w ning qiymati $25^\circ C$ da $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ ga teng. Toza suvda arzimagan sondagi ionlar mavjud. Erituvchining avtoprotoliz konstantasini bilish asosning kuchini unga tutash bo'lgan kislota orqali baholashga imkon beradi. K_b ning qiymati K_a bilan quyidagicha bog'langan.



Bu tenglamadan:

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

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

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

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

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

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

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

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

d) kuchlivakuchsizkislotalar

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

Shunday qilib birikmada $pK_a < 0$ ($K_a > 1$ qiymatga to'g'ri keladi. Agar $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$) kuchli kislota bo'adi. Bunday kislotalar eritmada to'la protonidan ajralgan bo'ladi. Bunday bo'linish shartli albatta. Masalan, xlorid kislota eritmada gidroksoniy ioni va xlorid ioni bo'ladi. Ayni eritmada HCl molekulari konsentratsiyasi eritmada juda kam bo'ladi. Agar eritmada $pK_a > 0$ (bunda $K_a < 1$) kislota kuchsiz hisoblanadi. Bu eritmada zarrachalar orasidagi

kislota asos munosabati ionlashmagan nmolekulalar tarafga qarab surilgan. Vodorod florid suvda kuchsiz kislotaadir. U eritmada gidroksoniy ioniva florid ioni tutadi eritmada ko'plab zarrachalar HF molekulalari hisoblanadi.

4.1 - jadval

Kislotalarning kislotali konstantasi

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

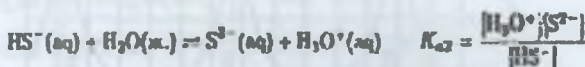
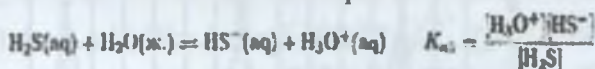
Kuchli asos amaliy jihatdan suvdagi eritmada to'la protonlashgan bo'ladi. Masalan, O²⁻ ioni suvda darhol OH⁻ ioniga aylanadi. Kuchsiz asos qisman protonlashgan bo'ladi. Masalan, ammiak eritmada tola NH₃ molekulalari holatida bo'ladi va juda kam NH₄⁺ ionlari saqlaydi.

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

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

e) Ko'p kislotali asoslar

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



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

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

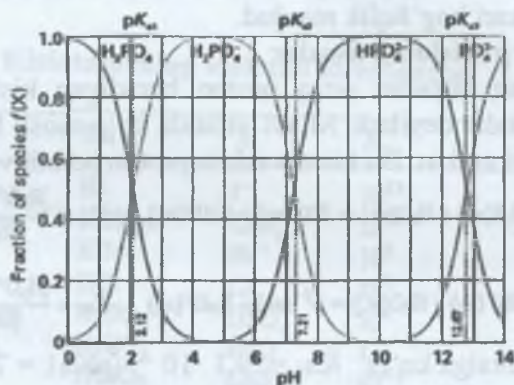
Ko'p asosli kislotalarning kislota asos eritmasidagi konsentrasiyasini belgilashda taqsimlanish diagrammasi aniq ko'rsatadi. Bu diagrammada X turdagi zarrachalar bilan ularning turi va pH hamda ularning qismlari orasidagi bog'lanishning grafigi chiziladi. uch asosli kislota H_3PO_4 uchta proton ajratganda turli ionlar: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} hosil bo'ladi. Bu ionlarni pH funksiyasi deb qaralsa (4.1 rasm). H_3PO_4 molekularining qismi quyidagicha topiladi:

$$\alpha(H_3PO_4) = \frac{[H_3PO_4]}{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]}$$

funksiyasi sifatida)

pH va α orasidagi bog'lanish o'zgarishi har bir kislotalarning va u bilan tutash asosning pH qo'shadigan hissasini ko'rsatib beradi. Diagramma shuningdek qaysi pH qiymatida u yoki bu zarrachalar ta'siri ustunligi to'g'risida ma'lumot beradi. Masalan, $pH > pK_{a3}$ tengsizlik gidroksil ionlarining eng kichik konsentratsiyasini

ko'rsatadi, bunda PO_4^{3-} to'la protonlar ajratgan holatda mavjyd bo'ladi. Oraliq holatlardagi zarrachalar mos pK_a qiymatiga kora joylashgan bo'ladi.



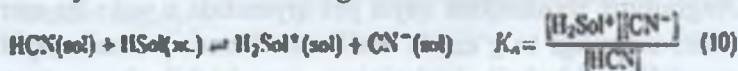
4.1-rasm. Ortofosfat kislota eritmasida hosil bo'ladigan turli zarrachalarning taqsimlanish diagrammasi (eritma tarkibi pH)

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

4.2. Erituvchining ta'sir effekti

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

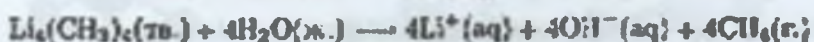
Kislotalar uchun ta'sir effekti pK_a orqali ifodalash mumkin. HCN uchun, agar u HSol erituvchida erigan bo'lsa va $\text{pK}_a < 0$, bo'lganda ayni HSol erituvshidagi kislotalik konstantasi:



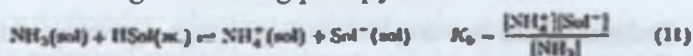
Bu tenglamaga ko'ra $pK_a < 0$ barcha kislotalar uchun Hso erituvchida ($K_a > 1$) kislotalikni H_2Sol^+ ko'rsatadi.

