

T.M.İlyası

**ÜMUMİ KİMYADAN
MÜHAZİRƏ MƏTNLƏRİ**

BAKI-2014

Elmi redaktor:

AMEA-nın müxbir üzvü
k.e.d., prof. M.M. Əhmədov

Rəyçilər:

k.e.d., prof. F.M.Sadıxov
k.e.d., prof. Ö.M.Əliyev
k.e.n., dos. E.L.Əhmədov

54
+
139

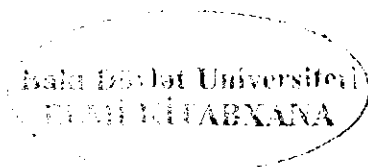
288899

*Kimya fakültəsinin elmi şurasının
qərarı ilə çap olunur.*
Protokol № 03, 08.04.2014

T.M.İlyaslı. Ümumi kimyadan mühazirələr
Ali məktəblər üçün dərslik. Bakı, 2014, 183 səh.

Kitab Bakı Dövlət Universitetinin kimya fakültəsində bakalavr təhsil pilləsi üçün tədris olunan kimya proqramı əsasında yazılmışdır. Kitab Universitetin fizika, biologiya, coğrafiya, geologiya və başqa fakültələrin tələbələri üçün də yararlı vəsait ola bilər. Həmçinin digər Universitetlərin uyğun fakültələri və Tibb Universitetinin tələbələri üçün də yararlı vəsaitdir.

Kitab çox sadə dildə yazılmış və onda ümumi kimyanın bütün sahələri əhatə edilmişdir.



© T.M.İlyaslı, 2014

ÖN SÖZ

Hal-hazırda azərbaycan dilində ümumi kimyadan latin qrafikası ilə kimya, fizika, biologiya, coğrafiya və başqa fakültələr üçün bakalavr pilləsinin proqramı üzrə yazılmış dərslik yoxdur. Bu baxımdan yazılmış kitaba tələbat böyükdür. Uzun müddət ərzində kitabın müəllifi ümumi və qeyri-üzvi kimyadan tələbələrə mühazirələr oxumuş, təcrübə və seminar dərsləri aparmışdır. Bu baxımdan müəllifə məlumdur ki, müvafiq dərsliklər olmadan tələbələri öyrətmək çox böyük çətinliklər törədir. Fənn üzrə uzun vaxt aparan kitab, material axtarışları tələbənin dərs öyrənməsinə mənfi təsir göstərir. Bu boşluğu doldurmaq üçün belə bir kitabın yazılması müəllif tərəfindən böyük nailiyyətdir.

Ümumi kimya proqramına uyğun olaraq, maddə quruluşu haqqında müasir nəzəriyyələrə, dövrü sistemə, proseslərin kimyəvi, termodinamik qanunlar və quruluş nəzəriyyələrinə əsasən tərtib edilmişdir. Kitab əsasən ali məktəblərin kimya, fizika, biologiya, coğrafiya və başqa fakültələrin tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur.

*AMEA-nın müxbir üzvü,
k.e.d., prof. M.M.Əhmədov*

KİMYANIN İNKİŞAF MƏRHƏLƏLƏRİ

Kimya – təbiət elmlərindən biri olub, bizi əhatə edən aləmin zənginliklərini, onlarda gedən müxtəlif növ kimyəvi çevrilmələrin mahiyyətini öyrənir. Təbiət və dünya insan təfəkküründən asılı olmaya-raq mövcuddur. Dünya maddi varlıqların toplusudur. Bütün mövcud olanların hamısı müxtəlifşəkili hərəkət edən materiyanın formalarıdır. Onlar aramsız hərəkətdə, dəyişməkdə və inkişafdadırlar. Hərəkət materiya və onun hər bir kiçik hissəsinə xas olmaqla daima dəyişir.

Materiyanın hərəkət formaları müxtəlifdir: qızdırılma, soyudulma, işıqburaxma, elektrik cərəyanı, kimyəvi çevrilmə, həyat prosesləri və s. Bir hərəkət forması digərinə keçə bilər. Bu zaman təbiətin əsas qanunu olan materiyanın və hərəkətin daimiliyi qanununa dəqiqliklə tabe olunur. Materiyanın müxtəlif hərəkət formaları ayrı-ayrı elmlər tərəfindən öyrənilir. Təbiətin ümumi inkişafı isə materialist dialektika tərəfindən öyrənilir.

Kimya – kimyəvi çevrilmələrin hərəkət formasını öyrənir. Ona görə də kimyanın dərin öyrənilməsi materialist-dialektik baxışın yaranmasına səbəb olur.

Kimya təbiət elmi olub, mühüm və geniş sahəyə malikdir.

Kimya- maddələrin bir-birinə çevrilməsi, onların tərkib və quruluşunun dəyişməsi və çevrilmə prosesləri arasında əlaqəni öyrənən elmdir.

Kimyanın predmeti kimyəvi elementlər, onların birləşmələri və müxtəlif reaksiyaların tabe olduğu qanunauyğunluqlardır.

Kimyəvi reaksiyalar – tərkibcə bəsit maddələrdən daha mürəkkəbinin əmələ gəlməsi, bir mürəkkəb maddənin digərinə çevrilməsi və mürəkkəb maddələrin parçalanaraq tərkibcə daha bəsit maddələr əmələ gətirməsi prosesləridir. Öyrəndiyi maddələrin təbiətinə görə kimyanı iki yerə: qeyri-üzvi və üzvi kimyaya ayırırlar.

Müasir kimya təbiət elmlərindən biri olub ayrı-ayrı sərbəst bölmələrdən ibarətdir: ümumi və qeyri üzvi kimya, fiziki və kolloid kimya, üzvi kimya, analitik kimya, geokimya, kosmikimya, neft kimyası və s.

Hər bir elm öz inkişaf tarixində müxtəlif vəzifələri yerinə yetirir və bu vəzifələri yerinə yetirərkən nəzəriyyə, təcrübə və başqa məsələlərlə rastlaşır. Kimyada belə məsələlərə kimyanın tərkib hissələri deyilir. Kimyanın tərkib hissələri əsasən aşağıdakılardır: nəzəriyyə, postulat, qanun və s.

Nəzəriyyə nədir? Təcrübədən doğan faktları, postulatları, hipotezləri və s. toplamaqla onu elmi prinsiplər əsasında izah edən və cəmiyyətin xeyrinə yönəldən elmi fikirlərə nəzəriyyə deyilir.

Kimyada biz aşağıdakı nəzəriyyələri öyrənəcəyik:

1. Maddə və materiya nəzəriyyəsi
2. Kimyəvi əlaqələr nəzəriyyəsi
3. Kimyəvi proseslərin mexanizmi nəzəriyyəsi
4. Kimyəvi elementlərin yaranması nəzəriyyəsi
5. Məhlullar nəzəriyyəsi
6. Atomun quruluşu nəzəriyyəsi və s.

Qanun nədir? Xüsusi yoxlanılmış təcrübə nəticələrin ümumiləşdirilərək verilməsinə və yaxud təcrübədə təsdiq olunmuş hipotezlərə qanun deyilir.

Kimyada aşağıdakı qanunları öyrənəcəyik:

1. Maddə kütləsinin saxlanması qanunu
2. Enerjinin itməməsi və çevrilməsi qanunu
3. Tərkibin sabitlik qanunu
4. Kütlə və həcmi nisbət qanunu
5. Ekvivalentlər qanunu
6. Qazlar qanunu
7. Elementlərin dövri qanunu
8. Yerdəyişmə qanunu
9. Kütlələrin təsiri qanunu və s.

Postulat nədir? Sübuta ehtiyacı olmadan söylənən fikirlərə postulat deyilir.

Çoxlu faktları izah edən və korrelyasiya edən ideyalara hipotez deyilir. Məs., Bor postulatları.

Eramızdan əvvəl 323-cü ildə İsgəndəriyyədə Elmlər Akademiyasının təməli qoyuldu. Bunun elmlərin inkişafındakı əhəmiyyətini dərk etmək üçün onun üzvləri olan dünya alim-filosoflarının (Evklid, Arximed, Ptolomey və s.) adlarını yada salmaq kifayətdir. Onun kitabxanasında 700 min əlyazma var idi. Müqəddəs sənət – kimya laboratoriyası, akademiyanın baş binasında (Seranisdə) yerləşirdi.

Plutarxın fikrincə **kimya** – «**kemia**» sözündən əmələ gəlmişdir ki, bu da qədim Misirin adıdır. Belə də hesab edirlər ki, kimya sözü yunanca «**Kemia**», yəni metal əritmə məharəti, qabiliyyəti və ya bacarığı deməkdir. Kimya təbiət elmlərindən biri olub ilk dəfə qədim Misirdə inkişaf etmişdir. Burada metallurgiya, saxsı, çini, şüşə sənəti, rəngləmə, bəzək, xoş iyli maddələrin və s. istehsalı eramızdan əvvəllər belə nəzərə cərpacaq dərəcədə inkişaf etmişdi. Kimya çox qədimdən xalqa xidmət etmişdir, buna görə də onun inkişaf mərhələləri çoxdur və onu aşağıdakı kimi dövrlərə bölmək olar.

1. Əlkimyaçılardan əvvəlki dövr – b.e. IV əsrə qədər. Bu dövrdə heç bir praktiki işlər yox idi.

2. Əlkimyaçılar dövrü – b.e.ə. IV əsrdən b.e. XVI əsrinə qədər. Bu dövrdə əsasən fəlsəfə həyat eliksirinin (uzunömürlülüyün) axtarışı ilə və qara metalların qızıla çevrilməsi ilə məşğul olmuşlar.

3. Kimyanın ümumiləşməsi – XVI, XVII və XVIII əsrlər. Bu işə öz növbəsində dörd hissəyə bölünür. Yatrokimya, qazlar kimyası (pnevmonikiya), flogiston nəzəriyyəsi və Lavuazyenin antiflogiston sistemi.

a) Yatrokimya dövrü – XVIII əsrin ikinci yarısında qurtarır. Bu dövrdə kimyanın təbabətlə birləşməsi universal elm yaratmaq ideyası irəli sürülmüş (Parselius) və çoxlu sayda praktiki işlər toplanmışdır (metallurgiya, saxsı, şüşə istehsalı və qovma metodu işlənmişdir).

b) Pnevmonimya dövrü – Bu dövrdə qazlar tədqiq olunur, yeni qazlar və qazvari maddələr kəşf olunur. Bu sahədə xidməti olan alimlərdən Blek, Kavendiş, Pristli, Fontani göstərmək olar.

c) Flogiston nəzəriyyəsi – XVII və XVIII əsrlər. Həm də Ştal nəzəriyyəsi kimi məlumdur. Yanma və metalların közərməsini izah edir. Bu nəzəriyyə alimləri o qədər təsir altına salmışdı ki, hətta Pristal və Blek aldıqları oksigenin yanmada və közərmədə rolunu izah edə bilməmişdilər.

ç) Antiflogiston sistemi – Lavuazyenin adı ilə bağlıdır. Lavuazye öz təcrübi işləri ilə oksigenin yanmada rolunu izah edərək flogiston nəzəriyyəsinə zərbə vurdu, kimyəvi element anlayışını verdi və maddə kütləsinin saxlanması qanununu təcrübi təsdiq etdi.

4) Miqdari qanunlar dövrü – XIX əsrin birinci 60 ilini xarakterizə edir. Daltonun atomistikasının inkişafı, Avoqadro qanununun kəşfi, atom, molekul kütləsinin təyini bu dövrə təsadüf edir. Kannisaro tərəfindən atom, molekul və ekvivalent anlayışlarının düzgülü izahı verildi.

5) Müasir dövr – XIX əsrin 60-cı illərindən indiyə qədər olan dövrdür. Bu kimyanın qızıl dövrü adlanır, çünki elementlərin dövrü qanunu, valentlik, kimyəvi əlaqə, aromatik birləşmələrin alınması, stereokimya, maddələrin tədqiqat metodları bu dövrlə bağlıdır.

Kimyanın inkişafı zamanı artıq materiyanın iki halı: maddə və sahə halları müəyyənləşdirildi.

Maddə – sükunət kütləsinə malik olan hərəkət edən materiyanın müxtəlif formasıdır. Maddə sükunət kütləsi sıfıra bərabər olmayan hissəciklərdən ibarətdir. Bütün maddələr korpuskullardan ibarətdir.

Bütün maddələr prinsipə üç aqreqat halında mövcuddurlar: bərk, maye və qaz. Bərk maddələr şəraitdən asılı olaraq bəzən bir neçə kristallik forma əmələ gətirirlər. Bu cür formalar (hallar) polimorf modifikasiyalar adlanır. Məs. rombik və monoklinik kükürd, qrafit və almaz, fülərenlər və s. Mürəkkəb maddələr içərisində kvars, tridimit və kristobalit SiO_2 -nin müxtəlif modifikasiyalarıdır.

Sahə – özünün arasıkəsilməzliyi ilə səciyyəli, müxtəlif sahələr mövcuddur: elektromaqnit, qravitasiya, nüvə sahəsi, müxtəlif hissəciklərin dalğa sahəsi. Maddə və sahə arasında sıx əlaqənin olduğu tapıldıqdan sonra maddi aləmin vahid tam vəhdətdə olduğu müəyyənləşdirildi.

Bircinsli maddələr sıxlıqları ilə səciyyəli:

$$\rho = m / V$$

Burada, ρ -maddənin sıxlığı, m -kütləsi, V -həcmidir. Fiziki sahə isə bu cür sıxlığa malik deyildir.

Kimyanın metodları. Müasir kimyada həm nəzəri, həm də təcrübi tədqiqat metodlarından istifadə olunur. Nəzəri metodlar termodinamika və kvant mexanikasına əsaslanır. Eksperimental (təcrübi) metodlar isə müxtəlif fiziki və fiziki-kimyəvi tədqiqat üsullarına əsaslanır.

I HİSSƏ

KİMYANIN NƏZƏRİ ƏSASLARI

I FƏSİL. KİMYƏVİ ANLAYIŞLAR VƏ KİMYANIN ƏSAS QANUNLARI

§ 1.1. Atom-molekul təliminin meydana gəlməsi və inkişafı

Maddələrin ilk dərk edilməsi kimya elminin köməyi ilə XVII əsrdə baş verdi. Artıq XVIII əsrdə analitik kimyada çoxlu material toplanmışdı. Belə ki, maddələrin kəmiyyət və keyfiyyətə analizi sahəsində metodlar işlənilmişdi.

Çoxlu sayda materialları ümumiləşdirmək, maddənin xassəsi və tərkibi arasında əlaqə yaratmaq və onun maddənin daxili quruluşundan asılılığını dərk etmək üçün kimya özünün üçüncü dərkətmə pilləsinə qalxdı.

Daltonun atomistika anlayışı. XVIII əsrin 1805-ci ilində Con Dalton öz hipotezini irəli sürdü. Bütün maddələr müxtəlif növ kiçik hissəciklərdən ibarətdir (hissəcikləri atom adlandırmışdır).

Atom haqqında təsəvvürlər çox qədimdir. B.e.ə. 460-370-ci illərdə yunan filosofu Demokrit kainatın boşluq və atomlardan təşkil olduğunu söyləmişdir. Atomlar daimidir, bölünməzdir, mütləq kiçikdir.

Daltonun atomistika anlayışı nəzəri kimyanın bəzi obyektlərə baxışlarında vahidlik əmələ gətirdi. Bu obyekt atom oldu. Daltonun atomistikası sadə nisbətlər qanununun fundamental əsası oldu. Sonralar bu qanundan kimyəvi formulların çıxarılmasında istifadə edildi. Formulların çıxarılması üçün atom və molekulların kütləsini bilmək vacibdir. Atom, molekul kütləsi məsələsi isə XIX əsrdə Avoqadro qanunu əsasında həll edildi. Kimyada XIX əsr tam atomistika təlimi əsasında keçdi, yəni atomun bölünməzliyi fikri hökm sürdü.

Atom həqiqətən də bütün kimyəvi reaksiyalar zamanı bölünməzdir. Atomun bölünməzlik prinsipi elmin inkişafında böyük müsbət rol oynadı.

Onun əsas müddələri aşağıdakılardır:

1. Bütün maddələr atom, molekul və ionlardan təşkil olunmuşdur.
2. Bütün atom, molekul və ionlar arasıkəsilməz hərəkətdədirlər.
3. Bütün maddələr bəsit və mürəkkəb olmaqla iki yerə bölünürlər.

§ 1.2. Bir sıra kimyəvi terminlər

Atom – kimyəvi elementin ən kiçik hissəciyi olub, onun bütün xassələrinin daşıyıcısıdır. Atom kimyəvi elementin ən kiçik hissəsi olmaqla müsbət yüklü nüvədən və onun ətrafında hərəkət edən elektronlardan ibarətdir. Lakin elə atomlar da var ki, pozitrondan və elektrondan ibarətdir (məs. pozitronium). Pozitron elementar hissəcikdir, kütləsi elektronun kütləsinə bərabər, yükü isə müsbətdir. Pozitroniumun nüvəsi yoxdur. Həmçinin lizatomlar da məlumdur. Bunlarda elektronun əvəzinə μ -mezon adlı elementar hissəciklər vardır.

Cədvəl 1.1. Elektron, proton və neytronun bəzi xarakteristikaları.

	Kütləsi, kq	Yükü, Kl	SQSE	a.k.v.
Elektron	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$4,803 \cdot 10^{-10}$	0,000549
Proton	$1,679 \cdot 10^{-27}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$4,803 \cdot 10^{-10}$	1,007276
Neytron	$1,675 \cdot 10^{-27}$	–	–	1,008665

Atomun nüvəsi çox kiçikdir. Əgər atomun həcmi 100 pm və yaxud 1nm və ya 10 E tərtibindədirsə, onun nüvəsinin radiusu 0,001–0,01 pm və yaxud 0,00001 – 0,0001 nm olar. Nüvə proton və neytronlardan təşkil olunmuşdur.

Proton – hidrogenin yüngül izotopunun ${}^1_1\text{H}^+$ nüvəsidir və müsbət yüklüdür. Onun yükü qiymətcə elektronun yükünə bərabərdir.

Neytron – yükü olmayan elementar hissəcikdir.

Protonun kütləsi 1836,12 dəfə, neytronun kütləsi isə 1838,65 dəfə elektronun kütləsindən böyükdür. Protonların sayını Z, neytronların sayını N ilə işarə etsək, atom kütlə vahidini ala bilərik:

$$A = Z + N$$

Kimyəvi element. Nüvəsinin yükü eyni olan və müəyyən xassələri özündə saxlayan atomların cəminə kimyəvi element deyilir.

Kimyəvi elementin xassələrini özündə saxlayan ən kiçik hissəsi atomdur. Nüvəsinin yükü eyni, atom kütlələri müxtəlif olan atomlar növünə izotop deyilir. Beləliklə, atomlar biri digərindən nüvədəki neytronların miqdarı ilə fərqlənilir. Atomlar birləşərək maddənin ən kiçik hissəsi olan molekulu əmələ gətirir. Molekulun yaranmasını hələ 1741-ci ildə Lomonosov özünün «Riyazi kimyanın elementləri» kitabında vermişdir. Lakin atom-molekulyar təlimin yaranması Daltonun adı ilə bağlıdır. Ancaq o, eynicinsli atomların birləşərək molekul əmələ gətirməsini qəbul etmədi. Molekul maddənin ən kiçik hissəsi olmaqla onun xassələrini özündə daşıyır.

§ 1.3. Maddə kütləsinin saxlanması qanunu

Qanun 1798-ci ildə Lomonosov, sonra isə Lavuazye tərəfindən verilmişdir.

Reaksiyaya girən maddələrin kütləsi reaksiyadan alınan maddələrin kütləsinə bərabərdir. Yəni maddə kütləsi sabitdir.

Ancaq fizikanın kütlə və enerjinin ekvivalentliyi qanunundan (Eynşteyn) belə çıxır ki, kütlənin Δm qədər dəyişməsi ΔE qədər enerji dəyişikliyinə uyğun gəlir, bu isə aşağıdakı ifadə ilə göstərilə bilər.

$$\Delta E = \Delta mc^2$$

c -ışıq sürətidir.

Belə çıxır ki, kütlənin cüzi dəyişməsi kifayət qədər enerji dəyişməsinə səbəb olmalıdır.

Digər tərəfdən aydındır ki, kimyəvi reaksiyalar zamanı alınan kiçik energetik effektlər nəzərə çarpacaq dərəcədə kütlə dəyişikliyinə səbəb ola bilməz. Bu səbəbdən də kimyəvi reaksiyalarda maddə kütləsinin saxlanması qanunu öz doğruluğunu təsdiq edir.

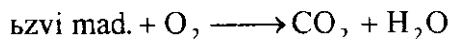
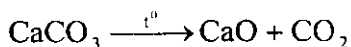
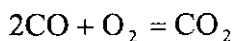
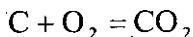
§ 1.4. Tərkibin sabitlik qanunu

Maddələrin tərkibi öyrənilərkən fransız kimyaçıları Bertole və Prust arasında mübahisə başladı. Bertolenin fikrincə maddənin tərkibi qeyri-müəyyəndir, dəyişkəndir və yalnız reaksiyaya girən elementlərin miqdarından asılıdır. Prust isə qeyd edirdi ki, mürəkkəb maddə-

lərin tərkibi müəyyən və sabit olub, onların alınma şəraiti və üsulundan asılı deyildir. 7 illik mübahisədən sonra Prustun fikri kimyaçılar tərəfindən qəbul edildi və 1801-ci ildən artıq tərkibin sabitlik qanunu kimi müəyyən edildi. Müasir tərif belədir:

Alınma üsulundan asılı olmayaraq təmiz halda molekulyar quruluşlu kimyəvi birləşmələrin vəsfi və miqdarı tərkibi müəyyən və sabitdir.

Məs., CO₂-ni müxtəlif yollarla almaq olar.

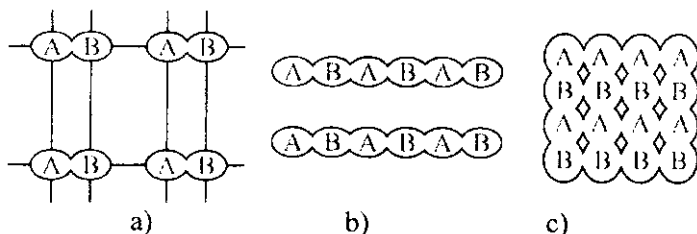


Göstərilən üsulların müxtəlifliyinə baxmayaraq CO₂ təmiz halda 12:32 kütlə nisbətində və ya 27,29% C və 72,71% O₂ ibarətdir. Sonralar ərintilər sahəsində olan işlərdən məlum oldu ki, dəyişən tərkibli birləşmələr də mövcuddur. Rus alimi, akademik N.S.Kurnakov dəyişən tərkibli birləşmələri bertolidlər, sabit tərkibliyə isə daltonidlər adlandırmışdır. Məs: Fe_{0,89}O, Fe_{0,91}O Fe_{0,93}O və s. bertolidlərə; N₂O, Na₂SO₄, HCl və s. daltonidlərə aiddir.

Qarşılıqlı təsirdə olan A və B maddələrindən həmişə müəyyən formul ilə ifadə olunan A_aB_b birləşməsi alınır. Molekulyar birləşmələr Prustun (XVIII əsrin axırı) tərkibin sabitliyi qanununa, həm də Daltonun sadə həndəsi nisbətələr qanununa tabe olurlar. Bu birləşmələr daltonidlər adlanır (şək.1.1 a, b).

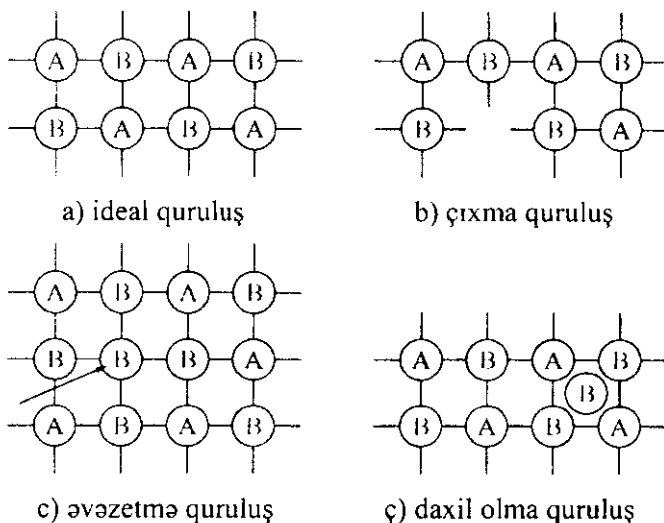
Təcrübədə məlum olmuşdur ki, bizə məlum olan birləşmələr içərisində tərkibi müəyyən intervalda dəyişənləri də vardır. Yəni tərkibin sabitliyi və sadə həndəsi nisbətələr qanunundan kənara çıxırlar. Belə birləşmələr isə bertolidlər adlandırılır. Oksidlər, sulfidlər, nitridlər, fosfidlər, karbidlər və boridlər atom quruluşlu birləşmələr olub, bir-birilə atom əlaqəsi yaradırlar (şək.1.1 c). Buna görə də onlardan AB molekulu ayırmaq olmur. Bu növ birləşmələrin ümumi formulu A_{a±x}B_{b±y} kimi ifadə olunur. Hər bir konkret hal üçün dəyişmə nəzərə alınır. Məs., titan oksidin formulu bir hal üçün Ti_{1,2}O,

digər hal üçün $TiO_{1,2}$ ola bilər.