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

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



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



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

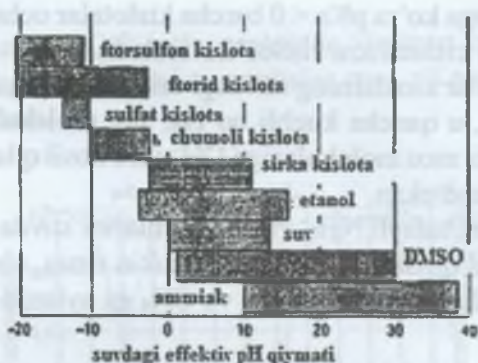
Erituvchi HSol erigan kislota va asoslar ta'sir effektiga ega emas, agar kislotalik konstantasi qiymati $pK_a = 0$ va pK_{sol} orasidagi qiymatga ega bo'lsa. Har qanday kislota erituvchida ta'sir effektiga ega, agar ayni erituvchi HSol da $pK_a < 0$, bo'lsa erituvchi ta'sir effektiga ega bo'ladi. Har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

Suyq ammiak uchun avtoprotoliz muvozanati quyidagicha:



Sol ayni holatda suyq ammiak eritmasini anglatadi. Qiymatlar kislota va asoslarning ammiak eritmasida suvga nisbatan kam farqlanishini ko'rsatadi. Kislota va asoslarning kuchi diapazoni qiymatlari 4.2-rasmda keltirilgan.

Bu qiymatlar dimetilsulfoksidda (DMSO, $(CH_3)_2SO$) ancha keng va $pK_{DMSO} = 37$ DMSO kislotalarning keng spektrida o'rgansa bo'ladi (H_2SO_4 dan PH_3 gacha).



4-rasm. Har xil erituvchilardagi kislota va asoslarning kuchlari diapazoni. Diapazon kengligi erituvchining avtoprotoliz doimiyligiga (pK_{sol})

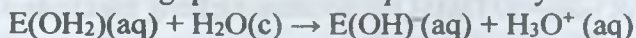
Bularni ichida suv eng kichik diapazonga ega erituvchi hisoblanadi. Buni sababi suvning dielektrik doimiyligi yuqoriligi hisoblanadi (81), shuning uchun suvda H_3O^+ va OH^- oson hosil bo'ladi.

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

Bryonsted kislotaligining o'zgarish qonunlari

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

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

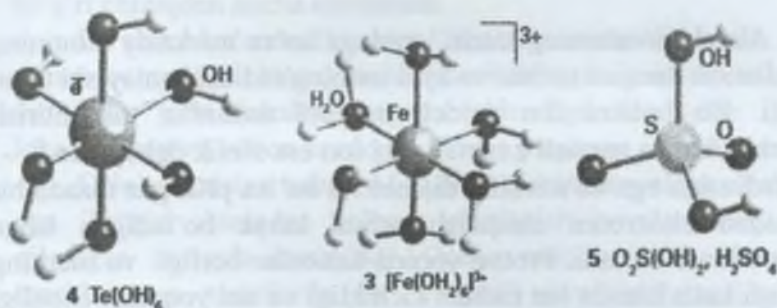


masalan:



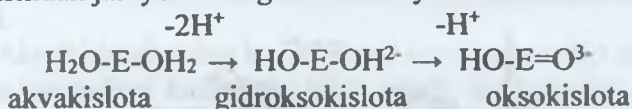
(3) sxemada akvakislota hisoblangan geksaakvatemir(III) ionining strukturasi ko'rsatilgan.

2. Hidroksokislotalar, nordon proton gidroksil guruhga tegishli bo'lib, molekulada $=O$ guruh mavjud emas. Shunday kislotaga mi- nerallar hosil bo'lishida muhim ahamiyatga ega bo'lgan $Si(OH)_4$ (4) ni olish mumkin.

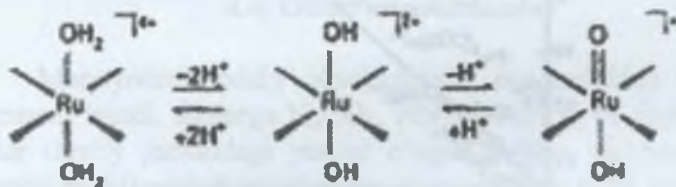


3. Oksokislotalar, ularning molekulasida oksoguruh mavjud, ayni paytda gidroksil guruhi ham shu atom bilan bog'langan. Masalan, sulfat kislota H_2SO_4 (4) va $(O_2S(OH)_2)_2$ (5).