Şəkil 1.1. Birləşmələrin quruluş tipləri: a) molekulyar quruluşlu birləşmələr; b) yüksək molekulyar quruluşlu birləşmələr; c) atom quruluşlu birləşmələr.

Hər bir bərk (kristallik) maddə; o cümlədən atom quruluşlu maddələr kristallaşma prosesində defekt quruluşlu olurlar. Şək.1.2-də birləşmə zamanı defektlərin yaranması sxematik olaraq göstərilmişdir. İdeal hal – defektsiz kristaldan (şək.1.2 a) fərqli olaraq bəzən bərk maddənin quruluşunda bəzi atomların yeri boş qalır – boşluqlar yaranır ki, buna «vakansiyalar» deyilir. Belə kristallar **çıxma** quruluşlu maddələr adlanır (şək.1.2 b). Bu zaman birləşmənin tərkibi $A_{1-x}B$ olur.



Şəkil 1.2. Birləşmə əmələ gələrkən defektlərin yaranması

Əgər A və B maddələrinin atom ölçüləri yaxındırsa, **əvəz etmə quruluş** yaranır: $A_{1-x}B_{1+x}$ (şək.1.2 c). Nəhayət, B atomlarının ölçüsü çox kiçik olduqda onun atomları kristal qəfəsinin düyünləri arasına daxil ola bilər ki, bu zaman **daxil olma quruluş** yaranır (şək.1.2 ç): AB_{1+x} .

§ 1.5. Ekvivalentlər qanunu

Ekvivalent anlayışı elmə Rixter tərəfindən daxil edilmişdir. O, hələ neytrallaşma reaksiyalarını öyrənərkən müəyyən etmişdir ki, belə reaksiyalar zamanı turşu və əsasların müəyyən çəki nisbətləri reaksiyaya girir. Məs. 40q NaOH və ya 56q KOH – ın neytrallaşmasına 63q HNO_3 sərf edilir. Yaxud, 63q HNO_3 ; 49q H_2SO_4 və ya 32,6q H_3PO_4 neytrallaşdırmaq üçün 40q NaOH lazımdır. Rixter belə çəki miqdarını ekvivalent adlandırmışdır.

Elementin ekvivalenti onun elə miqdarına deyilir ki, o, 1 mol atom H_2 , yaxud 1/2 mol O_2 birləşdirsin və yaxud kimyəvi reaksiyada göstərilən miqdarları əvəz etsin.

Rixter ekvivalent anlayışından istifadə edib paylar qanununu kəşf etdi.

Maddələr bir-birilə ekvivalentlərinə uyğun kütlə nisbətlərində qarşılıqlı təsirdə olur.

Qanunun riyazi ifadəsi aşağıdakı kimidir:

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

m_1, m_2 -maddə kütləsi, E_1, E_2 -ekvivalentlərdir.

Maddələrin kütləsi qramlarla verilərsə $\frac{m}{E}$ -mol ekvivalenti ifadə edir. Maddələr qaz halında olduqda

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V'_{E_1}}{V''_{E_2}}$$

V_1 və V_2 -qazların həcmi, V'_{E_1} və V''_{E_2} isə onların ekvivalentləridir.

Məs. oksigenin mol ekvivalentinin normal şəraitdə tutduğu həcm

$$V_E^{O_2} = \frac{22,4}{4} = 5,6 \text{ l,}$$

çünki O_2 ekvivalenti mol atomunun yarısına, yəni bir molun $1/4$ bərabərdir.

Əgər reaksiyada iştirak edən maddələrdən biri bərk, digəri qaz halında olarsa ekvivalentlər qanunu aşağıdakı kimi ifadə oluna bilər:

$$\frac{m}{E} = \frac{V}{V_E}$$

m və E -bərk maddənin kütləsi və ekvivalenti, V və V_E isə qazın həcmi və ekvivalentidir.

Nəzəri olaraq elementin ekvivalenti

$$E = \frac{A}{B}$$

ilə ifadə olunur. Burada E -ekvivalent, A -atom kütləsi, B -valentlikdir.

Məs: $K_2Cr_2O_4$ üçün xromun ekvivalenti

$$E_{Cr} = 52,6 : 6 \approx 8,7 \text{ q/mol.}$$

Birləşmələrin kimyəvi ekvivalenti E aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$E = \frac{M}{F}$$

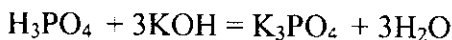
Burada: M -mol kütləsi; F -ekvivalentlik faktoru olub, əsaslarda – OH qruplarının sayı, yəni metalın valentliyi, turşularda onların əsaslığı, oksid və duzlarda isə metal atomlarının sayının valentliyə hasilini göstərən kəmiyyətdir.

Oksidlərin ekvivalentini onları təşkil edən elementlərin ekvivalentlərini toplamaqla da tapmaq olar.

$$E_{Na_2O} = E_{Na} + E_{O_2} = 23 + 8 = 31 \text{ q/mol}$$

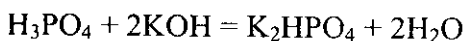
Ekvivalentlik faktoru eyni maddə üçün müxtəlif reaksiyalarda

müxtəlif cür ola bilər. Məs., fosfat turşusunun neytrallaşma reaksiyası zamanı ekvivalentlik faktoru:



$$F_{\text{ekv}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 1/N(\text{H}^+) = 1/3$$

Üç H^+ ionu K^+ -lə əvəz olunur, yəni $N(\text{H}^+) = 3$. Əgər reaksiya aşağıdakı kimi gedərsə, yəni



onda, $N(\text{H}^+) = 2$ olduğundan ekvivalentlik faktoru

$$F_{\text{ekv}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 1/2$$

olacaqdır.

Ekvivalent üçün molyar kütləni aşağıdakı kimi hesablamaq olar:

$$M(F_{\text{ekv}}B) = F_{\text{ekv}}B \cdot M(B)$$

belə ki, ekvivalentin mol kütləsi ekvivalentlik faktorunu maddənin mol kütləsinə vurduqda alınır. Buna ekvivalent kütləsi də deyilir.

Ekvivalentin maddə miqdarı – molu molyar kütlə ilə də hesablamaq olar belə ki, maddə kütləsini onun ekvivalentini mol kütləsinə bölməklə almaq olar:

$$n(F_{\text{ekv}}B) = m(B)/M(F_{\text{ekv}}B)$$

Maddələr ekvivalentlərinə uyğun olaraq reaksiyaya girirlər. $A + B = C + D$ reaksiyası üçün

$$n(F_{\text{ekv}}B) = n(F_{\text{ekv}}A) = n(F_{\text{ekv}}C) = n(F_{\text{ekv}}D)$$

$$\frac{m(A)}{n(F_{\text{ekv}}A)} = \frac{m(B)}{n(F_{\text{ekv}}B)}$$

§ 1.6. Sadə nisbətlər (Dalton) qanunu

Əgər iki element bir-birilə bir neçə birləşmə əmələ gətirirsə, həmin elementlərdən birinin eyni miqdarına digərinin eə miqdarı düşür

ki, onların bir-birinə nisbəti sadə tam ədədlərin nisbəti kimi olur. Məs., azot oksidlərini nəzərdən keçirək:

Cədvəl 1.2. Azot oksidləri.

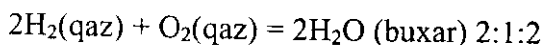
Oksidin formulu	N	O	O/N	Oksigenə düşən miqdarı
N ₂ O	63,7	36,3	36,3/63,7 = 0,57	0,57:0,57 = 1
NO	46,7	53,3	53,3/46,7 = 1,14	1,14:0,57 = 2
N ₂ O ₃	36,8	63,2	63,2/36,8 = 1,71	1,71:0,57 = 3
NO ₂	30,4	69,6	69,6/30,4 = 2,28	2,28:0,57 = 4
N ₂ O ₅	25,9	74,1	74,1/25,9 = 2,85	2,85:0,57 = 5

§ 1.7. Həcmi nisbətlər qanunu

Fransız alimi Gey-Lüssak qazların arasında gedən reaksiyaların miqdarını öyrənərək belə nəticəyə gəlmişdir:

Reaksiyaya girən qazların həcmlərinin bir-birinə və reaksiya nəticəsində alınan qazların həcmələrinə nisbəti kiçik tam ədədlər nisbəti kimidir.

Məs:



§ 1.8. Avoqadro qanunu

Eyni şəraitdə (P, T) müxtəlif qazların bərabər həcmələrində bərabər sayda molekul olur.

Qanundan çıxan nəticələr aşağıdakılardır:

1. İstənilən qazın 1 molunun həcmi normal şəraitdə (n.ş.) 22,4 l-ə bərabərdir (molyar həcm, Avoqadro həcmi).

2. Hər hansı qaz halında olan maddənin mol kütləsi onun hidrogenə görə sıxlığının iki mislinə bərabərdir: $M = 2D_{\text{H}_2}$; havaya görə isə $M = 29 D_{\text{hava}}$.

3. Bir mol maddədə olan hissəciklərin sayı $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ -ə bərabərdir ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$).

Mol – C¹² izotopunun 0,012 kq-da olan struktur (quruluş) və hidləri qədər maddə kütləsidir (mol-maddə miqdarıdır).

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Avoqadro ədədidir. O, fizika və kimyanın qəbul etdiyi sabit kəmiyyətdir və şəraitdən asılı deyildir. Avoqadro ədədindən atomun mütləq kütləsini və ölçülərini tapmaq olar. $m = A/N_A$, burada m -atomun mütləq kütləsi, A -atomun mol kütləsi, N_A -1 mol-da olan hissəciklərin sayıdır ($\approx 6,022 \cdot 10^{23}$).

Atomun həcmi

$$V = \frac{V_m}{N_A}$$

burada V_m -maddənin 1 molunun həcmi, N_A -1 mol maddənin hissəciklərinin (molların) sayıdır.

Atomun diametri

$$\sqrt[3]{V_m/N_A},$$

radiusu isə

$$r = \frac{1}{2} \sqrt[3]{V_m/N_A}.$$

Rentgen quruluş təhlilindən məlum olur ki, atom sıx yerləşmə zamanı quruluşda mümkün olan həcmi 74,05%-ni doldura bilir. Ona görə də atomun dəqiq radiusu

$$r = \sqrt[3]{0,7405 \left(\frac{V_m}{N_A} \right) \cdot \frac{3}{4\pi}}$$

100 pm, 10 nm və ya 1E tərtibində olur (100 pm = 10 nm = 1 E).

§ 1.9. Daltonun qazların parsial təzyiqi qanunu

Qarşılıqlı təsirdə olmayan qaz qarışığının ümumi təzyiqinin hər bir qazın payına düşən hissəsi həmin qazın parsial təzyiqi adlanır.

Qaz qarışığının ümumi təzyiqi qarışığı əmələ gətirən ayrı-ayrı qazların parsial təzyiqlərinin cəminə bərabərdir.

Qaz halının ümumi tənliyi

$$PV = RT$$

şəklindədir. P və V-uyğun olaraq təzyiq və həcm, T-mütləq temperatur, R isə universal qaz sabitidir. R-in fiziki mənası belədir: 1 mol qazın sabit təzyiqdə 1° qızdırılması zamanı genişlənməsi üçün görülən işdir. Qaz sabitinin qiyməti:

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \text{ atom} \cdot 22,41}{273,16} = 0,0821 \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{dər}$$

və ya

$$\frac{76 \text{ sm} \cdot 13,6 \text{ q/sm}^3 \cdot 981 \text{ sm/san}^2 \cdot 22400 \text{ sm}^3}{273,16} = 8,314 \cdot 10^7 \text{ erq/mol} \cdot \text{dər}$$

və ya

$$\frac{760 \text{ mm} \cdot 22400 \text{ ml}}{273,16} = 62360 \text{ mm} \cdot \text{ml/mol} \cdot \text{dər}$$

1 kal = $4,185 \cdot 10^7$ erq olduğundan

$$R = \frac{8,314 \cdot 10^7}{4,185 \cdot 10^7} = 1,99 \text{ kal/mol} \cdot \text{dər}$$

olar. Buradan $R = 8,3143 \text{ C/mol} \cdot \text{dər}$ alınır

Əgər qaz halının ümumi tənliyini n mol qaz üçün yazsaq,

$$PV = nRT, \quad n = \frac{m}{M} RT$$

Klapeyron-Mendeleyev tənliyi alınır. Buradan

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

alınır. Burada m-kütlə, M-möldür.

Əgər normal şəraitdə (0°C və 1 atm (760 mm) təzyiqdə) qazın həcmi tapmaq lazım gələrsə, Avoqadro qanunundan istifadə edilir; əgər şərait başqa olarsa Klapeyron-Mendeleyev tənliyindən istifadə etmək lazımdır.

R-qazın təzyiqi (Pa); V-qazın həcmi (m^3); m-maddənin kütləsi (q); M-maddənin molu (q/mol).

§ 1.10. Qaz halında olan maddələrin molekul kütləsinin təyini

Qazın molekul kütləsini (q/mol) həcmi ilə hesablamaq olar. Bunun üçün 22,4 l-in çəkisini, yəni q/mol çəkisini tapmaq lazımdır.

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

burada: m_1, m_2 -qazın kütləsi, M_1, M_2 -molyar kütləsidir.

Misal: 0,3486q C_2H_2 həcmnin normal şəraitdə 300 ml olduğunu bilərək onun mol çəkisini tapmaq, yəni 1 qm/22400 ml C_2H_2 çəkisini tapmalıyıq.

$$\begin{array}{l} 1 \text{ q} - 22400 \text{ ml} \\ 0,3486 \text{ q} - 300 \text{ ml} \\ M_{\text{C}_2\text{H}_2} = 26,04 \text{ q} \end{array} \left| \begin{array}{l} Q_m = \frac{0,3486 \cdot 22400}{300} = 26,04 \text{ q} \end{array} \right.$$

Əgər T və P fərqlənərsə Klapeyron-Mendeleyev tənliyindən hesablamaq olar:

$$PV = \frac{m}{M} RT \text{ (ideal qazın hal tənliyi)}$$

burada: P -qazın təzyiqi, V -həcmi, m -kütləsi, M -molyar kütləsidir. R -universal qaz sabiti, T -mütləq temperaturdur.

$$R = \frac{MVP}{mT}$$

R, P və V -in hansı kəmiyyətlə ifadə olunmasından asılıdır. Əgər 1 mol qaz varsa, onun 1 molunun həcmi 22400 ml ($m = M, P = 760$ mm, $T = 273$)

$$R = \frac{22400 \cdot 760}{273} \approx 62400 \text{ ml} \cdot \text{mm civə süt./dər}$$

qazın həcmi 1-atm göstərilərsə, onda R qiyməti

$$R = \frac{22,4 \cdot 1}{273} = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm/dər}$$

Qazların bərabər həcmdə kütləsinin bir-birinə nisbəti onların molekulların kütlələrinin nisbəti kimidir:

$$\frac{m}{m_1} = \frac{n \cdot M}{n_1 \cdot M_1}$$

$n = n_1$ olduğundan

$$\frac{m}{m_1} = \frac{M}{M_1}$$

alınır, $\frac{m}{m_1} = D$ (nisbi sıxlıq) olduğundan

$$D = \frac{M}{M_1} \Rightarrow M = D \cdot M_1$$

şəklində olur.

§ 1.11. Atom kütlələrinin təyini üsulları

1826-cı ildə İ.Bertselius atom kütləsini təyin etmək üçün oksigen vahidini təklif edir. Buna görə də atomun kütləsi əvvəllər oksigen vahidilə, yəni oksigen atomunun kütləsinin 1/16 hissəsi vahid qəbul edilərək elementin ondan nə qədər ağır olduğunu göstərən ədəd qəbul edilirdi. Bunu 1860-cı ildə Belçika alimi Stas qəbul edir. Oksigen vahidi rəsmən 1906-cı ildən 1961-ci ilə kimi işlədilir. Lakin sonralar məlum oldu ki, oksigenin 3 təbii izotopu vardır: 16 (99,759%), 17 (0,037%) və 18 (0,204%).

$$A = (16 \cdot 99,759) : 100 + (17 \cdot 0,037) : 100 + (18 \cdot 0,0204) : 100 = 16,00445$$

Kimyaçılar oksigenin $^{17}_8\text{O}$ və $^{18}_8\text{O}$ izotoplarının cüzi olduğunu nəzərə alaraq əvvəlki kimi oksigenin a.k.-ni 16 qəbul etdilər. Lakin fiziklər vahid olaraq 1/16,00445 qəbul edərək atom kütlə cədvəlini təklif etdilər. Kimyəvi şkalanı fiziki şkalaya və ya əksinə belə çevirmək oiar:

$$A_{\text{kimyevi şkala}} = A_{\text{fiz. şkala}} \cdot 1,000275$$

Bu fərqi azaltmaq üçün 1960-cı ildə fiziklər (Ottava qurultayında) və 1961-ci ildə kimyaçılar tərəfindən Monreal Beynəlxalq qurultayında karbon izotopunun 1/12 payı atom kütlə vahidi kimi qəbul edildi. Oksigen vahidinin (o.v.) karbon vahidinə keçmə əmsalı 0,999957-dir, yəni

$$\text{k.v. } A_{\text{kütləsi}} = \text{o.v. } A_{\text{kütləsi}} \cdot 0,999957$$

Karbonun mütləq atom kütləsi $19,93 \cdot 10^{-24}$ q-dır. Onun 1/12 hissəsi $19,93 \cdot 10^{-24}$ q/12. O zaman hidrogenin nisbi atom kütləsi

$$A_r(\text{H}) = \frac{1,6743 \cdot 10^{-24} \text{ q}}{1,6608 \cdot 10^{-24} \text{ q}} = 1,008 \text{ k.v.} \quad M_r(\text{H}_2) = 2,016$$

Atom kütlələrinin təyini üsulları.

1. Kannissaro üsulu (1858-ci il). Elementin bir neçə qaz halında və ya asan qaz halına keçən birləşmənin havaya görə sıxlığı təyin edilir və Avoqadro qanununa görə mol kütləsi hesablanır. Sonra kimyevi analizlə hər elementin faizlə miqdarı təyin edilir və kütlə vahidi hesablanır.

2. P.Dülonq və A.Pti (fransız alimləri, 1819) qaydasına əsasən bəsit maddənin bərk halda xüsusi istilik tutumunun atom kütləsinə vurma hasilini təxminən sabit kəmiyyətdir və $26 \text{ C/mol} \cdot \text{K}$ bərabərdir (bu 22 ilə $29 \text{ C/mol} \cdot \text{K}$ arasında dəyişir).

$$A \cdot C = 26 \text{ C/mol} \cdot \text{K},$$

burada A-atom kütləsi, C-xüsusi istilik tutumudur. Dülonq-Pti qaydası atom kütləsi 35 a.k.v.-dən çox olan elementlər üçün, $15-25^\circ\text{C}$ -də düzgün nəticə verir.

3. İzomorfizm qaydası (E.Mitçerlix, 1819-cu il).

Eyni üsulla birləşdirilmiş eyni sayda atomlar eyni kristallik forma əmələ gətirir və bu kristallik forma atomların kimyevi təbiətindən deyil, yalnız onun sayından və vəziyyətindən asılıdır.

4. Kütləspektrometrik üsul (İngilis alimi F.Aston, 1919-cu il).

II FƏSİL. ATOMUN QURULUŞU VƏ D.İ. MENDELEYEVİN DÖVRÜ QANUNU

§ 2.1. Atomun mürəkkəbliyi

Yunan filosofu Anaksoqor (Afina), bizi əhatə edən maddələrin ilkin zərrəciklərdən – «toxumlardan» əmələ gəlməsi fikrini söyləyir. Məs., qızıl – qızıl qırıntılarından, rütubət – su zərrəciklərindən və s. təşkil olunur. Bu ideyanı inkişaf etdirən yunan filosofu Demokritə görə dünya boşluqdan və onu dolduran bölünməz zərrəciklərdən təşkil olunan atomlardan ibarətdir. Atomlar sadə və keyfiyyətə dəyişməzdir. Atomlar ilkindir, bölünməzdir, yaranmır və məhv olmur.

Romalı filosof və şair Lükresi (eramızdan əvvəl) bütün cisimlərin hərəkət edən, bölünməz zərrəciklərdən – atomlardan təşkil olduğunu söyləyir.

Qədim dövrün böyük mütəfəkkiri Aristotel də cisimlərin atomlardan ibarət olduğunu söyləmişdir.

Bütün bu elmi əsası olmayan gümanları, fərziyyələri ilkin olaraq rus alimi M.V.Lomonosov nəzəri mülahizələrlə və təcrübi surətdə təsdiq etdi. O, mürəkkəb və bəsit maddə, kimyəvi element və s. anlayışları müəyyənləşdirərək göstərdi ki, hər hansı maddəni ən kiçik hissələrə bölsək belə, o hissə onun xassəsini saxlayır. Lomonosov bunu molekul qəbul etmişdir.

1852-ci ildə ingilis alimi Prout bütün elementlərin müxtəlif sayda hidrogen atomundan qurulduğu fikrini söyləyir. Onun fikrincə qədim filosofların göstərdiyi «protil» ilkin maddədir.

Uzun müddət atomun bölünməzliyi haqqında təsəvvürlər hökm sürür, hətta D.İ.Mendeleyev 1869-cu ildə dövrü qanunu kəşf etdiyi zaman bu hökm öz qüvvəsində qalırdı. Lakin o, atomun mürəkkəbliyini hiss edirdi.

Ancaq XIX əsrin axırında fizika sahəsində bir sıra elmi faktlar atomun mürəkkəb olduğunu göstərirdi. Onlardan bir neçəsi ilə tanış olaq.

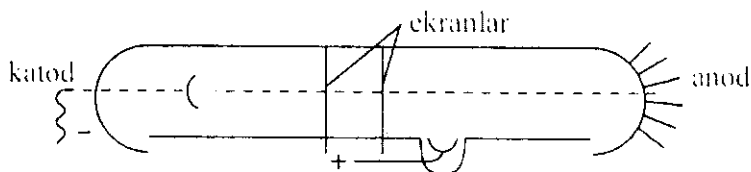
1879-cu ildə birinci dəfə Kruks tərəfindən aparılan təcrübə də atomun mürəkkəbliyinə sübutdur. O, havasız boruda yerləşən iki metallik elektrod arasında müxtəlif qütblərdən boşalma apardıqda mənfi qütbə birləşdirilmiş lövhənin boruda işıqlandığını görmüşdür.

1886-cı ildə Qoldşteyn müşahidə etdi ki, katoda tərəf görünməyən müsbət yüklü qaz ionları hərəkət edir. Əgər katod üzərində yarıq açılsa bunların yükləri müsbət olmaqla qiymətcə elektronun yükünə bərabərdir. O, onlara anod şüaları və ya kanal şüaları adı verdi.

1895-ci ildə alman alimi Rentgen katod şüalarını öyrənərkən müşahidə etmişdir ki, onların katod borusu şüşəsinə düşməsi nəticəsində şüşədən görünməyən şüalar çıxır. Bunlar fotolövhəyə təsir edir və bəzi maddələrdən keçir, lakin vanadiumla və qurğuşunla udulur və bəzi maddələrdə lüminessensiya əmələ gətirir və s. Bu şüalar elektro-neytral olmaqla, qazları ionlaşdıraraq müsbət yüklü ionlar əmələ gətirirlər. Bunlara o zaman x-şüalar (indi rentgen şüaları) adı verilmişdir.

Tomson qazların boşalmasını tədqiq etmişdir. Kembriç Universitetində Kavendişin laboratoriyasında onun rəhbərliyi ilə Rezerford, Lanjivan, Vilson, Aston, Lenqmyur, Kulic və s. alimlər bu sahədə bir çox kəşflər etmişlər, o cümlədən məlum olmuşdur ki, qaz boşalması elektrik cərəyanını yaxşı keçirir. Bunun səbəbi məlum olmasa da hələ 1881-ci ildə German Helmholtz «yük daşıyan zərrəciklər», Conson Con Stoneyin (1891, ingilis) bu zərrəciklərə elektron adı verməsi məlum idi.

Tomson uzun şüşə boru götürüb, ona mənfi (katod adlandırdı) və müsbət elektrod (anod adlandırdı) taxır (şək.2.1).



Şəkil 2.1. Tomsonun katod şüalarını öyrənən cihazının sxemi

Bu elektrodlara yüksək gərginlik verərkən görür ki, boşalma yaranmır. Borunun havasını çıxartdıqdan sonra təcrübəni təkrar etdikdə katodun qarşısında işıqlanma baş verir. Elektrodların yerini dəyişdik-

də işıqlanma yox olur. O, belə nəticəyə gəlir ki, katodun səthindən düz xətt boyunca yayılan şüalar çıxır. Bu şüalara o, katod şüaları adı verir (1879). Tomson bu şüaları müsbət və mənfi yüklənmiş lövhələr arasından keçirməklə onun mənfi yüklü zərrəcik olduğunu və N atomunun kütləsindən 200 dəfə kiçikliyini müəyyənləşdirdi. Tomson bu zərrəciklərə əvvəlcə «korpuskul», sonra isə «elektron» adı verdi. Beləliklə, 29 aprel 1897-ci il elektronun kəşfi tarixi qəbul olunur (bu kəşfə görə ona 1906-cı ildə Nobel mükafatı verildi).