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



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



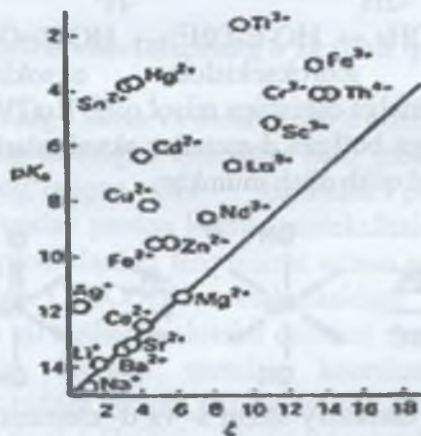
Akvakislotalar markaziy atomi s- va d- elementlar va davriy jadvalning chap tarafida joylashgan p- bloki elementlari uchun xos hisoblanadi. Oksokislotalar yuqori oksidlanish darajasiga ega elementlar orasida ko'proq uchraydi. p-blok elementlar uchun oraliq

oksidlanish darajasida ham oksikislotalar hosil qiladi (masalan HClO_2).

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

4.3. Akvakislotalarning kuchi o'zgarishi qonuniyatlari

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



4.3-rasm. Elektrostatik parametr ξ bilan akvaionlarning kislotali konstantasi orasidagi bog'liqlik.

Kislotalarning ion kuchini baholashda ion model to'g'riligini 4.3-rasmdan baholash mumkin. Ion birikmalar hosil qiladigan (bular odatda s-elementlar) ion model pKa bilan elektrostatik parametri mos kelgan. Ba'zi d-elementlarda (Fe^{2+} va Cr^{3+}) 5.3-rasmdagi to'g'ri chiziqqa yaqin boradi. Lekin ko'pchilik ionlar(kislotalar kuchi katta bo'lib ularda pKa qiymati kichik) to'g'ri chiziqdan ancha chetlanadi.

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

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

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

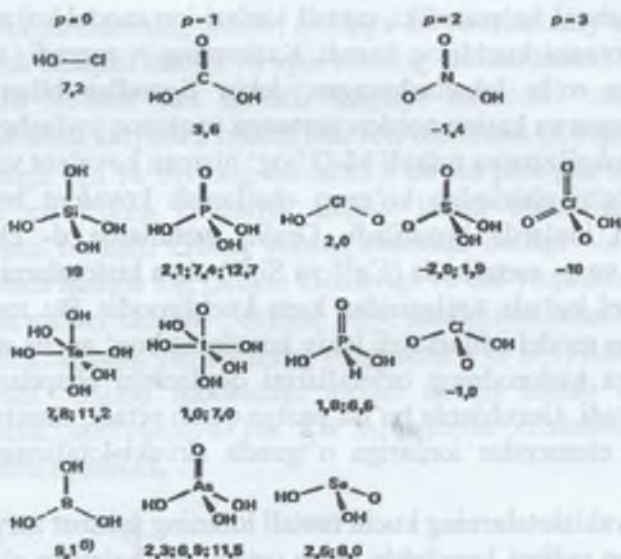
4.4. Oddiy oksokislotalar

Monoyodroli oddiy oksokislotalar o'z tarkibida faqat bitta element tutadi. Bularga H_2CO_3 , HNO_3 , H_3PO_4 va H_2SO_4 kiradi. Ular davriy jadvaldagi yuqori o'ngda turgan elektromanfiy va uyqori oksidlanish darajasiga ega elementlardan hosil bo'lgan (4.2-jadval). Jadvaldan ko'rinib turibdiki, $\text{B}(\text{OH})_3$, H_2CO_3 va HNO_3 molekulari yassi tuzilishga ega, ayni paytda ularning keyingi davrdagi analoglari boshqacha tuzilishni namoyon etadi.

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

4.2 -jadval

Oksokislotalarning strukturasi va pKa qiymati.



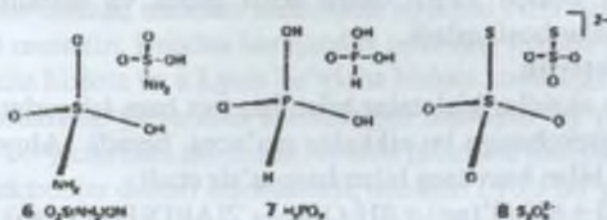
p- vodorod bilan bog'lanmagan kislorod atomlarining soni.

a) almashingan oksikislotalar

Bunday kislotalar oksokislotalar qatoridagi bir yoki bir necha OH - guruhni boshqa o'rinbosarlarga almashtirib olinadi. Ularning ichida ftorsulfon kislota O_2SFOH va aminosulfon kislota $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)\text{OH}$ (6) olish mumkin.

Ftor eng elektromanfiy element bo'lgani uchun u oltingugurt atomidan elektronlarni tortadi va uning musbat zaryadini ortishiga sababchi bo'ladi. Natijada almashingan kislota $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$ nisbatan kuchli bo'lib qoladi. Triftormetansulfon kislota $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ tarkibidagi CF_3 elektron akseptor o'rinbosar hisoblanadi (yoki $\text{O}_2\text{S}(\text{CF}_3)(\text{OH})$). Agar elektron juftga ega NH_2 olinsa, teskarisi π -

bog' hosil bo'lishi tufayli elektron bulut oltingugurt atomiga qarab surulishi mumkin. Bu holatda kislota kuchi kamayib, markaziy atomning musbat zaryadi kamayadi.



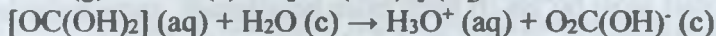
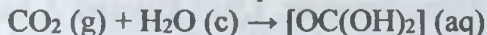
Hamma oksi kislotalarda ham markaziy atom kislorod va gidroksil guruh bilan o'ralgan dastlabki struktura modeli saqlanavermaydi. Ba'zan markaziy atom vodorod bilan bog'langan, misol uchun, fosfit kislota, u ikki asosli kislota bo'lib, proton nordon emas ($P-H$ bog'idagi). $OPH(OH)_2$ formula YAMR va tebranma spektroskopiya usullarida tasdiqlangan. Ba'zan oksoguruhda ham o'zgarishlar ro'y beradi. Bunga yaqqol misol tiosulfat ion $S_2O_3^{2-}$ (8) markaziy ionda kislorod o'rniga oltingugurt atomi kirgan.

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

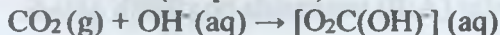
4.5. Suvsiz oksidlar

a) Kislotali va asosli oksidlar

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



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



Asosli oksid bo'lsa suvda eriganida proton biriktiradi



Boshqachasiga asosli oksid kislota bilan ta'sir etadigan oksididir:



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

6) Amfoterlik

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



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

Lyuis bo'yicha kislotalik

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

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

4.6. Lyuisning kislota va asoslariga misollar

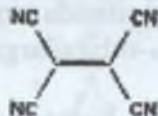
Lyuis bo'yicha proton kislota hisoblanadi, chunki u elektron jufti bor modda, masalan ammiakka birikishi NH_3 dan NH_4^+ hosil qilishi mumkin. Bundan har qanday protonlar manba'si Bryonsted bo'yicha kislota va u Lyuis bo'yicha kislota xossasiga ega. Barcha Bryonstad bo'yicha asos hisoblangan moddalar bir paytni o'zida Lyuis bo'yicha ham asoslardir, chunki protonlar akseptori ayni paytda elektronlar donori hisoblanadi, masalan Lyuis bo'yicha asos va Bryonsted bo'yicha ham asosdir. Lekin, Lyuis bo'yicha kislotalar va asoslar anchagina kengroq sinf birikmalari kiradi, Lyuis boyixcha protoning mavjud bo'lishi eng asosiy narsa emas. Lyuis bo'yicha kislotalik va asoslikni belgilashda quyidagilarga e'tibor berish kerak:

1. Koordinatsion birikmalarda metall ioni asos tomonidan berilgan elektron juftni bog'lashi mumkin. Bunga misol, H_2O molekularini erkin elektronlarini qabul qilib gidratlangan Co^{2+} ionini olish mumkin $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Shunday qilib kationlar Lyuis kislotalaridir. Kumush ioni Ag^+ benzol bilan hosil qilgan kompleksda kation (kislota) asosning π -elektronlari bilan ta'sir etib olinadigan moddaga alohida e'tibor berish kerak (19).

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

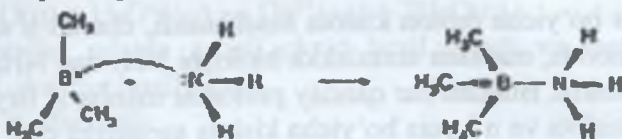


19 $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ag}]^+$



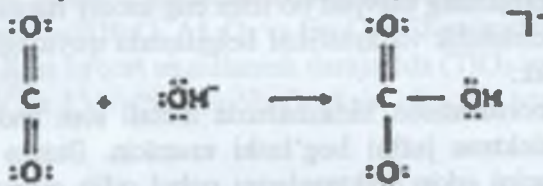
20 Тетрацианоэтилен

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

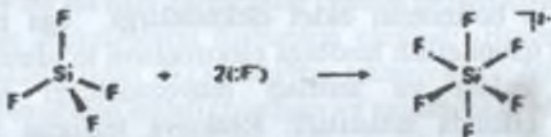


Demak, $B(CH_3)_3$ - Lyuisning kislotali hisoblanadi.

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



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



Bunday kislotalik og'ir p-elementlar galogenidlari uchun xarakterlidir, masalan, SiX_4 , AsX_3 va PX_3 (bu yerda X- galogen).

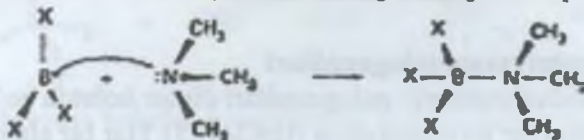
5. Elektron qavati to'lgan molekullarda ekelektron juft bo'shashtiruvchi elektron orbitallarga elektron juft joylanishi amalga oshishi mumkin.

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

Lyuis kislotalari elektronlar akseptori Lyuis asoslari elektronlar akseptori hisoblanadi.