İngilis alimi Rezerford (1908-ci ildə Nobel mükafatı almışdır) şüaları tədqiqi ilə məşğul olduqda, Rentgen və Bekkerel radioaktiv şüaların (1896-cı ildə) nə ilə fərqləndiyini öyrənməyə başlamışdır. O, Mariya Kuri və Pyer Kuri ilə birlikdə uran duzunu maqnit və ya elektrik sahəsində yerləşdirərək onun buraxdığı şüaların üç hissədən ibarət olduğunu müəyyənləşdirdi və onları α , β və γ adlandırdı. Aşkar edildi ki, α -şüalar sürətli (20000 km/san) helium ionları selidir, β -şüalar sürətlə hərəkət edən elektronlar selidir.

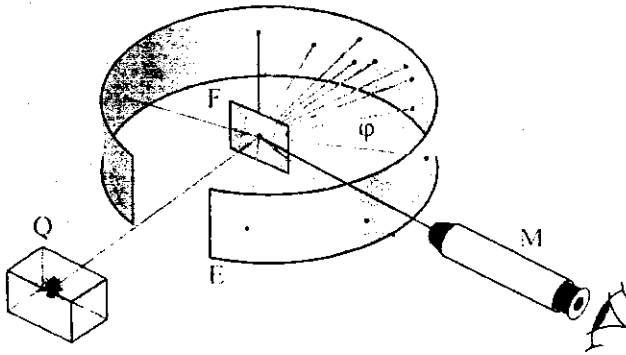
γ -Şüalar isə elektrik yükü daşıyır. Bunlar rentgen şüalarına oxşar elektromaqnit şüalanma olmaqla böyük nüfuzetmə qabiliyyətinə malikdirlər. Təcrübələr nəticəsində məlum oldu ki, radium radioaktiv parçalanma zamanı başqa elementə, məs., heliuma çevrilir. Beləliklə, atomun mürəkkəb hissəcik olması meydana çıxdı. Lakin bu mürəkkəb atomda hissəciklərin neçə yerləşməsi hələ də məlum deyildi və bir sirr olaraq qalırdı.

Moskva universitetinin professoru İ.Q.Pavlov göstərir ki, maddi aləm (təbiət) ilkin maddə – materiyadan təşkil olunmuşdur. Materiya (atom) daima hərəkətdədir və elektrik yükünə malikdir. Lakin bu quruluşu təcrübi təyin etmək hələlik mümkün deyildir. Peterburqlu alim B.N.Çiqerin atomun quruluşunu günəş sisteminə oxşadaraq göstərir ki, onun mərkəzində yüklü nüvə və onun ətrafında isə cazibə qüvvəsinin təsiri altında ən kiçik hissəciklər fırlanır.

Atomun mürəkkəbliyini N.N.Beketov, A.M.Butlerov və D.İ.Mendeleyev də göstərmişlər.

1903-cü ildə Tomson belə fərziyyə irəli sürür ki, atom, atomun bütün həcmi boyu bərabər paylanan müsbət yüklərdən və bu yükün daxilində rəqs edən onları neytrallaşdıran elektronlardan təşkil olun-

muşdur. Bu fərziyyəni C.Rezerford öz təcrübələri ilə dəqiqləşdirməyə başlayır və nəticədə 1911-ci ildə özünün nüvə modeli adlı sxemini təklif edir. O, bu modeli çox da mürəkkəb olmayan təcrübə ilə sübut edir (şək.2.2).



Şəkil 2.2. Rezerford təcrübəsinin prinsiplial sxemi. Q-içərisində radioaktiv maddə olan qurğuşun qutu, E-sink sulfidlə örtülmüş ekran, F-qızıl folqa, M-mikroskop

Şək.2.2-dən görüldüyü kimi, qurğuşundan hazırlanmış qaba (Q) şüa mənbəyi kimi radium parçası yerləşdirilmişdir. İşıqlanan (sisintilyasiya edən) hərəkət edən və üzərinə ZnS-dən örtük çəkilmiş ekran (E), yarıqdan keçən α -şüaları qeydə almaq üçün qoyulmuşdur. Ekranın ortasında α -şüalarının yolu üzərində metal lövhə (F) qoyulur. Mikroskopdan baxaraq əmələ gələn işıqlanmaları saymaq mümkündür.

Məlum olmuşdur ki, hissəciklərin əksəriyyəti metal lövhədən (F) heç bir maneəyə rast gəlmədən keçirlər, az bir hissəsi öz yolunu azacıq dəyişir, lakin nadir hallarda öz hərəkət istiqamətini kəskin dəyişən və hətta geri qayıdanlar da olur. Əgər metal lövhənin qalınlığının 5000E ($1E = 10\text{nm}$) (50000nm) olduğunu və onun qızıldan hazırlandığını nəzərə alsaq, burada ≈ 1000 atom müstəvi layı olmalıdır. Bu laylardan ancaq $1/100000$ α -hissəcik geri qayıdır. Folqanın qalınlığını 2 dəfə artırırdıqda geri qayıdan hissəciklərin sayı da artır. Rezerford, istiqamətini dəyişən α -hissəciklərin sayını (N) hesablamaq üçün belə bir düstur təklif edir:

$$N = N_0 n S \cdot \frac{ze^2}{m\nu^2} \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\varphi}{2}}$$

burada, N_0 - α hissəciklərin ümumi sayı; n -vahid həcmdəki metal atomlarının sayı; S -metal lövhənin qalınlığı (E ilə); Z -lövhənin hazırlanmış metalın sıra nömrəsi; e -elektronun yükü; m və ν -müvafiq olaraq α hissəciyin kütləsi və sürəti; φ - α -hissəciklərin səpilmə bucağı; $\frac{1}{\sin^4 \frac{\varphi}{2}}$ mütənasiblik əmsalidir.

α -Hissəciklərin ikiqat müsbət yüklənmiş və kütləsi 8000 dəfə elektrondan böyük helium atomları (ionları) olduğunu nəzərə alsaq, deyə bilərik ki, onları geri itələyən müsbət yüklü hissəciklərdir. Eyni zamanda 100000 hissəcikdən ancaq birinin geri qayıtdığını nəzərə alsaq, o zaman nüvənin diametri atomun diametrinin $1/100000$ təşkil edəcəyini hesablamaq asandır. Təcrübələrin nəticəsini nəzərə alaraq 1911-ci ildə Rezerford atomun nüvə modelini verir.

Atom onun kütləsinin əsas hissəsini təşkil edən müsbət yüklənmiş nüvədən və onun ətrafında fırlanan elektronlardan ibarətdir. Müsbət və mənfi yüklərin cəmi bir-birini neytrallaşdırdığından atom elektroneytraldır. Atomun ümumi diametri $1,4 \cdot 10^{-5}$ E ($1,4 \cdot 10^{-4}$ nm), (10^{-8} sm) olduğu halda, nüvənin diametri 10^{-13} - 10^{-12} sm-dir (10^{-12} - 10^{-11} nm).

Beləliklə, Rezerfordun nüvə modeli atomun quruluşunun öyrənilməsinə doğru nəhəng addım oldu. Lakin bu model bir sıra təcrübi faktların əksinə çıxır. Birincisi, Rezerford nəzəriyyəsi atomun stabilliyini təsdiq edə bilmədi. Nüvə ətrafında fırlanan elektron öz enerjisinin bir hissəsini itirməli və atomda nüvə ilə elektronun elektrostatik cazibə qüvvəsi ilə (e^2/r^2) mərkəzdən qaçma qüvvəsi ($m\nu^2/r$) arasındakı müvazinət pozulmalı, nəticədə elektron nüvənin üzərinə düşməli və atom yox olmalıdır. Lakin atom stabildir. Müvazinət halı üçün

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{m\nu^2}{r} \text{ olmalıdır.}$$

İkincisi, bütün bərk və maye maddələrin qızdırıldıqda buraxdığı spektrlər fasiləli (diskret) xarakterə malikdir. Çünki bu zaman müxtəlif tezlikli şüalar alınır. Elektron nüvəyə doğru yaxınlaşdıqca (Rezerford nəzəriyyəsinə əsasən) enerjisi azaldığından müxtəlif tezlikli şüalar alınmalı və alınan spektr kəsilməz (bütöv) olmalıdır. Halbuki, bu həqiqətə uyğun deyil. Bu təzadları Bor nəzəriyyəsi həll etdi.

Bor nəzəriyyəsinin əsasında duran bəzi kəşfləri nəzərdən keçirək.

1867-ci ildə Maksvel işığın elektromaqnit təbiətli olmasını əsaslandırır. Qızdırıldıqda cisimlərin buraxdığı şüalar da elektromaqnit təbiətli olmaqla kəsilməz spektr şəklindədirlər. Deməli, fotonlar dalğa təbiətlidir.

Alman alimi Maks Plank (1900-cü il) göstərir ki, sistemin enerjisi müəyyən porsiyalarla (kvantlarla) şüalanır. Elektronun bir energetik səviyyədən başqasına keçməsi müəyyən qədər enerji udulması və ya ayrılması isə baş verir (Plank postulatı). Bununla da o, klassik fizikanın elektromaqnit şüalanmasının kəsilməzliyi nəzəriyyəsinə rədd edir. O, enerji ilə şüalanma tezliyi arasında asılılığı müəyyənləşdirir (Plank tənliyi):

$$E = hv$$

burada, E-elektromaqnit enerji porsiyaları; v-şüalanma tezliyi, hers = san.⁻¹, h-Plank sabitidir, $6,62 \cdot 10^{-27}$ erq·san. və ya $6,62 \cdot 10^{-34}$ C·san. Buradan belə nəticə çıxır ki, $v \cdot \lambda = c$. Enerji diskret (ayrı-ayrı) kvantların cəmidir və enerji zərrəcik təbiətlidir. Beləliklə, enerjinin dalğa və ya zərrəcik təbiətli olması haqqında iki fikir yarandı. Bunların hansı doğrudur?

1913-cü ildə Danimarka alimi Nils Bor bu vəziyyətdən çıxış yolu tapdı. O, Rezerfordun atomun nüvə modelini, Plankın sistemin enerjisinin porsiyalar şəklində diskret qiymətlərlə şüalanması postulatını, A.Eynşteynin işıq kvantlarının mövcud olması haqqındakı fikrini birləşdirərək özünün hidrogen atomunun spektral qanunauyğunluğu haqqındakı nəzəriyyəsinə verdi. Bor nəzəriyyəsi üç postulat əsasında qurulur.

1. Elektron atomun nüvəsi ətrafında nüvədən müxtəlif məsafələrdə (uzaqlıqda) yerləşən müəyyən dayanıqlı «icazə verilmiş» dairəvi

orbitlər üzrə fırlanır. Elektron bu orbitlər arasında yerləşə bilməz. Belə orbitlər stasionar adlanır.

2. Stasionar orbitlə hərəkət edən elektron elektromaqnit dalğaları şüalandırmır.

3. Xarici təsir nəticəsində elektron atomda bir dayanaqlı orbitdən başqasına keçə bilər.

Həm də bu keçid sıçrayışla (sürətlə) baş verir ($\approx 10^{-8}$ saniyə). Elektromaqnit dalğasının şüalanması və ya udulması ancaq bu cür keçid zamanı baş verir. Əgər enerjisi az olan E_1 -dən, enerjisi çox olan E_2 keçirsə, elektromaqnit dalğaları udulur. Əksinə keçid zamanı isə həmin qədər kvant enerji şüalandırır (fotonlar şəklində). Udulma və şüalandırma yalnız tam kvantlarla baş verir. Sıçrayış zamanı əgər elektronun nüvədən uzaqdakı halında atomun enerjisi E_u (u-uzaq), nüvəyə yaxında olduqda isə E_y olsa, şüalanmanın kvant enerjisi

$$E = E_u - E_y$$

olar. Plank düsturundan $E = h\nu$ yerinə yazsaq, onda

$$\nu = \frac{E_u - E_y}{h}$$

alırıq.

Borun bu postulatları klassik fizikanın müddəalarına qarşı çıxırdı. Belə ki, klassik mexanikaya əsasən elektron istənilən orbitdə fırlana bilər və klassik elektrodinamikaya əsasən yüklü hissəcik dairəvi orbitdə hərəkət etdikdə mütləq şüa buraxmalıdır. Lakin Bor tərəfindən hidrogen atomunun spektri hesablanarkən postulatlar özünü doğrultdu.

§ 2.2. Hidrogen atomunun spektrləri və quruluşu

Sadə atom olan hidrogen atomunda ($Z = 1$) yüklü nüvənin ətrafında 1 elektron hərəkət edir. Dairəvi orbitdə elektronun davamlılığını Kulon cazibə qüvvəsi ilə $\left(\frac{e^2}{r^2}\right)$ mərkəzdən qaçma qüvvəsinin

$\left(\frac{m\upsilon^2}{r}\right)$ bərabərliyi təmin edir.

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{m\upsilon^2}{r} \quad (1)$$

burada, m-elektronun kütləsi; e-elektronun yükü; υ -elektronun hərəkət sürəti; r-elektron hərəkət edən dairənin radiusu.

Borun 1-ci postulatına görə elektron müəyyən qapalı dairəvi stasionar orbitdə hərəkət edir. Bu zaman kvant mexanikasına əsasən hərəkət miqdarı momenti $\frac{h}{2\pi}$ və ya $\frac{h}{2\pi}n$ ilə ifadə olunur. Burada n-enerji səviyyələridir və $n = 1, 2, 3, \dots$ qiymətlər alır. Klassik mexanikaya görə isə hərəkət zamanı elektronun enerjisi kvantlarla dəyişməklə onun hərəkət miqdarı momenti ilə müəyyən olunur ($m\upsilon_r$). Deməli,

$$m\upsilon_r = \frac{h}{2\pi}n \quad (2)$$

Buradan elektronun hərəkət sürətini tapsaq:

$$\upsilon = n \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{mr} \quad (3)$$

Bu qiyməti (1)-də yerinə yazsaq,

$$m \left(n \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{mr} \right)^2 = \frac{e^2}{r} \Rightarrow n^2 h^2 r = 4\pi^2 m r^2 e^2 \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (4)$$

buradan h, π, m, e məlum qiymətlərini yerinə yazsaq,

$$r_n = 0,53 \cdot 10^{-8} n^2 \text{ cm} = 0,53 h^2 E$$

burada $n = 1, 2, 3, \dots, n; r_1: r_2: r_3: \dots r_n = 1^2: 2^2: 3^2: 4^2: \dots: n^2$

Əgər 1-ci və 2-ci tənliklərdə r-ləri ixtisar etsək, o zaman istənilən kvant səviyyəsi üçün elektronun sürəti

$$v_n = \frac{2\pi e^2}{hn} \quad (6)$$

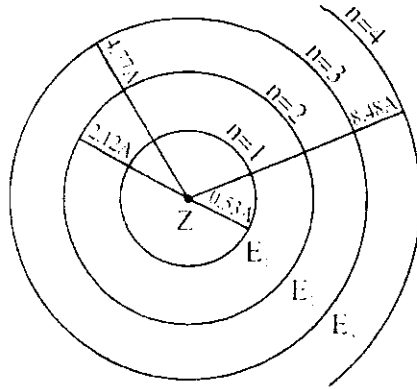
müəyyənləşir.

Məlum kəmiyyətləri yazsaq, $v_n = \frac{2200}{n}$ km/san, deməli

$$v_1 : v_2 : v_3 : \dots : v_n = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots : \frac{1}{n}$$

Nüvəyə yaxın orbitdə $n = 1$ olduqda elektron 10^{-17} saniyə zamanında bir dövr edir.

Borun birinci postulatına əsasən H atomunun kvant modelini vermək olar (şək.2.3).



Şəkil 2.3. Hidrogen atomunun kvant modeli

Burada stasionar davamlı hala $E_1, E_2, E_3, E_4 \dots E_n$ cavab verir. E_1 -ən kiçik enerji ehtiyatı olan haldır, bu əsas və ya normal hal adlanır, $r = 0,53 \text{ Å}$. Qalanlar isə həyəcanlanmış hallardır. Elektron normal haldan həyəcanlanmış hala keçmək üçün xaricdən enerji alır, əksinə keçid zamanı isə enerji şüalandırır.

Borun ikinci postulatından

$$E_u - E_y = h\nu \quad \text{və ya} \quad \nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (7)$$

və potensial $\left(\frac{e^2}{r}\right)$ enerjisinin cəmini göstərir:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r} \quad (8)$$

Çünki, uzaq orbitdən yaxın orbitə keçəndə potensial enerji azalır. Əgər r-in qiymətini 4-cü tənlikdən 8-də yerinə yazsaq,

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - mv \quad \text{və ya} \quad E = -\frac{mv^2}{2} \quad (9)$$

6-cı tənlikdən v-nin qiymətini 9-cu tənlikdə yerinə yazsaq,

$$E = -\frac{2\pi^2me^4}{n^2h^2} \quad (10)$$

Alınmış enerjinin qiymətini 7-ci tənlikdə yerinə yazdıqda,

$$v = \frac{2\pi^2me^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_y^2} \right) \quad (11)$$

11-ci tənlikdəki $\frac{2\pi^2me^4}{h^3} = R$ -Ridberq sabitidir:

$$\frac{2(3,14)^2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28} (4,8 \cdot 10^{-10})^4}{(6,62 \cdot 10^{-27})^3} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ san}^{-1}$$

yerinə yazdıqda

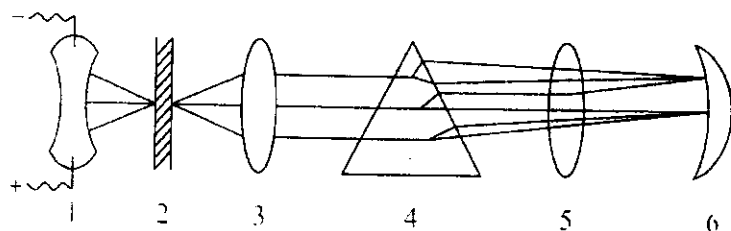
$$v = 3,3 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_y^2} \right) \text{ hs və ya san}^{-1} \quad (12)$$

Bu formuldan istifadə edərək bir enerji səviyyəsindən digərinə keçəndə yaranan tezlikləri hesablamaq olar.

Bor nəzəriyyəsi hidrogenin optiki spektrlərinin əmələ gəlmə mexanizmini izah etməyə imkan verir. Hidrogen atomundakı elektronun bütün mümkün ola bilən enerji keçidlərinin cəmi hidrogenin spektrlə-

rinə müvafiq gəlir.

Hidrogen atomu spektrlərinin öyrənilməsi üçün cihazın prinsipial sxemi şək.2.4-də verilir. Plyukkeç borusunda (1) yerləşən hidrogen qazında elektrik boşalması yaradılır. Borunun nazik hissəsində işıqlanma baş verir. Monoxromatik şüalar diafraqmadan (2) keçib linzaya (3), oradan isə prizmaya (4) düşür. Burada öz tərkib hissələrinə ayrılaraq linza (5) ilə fotokağıza (6) fokuslanır. Prizma əvəzinə difraksiya şəbəkəsindən də istifadə etmək olar (1 mm-də 1500 ştrixi olan şüşə lövhə).



Şəkil 2.4. Hidrogen atomunun spektrini öyrənmək üçün cihazın sxemi

$H^+ + 313 \text{ kkal} = H^+ + e$; $Y = 313 / n^2$. Əgər $n = 3$ (üçüncü orbitdə) onda, elektronun qoparılmasının mümkün olması üçün 9 dəfə az enerji tələb olunur.

	qırmızı	mavi	bənövşəyi	ultrabənövşəyi
	H_α	H_β H_γ	H_δ	
λ	656,3	486,1; 430	410,2	364,6 nm

Şəkil 2.5. Hidrogenin görünən sahədə atom spektri

Difraksiya bütün dalğavari hərəkətə aid olmaqla işığın dalğa təbiətinə birbaşa sübutdur.

Şək.2.5-də hidrogen atomunun görünən və yaxın ultrabənövşəyi sahədəki spektrləri verilmişdir. Burada H_α -qırmızı, H_β -mavi, H_γ və H_δ (Layman seriyaları)-ultrabənövşəyi sahəyə düşür.

Qaz halında və buxar halında maddələr ancaq tərkibindəki elementə xas olan müəyyən uzunluqlu spektrlər verirlər, və tərkibdə həmin elementin miqdarı nə qədər çox olarsa, həmin xətlərin intensivliyi də bir o qədər çox olur. Spektral analiz də buna əsaslanır.

Spektrin ultrabənövşəyi sahəsi Layman, görünən sahə Balmer seriyası adlanır, Paşen, Berekit və Pufund infraqırmızı sahələrin seriyalarının adlarıdır.

Beləliklə, Borun nəzəri verdiyi H atomunun spektrləri təcrübi təsdiq olundu və mikroaləmdə özünəməxsus qanunauyğunluğun olduğu aşkar edildi. Lakin Bor nəzəriyyəsinin daxili ziddiyyətləri var idi, bunu Bor özü də qəbul edirdi.

1. Klassik fizika qanunlarına zidd olan postulatlarla yanaşı Bor öz nəzəriyyəsində bu qanunlardan elektrona təsir edən qüvvələrin hesablanmasında istifadə edirdi (hibrid nəzəriyyəsi).

2. Postulatların özündə də aydın olmayan cəhətlər var idi: məs., bir orbitdən digərinə keçmə prosesində elektron harada yerləşir? Nisbilik nəzəriyyəsindən görüldüyü kimi heç bir fiziki proses işığın sürətindən tez baş verə bilməz. Ona görə də elektronun bir orbitdən başqasına keçməsi müəyyən vaxt tələb edir və bu zaman o (elektron) ilkin və son orbitlər arasında yerləşməlidir. Bu isə postulata görə qadağandır.

3. Alman fiziki A.Zommerfeld və başqalarının Bor nəzəriyyəsini təkmilləşdirməsinə baxmayaraq (elektron dairəvi deyil, müxtəlif cür yerləşmiş ellipsvari orbitlərdə də hərəkət edə bilər), Bor nəzəriyyəsi çoxelektronlu atomların və hətta hidrogenin bəzi spektral xarakteristikalarını izah edə bilmədi. Məs., hidrogen atomunun spektrlərinin müxtəlif intensivlikdə olmasının səbəbi qaranlıq qaldı.

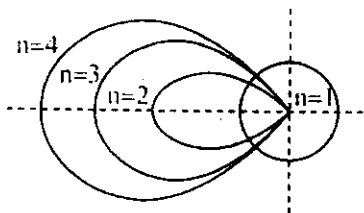
4. Bor nəzəriyyəsini kimyəvi əlaqənin miqdarı izahında da istifadə etmək mümkün deyildir.

§ 2.3. Bor nəzəriyyəsinin inkişafı. Atomun quruluşu haqqında müasir təsəvvürlər

Bor nəzəriyyəsi atomun quruluşu haqqında təsəvvürlərin inkişafında mühüm mərhələ olmaqla yanaşı göstərdi ki, təbiətin qanunlarını birbaşa mikroaləmə tətbiq etmək olmaz. Kiçik hissəciklər (elektron, atom, foton və s.) aləminə məxsus xassələri izah edən dəqiq metodların kəşf edilməsi spektral xətlərin hər birinin çoxlu miqdarda nazik xətlərdən ibarət olduğunu göstərdi. Bu Bor enerji səviyyələrindən

başqa yarım səviyyələrin mövcudluğuna gətirib çıxarırdı. Buna görə də əlavə kvant ədədlərinin olması fikri yarandı.

1916-1925-ci illərdə alman alimi A.Zommerfeld daha nazik spektral xətlərə əsaslanaraq çoxelektronlu atomların quruluşuna aid nəzəriyyə verdi: elektronların hərəkəti tək dairəvi deyil, ellipsvari stasionar orbitlər üzrə də baş verir. Ellipsin quruluşu 2 parametrlə-böyük (a) və kiçik (b) yarım oxlarla xarakterizə olunur. $a = b$ olduqda ellips çevrəyə (dairəyə) çevrilir. Bu zaman orbitin ölçüləri və fəzada yerləşməsi kvantlanma qanunları ilə müəyyənləşir (Bor-Zommerfeld nəzəriyyəsi). Orbitlərin forması şəkl.2.6-da verilmişdir.



Şəkil 2.6. Bor-Zommerfeld nəzəriyyəsinə əsasən hidrogen atomunun orbitlərinin quruluşu

§ 2.4. Mikrohissəciklərin-foton və elektronun ikili təbiəti

Fotonun korpuskul (zərrəcik) xassəsini Plank tənliyi ilə

$$E = h\nu \quad (1)$$

ifadə etsək, bu göstərir ki, foton bölünməzdir və diskret yaranmalar (zərrəciklər) şəklində yaşayır. Fotonun dalğavari xassəsini

$$\lambda\nu = C \quad (2)$$

tənliyi göstərir. Bu tənlik elektromaqnit dalğalarının dalğa uzunluğu və tezliyini işığın sürətilə əlaqələndirir.