4.7. Bor va uglerod guruhi elementlari kislotalari

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



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

a) Bor galogenidlari

Komplekslarning termodinamik barqarorligi: $N(CH_3)_3$ dan BX_3 tarafga qarab quyidagicha o'zgaradi: $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$. Elektromanfiylik ortib borishiga bu qator teskariga bog'langan. Eng kuchli bog' BF_3 da bo'lishi kerak edi, chunki F atomi B ning + zaryadini oshirishi kerak edi. BX_3 molekulasidagi galogen atomlari 2p orbital hisobiga

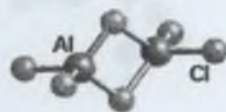
π -bog' hosil qilishi mumkin, bu bog'ni buzilsa,akseptorning orbitalidan qutulish mumkin bo'ladi. Kichik fluor atomi 2p orbital hisobiga mustahkam π -bog' hosil qiladi:



21



22



23

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



bir ko‘rinishidir, chunki erishda kislorod va erituvchi atomi bilan kompleks hosil qiladi.

Lyuys kislotaligi borning trigalogenidlari qatoridaushbu qatorda ortib boradi:

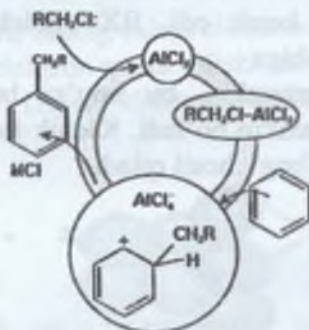


b) Aluyminiyning galogenidlari

Gaz fazasidaalyumimiy galogenidlari dimer holatda bo‘ladi va quyidagi molekulyar formulaga ega Al_2Cl_6 (23). Har bir aluymimiy atomi Cl atomiga nisbatan kislota rolinin bajaradi.

Aluymimiy xlorod organik reaksiyalarda Lyuis kislotasi sifatida katalizator bo‘ladi. Klassik misol, Fredel-Krafts alkilash (R^+ aromatik halqaga birikishi) va asillsh reaksiyalari(RCO^+ birikishi) keltirish mumkin. Katalitik sikl 4.9-rasmda keltirilgan

Aluyminiy galogenidlari gaz fazada dimer bo‘lib, ularning eritmalari katalizator sifatida ishlatiladi.

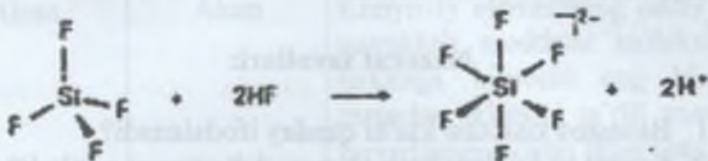


5.9-rasm. Fridel-Krafts alkilash reaksiyalarida katalitik halqadagi aluyminiy xlorid

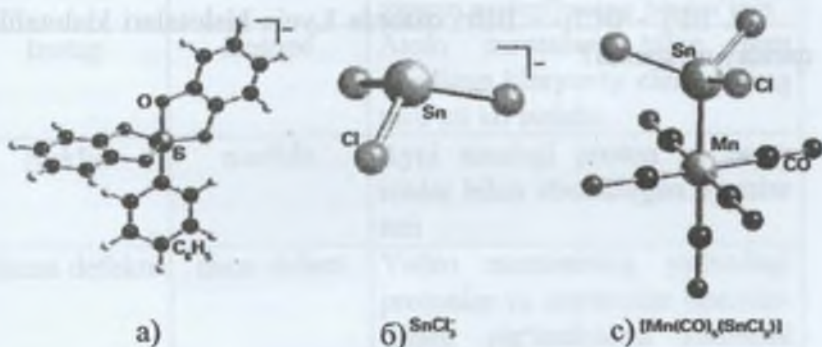
d) kremniy va qalay kislotalari

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

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



Shunaqa holatlar kremniyning reaksiyalarida ham kuzatiladi. Proton ishtirokida Lyuis asosi $\text{F}^- \text{O}^{2-}$ ni Si dan ajratib olgani uchun plavik kislota shishani erita oladi (SiO_2). SiX_4 kislota xossasini o'zgarish qonuniyati quyidagicha: $\text{SiH}_4 < \text{SiBr}_4 < \text{SiCl}_4 < \text{SiF}_4$. Bu yerda I dan F ga qarab galogenning elektron tortish xususiyati ortib boradi. Bu qonuniyat BX_3 birikmalaridagi holatni teskarisidir. Si atomining koordinatsion soni 4 va 6 bo'lishi mumkin, masalan $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ionida. Ba'zan u trigonal bipiramida koordinatsion son 5 hosil qiladi (5.9-rasm. a).



4.9-rasm. Komplekslarning tuzilishi

Qalay (II) xlorid Lyuis bo'yicha ham kislota, ham asos bo'lishi mumkin. Kislota sifatida u Cl^- ion bilan ta'sir etadi va kompleks $[\text{SnCl}_3]^-$ ni hosil qiladi (4.9-rasm.b). Bu kompleksda erkin elektron saqlanadi va uni SnCl_3 deb yozish to'g'riroq bo'ladi.

$[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SnCl}_3]$ (5.9-rasm.c) u asos rolini o'ynab metall-metall bog'ini hosil qiladi. Hozirgi paytda metall-metall bog'larini

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

Nazorat savollari:

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

GLOSSARIY

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

α-parchalanish	α - half-	Atom yadrolarining radioaktiv parchalanishi natijasida α -zarracha ajralib chiqadi. natijada yadroning zaryadi 2 ga, massasi 4 birlikka kamayadi.
α -zarracha	α -particle	Geliy Ne atomining yadrosi 4, 2 ta proton va 2 ta neytrondan tashkil topgan.
Atom yoki ion radiusi	The radius of an atom or ion	Yadro markazidan atom yoki ionning eng oxirgi elektronini orbital radiusi.
Atom massasi	atomic mass	Kimyoviy element atomining atomning massa birligida ifodilangan o'rtacha qiymati.
Atom massa birligi	Atomic mass unit	Uglerodning $^{12}_6\text{C}$ izotopi atomning 1/12 qismi.
Interferensiya	Interferent-siya	Bitta manbadan har xil yo'llar orqali tarqalayotgan to'lqinlarning o'zaro ta'sirlashuvi tebratish fazalari o'zaro mos bo'lgan joylarda bu ikki to'lqin bir-birini kuchaytiradi-amplitudalar qo'shiladi.
Ionlanish energiyasi	the ionization energy	Qo'zg'algan holatdagi atomdan elektronni chiqarish uchun zarur bo'lgan eng kichik energiya.
Kvant	quantum	Elektromagnit yoki boshqa xil qandaydir maydon energiyasining bo'lagi, tashkiliy qismi, birligidir.
Kvant sonlari	quantum numbers	Mikrozarrachalarning holatini yoki ularning xossalari-momenti, zaryadi va boshqalarni xarakterlaydi, belgilaydi

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

Gipervalentlik	hypervalent	Birgina atom atrofida bo'lsa ham. sakkiztadan ko'p elektron bo'lishini talab etadigan zarrachalar gipervalent zarrachalar deb ataladi
Effektiv zaryad	effective charge	Atomning manfiy zaryadlari va yadroning musbat zaryadlarining algebraik yig'indisi.
Kovalent bog'lanish	covalent bonds	Elektron juftlar hisobiga hosil bo'lgan kimyoviy bog'lanish.
Qutbsiz yoki gomeopolyar bog'lanish	Non-covalent and covalent bond	Bir xil atomlar orasida hosil bo'lgan kovalent bog'lanish.
Qutbli kovalent bog'lanish	Polar covalent bonds	Elektromanfiyliklari o'zaro farq qiladigan elementlarning atomlari orasida sodir bo'lgan kimyoviy bog'lanish
δ - bog'	δ -bond	Kimyoviy bog' bo'lib, unda atom yadrolarini bog'lovchi chiziq bo'lovchi elektron bulutlarini o'q simmetriyasi hisoblanadi.
π - bog'	π -bond	Bog'lovchi elektron bulutlari faqatgina atom yadrolari orqali o'tuvchi simmetriya tekisligiga ega bo'ladi.
ψ + - bog'lovchi orbital	ψ + bonding orbitals	Yadrolar orasidagi to'liq funktsiyasi amplitudasining oshishiga sabab bo'luvchi, ishorasi bo'yicha bir xil ikki atom orbitalning interferensiyasidan hosil bo'lgan orbital.
ψ - bo'shashtiruvchi orbital	ψ -antibonding orbital	Tugun yuzasi hosil bo'lishiga olib keluvchi turli qiymatli amplitudalarga ega bo'lgan atom orbitallar interferensiyasi natijasidan hosil bo'ladi, bu esa tugun

		yuzalar hosil bo'lishi bilan tasdiqlanadi.
Bog' tartibi	Communication procedure	Bog'lovchi orbitallardagi elektronlar sonidan bo'shashtiruvchi orbitallardagi elektronlar sonini ayirmasi ikkiga bo'lingandagi qiymat (BT). Bu qiymat noldan farqli bo'lsa molekula mavjud bo'ladi.
To'lqin uzunligi	wavelength	To'lqin jarayonining yonma-yon joylashgan cho'qqilar orasidai masofaga aytiladi.
Interferensiya	Interference	Bitta manbadan har xil yo'llar orqali tarqalayotgan to'lqinlarning o'zaro ta'sirlashuvi tebratish fazalari o'zaro mos bo'lgan joylarda bu ikki to'lqin bir-birini kuchaytiradi-amplitudalar qo'shiladi.
Atom orbitallarining qoplashishi	overlap of atomic orbitals	Yadrolar orasidagi elektron bulutizichligini ortishiga, elektronlar potensial energiyasining kamayishiga va kovalent bog'ini hosil qilishga olib keluvchi, antiparallel spinli elektronlar to'lqin funksiyalarini qo'shilishi
Shredinger tenglamasi	Schrödinger equation	Elektronlarning atomlardagi holatining ifodasi, Ψ -to'lqin funksiyasini hisoblashga imkon beruvchi kvant mexanikasining asosiy tenglamasi. Uning kvadrati atom elementidagi elektronning bo'lish ehtimolligini ifodalaydi.
Ayniy orbitallar	degenerate orbitals	Bir xil energiyali bir pog'ona orbitallari; masalan, r-orbitallar –