2-ci tənlikdən tezliyin qiymətini 1-cidə yerinə yazsaq, fotonun korpuskul və dalğa təbiətini birləşdirən

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

tənliyini alırıq.

Eynşteynə görə enerji müəyyən kütləyə malikdir.

$$E = mc^2 \quad (4).$$

3 və 4-cü tənliklərin sağ tərəflərini bərabərləşdirsək:

$$\frac{hc}{\lambda} = mc^2.$$

Buradan

$$\lambda = \frac{h}{mc} \quad (5)$$

alınır. mc -kütlə ilə sürətin hasilı-cismin impulsu p olduğundan

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (6)$$

olar. Bu tənlik fotonun həm korpuskul (zərrəcik), həm də dalğa təbiətli olduğunu əsaslandırır. 5 və 6-cı tənliklər **Plank-Eynşteyn tənliyi** adlanır.

1924-cü ildə Lui de Broyl (1892-ci ildə Fransada anadan olub, 1929-cu ildə Nobel mükafatı alıb, 1958-ci ildə SSRİ EA-nın xarici üzvü seçilmişdir) göstərmişdir ki, korpuskul (zərrəcik) və dalğa təbiətli olmaq tək fotona deyil, elektrona da aiddir (elektronun ikili-dualistik xarakteri). Buna görə də 5 və 6 tənlikləri həm fotona, həm də elektrona aiddir. Kütləsi m , sürəti v olan elektron üçün

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (7)$$

Lui de Broyl tənliyidir.

Lui de Broylun bu nəzəriyyəsini təcrübi olaraq 1927-ci ildə K.D.Devisson, L.X.Cermer (ABŞ), C.P.Tomson (İngiltərə), P.S.Tarkovskiy (SSRİ) bir-birindən asılı olmayaraq təsdiq etdilər. Onlar təcrübədə müşahidə etdilər ki, elektron difraksiya şəbəkəsində rentgen şüaları kimi difraksiya şəkli verir. Bu onun dalğa təbiətini sübut edir. Beləliklə, elektron da, foton da ikili təbiətli, yəni korpuskul və dalğa

təbiətlidirlər. Söz yoxdur ki, elmin sonrakı inkişafı mikroaləmin daha dərin və mürəkkəb xassələrini açacaqdır. Mikrohissəciklər aləminin hərəkətinin yeni mexanikasını 1925-1926-cı illərdə Heyzenberq (Almaniya) və Şredinqer (Avstriya) yaratdılar ki, bu kvant mexanikası adlanır.

§ 2.5. Dalğa tənliyi və dalğa funksiyası

1925-ci ildə Şredinqer (1933-cü ildə Nobel mükafatı almış, 1934-cü ildə SSRİ EA-nın xarici üzvü seçilmişdir) elektronun dalğa təbiətli olduğunu nəzərə alaraq «dirak» dalğa tənliyinin elektrona da aid olduğunu göstərmiş və orada dalğa uzunluğunu de Broyl tənliyindəki $\lambda = \frac{h}{mv}$ qiyməti ilə əvəz edərək yeni tənlik almışdır ki, bu tənlikdə

hissəciyin (elektronun) enerjisi (potensial və tam enerji) fəza koordinatları ilə və dalğa funksiyası Ψ ilə əlaqələndirilir. Burada dalğa funksiyası üçölçülü dalğavari prosesin amplitudasıdır. Stasionar halda olan bir hissəcik üçün tənlik belə yazılır:

$$\psi E = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi \quad (1)$$

Kompakt şəkildə isə: $\Psi E = \Psi H$, yəni potensial çökəklikdən azad elektron üçün bu zaman sistemin enerjisi vaxtdan asılı olmur. Tənlikdə dalğa funksiyasının ikinci tərtib törəmələrini

$$\nabla^2 \psi = \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2} \quad (2)$$

alırıq. Sistemə Laplas operatoru daxil etdikdə (1) aşağıdakı şəkllə düşür.

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U)\psi = 0 \quad (3)$$

Burada, ∇^2 -nabla kvadratı kimi oxunur, ∇ -Laplas operatoru, U -potensial enerji, E -tam enerji, x, y, z -fəza koordinatları, m -hissəciyin (e)

kütləsidir. H-Hamilton operatoru adlanır və (1) tənliyinin sağ tərəfindəki riyazi əməliyyatı əvəz edir.

ψ^2 -nin fiziki mənası hissəciyin (elektronun) elementar həcmdə (Δv) olması ehtimalıdır. ψ^2 kəmiyyətini hissəciyin ehtimal olunan sıxlığı və ya söhbət elektrondan gedərsə, elektron sıxlığı adlandırırlar.

Fiziki mənasına uyğun olaraq dalğa funksiyası sonlu olan, arası-kəsilməz və birmənalıdır. Həmçinin hissəcik olmayan fəzada ψ^2 sıfıra bərabərdir. Məs., nüvədən sonsuz uzaq məsafədə $\psi = 0$.

Şredinqer tənliyindən istifadə edərək sistemin tam enerjisini (E) və dalğa funksiyasının (Ψ) koordinatlardan asılılığını təyin edirlər və elektron sıxlığının yayılmasını tapırlar. Şredinqer tənliyinin atom və ya molekul üçün həlli «icazə verilən» enerjilər seriyasını təyin etməyə imkan verir. Beləliklə, təcrübədən məlum olan enerjinin kvantlanması bu tənliklə nəzəri hesablayırlar.

Lakin, qeyd etməliyik ki, tənliyin dəqiq həlli ancaq bir elektronlu sistem üçün mümkündür, mürəkkəb sistemlərdə kvant mexanikasının qəbul etdiyi yaxınlaşmalardan istifadə edilir.

Kvant mexanikasında müəyyən vaxtda hissəciyin koordinatları, sürəti, trayektoriyası məsələləri nəzərə alınmır. Lakin hissəciyin kütlə, enerji, impulsunun mənalıları öz qüvvəsində qalır. Ona görə də kvant mexanikasında hissəciyin (elektronun) hərəkəti əvəzinə hissəciyin (elektronun) halı termini işlədilir.

§ 2.6. Heyzenberqin qeyri-müəyyənlik prinsipi

Eyni zamanda hissəciyin sürət və ya impulsunu $P = mv$ (foton üçün isə $P = mc$) və yerləşdiyi koordinatları təyin etmək mümkün deyildir. Koordinatlar nə qədər dəqiq təyin olunarsa, sürət və ya impuls bir o qədər qeyri-müəyyən təyin olunur və əksinə:

$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq h \quad \text{və ya} \quad \Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{m}$$

Burada, Δx -hissəciyin vəziyyəti (qeyri-müəyyənliyi), ΔP_x -impulsun,

Δv_x -sürətin X oxu istiqamətində qeyri-müəyyənliyi. Məs., elektronun koordinatları 10^{-10} sm dəqiqliklə təyin edilibsə, sürətin təyində qeyri-müəyyənlik 5800 km/san təşkil edir (elektronun sürəti isə 2000 km/san.-dir).

Makroobyektlərin hərəkətini klassik mexanika qanunları ilə müəyyən edirlər, çünki h/m çox kiçik kəmiyyətdir.

§ 2.7. Atomun quruluşunun kvant mexanikasına görə izahı

Şredinger tənliyinin sonsuz həllolma variantları mümkündür. Atomun halının və elektronun bir nöqtədə ehtimal olunması üçün Ψ həll etdikdə belə şərtlər qoyulur:

1. Dalğa funksiyanın hər bir nöqtədə bir qiyməti olmalıdır.
2. Dalğa funksiyası aramsız və nəhayətli olmalıdır.

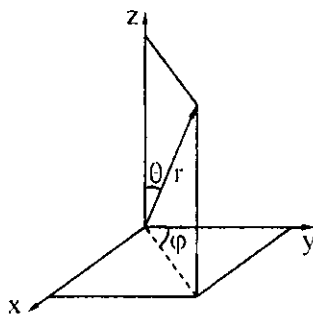
3. Dalğa funksiyası $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2 dV = 1$ ödəməli, yəni elektronun fəzanın

hər hansı nöqtəsində olma ehtimalı vahidə bərabər olmalıdır.

Bu şərtlər N.Borun ilk dəfə postulat şəklində irəli sürdüyü tələblərə ekvivalentdir. Dalğa funksiyanın sadə həlli üçün onu sferik koordinat şəklində istifadə edirlər. Bu zaman Ψ üç koordinatın funksiyası olur: $\Psi = \Psi(r, \theta, \varphi)$, burada r -elektronun koordinat başlanğıcından olduğu məsafə (radius-vektordur); θ -OA vektoru ilə x oxunun əmələ gətirdiyi bucaq (eninə bucaq); φ - xy üzərinə vektorun proyeksiyasının x oxu ilə əmələ gətirdiyi bucaqdır (uzununa bucaq). $\Psi(r, \theta, \varphi)$ funksiyanı üç funksiyanın törəməsi kimi $R(r), \theta(\theta), F(\varphi)$ yazsaq, onda

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r), \theta(\theta), F(\varphi)$$

Bunların hər biri funksiya şəklində ayrılıqda həll oluna bilər. $R(r)$



Şəkil 2.7. Elektronun fəza koordinatları

funksiyası r -dən asılı olaraq dalğa funksiyasının radial hissəsini (payını), $\theta(\theta) \cdot F(\varphi)$ hasilı isə θ və φ bucaqlarından asılı olduğu üçün dalğa funksiyasının bucaq hissəsini (payını) təşkil edir. $\Psi^2 = R^2 \theta^2 F^2$ tənliyi fəzada koordinatları r , θ və φ ilə müəyyən edilən nöqtədə hərəkət edən elektronun olma ehtimalını göstərir. $[R(r)]^2$ elektronun nüvədən r məsafədə olma ehtimalı, $[\theta(\theta) \cdot F(\varphi)]^2$ isə sferik səth üzərində r radiuslu elektronun bir nöqtədə olma ehtimalıdır. Ψ funksiyasına qoyulan tələblərdən görünür ki, bu ədədlərin qiyməti tam olmalıdır. Dalğa funksiyasının radial hissəsi n və l kvant ədədlərinin $R(r) = f(n, l)$, bucaq hissəsi isə $\theta(\theta) = f_2(l, m_l)$; $F(\varphi) = f_3(m_l)$. Bu tənliklərin həlli Ψ funksiyasının, yəni elektron buludunun formasını verir.

§ 2.8. Atom orbitalları

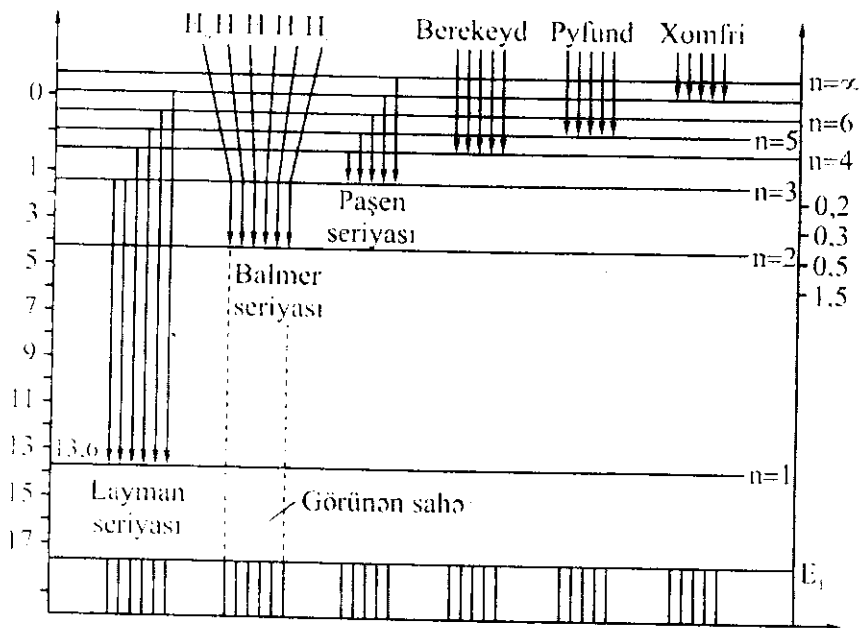
Atom elektron orbitalları tam ədədlərlə, kvantlarla ifadə edilirlər. Bunlara kvant ədədləri deyilir. n -baş kvant ədədi, l -orbital kvant ədədi, m_l -maqnit kvant ədədidir. Bunların qiymətləri dalğa tənliyinə daxil olur.

Orbital – kvant mexanikası qanunları əsasında elektronun fəzada paylanması ehtimalıdır və Ψ funksiyası ilə təyin edilir.

Baş kvant ədədi. Energetik səviyyələr. Kvantlama şərtlərinə görə elektron, onun nüvə ilə əlaqə enerjisində uyğun müəyyən kvant səviyyəsində yerləşir. Dalğa tənliyinin həllindən hidrogen üçün bu

enerjilərin qiyməti $H - I_e = H^+$, $E = -\frac{2\pi m e^4}{n^2 h^2}$ və ya $E = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{eV}$

tənliyi ilə müəyyənləşir. Burada m və e -müvafiq olaraq elektronun kütləsi və yükü, h -Plank sabiti, n isə 1-dən ∞ qədər tam ədədlərdir ki, bu baş kvant ədədi adlanır. Bor nəzəriyyəsindən alınan tənliyin eynidir. 1-K, 2-L, 3-M, 4-N, 5-O, 6-P, 7-Q ilə işarə edilir. Elektron bir kvant səviyyəsindən başqasına keçdikdə enerjisi sıçrayışla dəyişir. Şək.2.8-də H atomu üçün bu enerji dəyişməsi qrafiki ifadə edilmişdir. Sxemdə vertikal xətt boyu enerjinin miqdarı göstərilir. Üfüqi xətlər müvafiq enerjilərdən keçir, kiçik vertikal xətlər isə mümkün ola bilən kvant keçidlərini göstərir.



Şəkil 2.8. Hidrogen atomu üçün elektronun enerji səviyyələri və kvant keçidlərinin sxemi. Balmer seriyası görünən sahədir

E_1 normal və ya əsas hal, E_2, E_3, \dots, E_n isə həyəcanlanmış hallardır. Normal halda elektron istənilən müddətdə qaldığı halda, həyəcanlanmış halda $10^{-8}-10^{-10}$ saniyə qala bilər. Həyəcanlanma qızdırıldıqda, elektrik boşalması nəticəsində, işığı udmaqla və s. hallarda baş verir. Hidrogen atomunda $E_2 \xrightarrow[keçid]{1,89 \text{ eV}} E_3$, əksinə keçid zamanı da eyni ilə dəqiq 1,89 eV enerji ayrılmalıdır.

Kvant keçidi zamanı elektron buludunun həcmi də sıçrayışla dəyişir. Nüvə ilə əlaqə qüvvəsi azaldıqda elektron buludunun həcmi böyüyür, əlaqə qüvvəsi çoxaldıqda isə elektron buludu kiçilir.

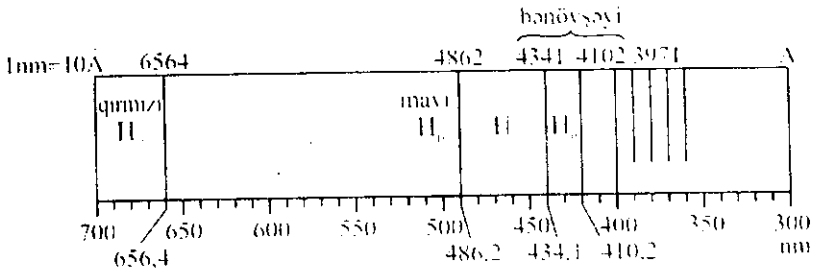
Kvant mexaniki hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki, H atomunda elektronun ən çox olma ehtimalı $n=1$ -də $0,53 \text{ \AA}$, $n=2$ olduqda $2,12 \text{ \AA}$, $n=3$ olduqda isə $4,77 \text{ \AA}$ olur. Bu zaman radiusların qiyməti sadə ədədlərin kvadratları ilə artır. $1^2, 2^2, 3^2, \dots, n^2$ (Bor radiusunda olduğu kimidir).

§ 2.9. Atom spektrləri

Atomlarda enerjinin kvantlanması onların udma və buraxma spektrlərindən təcrübi olaraq görünür. Atom spektrləri xəttidir. Qızdırıldıqda elektronlar müəyyən porsiyada enerji alır və daha yüksək enerji səviyyəsinə keçir, əksinə keçid zamanı isə kvantlar ayrılır:

$$\Delta E = h\nu.$$

Ultrabənövşəyi sahədə Layman seriyaları spektrləri əsas hala uyğun gəlir. İkinci səviyyəyə Balmer, 3-cü səviyyəyə Paşen, 4-cü səviyyəyə Berekeyid, 5-ci səviyyəyə Pfund, 6-cı səviyyəyə Xemfri adları verilmişdir. Görünən sahə 2-ci həyəcanlanmış hala keçdikdə yaranır (şək.2.9). Burada qırmızı, mavi və iki bənövşəyi spektr alınır.



Şəkil 2.9. Hidrogenin görünən spektrləri (Balmer seriyası)

Bir sıra elementlərin spektrləri mürəkkəbdir, məs., dəmirin spektrlərində 5000-dən çox xətt vardır. Bir sıra xətlərin isə bir neçə xətdən ibarət olması da müşahidə edilmişdir ki, buna multipletlər deyilir. Atom spektrlərinin maqnit sahəsində bir-birinə yaxın yerləşən bir neçə xəttə ayrılmasına Zeyman effekti, elektrik sahəsində isə həmin hal Ştark effekti adlanır.

Orbital kvant ədədi. Orbitalların formaları. Orbitalların formalarını xarakterizə etmək üçün (yəni elektron buludunun formasını) orbital və ya azimutal kvant ədədi qəbul edilir (l). $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ qiymətlər alır. Elektron buludunun hər formasına elektronun hərəkət miqdarının orbital momentinin müəyyən qiyməti uyğun gəlir:

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

burada M-elektronun hərəkət miqdarının orbital momentidir.

Orbital kvant ədədini hərflərlə ifadə edirlər:

l (orbital kvant ədədi) 0 1 2 3 4 5
s p d f g h

Baş kvant ədədinin hər bir qiymətində «l» 0 ilə (n-1) arasında qiymətlər alır:

Cədvəl 2.1. Baş və orbital kvant ədədlərinin müqayisəsi

Baş kvant ədədi	Orbital kvant ədədi	Orbitallar (elek.buludu)
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

Beləliklə, baş kvant ədədinin 1 qiymətinə 1, 2 qiymətinə 2, 3 qiymətinə 3, 4 qiymətinə 4 formada və s. orbitalların yaranması mümkündür. Kvant kimyəvi hesablamalara əsasən s-orbitallar küre, p-orbitallar qantel, d- və f-orbitallar isə daha mürəkkəb formalıdır. Elektronun halını işarə etmək məqsədilə orbital kvant ədədinin simvolu qarşısına baş kvant ədədini yazırlar.

Məs., 3s o deməkdir ki, $n = 3$; $l = 0$ (bulud küre şəklindədir), və ya 3p o deməkdir ki, $n = 3$; $l = 2$ (elektron buludu qantel şəklindədir).

Maqnit kvant ədədi. Orbitalların fəzada istiqaməti. Elektron orbital momentindən başqa maqnit momentinə də malik olmalıdır. Çünki hərəkət edən hissəcik həmişə özünü maqnit kimi aparır. Elektron s-dən başqa qalan səviyyələrdə özünü maqnit kimi apardığından spektr xətləri müəyyən sahədə nazik xətlərə ayrılır (multipletlik). Elektron buludunun fəzada yerləşməsini maqnit kvant ədədi ilə göstərirlər və m_l ilə işarə edirlər.

O belə qiymətlər alır: $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ($+l, 0, -l$). Orbital momentin proyeksiyasının seçilmiş istiqamətdə hərəkət miqdarıdır.

$M_z = \frac{h}{2\pi} m_l$, l -qiymətinə uyğun olan orbitalların sayı və ya maqnit

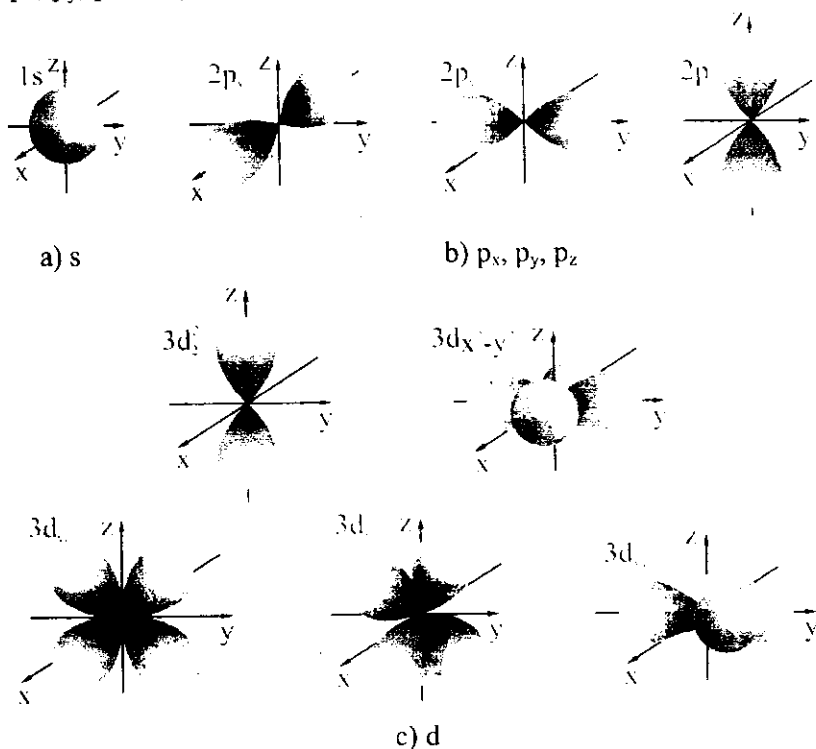
kvant ədədin sayı $(2l + 1)$ -ə bərabərdir.

Cədvəl 2.2. Orbital və maqnit kvant ədədlərinin müqayisəsi

Orbital kvant ədədinin sayı (l)	Maqnit kvant ədədinin sayı (m)	l -in verilmiş qiymətinə uyğun orbitalların sayı ($2l + 1$)
0	0	1
1	1, 0, -1	3
2	2, 1, 0, -1, -2	5
3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7

s-Yarımsəviyyəsinə 1, p-yə-3, d-yə-5, f-ə-7 orbital uyğun gəlir. Eyni enerjili orbitallara cırlaşmış deyirlər, beləliklə, p halı 3 qat, d halı 5 qat, f halı 7 qat cırlaşmış olur.

Fəzada oriyentasiyanın xarakterinə görə p-yarımsəviyyəsi orbitalları p_x , p_y , p_z ilə işarə olunurlar (şək.2.10 a,b).



Şəkil 2.10. Elektron buludlarının formaları

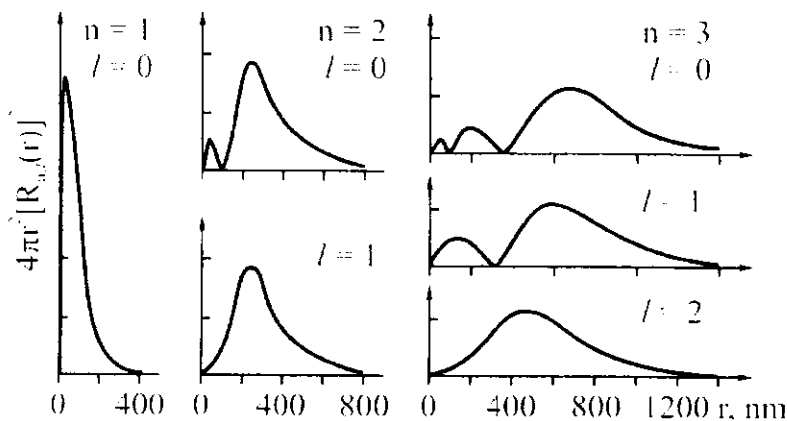
Öz ləçəklərilə koordinat oxlarına istiqamətlənən d-orbitallar $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , oxlar arasına istiqamətlənən d-orbitalları isə d_{xy} , d_{yz} və d_{xz} ilə işarə edilir (şək.2.10 c). Maqnit sahəsində spektrlərin öyrənilməsi oriyentasiyanın müxtəlifliyini izah edir.

Kvant ədədləri- n , l və m_l elektron buludunun ölçülərini, forma və fəzada istiqamətini xarakterizə edərək (onun atomda vəziyyətini xarakterizə edən) atom elektron orbitalı adı almışdır.

§ 2.10. Orbital elektron sıxlığının radial paylanması

Hidrogen atomunda s-, p- və d-orbitalların elektron sıxlıqlarının radial paylanması şək. 2.11-də göstərilmişdir.

Elektronun (elektron buludunun) nüvədən r məsafədə olması zamanı onun radial paylanması ehtimalı şəkildən görüldüyü kimi əyri-lərdəki maksimumların sayı baş kvant ədədlə müəyyənləşir. s-orbitalına l , p-orbitalına $n-1$, d-orbitalına isə $n - 2$ maksimum cavab verir. Ψ^2 -in sıfır halları düyünlər adlanır və bu dalğa funksiyasının işarəsinin dəyişməsini göstərir.