		uch karra, d-orbitallar-besh karra; f- etti karra ayniy orbitallar.
Bog'lamovchi atom orbital	nonbonding orbital	Ikki elektroni bo'lgan shu sababli almashinish mexanizmi bilan bog'lanishda ishtirok etmaydigan, lekin donor-akseptor mexanizmi bilan bog' hosil qiluvchi orbital.
Bo'shashtiruvchi orbital	antibonding orbital	Tegishli atom orbitallaridan energiyasi yuqori bo'lgan molekulyar orbital.
Bog'lamovchi molekulyar orbital	Nonbonding molecular orbital	Energiyasi dastlabki atom orbital energiyasiga teng bo'lgan molekulyar orbital.
Optik aktivlik	optical activity	Moddaning kelayotgan nurni aniq bir qiymatda bura olish qobiliyati.
Enantiomer molekularlar	enantiomeric molecules	Enantiomer molekularlar bir-biridan tushayotgan nurning burilish yo'nalishi bilan farq qiladi.
Ko'zgu – aylanish o'qi	mirror swivel axis	Molekulani 90° da o'z aksi bilan aylanishi.
Simmetriya elementi	symmetry elements	Aylanish o'qi, inversiya markazi, oynaviy-aylanish o'qi va tekislikdagi oyna aksidan iborat.
Chiziqli molekularlar	linear molecules	Noodatiy hodisa bo'lib, molekula o'z o'qi atrofida aylanayotgan payti o'zgarishsiz qoladi.
Molekulani normal tebranishi	the normal vibrations of the molecule	Atomlarning bir – biriga bog'liq bo'lmagan kollektiv harakati.
Xiral molekula	chiral molecule	Grek tilida "qo'l" degan ma'noni bildiradi. O'zini oynadagi aksiga mos kelmaydigan molekula.

Enantiomer	enantiomer	Grekl tilida "ikki", "ikkita" ma'nosini bildiradi. Xiral molekula va uning oynadagi aksi.
Simmetriyalangan chiziqli kombinatsiya (SChK)	a linear combination of symmetric	Atom orbitalining ma'lum bir simmetriyadagi kombinatsiyasidan quriladigan molekulyar orbital.
Molekulyar tebranish	molecular vibrations	Molekula geometriyasining muvozanatdagi kichik davriy xatoligi.
Polyar molekula	polar molecule	Doimiy elektrlangan dipol momentiga ega molekula.
Anizotropiya	anisotropy	qattiq moddaning fizik xossalari yo'nalishga bog'liq ravishda turli kattaliklar bilan xarakterlanishidan iborat hodisa.
Bronza	Bronze	Misning turli metallar (qalay, alyuminiy, berilliy, qo'rg'oshin, kadmii, xrom va b.) bilan qotishmasi.
Kristallik panjara	crystal cell	Zarrachalar joylashuvidagi qat'iy takrorlanuvchanlikni namoyon qiluvchi kristallik holat modeli (uzoq tartib).
Metall bog'lanish	metallic bond	Toza metallar, qotishmalar va intermetall birikmalarga xos bo'lgan nisbatan erkin elektronlar mavjudligi bilan belgilanadigan kimyoviy bog'lanish.
Elementar katakcha	unit cell	Bu kristall fragmenti bo'lib burish va akslantirish operatsiyalaridan foydalanilmagan holda, boshqa shunday fragmentlar bilan butun kristallni hosil qiladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. D.Shriver, P. Atkins. Inorganic Chemistry. Published in Great Britain by Oxford University Press, New York, 2010.
2. James E.House. Inorganic Chemistry. Elsevier, Illinois Wesleyan University 2013. R 832
3. F.A. Cotton, G. Wilkinson. Advanced inorganic chemistry. John Willey & sons. inc. 1999. R.1368

Qo'shimcha adabiyotlar

1. Parpiev N.A., Raximov H.R., Muftaxov A.G. Anorganik kimyo (nazariy asoslari). - Toshkent, "O'zbekiston", 2000.-479 b.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия - "Высшая школа", 2002. - 743 с.
3. Общая и неорганическая химия. В 3 Трех томах, под редакцией Третьякова Ю.Д. Москва: "Академия", 2008.
4. Угай Я.А.Общая и неорганическая химия. - Москва: "Высшая школа", 2002. - 527 с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. Москва: "Интеграл - Пресс", 2006. - 728 с.
6. Коренев Ю.М., Григорев А.Н., Желиговская Н.Н., Дунаева К.Н.Задачи и вопросы по общей и неорганической химии. Москва: "Мир", 2004. - 368 с.
7. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Ленинград, "Химия", 1985.- 263 с.
8. То'хтаев Н.Р., Cho'lponov K.A., Qosimova M.B., Zaripova R.Sh. "Anorganik kimyo" fanidan ta'lim texnologiyasi. Toshkent, 2016.

Elektron manbalar

1. www.nuuz.uz.
2. www.natlib.uz.
3. www.ziyo.net.
4. www.chemexpress.fatal.ru.

MUNDARIJA

Soʻz boshi.....	3
1-BOB ATOM TUZILISHI.....	4
1.1. Yengil elementlar yadroviy sintezi.....	6
1.2. Ogʻir elementlar sintezi.....	9
1.3. Spektroskopik maʼlumot.....	13
1.4. Kvant mexanikasining asoslari.....	15
1.5. Atom orbitallari.....	17
1.6. Kirishish effekti va ekranlashish.....	25
1.7. Elektronlarning toʻlib borish tartibi.....	29
1.8. Elementar klassifikatsiyasi.....	32
1.9. Atomning asosiy xususiyatlari.....	35
2-BOB MOLEKULYAR TUZILISH VA KIMYOVIY BOGʻLANISH	
2.1. Oktet qoidasi.....	51
2.2. Bogʻlarning xossalari va tuzilishi.....	56
2.3. Valent qobigʻi elektron juftining itarilishi modeli	56
2.4. Vodorod molekulasini.....	59
2.5. Bir xil yadroli ikki atomli molekullar.....	60
2.6. Koʻp atomli molekullar.....	61
2.7. Nazariyaga kirish.....	65
2.8. Gomoyadroli ikki atomli molekullar.....	69
2.9. Geteroyadroli ikki atomli molekullar.....	72
2.10. Bogʻ xususiyatlari.....	77
2.11. Molekulyar orbitallarga koʻra molekulaning shakli	92
2.12. Bogʻ uzunligi.....	97
2.13. Bogʻ mustahkamligi.....	99
2.14. Elektromanfiylik va bogʻ entalpiyalari.....	100
2.15. Oksidlanish darajalari.....	103
3-BOB ODDIY QATTIQ JISMLAR STRUKTURASI	
3.1. Elementar yacheykalar va kristall strukturalar.....	108
3.2. Zich sharsimon joylashishlar.....	111
3.3. Politiplar.....	112
3.4. Polimorfizm.....	113
3.5. Metallarning atom radiusi.....	113

3.6.	Qotishmalar.....	114
3.7.	Ion birikmalarning asosiy struktur turlari.....	117
3.8.	Ion bog‘lanishli birikmalarning energetikasi.....	122
3.9.	Panjara entalpiyasining boshqa imkoniyatlari.....	123
3.10.	Kapustinskiy tenglamasi.....	125
3.11.	Ion holatdagi birikmalarning termik barqarorligi...	127
4-BOB	KISLOTA VA ASOSLAR	
4.1.	Suvdagi kislota asos muvozanati.....	137
4.2.	Erituvchining ta’sir effekti.....	142
4.3.	Akvakislotalarning kuchi o‘zgarishi qonuniyatlari	146
4.4.	Oddiy oksokislotalar.....	147
4.5.	Suvsiz oksidlar.....	149
4.6.	Lyuisning kislota va asoslariga misollar.....	151
4.7.	Bor va uglerod guruhi elementlari kislotalari.....	153
	Glossariy	157
	Foydalanilgan adabiyotlar.....	164

NOORGANIK KIMYO

(I, II, III bosqich)

Toshkent – «Fan va texnologiya» – 2019

Muharrir:	F.Ismoilova
Tex. muharrir:	A.Moydinov
Musavvir:	A.Shushunov
Musahhih:	Sh.Mirqosimova
Kompyuterda sahifalovchi:	N.Raxmatullayeva

E-mail: tipografiyacent@mail.ru Tel: 71-245-57-63, 71-245-61-61.
Nashr.lits. AID №149, 14.08.09. Bosishga ruxsat etildi 27.12.2019.
Bichimi 60x84 1/16. «Timez Uz» garniturası. Ofset bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog'i 9,50. Nashriyot bosma tabog'i 10,5.
Tiraji 100. Buyurtma № 288.

1.1. Umumiy ma'lumotlar	114
1.2. Fan va texnologiyalar Markazining tashkil etilishi	117
1.3. Fan va texnologiyalar Markazining faoliyati	121
1.4. Fan va texnologiyalar Markazining yutuqlari	123

NOORGANIK KIMYO

2.1. Umumiy ma'lumotlar	127
2.2. Kimyoviy elementlar	142
2.3. Kimyoviy elementlar	146
2.4. Kimyoviy elementlar	147
2.5. Kimyoviy elementlar	149
2.6. Kimyoviy elementlar	151
2.7. Kimyoviy elementlar	153
2.8. Kimyoviy elementlar	157
2.9. Kimyoviy elementlar	159

Kimyoviy elementlar	Kimyoviy elementlar
Kimyoviy elementlar	Kimyoviy elementlar
Kimyoviy elementlar	Kimyoviy elementlar
Kimyoviy elementlar	Kimyoviy elementlar
Kimyoviy elementlar	Kimyoviy elementlar

«Fan va texnologiyalar Markazining bosmaxonasi» da chop etildi.
100066, Toshkent sh., Olmazor ko'chasi, 171-uy.