Şəkil 2.11. H atomunun elektron sıxlığının radial paylanması

Spin kvant ədədi. (Spin ingiliscə «fırlanma» deməkdir. 1921-ci ildə Ştern və Herlak). Atom spektrlərinin daha dəqiq öyrənilməsi göstərdi ki, elektronlar elektron buludlarının ölçüləri, forması və bir-

birinə nisbətən yerləşməsi xarakterilə yanaşı spinlərilə də fərqlənirlər. Sadələşmiş şəkildə spinə elektronun öz oxu ətrafında fırlanması kimi baxmaq olar. Bunun üçün dördüncü kvant ədədi-spin kvant ədədi m_s qəbul edilmişdir. O, $+\frac{1}{2}$ və $-\frac{1}{2}$ qiymətlər alır. Beləliklə, elektron atomda 4 kvant ədədi ilə (n, l, m_l və m_s) xarakterizə olunur. Bunlar elektronun spininin enerjisini və onun nüvə ətrafında olma ehtimalı məkanını, həcmi və formasını xarakterizə edirlər.

Pauli prinsipi. 1925-ci ildə İsveç alimi Volfqanq Pauli belə prinsip müəyyənləşdirdi.

Atomda bütün kvant ədədlərinin qiyməti eyni olan iki elektron ola bilməz.

Atomdakı iki elektron heç olmazsa bir kvant ədədinin qiymətilə fərqlənməlidir. Deməli, s-vəziyyətində bir orbital olduğu üçün 2 elektron ola bilər ki, bunlar spinlərilə fərqlənməlidir. p-vəziyyətində 3 orbitalda 6 elektron, d-vəziyyətində 5 orbitalda 10 elektron, f-vəziyyətində 7 orbitalda 14 elektron ola bilər.

Cədvəl 2.3. Elektronların kvant səviyyələr üzrə paylanması

Səviyələr baş kvant ədədi (n)	Yarımsəviyələr (n-1) (l) orbital kvant ədədi	Orbitallar ($\pm l$), (m_l) maqnit kvant ədədi	Orbitalların ümumi sayı, n^2	Yarımsəviyələrdə $2(2l + 1)$ elektronların ümumi sayı	Elektronların kvant səviyələri üzrə paylanması	
2	0	0	1	2	8	
	1	1,0,-1	3			6
3	0	0	1	2	18	
	1	1,0,-1	3			6
	2	2,1,0,-1,-2	5			10
4	0	0	1	2	32	
	1	1,0,-1	3			6
	2	2,1,0,-1,-2	5			10
	3	3,2,1,0,-1,-2,-3	7			14

Hər hansı energetik səviyyədəki orbitalların sayı n^2 , elektron tutumu isə $2n^2$ bərabərdir. Beləliklə, nüvədən uzaqlaşdıqca orbitalın tutumu artır və $2(n=1)$, $8(n=2)$, $18(n=3)$, $32(n=4)$ və s. təşkil edir.

Hund qaydası. Enerji səviyyələrinin dolma ardıcılığı Hund qaydasına tabedir:

Hər bir enerji vəziyyətində elektronların spin kvant ədədlərinin qiymətlərinin cəbri cəmi maksimum olmalıdır. Başqa sözlə, hər bir orbital əvvəlcə tək-tək, sonra isə ikinci elektronlarla dolur.

Spin qiymətinin cəbri cəmi o zaman sıfır olur ki, eyni orbitalda 2 elektron olsun. Elektronların kvant səviyyələr üzrə paylanması cəđ.2.3-də göstərilmişdir.

§ 2.11. Atomda energetik səviyyələrin elektronlarla dolma ardıcılığı

Energetik səviyyələrin dolmasında Pauli prinsipi və Hund qaydası ilə yanaşı minimum enerji prinsipi də gözlənilməlidir. Atomda elektronlar daha davamlı energetik səviyyə, minimum enerji səviyyəsi tutmağa çalışırlar. Ona görə də səviyyələrin dolması $K \rightarrow L \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow O \rightarrow P \rightarrow Q$; yarım səviyyələrdə isə $s \rightarrow p \rightarrow d \rightarrow f$ istiqamətində ardıcılıq gözlənilir.

Kleçkovski qaydası. Rus alimi Kleçkovski atom orbitallarının elektronlarla dolmasında ardıcılığı öyrənərək belə qərara gəlmişdir ki, elektronun enerjisi $n + l$ cəminin artması ilə artır. Buna əsasən o belə bir qayda təklif etmişdir.

1. Atomda elektron nüvənin yükü artdıqca əvvəlcə $n + l$ cəminin az qiyməti, sonra isə bu cəmin qiymətinin çox olan orbitalları doldurur. Məs., K və Ca atomlarının elektron quruluşu bu qaydaya tabedir. 3d orbitalı üçün ($n=3$, $l=2$) olanda $n + l = 5$, 4s orbitalı üçün ($n=4$, $l=0$) olanda $n + l = 4$ olar. Deməli, 4s dolduqdan sonra 3d dolmağa başlayır.

2. ($n + l$) cəminin eyni qiymətində isə baş kvant ədədinin çoxal-

ması istiqamətində dolma gedir. Məs., $(n + l) = 5$ olduqda əvvəlcə $3d(n = 3 + l = 2)$ dolur, sonra $4p$ ($n = 4; l + 1$) və sonra isə $5s$ ($n = 5; l = 0$) dolur. Energetik səviyyələrin dolma ardıcılığı aşağıdakı kimidir:

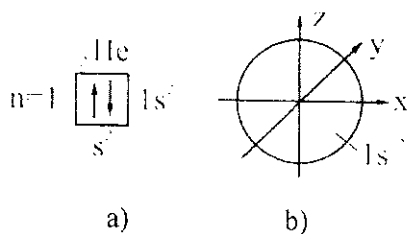
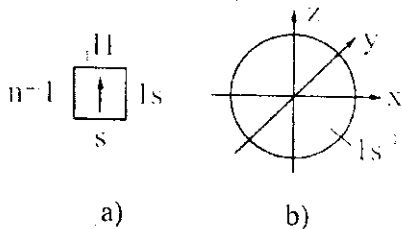
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < \\ < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$$

§ 2.12. Atomların elektron quruluşu

Biz hücrə ilə orbitalı, oxla elektronu, oxun istiqamətilə spinin istiqamətini və nəhayət, boş hücrə (xana) ilə boş orbitalı işarə edəcəyik. Enerjinin ən az miqdarını hücrənin daha aşağı səviyyədə yerləşməsi göstərir.

Kiçik dövrlərin elementlərində s- və p-yarım kvant səviyyələri mövcuddur və s-orbitalı kürə, p-orbitalı isə qantel şəkillidir.

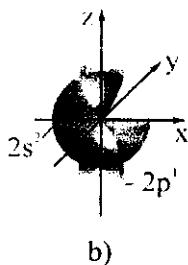
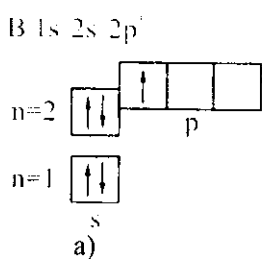
I dövrün I elementi H atomunun normal halda elektron formulu $1s^1$ -dir. Sxematik olaraq belə göstərilir (şək.2.12, 2.13):



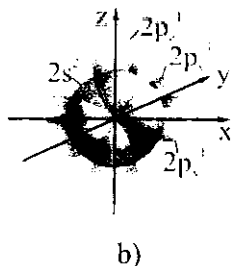
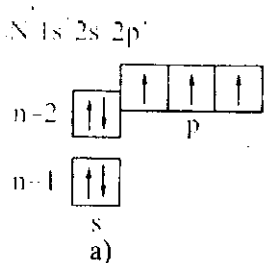
Şəkil 2.12. Hidrogen atomunun
a) elektron sxemi,
b) elektron orbitalının forması

Şəkil 2.13. He atomunun
a) elektron sxemi,
b) orbitalin forması

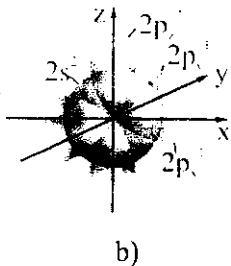
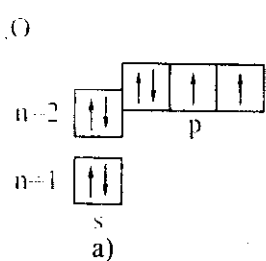
II və III dövrlərin hər birində 8 elektron vardır. II dövrdə L ($n = 2$) enerji səviyyəsi dolur, burada əvvəlcə $2s$ orbitalları, sonra isə ardıcıl olaraq p yarımşəviyyəsi ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) dolur. Aşağıda bir neçə II dövr elementinin atomunun elektron formulu və modeli verilmişdir (şək.2.14, 2.15, 2.16).



Şəkil 2.14. B atomunun a) elektron sxemi, b) orbitalin forması



Şəkil 2.15. N atomunun a) elektron sxemi, b) orbitalin forması

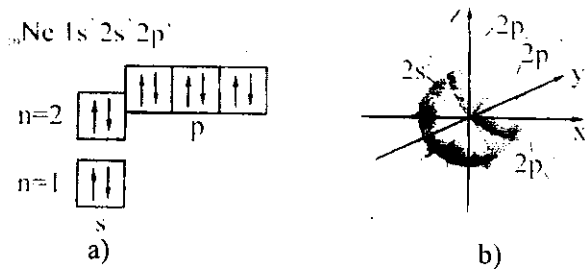


Şəkil 2.16. O atomunun a) elektron sxemi, b) orbitalin forması

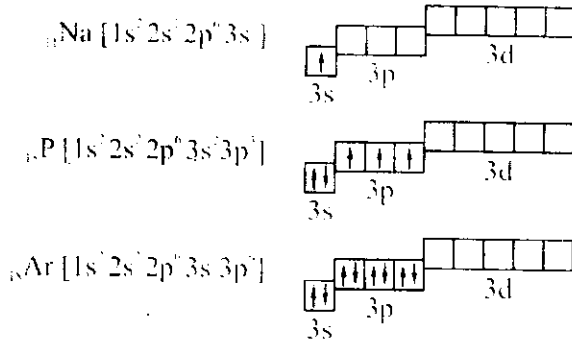
2-ci dövrün axırıncı elementi olan neonda 8 xarici elektron yüksək simmetriyalı davamlı 4 ikielektronlu bulud əmələ gətirir (şək.2.17).

Beləliklə, 2-ci dövrün elementlərinin ümumi sayı 2-ci (L) enerji səviyyəsindəki elektron tutumuna, yəni 8-ə bərabərdir.

3-cü dövrün elementlərində 3s, 3p, 3d orbitallarından ibarət olan M (n = 3) enerji səviyyəsi dolmağa başlayır. Na və Mg elementlərində s-orbital, qalan altı elementdə isə (Al-dan Ar-a qədər) p-orbital dolur (şək. 2.18).

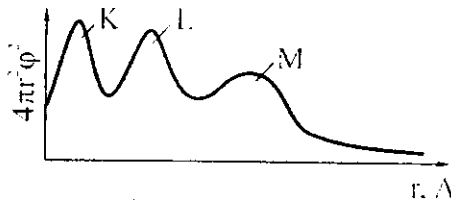


Şəkil 2.17. Ne atomunun a) elektron sxemi, b) orbitalin forması



Şəkil 2.18. Na, P və Ar atomlarının elektron formulu və sxemi

Na, P, Ar atomlarında K və L enerji səviyyələri şərti olaraq neonda olduğu kimi olduğundan onların elektron sxemlərində Ne elektronları verilməmişdir. 3-cü dövrün axırıncı elementi Ar atomunda, neonda olduğu kimi davamlı 4 ikielektronlu elektron buludu yaranır. Şək.2.19-da Ar atomunda elektron sıxlığının paylanması verilmişdir. Maksimumlara görə K, L, M enerji səviyyələrinin yerlərini müəyyən etmək mümkündür.



Şəkil 2.19. Ar atomunda elektron sıxlığının paylanması

§ 2.13. Böyük dövrlərin elementləri

4 və 5-ci dövrlərin hər birində 18 element vardır. Maraqlıdır ki, 3d orbitalı boş olduğu halda 4-cü dövrün elementlərində 4s orbitalı dolmağa başlayır. Bunun səbəbi $3s^2 3p^6$ simmetrik yerləşmiş davamlı elektronlardan ibarət enerji səviyyəsinin atomun nüvəsini ekranlaşdırmasıdır. Bu enerji səviyyəsinin kaliumun 19 elektronunu və kalsiumun 20 elektronunu itələməsi nəticəsində onların 4s orbitalında yerləşməsi enerji cəhətdən əlverişlidir.

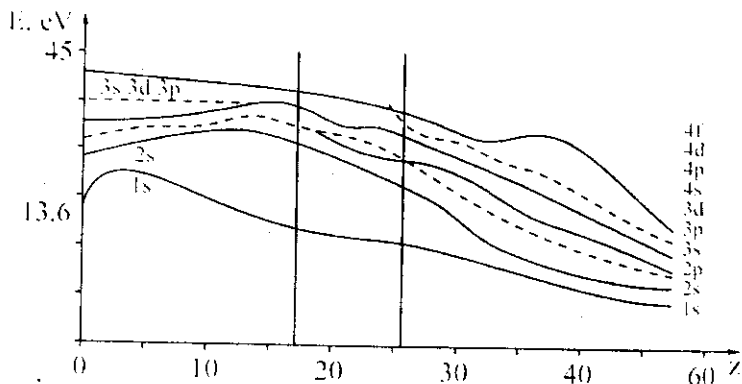


Lakin nüvənin effektiv yükünün sonrakı artımında 4p-yarımsəviyyəsinə nisbətən 3d-yarımsəviyyəsinin dolması enerji cəhətdən daha əlverişlidir. Skandiumda və ondan sonra gələn 10 elementdə 3d-yarımsəviyyəsi dolmağa başlayır:



Buradan belə nəticə çıxır ki, elektronların enerjisi yalnız nüvənin yükündən deyil, elektronlar arasındakı qarşılıqlı təsirdən də asılıdır.

Şək.2.20-də yarımsəviyyələrin enerjisinin nüvənin yükündən asılılığının (loqarifmik şkalada) qrafiki verilmişdir. Burada enerji ölçü vahidi olaraq hidrogenin normal atomunda elektronun enerjisi – 13,6 eV qəbul edilmişdir.



Şəkil 2.20. Səviyyələr üzrə enerjinin paylanması atomun sıra nömrəsindən asılılığı

Bu əyrilərin analizi göstərir ki, nüvənin yükü (Z) artdıqca elektronların enerjisi azalır. Lakin bu azalmanın xarakteri müxtəlif yarım-səviyyələr üçün müxtəlifdir və əyrilər kəsişirlər.

Məs., $Z = 19$ və 20 . $4s$ -elektronlarının əyrisi $3d$ -əyrisindən aşağıda yerləşdiyi halda $Z = 21$ olduqda $3d$ -elektronunun əyrisi $4p$ -dən aşağıda yerləşir. Buna görə də kalium və kalsiumda $4s$, Sc isə $3d$ orbital dolmağa başlayır. $3d$ yarım-səviyyəsi tamamilə dolduqdan sonra 6 elementdə (Ga-Kr) $4p$ yarım-səviyyə dolmağa başlayır. 5 -ci dövr elementlərinin enerji səviyyələrinin dolması da 4 -cü dövrdə olduğu kimidir. 6 -cı dövrdə 32 element vardır, Cs və Ba s -elementləri ilə başlayır. La-da $5d$ -yarım-səviyyə dolmağa başlayır. Lakin La-dan sonra gələn elementlərdə nüvənin effektiv yükünün artması nəticəsində $4f$ -yarım-səviyyəsinin dolması enerji cəhətdən əlverişli olur. Xaricdən ikinci enerji səviyyəsi nüvəyə yaxın olan $4f$ -yarım-səviyyəsi tam dolur. Sonra $5d$ -yarım-səviyyəsi tam dolur (Hf-Hg) və nəhayət 6 -cı dövr $6p$ -elementi (Tl-Rn) ilə tamamlanır. Beləliklə, 6 -cı dövrdə $2-s$, $10-d$, $14-f$ və $6-p$ elementi olmaqla 32 element yerləşir. 7 -ci dövrün elementlərinin elektronlarla dolma xarakteri 6 -cı dövrdə olduğu kimidir, lakin bu dövr hələlik tamamlanmamışdır.

§ 2.14. Dövri qanun və elementlərin xassələrindəki dövrilik

Atom haqqında anlayışların möhkəmlənməsi ilə kimyəvi elementlərin sistematikasını üzərində iş başlanır. Bu sahədə ilk təşəbbüsü 1817 -ci ildə Döbereynər göstərmiş və 1829 -cu ildə «triad» cədvəlini dərc etdirmişdir:

Bu «triad»larda (üçlüklərdə) kimyəvi oxşarlıqla yanaşı atom çəkisinin (nisbi atom kütləsi o zaman belə adlanırdı) qiymətlərində qanunauyğunluq var idi.

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

1858 -ci ildə Kannissaronun atom çəkilərini «dəqiqləşdirməsi» kimyəvi elementlərin sistematikasını öyrənməyə böyük təkan oldu.

1862 -ci ildə Şankurtua elementləri atom çəkili artması istiqamətində silindr üzərində vintvari xətt boyunca düzmiş və oxşar elementlərin əksər hallarda bir-birinin altına düşdüyünü müşahidə etmişdir.

1864-cü ildə Mayer və Odlinqin işləri dərc olunur. Mayer elementləri 6 bir-birinə əlaqəli qrup şəklində xarakterizə etdi (cəđ.2.4).

Cəđvəl 2.4. Mayerin təklif etdiyi qruplar

-	-	-	-	Li	Be
C	N	O	F	Na	Mg
Si	P	S	Cl	K	Ca
-	As	Se	Br	Rb	Sr
Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba
Pb	Bi	-	-	(Tl)	-

1865-ci ildə Nyulends göstərir ki, əgər elementləri atom çəkilərinin artması sırası ilə düzsək, 8-ci elementdə xassələrin təkrarı müşahidə olunur. O, bunu «oktet» qanunu adlandırır. Nyulends o zaman üçün məlum olan elementləri sıraya düzüb cəđ. 2.5-də verir.

Cəđvəl 2.5. Nyulends cəđvəli

H	1	F	8	Cl	15	Co,Ni	22	Br	29		36	I	42	Pt,Jr	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Os	51
Be	3	Mg	10	Ca	17	Zh	24	Sr	31	Cd	38	Ba,V	45	Hg	52
B	4	Al	11	Cr	18	V	25	Ge,La	32	U	39	Ta	46	Tl	53
C	5	Si	12	Tl	19	In	26	Zr	33	Sn	40	W	47	Pb	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Dy,Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh,Rn	35	Te	43	Au	49	Th	56

Cəđvəldən göründüyü kimi bir sıra elementlər (Mn, Fe və s.) onlara uyğun olmayan yerlərdə yerləşirlər.

Mayer və Odlinq müxtəlif elementlərin atom çəkilərinin arasında nisbət axtarmışlar. Lakin onlar burada qanunauyğunluq tapa bilmədilər. Bununla belə onlar bu qanunauyğunluğun olmasını hiss edirdilər. Belə qanunauyğunluğu ilk dəfə D.İ.Mendeleyev 1869-cu ildə kəşf etdi:

Bəsit maddələrin xassələri və əmələ gətirdikləri bəsit və mürəkkəb maddələrin xassələri və formaları atom çəkilərindən dövrü asılıdır.

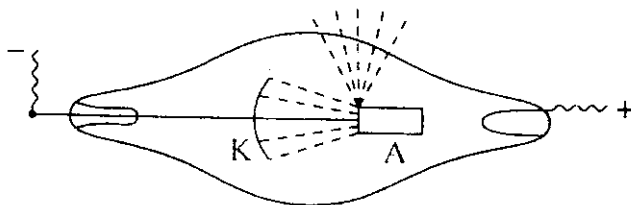
Mendeleyev bir sıra elementlərin atom çəkilərinə düzəliş etmiş və bir çox elementlərin xassələrini qabaqcadan söyləmişdir. Lakin bu

ümumi təbiət qanunu əvvəllər inamsızlıqlar doğururdu. Ancaq Mendeleev yeni qanun kəşf etdiyini tam başa düşərək onun əsasında bir sıra elementlərin o vaxta qədər məlum olan atom çəkilişlərini (məs., In, La, V, Er, Cl, Th, U) dövri qanunun tamlığını təmin etmək üçün dəyişdirmiş, bir sıra elementləri isə atom çəkilişinə görə deyil, başqa cür yerləşdirmişdir (məs., Os, Ir, Pt, Au, Te, I, Ni, Co). Bir sıra kəşf edilməmiş elementlərin varlığını qəbul etmişdir.

1870-ci ildə Mayer məqaləsində formaca D.İ.Mendeleevin dövri sistemindən fərqlənən, lakin mahiyyət etibarilə ona oxşar elementlər sistemini verir və yazır: «Belə bir yarımçıq əsaslara görə qəbul edilmiş atom çəkilişlərini dəyişmək vaxtından əvvəl olardı». 1871-ci ildə Mendeleev dövri qanunu öz məqaləsində geniş şərh edir və müasir dövri sistemdən çox az fərqlənən formada cədvəl təklif edir. 1875-ci ildə Lekok de-Buabodran-Ga, 1879-cu ildə Nilson və Kleve-Sc və 1886-cı ildə Vinkler-Ge kəşf etdilər. Bu elementlərin yerini Mendeleev boş qoymuş, müvafiq olaraq ekaalüminium, ekabor və ekasilium adlandırmış və xassələrini qabaqcadan xəbər vermişdir. Bu elementlərin kəşfi Mendeleevin qabaqcadan dediklərini təsdiq etdi. Bunu şərh edərək F.Engels yazır: «Mendeleev elə bir qanunu kəşf etmişdir ki, bunu Leveryenin hələ məlum olmayan Neptun planetinin orbitini hesablaması ilə yanaşı qoymaq olar».

§ 2.15. Dövri sistemin sonrakı inkişafı

Elementin sıra nömrəsi atomun bütün xassələrini ifadə edən ən mühüm bir kəmiyyəti-nüvənin yükünü göstərir. Bu qanunauyğunluq 1913-cü ildə ingilis alimi Q.Mozli tərəfindən təcrübə yolu ilə müəyən edilmişdir (şək.2.21).



Şəkil 2.21. Mozli təcrübəsinin aparılması üçün qurğunun sxemi

O, müxtəlif elementlərin xarakterik rentgen spektrlərinin dalğa ədədinin atomun nüvə yükündən asılılığını öyrənərək aşağıdakı qanunu vermişdir:

Atomun xarakterik rentgen spektr xətlərinin dalğa ədədlərinin kvadrat kökü onun nüvə yükünün xətti funksiyasıdır.

Dalğa uzunluğunun dəyişməsi atom kütləsinin artması ilə xətti dəyişmir, dalğa uzunluğu kiçilir, tezlik isə artır.

Mozli alınmış nəticələri analiz etdikdə müəyyənləşdirmişdir ki, dalğa uzunluqlarının tərs qiymətinin kvadrat kökü atom sıra nömrəsinin xətti funksiyasıdır.

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

burada, λ -dalğa uzunluğu; a -mütənəsblik əmsalı, b -ekranlaşma sabiti, z -nüvənin yüküdür.

Bu asılılıq dalğa ədəd ilə də ifadə edilə bilər:

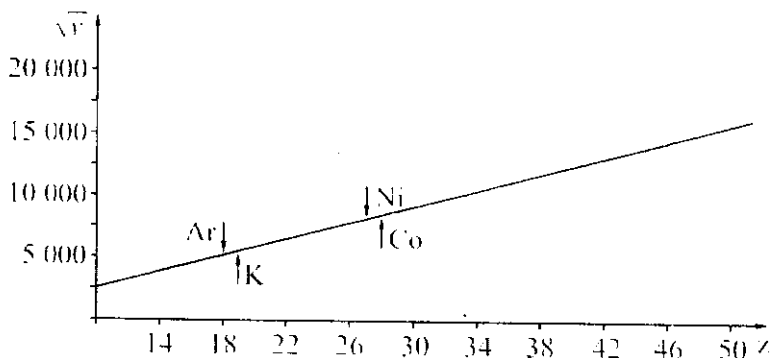
$$\sqrt{\nu} = a(z - b)$$

burada, ν -dalğa ədədidir.

Elementlərin əksəriyyətinin çox izotoplu olması onların atom kütlələrinin dəyişməsinə və həmçinin kəsr qiymət almasına səbəb olur. Lakin elementin bütün izotopları üçün eyni olan sıra nömrəsi və deməli, nüvə yükü sabit qalır. Ona görə də, elementin təbiətini dəyişkən atom kütləsi deyil, sabit qalan nüvə yükü daha dəqiq müəyyən edir. Mozli həmçinin qeyd etmişdir ki, Mendeleev düzgün olaraq Ar və K, Te və J, Co və Ni elementlərinin yerləşdirilməsi zamanı atom kütlələrinin artması qaydasını pozmuşdur. Çünki elementlərin xassələri onların atom kütlələri ilə deyil, nüvələrinin yükü ilə müəyyən olunur. Buradan dövri qanuna müasir tərif vermək olar.

Elementlərin, eləcə də onların əmələ gətirdikləri bəsit və mürəkkəb maddələrin forma və xassələri atom nüvələrinin yükündən dövri surətdə asılıdır.

Mozli öz qanunundan istifadə edərək sıra nömrəsi 43, 61, 72, 75, 85, 87 olan və hələ kəşf olunmamış elementlərin tapılacağını söyləmiş və eyni zamanda dövri sistemdə Co-Ni, Ar-K, Te-J elementlərinin yerini dəqiqləşdirmişdir (şək.2.22).



Şəkil 2.22. Dalğa ədədinin kvadrat kökünün nüvənin yükündən asılılığı

Dalğa ədədinin təcrübi qiymətinə uyğun olaraq qrafikdən naməlum nüvə yükünü tapmaq olar. Nüvənin yükü ədədi qiymətcə elementin sıra nömrəsinə bərabərdir.

Bu fakt dövri sistemdə elementlərin ardıcıl yerləşməsini müəyyənləşdirməklə yeni elementlərin kəşfinin mümkünliyünü göstərdi.

Mozli qanunu Mendeleeyevin klassik tərifini inkar etmir, əksinə onu daha da dəqiqləşdirir. Dövri qanunun müasir tərfi dövri sistemin mahiyyətini və onun fiziki mənasını daha dərindən dərk etməyə imkan verir.

§ 2.16. Dövri sistemin quruluşu

Hal-hazırda dövri sistemin 400-dən çox variantı məlumdur. Bunlardan ən əlverişlisi 8, 18, 32 xanlı kvant enerji səviyyələrinə uyğun olanıdır və qısa, uzun olaraq iki variantda çox işlənir. Üfüqi istiqamətdə dövrlər, şaquli istiqamətdə isə qruplar yerləşir.

Dövrlər və elementlərin fəsiləsi - Dövrlər ardıcıl olaraq düzülmüş elementlərdən ibarətdir ki, onların atomlarında eyni kvant enerji səviyyəsi dolur. Dövrün nömrəsi xarici energetik səviyyənin baş kvant ədədinə uyğun gəlir. s- və p- elementlərində xarici kvant səviyyəsi, d-elementlərində xaricdən əvvəlki, f-elementlərində isə xaricdən üçüncü enerji səviyyəsi dolur, xarici səviyyədəki elektronların sayı isə sabit qalır. Bu dövrün d- və xüsusi f-elementlərində xassələr az fərqlənirlər.

Ti ²²									
V ²³									
Cr ²⁴									
Mn ²⁵									
Fe ²⁶									
Co ²⁷									
Ni ²⁸									
Cu ²⁹									
Zn ³⁰									
E →	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8
nm →	0,12	0,14	0,16	0,18	0,2	0,22	0,24	0,26	0,28

Şəkil 2.23. Atom sıra nömrəsilə dalğa uzunluğu arasında asılılığın sxemi

Hər bir dövrün d-və f-elementləri bir fəsilədə birləşirlər. Məs., hər bir dövrdə 10d-elementi-3d (Sc-Zn), 4d (V-Cd) və 5d (La, Hf-Hg) müvafiq olaraq 3d, 4d və 5d elementləri fəsiləsini təşkil edir. VI və VII dövrlərin hər birində 14 element vardır. Bunlar lantanoid adlanan 4f-elementlər fəsiləsi (Ce-Lu) və aktinoid adlanan (Th-Lr) 5f-elementlər fəsiləsini təşkil edirlər. 8 və 18 xanali dövrü sistem variantlarında lantanoidlər və aktinoidlər fəsiləsi cədvəldən kənara çıxardılır.

§ 2.17. Qruplar və yarımqruplar

Həyəcanlanmamış atomların xarici kvant səviyyəsində olan elektronların (s- və p-yarımsəviyyələrində) sayına görə 8 qrup vardır. Məs., N ($2s^2 2p^3$) V qrupa, Mg ($3s^2$) II qrupa, Ar ($3s^2 3p^6$) VIII qrupa aiddir.

d-Elementlərinin birinci altı elementinin yerləşdiyi qrup xarici s-elektronları ilə xaricdən əvvəlki d-elektronlarının cəmi ilə müəyyənləşir, məs., Sc ($3d^1 4s^2$) III qrupda, Mn ($3d^5 4s^2$) VII qrupda, Fe ($3d^6 4s^2$) VIII qrupda və s. yerləşir.

Xaricdən əvvəlki yarımsəviyyəsi tam dolan Zn ($3d^{10} 4s^2$) II qrupa dolmuş ns^2 səviyyəsindən bir elektronun ($n = 4, 5, 6$) sürüşməsi nəticəsində nd^{10} əmələ gətirən Cu ($3d^{10} 4s^1$), Ag ($3d^{10} 5s^1$), Au ($5d^{10} 6s^1$) I qrupa daxildilər. Co ($3d^7 4s^2$), Ni ($3d^8 4s^2$), Rh ($3d^8 5s^1$), Pd ($4d^{10}$), Ir

($5d^76s^2$) və Pt ($5d^96s^1$), dəmir rutenium, osmium VIII qrupda yerləşdirilir. 4f və 5f elementləri III qrupda yerləşdirilir. s və p elementləri hər qrupda əsas yarımqrup və ya A qrupunu, d elementləri isə əlavə yarımqrupu və ya B qrupunu təşkil edir.

Bəzən kiçik dövr elementlərini tipik elementlər də adlandırırlar, bu baxımdan, məs., VI qrupu aşağıdakı yarımqruplara bölmək olar: tipik elementlər C, Si; germanium yarımqrupu elementləri Ge, Sn, Pb və titan yarımqrupu elementləri Ti, Zr, Hf.

§ 2.18. Kimyəvi elementlərin xassələrindəki dövrlilik

Atomların elektron səviyyələri ilə müəyyən edilən xassələr, qanunauyğun olaraq dövr və qruplar daxilində dəyişir. Bu zaman element-analoqların (oxşar) elektron quruluşları oxşar olduğundan (eyni yox) qrup və yarımqruplarda bir elementdən digərinə keçdikdə qanunauyğun dəyişikliklər kəskin olmur. Belə xassələrə ionlaşma enerjisi, elektrona hərislik, elektromənilik, atom və ion radiusları, koordinasiya ədədi, oksidləşmə dərəcəsi və s. aiddir.

İonlaşma enerjisi həyəcanlanmamış atomdan elektron qoparmaq üçün tələb olunan enerjidir və I ilə işarə olunur.

$$E^0 + I = E^+ + e^-$$

Ölçü vahidi kC/q·atom, kC/mol·atom və ya eV/atomdur. İonlaşma enerjisinin eV/atom qiyməti miqdarca voltlarla (V) ionlaşma potensialına bərabər olur. Çoxelektronlu atomlarda I_1, I_2, I_3 olur ki, bu müvafiq olaraq 1-ci, 2-ci, 3-cü və s. elektronların qoparılması üçün tələb olunan enerjidir. Adətən $I_1 < I_2 < I_3$ olur. Bir sıra elementlərin ionlaşma potensialı cədv.2.6-da verilmişdir.

Cədvəl 2.6. Bir sıra elementlərin ionlaşma potensialı

Element	Z	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
H	1	13,595				
He	2	24,581	54,403			
Mg	12	7,644	15,031	80,12	109,29	
Ga	31	6,00	20,51	30,70	64,3	89,8

Əgər absis oxunda elementin sıra nömrəsini, ordinat oxunda I ionlaşma (I_1) potensialını göstərüb asılılıq əyrisi qursaq (şək. 2.24), görərik ki, bu əyrinin kəskin maksimumunda nəcib qazlar, kəskin minimumunda isə qələvi metallar yerləşir. Lakin ekranlaşma və elektronun nüvəyə doğru sürüşməsi ilə əlaqədar kiçik ekstremumlara da rast gəlinir. Ekranlaşma elektronla atomun nüvəsi arasında başqa enerji səviyyələrinin elektronlarının yerləşməsi ilə əlaqədardır. Nəticədə verilmiş elektronun nüvə ilə əlaqəsi zəifləyir. Məs., B, O, Al, Ga və s. olduğu kimi. Ekranlaşma daxili enerji səviyyələrində elektronların çoxalması ilə artır.

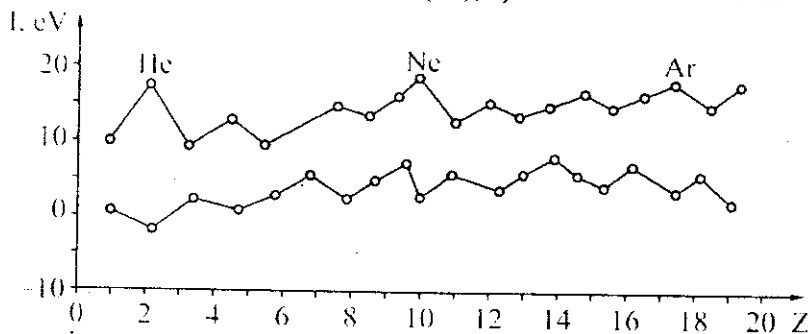
Kvant mexanikasına əsasən bütün elektronlar, hətta xarici elektronlar müəyyən vaxt nüvəyə yaxın ola bilərlər. Bu zaman onların nüvə ilə əlaqəsi və müvafiq olaraq ionlaşma potensialı artır, məs., Be, N və s. Yarımşəviyyələrin dolma ardıcılığı da bununla müəyyənləşdirilir.

Elektronların nüvə ilə əlaqəsinin möhkəmliyi həm də bir orbitalda olan elektronların qarşılıqlı təsirindən asılıdır. s^2 , p^3 , p^6 , d^5 , d^{10} , f^7 , f^{14} və buna yaxın quruluşların ionlaşma potensialı daha yüksəkdir.

Elektrona hərislik – neytral atoma elektron birləşməsi zamanı yaranan enerji effektinə elektrona hərislik deyilir. (F ilə işarə edilir).

$$E^0 + \bar{e} = E^- \mp F$$

Elektrona hərislik kC/q atom və ya eV/atomla ölçülür. Qiymətçə o, ionlaşma potensialına bərabərdir (E^+), işarəcə isə onun əksidir.



Şəkil 2.24. Atomların elektrona hərislik və ionlaşma potensialının nüvənin yükündən asılılığı

Bəzi elementlər üçün elektrona hərisliyin sıra nömrəsindən asılılığı Şək.2.24-də verilmişdir. Burada da dövrü asılılıq aydın görünür.

Cədv.2.7-dən görüldüyü kimi ən yüksək elektrona hərisliyə VII qrupun p-elementləri malikdir. s^2 , p^3 , p^6 konfigurasiyalı elementlər ən kiçik və bəzən isə mənfi qiymət alırlar.

Cədvəl 2.7. Bəzi elementlərin elektrona hərisliyi (F) (E ionun ionlaşma potensialının qiymətilə ifadə olunur)

Element	$F \cdot 10^{-5}$ C/q. atom	F, eV	Element	$F \cdot 10^{-5}$ C/q. atom	F, eV
H	0,721	0,747	F	3,45	3,58
He	0,18	0,19	Ne	-0,55	-0,57
Li	0,79	0,82	Na	0,45	0,47
Be	-0,18	-0,19	Mg	-0,31	-0,32
B	0,32	0,33	Al	0,50	0,52
C	1,08	1,12	Cl	3,63	3,76
O	1,42	0,47	Br	3,42	3,54
K	0,79	0,82	I	3,17	3,29

Elektromənfilik. Molekulda bir elementin başqa elementə nisbətən özünə elektron buludunu cəzb etməsi qabiliyyətinə elektromənfilik deyilir və Δ ilə işarə edilir. Mallikenə görə elektromənfilik ionlaşma enerjisi ilə elektrona hərisliyin cəminin yarısına bərabərdir:

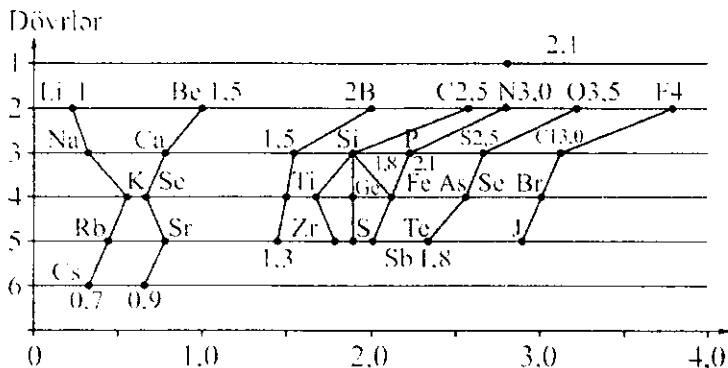
$$\Delta = \frac{1}{2}(F + I).$$

burada: Δ -elektromənfilik, F-elektronohərislik, I-ionlaşma enerjisi-dir.

Hal-hazırda 20-yə qədər elektromənfilik şkalası vardır.

Şək.2.25-də dövrlər üzrə element atomlarının elektromənfiliyinin dəyişməsi asılılığı verilmişdir.

Qiymətlər Polinqə görə hesablanmış rəqəmlərdir. O, flüorun elektromənfiliyini 4-ə bərabər götürmüşdür. Şəkildən görüldüyü kimi dövrlərdə elektromənfilik artır, yarımqruplarda isə azalır. Ən böyük elektromənfilik VII qrupun p-elementlərinə, ən kiçik qiymət isə I qrupun s-elementlərinə (xüsusilə Cs) aiddir.



Şəkil 2.25. Elektromənfiliyin dövrlər üzrə dəyişməsi əyriyə görə (Polinqə görə)

Elementin elektromənfiliyi onun valentliyindən, birləşmənin tipindən və s. asılıdır və onun sabit qiyməti yoxdur. Bununla yanaşı keyfiyyətcə də olsa kimyəvi əlaqə və s. haqqında fikir yürütməyə imkan verir.

§ 2.19. Atom və ion radiusları

Elektron buludunun dəqiq sərhədi olmadığından atomun ölçüləri anlayışı mütləq deyil, atom və ion radiusları şərti kəmiyyətlərdir. Atom radiusları metal, kovalent və molekulyar (Vander Vals) olaraq bir neçə yerə bölünürlər.

Əgər metal kristallarında atomları toxunan kürə şəklində təsəvvür etsək, bu kürələrin mərkəzləri arasındakı məsafənin yarısını həmin atomun radiusu qiyməti kimi qəbul edə bilərik. Ən kiçik nüvələrarası məsafə mis kristalındadır. Onun qiyməti: $2,56E = 0,256 \text{ nm}$. Deməli, bunların yarısı bərabərdir: $R_{\text{Cu}} = 1,28 E = 0,128 \text{ nm}$.

Dövrələrdə nüvənin yükü ilə (Z) atom radiusu (xüsusilə kiçik dövrlərdə) tərs mütənəsbdir.

Dövrələrdə atom radiusları nüvənin yükü artdıqca çox azalır (cə.d.2.8). Bu azalma ilə yanaşı böyük dövrlərdə d- və f-element fəsiləsində cüzi artım və azalma hiss olunur ki, bu d və f sıxlaşması və yaxud d- və f-kontvaksiyası ilə əlaqədardır.

Cədvəl 2.8. Elementlərin atom radiusları

	Li	Be	B	C	N	O	F
r, A°	1,55	1,13	0,91	0,7	0,71	0,66	0,64
r, nm	0,155	0,113	0,091	0,07	0,71	0,066	0,064
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
r, A°	1,89	1,6	1,43	1,34	1,30	1,04	0,99
r, nm	0,189	0,16	0,143	0,134	0,130	0,104	0,099

Nüvənin yükünün artması ilə radiusun kiçilməsini nüvənin cazibə qüvvəsinin artması ilə izah etmək olar. Bir dövrdən digərinə keçdikdə isə atom radiusu böyüyür. Məs., F-dan Na-a keçdikdə radius 0,64 nm-dən 0,189 nm-ə (Na) qədər artır. Bununla əlaqədar yarımqruplarda nüvənin yükü artdıqca radius da artır. Məs., $r_{Li} = 0,155$ nm, $r_{Na} = 0,189$ nm və s.

Özünün bir və ya bir neçə elektronunu itirən atom müsbət yüklənir (kation), elektron alan atom isə mənfi yüklənir (anion). Yüklü hissəciklərə ion deyilir. Kationların ölçüləri müvafiq atom ölçülərindən kiçik, anionun ölçüləri isə böyük olur: $r_{H^+} = 0,236$ nm, $r_{K^+} = 0,133$ nm, $r_{Cl^-} = 0,99$ nm, $r_{Cl^-} = 0,181$ nm.

Bir qrup daxilində eyni yüklü ionun radiusu nüvəsinin yükünün artması ilə artır: $r_{Li^+} = 0,068$ nm, $r_{Na^+} = 0,098$ nm, $r_{K^+} = 0,133$ nm. Bu cür qanunauyğunluq enerji səviyyələrinin artması və xarici elektronların nüvədən uzaqlaşması ilə əlaqədardır.

§ 2.20. İkinci dövrilik

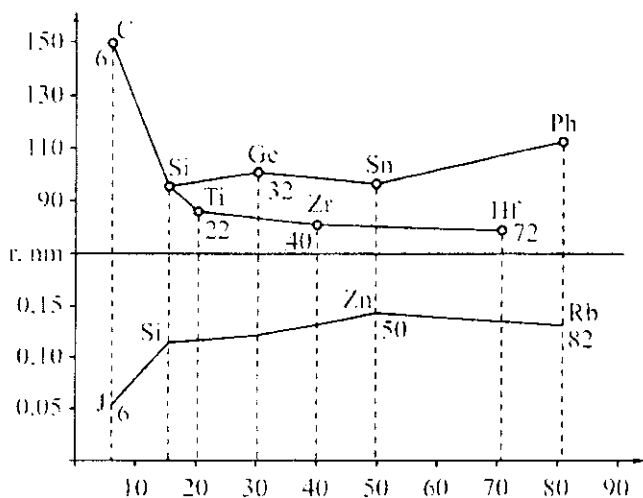
İkinci dövrilik elementlərin xassələrinin əsas yarımqruplar üzrə dəyişməsində ən mühüm qanunauyğunluqdur.

İkinci dövrilik dedikdə əsas yarımqrup elementlərinin və onların birləşmələrinin bəzi fiziki və kimyəvi xassələrinin müxtəlif dövrlər üzrə qeyri-monoton dəyişməsi başa düşülür.

Bu xüsusiyyət d- və f-yarımsəviyyələrinin dolması və bununla da xarici səviyyələrdə olan s- və p-elektronlarının nüvə ilə əlaqəsinin

möhkəmlənməsindən irəli gəlir. Əsasən bu s-, sonra p- və ən az isə d- elektronlarına aiddir. Bu qanunauyğunluğu E.İ.Biron (Rusiya, 1915-ci il) kəşf etmiş, S.A.Şukarev (1940-cı il) onun izahını vermişdir. Belə qanunauyğunluq d- və f-orbitallarının elektronlarla dolması nəticəsində nüvənin yükünün artması və nəticədə elektronun nüvəyə doğru sürüşməsi ilə əlaqədardır.

Şəkl.2.26-da IV qrupun əsas yarımqrup elementlərinin ionlaşma potensiallarının cəmi I_1, I_2, I_3, I_4 və atom radiusları uzunluğunun nüvənin yükündən asılılığı verilmişdir. Si → Ge və Sn → Pb doğru qeyri-monotonluq ekran altında yerləşən s-elektronların nüvəyə doğru sürüşməsi ilə əlaqədardır. Ge-da ekran $3d^{10}$, Pb-da isə $4f^{14}$ və $5d^{10}$ yarımsəviyyələri. $s \rightarrow p \rightarrow d$ istiqamətində elektronların nüvəyə doğru sürüşməsi çətinləşdiyi üçün, ikinci dövrlilik s-elektronlarla əlaqədar xassələrdə daha kəskin, p-elektronlarda – ondan zəif, d-elektronlarda isə daha zəif meydana çıxır. İkinci dövrlilik əsas yarımqrup elementlərində daha kəskin meydana çıxır. Sıra nömrəsindən dövrü asılı olmayan xassələr çox azdır. Məs., rentgen spektr xətləri tezliyi (nəzərdən keçirmişik). Bunlardan biri də atom istilik tutumudur ki, onu C ilə işarə edirlər.



Şəkil 2.26. İkinci dövrlüyün IV A elementlərində meydana çıxması

Dülonq və Pti kəşf etmişlər ki, bəsit maddələrin bərk halda atom istilik tutumu təxminən 22-29 C/mol·K intervalında dəyişir və $C = cA$ tənliyi ilə ifadə olunur. Burada böyük C-atom istilik tutumu, kiçik c-xüsusi istilik tutumu, A-elementin atom kütləsidir. Bundan istifadə edərək elementlərin atom çəkisini təyin edirlər. Məlum olmuşdur ki, aşağı temperaturalarda, məs., 50 K-də C xassəsinin elementin sıra nömrəsindən asılılığında da dövrilik müşahidə olunur.

§ 2.21. Nüvənin quruluşu. İzotop, isobar və izotonlar.

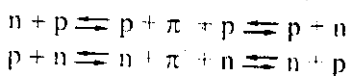
Rezerford (1919) azot atomları nüvəsini α -zərrəciklərlə bombardman etdikdə oksigen atomu nüvəsi və protonlar əmələ gəlməsini müşahidə etmiş və göstərmişdir ki, nüvə mürəkkəb quruluşa malikdir. Həm də məlum olmuşdur ki, nüvənin yükü onun kütləsinin təqribən yarısını təşkil edir. Bəs nüvənin kütləsinin o biri yarısı nədən ibarətdir? Bu suala cavab axtaran alman alimləri Bote və Bekker (1930) yüngül nüvələri (bor və berillium) α -hissəciklərlə bombardman edərək sirlə şüalar alırlar ki, bunların nüfuzetmə qabiliyyəti çox böyük olmaqla, α - və γ -şüalarından fərqlənilir. Bu şüaları 1931-ci ildə fransız fizikləri Fredrik və İren Jolio Kürilər öyrənərək onların böyük enerjiyə malik olduğunu təyin etdilər.

Bir qədər sonra ingilis alimi Ceyms Çedviq müəyyən etdi ki, Bote-Bekker şüaları yükü olmayan neytral elementar zərrəciklərdir. O, bunları «neytron» adlandırdı.

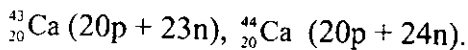
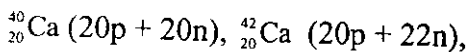
Nüvənin proton-neytron modelini sovet alimləri D.O.İvanenko və E.N.Qapen və həmçinin onlardan xəbərsiz alman alimi V.Heyzenberq irəlilə sürmüşlər. Bu model indiyə qədər öz qüvvəsində qalır.

Beləliklə, məlum oldu ki, nüvə neytron və protonlardan ibarətdir. Bunlar nüvənin elementar hissəcikləri olmaqla, **nuklon** adlandırılır. Nüvənin sıxlığı çox böyük $\approx 10^{14}$ q/sm³-dir. Bu onu göstərir ki, nüvə qüvvələri hədsiz dərəcədə böyükdür və ancaq çox qısa məsafədə təsir göstərir – təqribən 10^{-13} sm ($1 \cdot 10^{-13}$ sm = 1 fermi). Nüvə qüvvələrinin sahəsinin kvantları π -mezonlar olduğunu göstərirlər (π -mezonlar – sükunət kütləsi 270 elektron olan və yükü π^+ , π^0 , π^- olan elementar

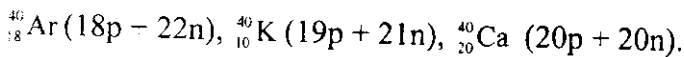
hissəciklərdir). Nüvədə nuklonlar arasında π -mezon mübadiləsi ilə daima proton-neytron mübadiləsi gedir ($p \leftrightarrow n$)



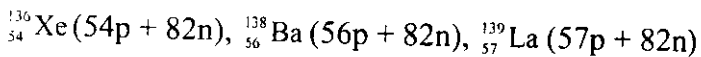
Nüvənin xassəsi proton və neytronların miqdarı ilə müəyyənləşir. Hər hansı kimyəvi elementin atomunun yükü nüvədə olan protonların sayı ilə xarakterizə edilir. Nüvənin kütlə ədədi A , onun protonları Z ilə neytronlarının N cəminə bərabərdir: $A = Z + N$. Eyni miqdarda protonları olan atomlar izotoplar adlanır. Məs.:



Müxtəlif sayda proton Z və neytronları N , lakin eyni miqdarda nuklonları olan atomlara izobarlar deyilir. Məs.:



Eyni miqdarda neytronu olanlar isə izotonlar adlanır. Məs.:



Nüvənin kütləsi həmişə proton və neytronların kütləsindən kiçik olur ki, bu fərqə kütlə defekti deyilir. Belə ki, He ($2p + 2n$) nüvəsinin kütləsi 4,001506 a.k.v. bərabərdir. Lakin 2 protonun ($2 \cdot 1,007276$) və 2 neytronun ($2 \cdot 1,008665$) kütləsi 4,031882-dir. Deməli, kütlə defekti $4,031882 - 4,001506 = 0,030276$ a.k.v.

Kütlə defekti nüvənin davamlılığını və nüvədəki nuklonların əlaqə enerjisini xarakterizə edir. Kütlə defekti sərbəst proton və neytronların birləşərək nüvə əmələ gətirdikləri zaman ayrılan enerjiyə uyğun gəlir. Bunu Eynşteyn tənliyi ilə hesablamaq mümkündür:

$$E = mc^2$$

E -enerji, m -kütlə, $c = 3 \cdot 10^{10}$ sm/san-ışığın vakuumdakı sürətidir.

Əgər He nüvəsinin əmələ gəlməsindəki kütlə defektini yerinə yazsaq, o zaman ayrılan enerjinin ümumi miqdarı 28,2 M eV (1 M

$eV = 10^6 \text{ eV}$). Buradan hesablaya bilərik ki, hər nuklona 7 MeV əlaqə enerjisi düşür. Bu enerji molekulda atomlar arasındakı rabitənin enerjisindən ($\sim 5 \text{ eV}$) milyon dəfədən çoxdur. Buna görə də kimyəvi çevrilmələr zamanı atomun nüvəsi dəyişmir.

Müasir təsəvvürlərə əsasən nüvənin quruluşu da atomun elektron örtüyü kimi müəyyən enerji səviyyələrində proton və neytronların qanunauyğun yerləşməsi ilə xarakterizə olunur. Hal-hazırda 300-ə qədər davamlı və 1400-dən yuxarı radioaktiv nüvələr məlumdur. Belə ehtimal edilir ki, nüvədə də enerji səviyyələrinin tam dolması mövcuddur ki, bu zaman davamlı nüvələr yaranır. Belə davamlı hallara müvafiq gələn nuklonların sayına «magik» (sehirli) rəqəmlər deyirlər. «Magik» rəqəmlər nüvə ətrafının protonlarla dolmasına, neytronlarla dolmasına və ya proton və neytronlarla tam dolmasına görə (ikiqat magik) ola bilərlər. «Magik» ədədlər bunlardır:

2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126.

Protonların sayına görə

${}^4_2\text{He}$ (2p, 2n), ${}^{16}_8\text{O}$ (8p, 8n), ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ (20p, 20n), ${}^{119}_{50}\text{Sn}$ (50p, 69n);

neytronların sayına görə

${}^{88}_{38}\text{Sr}$ (38p, 50n), ${}^{90}_{40}\text{Zr}$ (40p, 50n),

${}^{138}_{56}\text{Ba}$ (56p, 82n), ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ (82p, 126n).

İkiqat magik nüvələr:

${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$.

Nüvələrində 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82 proton və ya neytron olan və həmçinin 126, 152 neytron olanlar o biri nüvələrdən xassəcə fərqlənilirlər. Belə hesab edilir ki, bunlar magik nüvələrdir və onlarda dolma tamamlanır.

III FƏSİL. KİMYƏVİ ƏLAQƏ VƏ MADDƏNİN QURULUŞU.

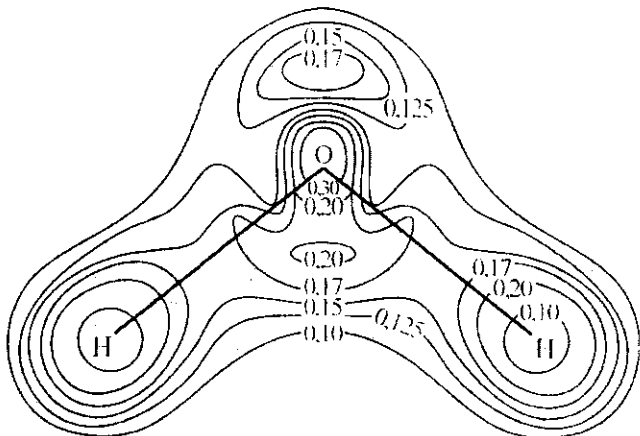
§ 3.1. Kimyəvi əlaqə

Kimyəvi əlaqə təlimi müasir kimyanın mərkəzi problemlərindən-dir. Maddənin tərkibinə daxil olan atomlar arasındakı qarşılıqlı təsirin təbiətini bilmədən, kimyəvi birləşmələrin çoxformalılığını, onların əmələ gəlmə mexanizmini, onların tərkibini, quruluşunu və reaksiya-ya girmə qabiliyyətinin səbəblərini dərk etmək mümkün deyildir.

Əgər atom və molekulun quruluşu və onlar arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələrinin təbiətini əks etdirən mükəmməl model düzəltmək, o zaman kimyəvi təcrübəyə əl atmadan onun nəticələrini hesablama yolu ilə tapa bilərik.

Kimyəvi əlaqə ilə birləşən atomlar birlikdə atom nüvələrindən və elektronlardan ibarət mürəkkəb sistem (molekul, kristal) əmələ gətirir. Hazırda təcrübə olaraq fəzada atom nüvələrinin vəziyyətini müəyyən etmək mümkündür. Bunun köməyi ilə kvant mexanikasına əsasən elektronun harada olması ehtimalını, yəni atom nüvələrində müvafiq elektron buludunun sıxlığını müəyyənləşdirə bilərik. Elektron sıxlığının paylanması aydınlaşdırmaq maddədə kimyəvi əlaqəni öyrənmək deməkdir. Bunun üçün isə Şredinger tənliyini dəqiq həll etmək tələb olunur. Bu ancaq H_2^+ ionu üçün həll olunmuşdur ($2p + 1\bar{e}$). İki və daha çox elektronlu sistemlər üçün tənliyi həll etmək üçün müəyyən yaxınlaşmalar tətbiq etmək lazım gəlir. Bu zaman alınan nəticələrin düzgünlüyünü təcrübə nəticələri müqayisə etməklə müəyyənləşdirirlər. Şək.3.1-də H_2O molekulu üçün aparılmış təxmini hesablanmanın nəticəsi verilir.

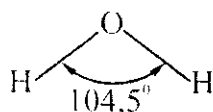
Burada kontur xətlərlə elektron sıxlığı eyni olan nöqtələr verilmişdir. Elektron sıxlığının xarakterinə görə üç əsas kimyəvi əlaqə növü məlumdur: ion, kovalent və metallik. Əlbətdə bu əlaqələrə təmiz hallarda təsadüf edilmir, yəni tam 100% ion, kovalent və metallik əlaqə yoxdur, və əksər hallarda maddələrdə əlaqələrin müəyyən payları olur.



Şəkil 3.1. Su molekulunda elektron sıxlığının paylanması

Molekulun əsas parametrləri nüvələrarası məsafə, valent bucağı və molekulun həndəsi formasıdır. H₂O-da hidrogen və oksigen atomlarının nüvələri arasında məsafə 0,096 nm-dir. Kimyəvi əlaqədə olan atomların nüvələri arasındakı məsafəyə **əlaqənin uzunluğu** deyilir. Nüvələrdən keçən fərz olunan xətlər arasında bucağa isə valent bucağı deyilir. Su molekulu bucaq formalı olub, onda uzunluğu 0,096 nm olan iki kimyəvi əlaqə vardır (O – H 0,096 nm). Bunlar 104,5° bucaq altında yerləşiblər. Suyun quruluşunu belə ifadə etmək olar:

$$d_{O-H} = 0,096 \text{ nm}, \angle HOH = 104,5^\circ.$$



Kimyəvi əlaqənin davamlılığını enerji təyin edir və bu onun qırılması üçün sərf olunan enerji miqdarıdır. İki atomun əlaqə enerjisi (E) atomlara dissosiasiyası enerjisinə (D) bərabərdir. Hidrogen molekulunda (H₂) D=435 kC/mol-dur. Flüor molekulunda (F₂) = 159 kC/mol, azot molekulunda (N₂) = 940 kC/mol-dur.

Çoxatomlu molekularda, məs., AB tipli molekulda orta əlaqə enerjisi E_{AB} birləşmənin atomlara dissosiasiya enerjisinin 1/n qədərində bərabərdir.

$$AB = A + nB$$

$$E_{AB} = D/n.$$

Məs., su üçün

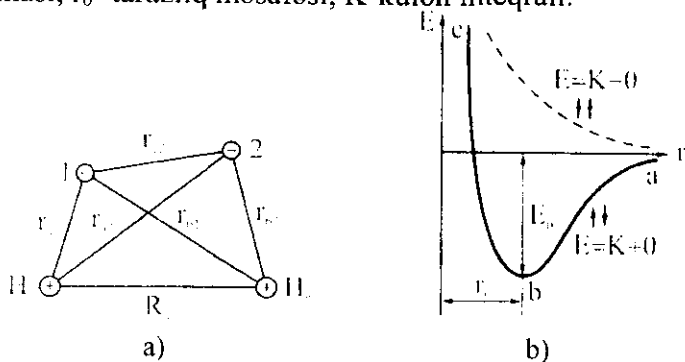
$$\text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + \text{O} = 928 \text{ kC/mol.}$$

Suda hər iki O – H əlaqəsi eyni qiymətli olduğundan

$$E_{\text{OH}} = D/2 = 924/2 = 462 \text{ kC/mol olar.}$$

Kimyəvi əlaqə valent elektronları vasitəsilə yaranır. s- və p-elementlərdə əlaqənin yaranmasında xarici səviyyənin elektronları, d-elementlərdə isə xarici s- və xaricdən əvvəlki d-yarımsəviyyəsinin elektronları iştirak edir. Daxili elektronlar əlaqədə iştirak etmir.

Kimyəvi əlaqə o zaman yaranır ki, atomlar yaxınlaşdıqda sistemin tam enerjisi azalır. Atomlar yaxınlaşdıqda iki tip elektrostatik qüvvə yaranır: bir atomun nüvəsi ilə digər atomun elektronu arasında cazibə və itələmə qüvvələri (müxtəlif atomların nüvələri və elektronları arasında). Əvvəlcə cazibə, sonra isə itələmə qüvvəsi üstün olur (şək. 3.2. a, b). cb- əyrisi atomların itələnməsi, ab- əyrisi atomların cazb olunması, r_0 - tarazlıq məsafəsi, K-kulon inteqralı.



Şəkil 3.2. a) hidrogen molekulunda hissəciklər arasında məsafə, b) iki hidrogen atomundan ibarət olan sistemin enerjisi. r_0 -hidrogen molekulunda nüvələrarası məsafə, E_0 -təsirdə olmayan iki hidrogen atomundan ibarət sistemin enerjisi.

Bu zaman potensial enerjinin minimum qiymətində sistem davamlı olur. Məs., hidrogen atomlarının nüvələri arasında məsafə (əlaqənin uzunluğu) 0,074 nm olduqda H_2 əmələ gəlir. Sərbəst hidrogen atomlarının radiusları cəmi isə 0,106 nm-dir. H_2 molekulunun əmələ gəlməsi atom elektron buludlarının örtülməsi nəticəsində molekulyar buludun əmələ gəlməsi ilə izah edilir. Başqa sözlə, elektron buludunun nüvələr arasında yerləşməsi ehtimalı daha çoxdur.

Elektron buludlarının ümumiləşməsi hesabına yaranan əlaqəyə kovalent əlaqə deyilir. Kvant mexanikasına görə, əlaqə spinləri əks olan elektronlu sistemdə yaranır, paralel spinli elektronların arasında ancaq itələmə qüvvəsi təsir etdiyindən molekul əmələ gəlmir.

Şredinger tənliyinin dəqiq həlli atom-molekulyar sistem üçün mümkün olmadığından dalğa funksiyasını hesablamaq üçün (yəni elektron sıxlığının paylanmasını hesablamaq üçün) müxtəlif üsullar meydana çıxdı. Bunlardan ən çox yayılanı valent əlaqə üsulu (Heytler və London (1927), Sleter və Polinq) və molekulyar orbital üsuludur (Malliken və Hund).

İon əlaqəsi – 1916-cı ildə V.Kossel (alman) ion əlaqəsinin yaranmasını əsaslandırmışdır və bu əsaslandırma hal-hazırda da öz qüvvəsində qalır. İon əlaqəsinin yaranması üçün bir atom asanlıqla valent elektronlarını verərək müsbət yüklənməli, digəri isə onları asanlıqla qəbul edərək mənfi iona çevrilməlidir. Əmələ gəlmiş əks ionlar Kulon elektrostatik cazibə qüvvəsinin təsiri ilə birləşərək ion birləşməsi ni yaradırlar. Yüklü hissəciklərin elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisi

$$E = \pm \frac{e^2}{R}$$

ifadəsi ilə xarakterizə olunur: e-elementar yükün qiyməti, r-hissəciklər arasındakı məsafə, + və – cazibə və itələmənin işarəsidir. İon əlaqəsi zamanı əmələ gələn ionlar bütün hallarda elementin yerləşdiyi dövrdəki nəcib qaz konfigurasiyasını alır.

İon əlaqəsi elektrostatik təbiətli olduğundan və istiqamətlənmədiyi üçün, fəza vəziyyətlərindən asılı olmayaraq əks yüklü ionlar bir-birini cəzb edir. Əmələ gələn bərk ion birləşməsinin quruluşu ionların sayı, ion radiuslarının nisbəti və s. həndəsi amillərlə müəyyənləşir.

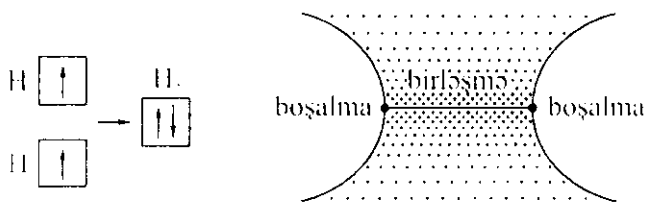
İon əlaqəsi elektromənfiliyi çox kiçik olan elementlərlə (məs., qələvi və qələvi-torpaq metalları) ən yüksək elektromənfiliyə malik element atomları (məs., halogenlər) arasında yaranaraq çox məhdud miqdarda molekulara aiddir.

Kovalent əlaqə. Kovalent əlaqənin mövcudluğu 1916-cı ildə Amerika kimyaçısı Lyuis tərəfindən irəli sürülmüşdür. Bu nəzəriyyə H.Sicvik tərəfindən inkişaf etdirilmiş və xüsusilə kompleks birləşmə-

lərə tətbiq edilmişdir, buna görə də Lyuis-Sicvik nəzəriyyəsi adlanır. Bu geniş yayılan əlaqə növüdür. Atomlar arasında ümumi (ortaq) elektron buludları yaranması ilə əmələ gələn əlaqəyə kovalent əlaqə deyilir. «Ko» söz önlüyü «birlikdə iştirak» mənasını verir. İon əlaqəsində olduğu kimi molekulda iştirak edən atomlar nəcib qazların elektron quruluşunu alırlar. Məs., əks spinli hidrogen atomlarını elektrostatik cazibə qüvvəsi bir-birinə yaxınlaşdırır və hər iki atomun elektronlarının onların nüvələrəarası sahəsində yerləşməsi enerji cəhətdən əlverişli olur (şək. 3.2. b).

§ 3.2. Valent əlaqə üsulu (VƏÜ)

1927-ci ildə Heytler və F.London Şredinger tənliyini H molekulunun elektron sıxlığının paylanmasına yaxınlaşmalarla həll edərkən, yəni ikielektronlu sistem üçün hesablayarkən əlaqə enerjisi və nüvələrəarası məsafə üçün təcrübi qiymətlərə yaxın qiymətlər almışlar. Deməli, onların qəbul etdikləri yaxınlaşmalar özünü doğrultmuşdur. Beləliklə, onlar sübut etmişlər ki, hidrogen molekulunda əlaqə əks spinli elektron buludunun qapanması nəticəsində yaranır. 2 hidrogen atomu nüvəsinin elektron sıxlığı nüvə sahəsi arasında yerləşir. Belə iki elektronlu və iki mərkəzli əlaqə kovalent əlaqə adlanır və sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərilir.

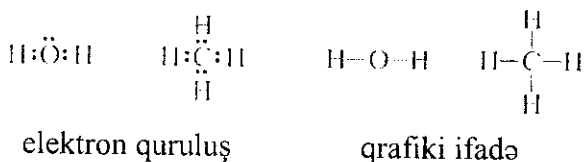


Bu nəzəriyyə **valent əlaqə üsulu (VƏÜ)** adlanır. Onun əsasında aşağıdakı prinsiplər durur:

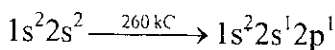
1. Kovalent əlaqə əks spinli iki elektron arasında yaranır və bu elektron cütləri (buludları) hər iki atoma aiddir.
2. Qarşılıqlı təsirdə olan elektron buludları nə qədər çox örtülərsə əlaqə də bir o qədər möhkəm olur.
3. Əlaqənin istiqaməti dalğa funksiyasının hansı tərəfdən daha çox örtülməsi istiqamətində olur.

§ 3.3. VƏÜ görə valentlik

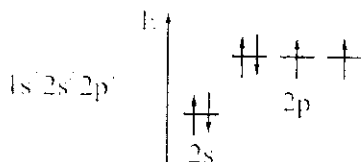
Xarici enerji səviyyəsində olan elektronları nöqtə ilə elementin simvolu yanında göstərilər. İki nöqtə bir xəttə uyğundur. H_2O və CH_4 molekulların elektron quruluşu və qrafiki ifadəsi belədir:



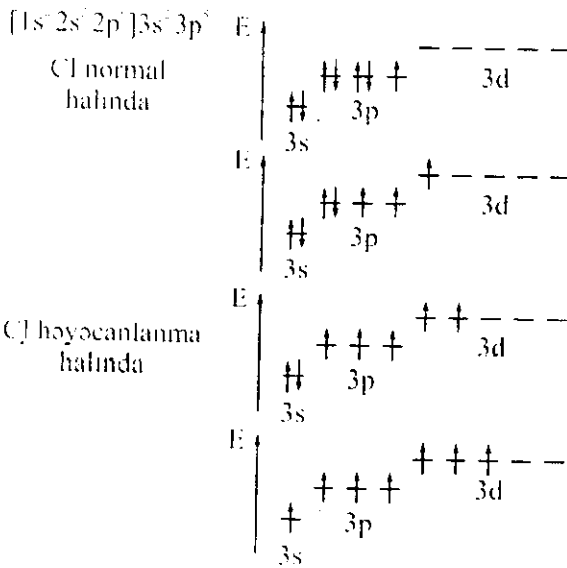
Burada kovalent əlaqələrin sayı valentliyə bərabər olur. Kimyəvi elementin valentliyi onun kimyəvi əlaqə yaratmaq qabiliyyətinə deyilir. VƏ üsuluna əsasən elementin valentliyi tək elektronların və boş orbitalların sayı ilə müəyyənləşir. (Kovalentlik isə tək (cütləşməmiş) elektronların sayı ilə müəyyənləşdirilir). Kovalent əlaqə yaranmasında bütün bir elektronlu əks spinli elektron buludları iştirak edir. Valentlikdə iştirak etmək üçün cüt elektronlu orbitalda həyəcanlanma baş verməlidir, yəni elektron təklənərək həmin enerji səviyyəsində boş orbital olarsa oraya və yaxud digər səviyyəyə keçməlidir. Normal halda Be üçün elektron formulu $1s^2 2s^2$, həyəcanlanmış halda isə $1s^2 2s^1 2p^1$ -dir.



Oksigen həmişə 2 valentlik göstərir, çünki onda keçid üçün boş orbital yoxdur və elektron formulu belədir:



Flüor isə 1 valentlik göstərir: $1s^2 2s^2 2p^5$. Çünki bunlarda boş d-orbitalı yoxdur. Lakin eyni qrupa malik 3-cü dövr elementləri S-2, 4, 6; Cl isə 1, 3, 5, 7 valentlik göstərilər ki, bu da d-orbitalların olması ilə izah olunur.



Dəmir d-elektronlarından istifadə edib, 3, 4, 5 və maksimum 6 valentli ola bilər. Osmium isə 8 valentlik göstərə bilər ($Os - 5d^6 6s^2$), çünki bəzi hallarda $5d \rightarrow 4f$ keçidi mümkündür.

Paralel spinli elektronu olan atomlar isə əksinə bir-birini itələyirlər. Əks spinli elektronu olan atomlarda elektronların maksimum sıxlığı atomların nüvələrinin ortasında yerləşən sahəyə düşdüüyü halda kimyəvi əlaqə yaranır. Çoxelektronlu atomlarda kovalent əlaqə yaranması daha mürəkkəbdir. Burada bölünməmiş elektron cütləri və boş orbitallar da əlaqə yaranmasında iştirak edirlər.

Kovalent əlaqə polyar (məs., HCl , HF və s.) və qeyri-polyar (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , F_2 , CH_4 , $SiCl_4$ və S) ola bilər.

Qeyri-polyar molekulda (H_2) elektron buludu hər iki nüvə arasında simmetrik yerləşdiyindən **dipol momenti** sıfıra bərabər olur.

Molekulda elektron buludunun atomlardan birinə doğru yönəlmə prosesi polyarlaşma adlanır.

Polyar molekulda müsbət və mənfi yüklərin ağırlıq mərkəzi müəyyən məsafədə yerləşir və dipol momenti müəyyən qiymət alır. Bu məsafəyə dipolun uzunluğu deyilir. Polyarlıq dərəcəsi artdıqca dipolun uzunluğu da artır (cəđ.3.1).

Cədvəl 3.1. Bəzi molekulların dipol momenti, debayla

H ₂	üçün	0,0 D	KJ	üçün	9,24 D	ion molekulları
CO	üçün	0,12 D	KCl	üçün	6,3 D	
NH ₃	üçün	1,46 D	HF	üçün	1,82 D	
H ₂ O	üçün	1,84 D	AlF ₃	üçün	2,6 D	

Ona görə də molekulun polyarlıq dərəcəsi dipolun uzunluğu (l) ilə müəyyənləşir: $\mu = ql$, burada μ -dipol momenti, q-yüklərin mütləq qiymətidir, l-in qiyməti iki atom nüvəsi arasındakı məsafəyə -10^{-8} sm bərabər olduğunu nəzərə alsaq, $\mu=4,8 \cdot 10^{-10}$ el.st.v. $\cdot 10^{-8}$ sm $=4,8 \cdot 10^{-18}$ el.st.v. \cdot sm alırıq. 10^{-18} CQCE-1 Debay, bu kəmiyyət «debay» adlanır (Hollandiya alimi Debayın şərəfinə).

Beləliklə, polyar molekulların dipol momenti 4D-dən kiçik olur. 100% kovalent əlaqə bəsit maddələrdə və CH₄, SiCl₄ kimi sp³-hibrid orbitallar əsasında yaranan molekullarda rast gəlinir. Lakin polyar və ion əlaqəli molekullarda kovalent-ion və ya ion-kovalent əlaqə mövcuddur.

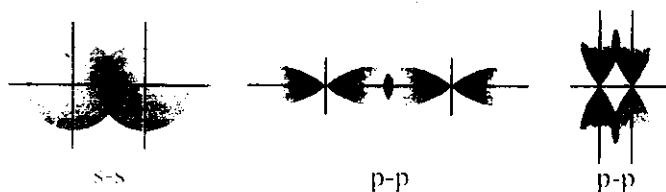
Kovalent əlaqənin doyarlılığı. Valentlik ümumi halda elementin kimyəvi əlaqə yaranarkən istifadə etdiyi orbitalların sayı ilə müəyyən edilir.

2-ci dövrün elementləri s- və p-orbitallarından istifadə edərək maksimum 4 valentlik, 3-cü və sonrakı dövrlərin elementləri isə s-, p- və d-orbitallarından istifadə edərək 7 və keçid elementləri s-, p- və d-orbitallarından istifadə edərək 9 kovalentlik göstərə bilərlər. Deməli, hər dövr elementinin valentlik imkanı məhduddur.

Hər bir elementin məhdud miqdarda kovalent əlaqə əmələ gətirmə qabiliyyəti kovalent əlaqənin doyması kimi qəbul edilmişdir. Buna görə də maddələr müəyyən tərkibə və quruluşa malik olmaqla diskret hissəciklərdən ibarət olur.

Kovalent əlaqənin istiqamətliliyi. Əlaqənin yüksək möhkəmliyi orbitalların maksimum örtüldüyü istiqamətlərdə meydana gəlir. Atom orbitalları müəyyən həndəsi formaya malik olduqlarına görə onların maksimum örtülməsini təmin etmək üçün orbitalların müəyyən fəza orientasiyası təmin olunmalıdır. Buna görə də kovalent əlaqə fəzada istiqamətlənməsi ilə xarakterizə olunur.

σ -, π -, δ -əlaqələrin yaranması. s-orbitallar yalnız σ -, p-elektronlar σ - və π -, d-elektronlar isə σ -, π -, δ -əlaqələr əmələ gətirirlər. Siqma əlaqə atomları birləşdirən xətt üzrə elektron buludlarının örtülməsindən əmələ gəlir. π -əlaqə atomları birləşdirən xəttin hər iki tərəfindən elektron buludlarının örtülməsi nəticəsində, delta əlaqə d-orbitallarının bütün ləçəklərinin paralel müstəvilərdə örtülməsindən meydana çıxır (şək.3.3).



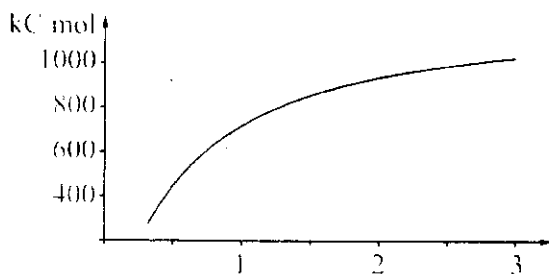
Şəkil 3.3. σ -, π - və δ -əlaqələrin yaranması

Etilendə $H_2C = CH_2$ (sp^2) karbonlar arasındakı əlaqənin biri σ , o biri isə π -dir. Asetilendə isə $HC \equiv CH$ (sp) əlaqənin biri σ , digər ikisi π -dir. Azot molekulunda da $N \equiv N$ eyni xarakterlidir (cəđ.3.2).

Cədvəl 3.2. Əlaqə enerjisi və uzunluğu

Əlaqə növü	Əlaqə enerjisi	Əlaqə uzunluğu
C – C	356 kC/mol	0.1543 nm
C = C	610 kC/mol	0.1353 nm
C \equiv C	836 kC/mol	0.1205 nm

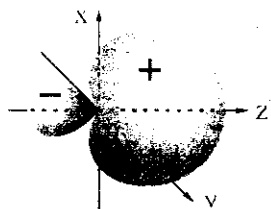
Atomlar arasında əlaqələrin sayına kimyəvi əlaqənin tərtibi deyilir. Əlaqənin tərtibi artdıqca onun uzunluğu (l) və enerjisi də dəyişir (şək. 3.4).



Şəkil 3.4. Əlaqənin tərtibinin enerji ilə əlaqəsi

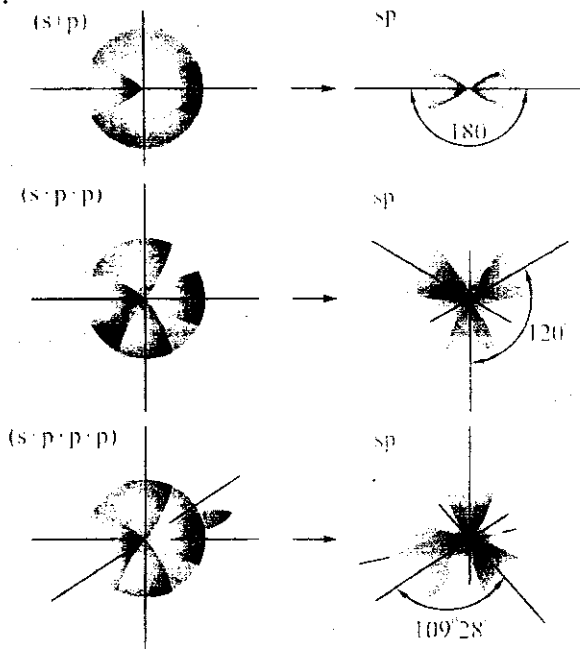
§ 3.4. Hibridləşmədə nəzəriyyəsi

Kimyəvi əlaqəni yalnız bir enerji səviyyəsində olan elektronlar yox, müxtəlif enerji səviyyələrinin elektronları da əmələ gətirir. Bu zaman hibrid orbitallar yaranır. Bu hibrid orbitalları əmələ gətirən elektronlar öz ilkin formalarını itirir və yeni formalı və yeni, eyni enerjili orbitallar əmələ gətirirlər (şək.3.5). Göründüyü kimi hibrid orbital nüvədən bir tərəfə daha çox uzanır. Deməli, hibridləşmədə örtülmə daha çox olduğundan bu enerji cəhətdən əlverişli olur və əlaqə daha da möhkəm olur.



Şəkil 3.5. sp hibrid orbitalının forması

Hibrid orbitalların sayı başlanğıc orbitalların sayına bərabər olmalıdır. Ən çox sp, sp^2 , sp^3 hibrid hallarına rast gəlinir. sp-hibridləşmə üçün valent bucağı 180° , sp^2 - üçün 120° , sp^3 - üçün isə $109^\circ28'$ -dir (şək.3.6).



Şəkil 3.6. Valent orbitalların hibridləşməsi

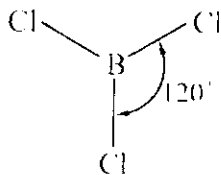
Birləşmə	H ₃ N	H ₃ P	H ₃ As	H ₃ Sb
Əlaqənin uzunluğu, A°	1,01	1,42	1,52	1,77
Əlaqə bucağı	107,3	94	92	91
Əlaqə enerjisi	380	323	281	256

Məs., BCl₃ molekulunda B atomunun orbitalının sp²-hibridləşməsi nəticəsində BCl₃ molekulunu üçbucaq formalı olur.

Hibridləşən orbitalın enerji fərqi artıqca sp-orbitalın davamlılığı azalır. Məs., SiO₄²⁻ ← PO₄³⁻ ← SO₄²⁻ ← ClO₄⁻ sırasında anionun davamlılığı ox istiqamətində azalır. sp-orbitalın əlaqə enerjisinin azalmasını hər hansı bir qrup elementlərinin eyni elementlə birləşməsində də görmək olar.

Nüvənin effektiv yükü artdıqca d- və f-orbitaları bir o qədər nüvəyə doğru sıxılırlar, bu isə d- və f-orbitaların s- və p-orbitaları ilə hibridləşməsini asanlaşdırır.

Kovalent əlaqənin enerjisi 150 – 400 kC/mol-dur.



§ 3.5. Molekulyar orbital üsulu (MOÜ)

VƏ üsulu bir sıra faktlara cavab verə bilmir:

1. H₂⁺ ionunda elektron cütü yaranmadığı halda o kifayət qədər davamlıdır. Onda əlaqənin qırılma enerjisi 250 kC/mol-dur.

2. O₂ molekulunda VƏ üsuluna görə tək elektron olmadığına baxmayaraq bərk və maye halda oksigen paramaqnitdir.

3. Bir sıra molekulardan elektron qopardıqda əlaqə daha da möhkəmlənir. Məs., F₂-nin atomlaşma enerjisi 155 kC/mol, lakin F₂⁺-də isə 320 kC/mol-dur. O₂ = 494 kC/mol, O₂⁺ = 642 kC/mol-dur və s.

4. CO, N₂ və s. molekulların quruluşu və xassələrini izah edə bilmir.

Bütün bu və bir sıra başqa məsələlərə MOÜ cavab verir. Bu üsulla görə molekul, elektronlar və nüvələrin elə məcmusudur ki, orada hər bir elektron qalan bütün elektronların və nüvələrin sahəsində hərəkət edir. Deməli, valent əlaqə üsulundan fərqli olaraq MOÜ-da mo-

lekula vahid bütöv şəklində baxılır. Molekulyar orbitallar s-, p-, d-, f- atom orbitallarına uyğun olaraq σ -, π -, δ -, ϕ - ilə (yunan hərfləri) işarə edilir.

MOÜ-da molekulin orbital quruluşu qəbul edilir və o atom orbitallarının xətti kombinasiyasından (AOXK) ibarət olur. MO çox mərkəzli olduğu üçün onların forması mürəkkəb şəkildə olur.

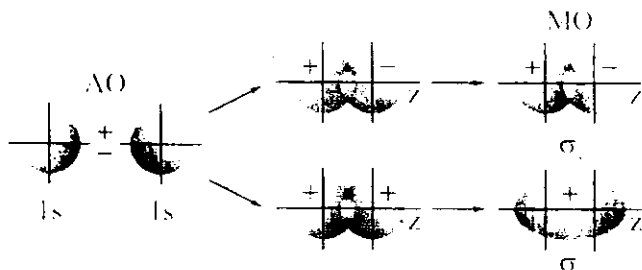
Əgər molekulyar orbitalları Ψ , atom orbitallarını φ_A və φ_B ilə işarə etsək, onların xətti kombinasiyası toplandıqda

$$\Psi_+ = C_1\varphi_A + C_2\varphi_B \text{ (bağlayıcı),}$$

çıxdıqda isə

$$\Psi_- = C_1\varphi_A - C_2\varphi_B \text{ (boşaldıcı).}$$

olar. Burada «C» - MO yaratmaqda iştirak edən orbitalların payıdır. Buna AOXK hesablama metodu deyilir. H-atom orbitallarının kombinasiyasından H molekulyar orbitali əmələ gəlir. Məs., ikiatomlu eyni orbitallı ($1s^1$) molekulin (homonüvəli molekulin) yaranmasını nəzərdən keçirək (şək.3.7).

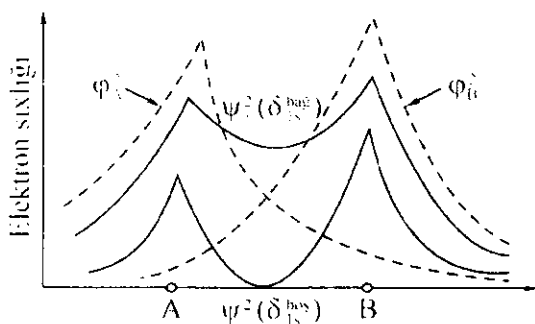


Şəkil 3.7. Bağlayıcı və boşaldığı orbitalların homonüvəli molekulda əmələ gəlməsi

Şək.3.7-dən görüldüyü kimi toplama zamanı nüvələr arasında sıx elektron buludu yaranır, buna görə də bu hal enerji cəhətdən əlverişli olduğundan bağlayıcı adlanır və $\sigma_{1s}^{\text{bağ}}$ belə $1s$ -lə işarə edilir. Müsbət işarəsi göstərir ki, dalğa funksiyası müsbətdir və orbitalda düyün yoxdur.

Çıxma zamanı isə iki mərkəzli orbital yaranır və elektron buludları kənara doğru paylanmaqla nüvələrin arasında onun sıxlığı sıfıra

bərabərdir: buna boşaldıcı orbital deyilir və σ_{1s}^{boc} -lə işarə edilir. Elektron sıxlığının xarakteri şək.3.8-də verilmişdir.

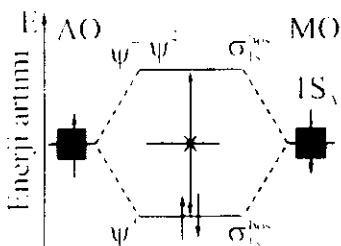


Şəkil 3.8. Elektron sıxlığının xarakteri

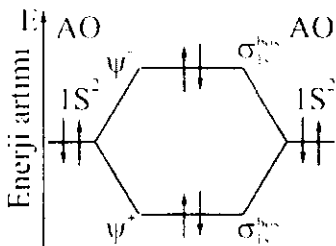
Qırıq xətlərlə atom, bütöv xətlərlə isə molekulyar orbitalların elektronlarının nüvələr arasındakı məsafədən asılı olaraq olma ehtimalı ayrısı verilmişdir.

H atomunun elektron formulu $1s^1$ -dir. Molekulyar orbitalların (MO) enerji diaqramı şək.3.9-da verilmişdir.

MO metoduna əsasən əlaqənin tərtibi bağlayıcı və boşaldıcı orbitallardakı elektronların fərqi yarısına bərabərdir. Məs., hidrogen üçün əlaqə tərtibi 1-ə ($R_T = \frac{2}{2} = 1$), 2He atomu üçün sıfır (0) bərabərdir (şək.3.10).



Şəkil 3.9. Hidrogen molekulunun yaranmasının atom və molekulyar orbitallarının enerji diaqramı



Şəkil 3.10. He-un atom və molekulyar orbitali

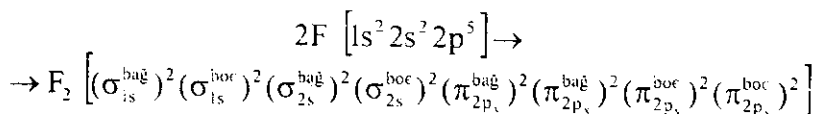
İkinci dövr elementlərində MO əmələ gəlməsində $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ orbitalar iştirak edir. Atom orbitalarının MO əmələ gətirməsi üçün aşağıdakı şərtlər tələb olunur:

- 1) AO enerjisi yaxın olmalıdır;
- 2) elektron buludları kifayət qədər örtülməlidir;
- 3) əlaqə xəttinə nəzərən MO eyni simmetriyalı olmalıdır.

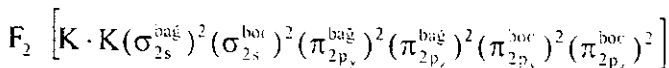
İkiatomlu molekullarda MO spektroskopik məlumatlarına əsasən I və II dövr elementlərində enerji səviyyələri aşağıdakı ardıcılıqda olmalıdır:

$$\sigma_{1s}^{\text{bağ}} < \sigma_{1s}^{\text{boç}} < \sigma_{2s}^{\text{bağ}} < \sigma_{2s}^{\text{boç}} < \sigma_{2p_x}^{\text{bağ}} < \pi_{2p_y}^{\text{bağ}} \approx \pi_{2p_z}^{\text{bağ}} < \pi_{2p_x}^{\text{boç}} \approx \pi_{2p_y}^{\text{boç}} < \sigma_{2p_x}^{\text{boç}}$$

Bu sxem üzrə O_2^+ , O_2 , F_2 , N_2 molekulları əmələ gəlir. F_2 molekulunun əmələ gəlmə reaksiyasını belə yazıla bilər:



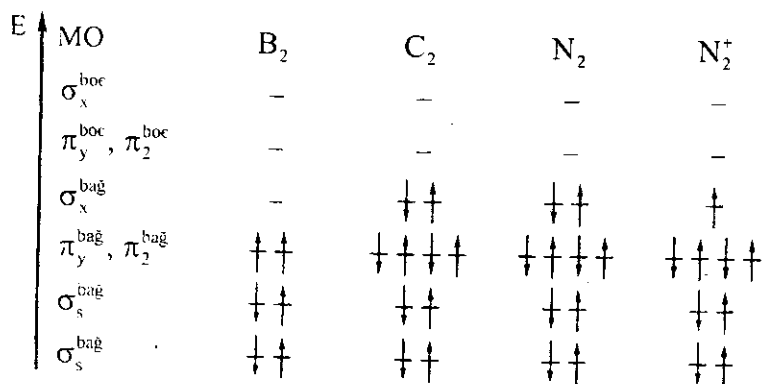
Əgər He-un elektron konfigurasiyasını K ilə işarə etsək və $1s$ elektronlarının xarici valent səviyyələrinin nisbətən əlaqədə payı çox az olduğunu nəzərə alsaq:



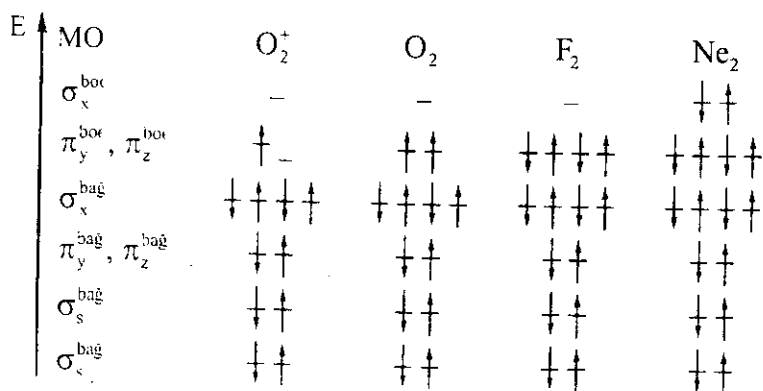
$2p$ və $2s$ yarım səviyyələrin yaxınlığı nəticəsində və onların orbitaları bir-birini qarşılıqlı dəf etdiklərindən $\sigma_{2p_x}^{\text{bağ}}$ orbital $\pi_{2p_x}^{\text{bağ}}$ və $\pi_{2p_x}^{\text{boç}}$ orbitalarından sonra gəlir. Bu zaman molekulyar orbitalın dolma ardıcılığı dəyişəcəkdir:

$$\sigma_{1s}^{\text{bağ}} < \sigma_{1s}^{\text{boç}} < 2s < \sigma_{2s}^{\text{boç}} < \pi_{2p_x}^{\text{bağ}} \approx \pi_{2p_x}^{\text{boç}} < \sigma_{2s}^{\text{bağ}} < \sigma_{2p_x}^{\text{bağ}} < \pi_{2p_y}^{\text{boç}} \approx \pi_{2p_y}^{\text{boç}} < \sigma_{2p_x}^{\text{boç}}$$

Bu sxem üzrə B, C, N, N^+ molekulları əmələ gəlir.



	B ₂	C ₂	N ₂	N ₂ ⁺
Əlaqə tərtibi	1	2	3	2,5
Nüvələrarası məsafə, E	1,59	1,31	1,10	1,12
Dissosiasiya enerjisi, kC/mol	288,4	627	940	828



	O ₂ ⁺	O ₂	F ₂	Ne ₂
Əlaqə tərtibi	2,5	2	1	0
Nüvələrarası məsafə, E	1,12	1,21	1,42	-
Dissosiasiya enerjisi, kC/mol	629	494	151	-

İkinci dövr elementlərinin dissosiasiya enerjisi, əlaqənin tərtibi, nüvələr arasında məsafə aşağıdakı kimi olacaqdır.

MO nəzəriyyəsinə əsasən hər orbital özünə uyğun simmetriyaya malik olan orbitalla təsirdə ola bilər.

Göründüyü kimi, molekulun ionlaşma enerjisi elektronların bağlayıcı və boşaldıcı orbitallarda yerləşməsi xarakterilə müəyyənləşdirilir. Maqnit xassələri tək elektronlu molekulda paramaqnit (O_2 , B_2 , H_2^+ və He_2^+), cüt elektronlularda isə diamaqnit (F_2 , C_2 , N_2) olur.

Molekulun rəngini də MO metodu aydınlaşdırır. Rəng birləşmə elektromaqnit spektrinin görünən hissəsini seçici olaraq udduqda əmələ gəlir. Məs., molekulyar yod sarımtıl-yaşıl şüanı udduğu üçün (500-560 nm) rəngi bənövşəyi olur. Bu, həyəcanlanma zamanı elektronun π^{boe} orbitalından σ_x^{boe} orbitala keçidi ilə izah edilə bilər.

İkiatomlu heteronüvəli molekularda dolma hemonüvəli iki atomlu molekularda olduğu kimdir.

§ 3.6. Müxtəlif nüvəli (heteronüvəli) ikiatomlu molekul

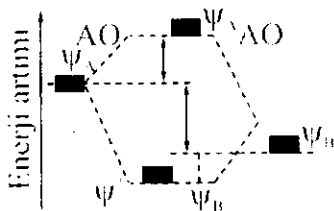
Müxtəlif nüvələrdən əmələ gələn AOXK-sı müxtəlif atomlardan əmələ gəldiyi üçün AO enerjisi də müxtəlif olacaq və onların MO yarınmasında da payı müxtəlif olacaq.

$$\psi_+ = C_1\psi_A + C_2\psi_B$$

$$\psi_- = C_3\psi_A - C_4\psi_B$$

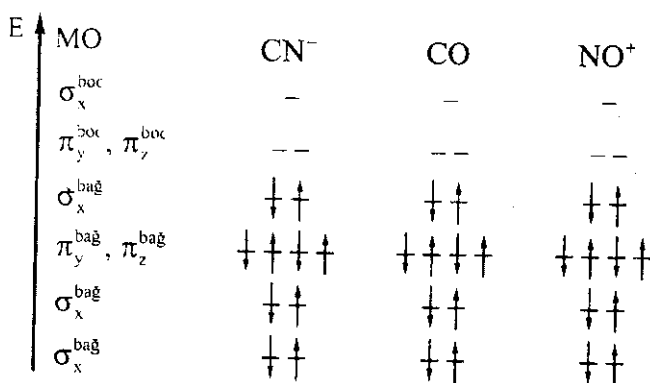
Daha çox elektromənfı elementin bağlayıcı orbitalda payı çox olur.

Fərz edək ki, A B-yə nisbətən daha çox elektromənfıdır. O zaman $C_2 > C_1 : C_3 > C_4$ olar. Elektromənfı elementin enerjisi bağlayıcı orbitala yaxın olacaq (şək. 3.11).



Şəkil 3.11. AB molekulunun enerji diaqramı

İzoelektron molekullar CO, CN⁻, NO⁺ (hər birinin 10 elektronu vardır) və azotla N₂ izoelektrondurlar və aşağıdakı elektron quruluşuna malikdirlər:



	CN ⁻	CO	NO ⁺
Əlaqə tərtibi	3	3	3
Nüvələrarası məsafə, E	1,14	1,28	1,062
Dissosiasiya enerjisi, kC/mol	940	1069	1048

Məs., SO-nun və azotun fiziki xassələri, spektrlərin quruluşu və bəzi kimyəvi xassələrindəki analogiyanı da bunların elektron sıxlığının paylanmasıyla izah etmək olar.

§ 3.7. Üç atomlu heteronüvəli xətti birləşmələrin MO

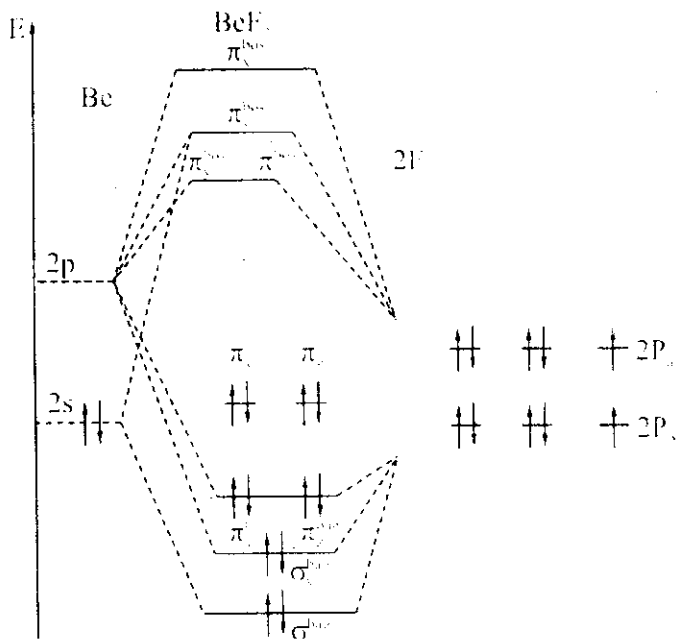
Buna misal olaraq BeF₂ molekulu üçün MO əmələ gəlməsinin energetik diaqramını şəkl. 3.12-də verilmişdir.

1. BeF₂-də flüorun 2s və 2p orbitallarındakı böyük enerji fərqini nəzərə almaya bilərik.

2. σ -MO-lar, Be 2s² və 2 flüor atomunun 2p_x və Be-un p_x və s orbitalları hesabına MO yaranır ($\sigma_s^{\text{bağ}}, \sigma_s^{\text{boc}}, \sigma_x^{\text{bağ}}, \sigma_x^{\text{boc}}$).

3. 6 atom orbitalında p_y, p_z (Be və F atomlarından orbitallar əmələ gətirir). İkisi 3 mərkəzli bağlayıcı, ikisi 3 mərkəzli boşaldıcı, ikisi isə bağlamayan orbitallar olmaqla flüor atomları ilə lokallaşmış olur.

lar. Deməli, BeF_2 molekulunda 2 σ və 2 π əlaqə vardır və valent əlaqə üsulu ilə belə yaza bilərik: $\text{F} = \text{Be} = \text{F}$ belə quruluş və elektron formuluna CaCl_2 , CO_2 , K_2O , NO_2^- -də aiddir.



Şəkil 3.12. BeF_2 molekulunun energetik diaqramı

MO üsulu daha universal və ümumi olmasına baxmayaraq çox zaman kimya məsələlərinin nəzəri əsasını VƏ üsulu ilə izah edirlər. Çünki, MOÜ-lə atomların müəyyən sayda əlaqə əmələ gətirməsi, əlaqənin istiqamətliyi, maddələrin kimyəvi və kristallokimyəvi quruluşu, onun ayrı-ayrı fraqmentlərində əlaqənin təbiəti və bu hissələrin reaksiyaya girmə qabiliyyətinin izahında əyani cavablar verə bilmir.

§ 3.8. Metallik əlaqə

Metallik əlaqə iki metal atomu arasında və ya intermetallik birləşmələrdə yaranır. Bu maddələrdə:

- 1) elektrik və istilik keçiriciliyi yüksəkdir;
- 2) adi halda kristallik maddələrdir (civədən başqa) onlarda quru-

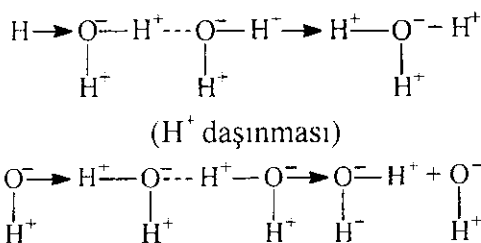
luş atomların yüksək koordinasiyası ilə xarakterizə olunur.

Bununla da demək olar ki, metallik əlaqə zamanı elektronların heç olmasa müəyyən hissəsi bütün metal parçasına aiddir və başqa elektronlarla lokallaşmayıblar. Digər tərəfdən metal atomları bir-biri ilə 2 elektronlu əlaqə ilə birləşməyiblər. Çünki elementar qəfəsdə hər atomun yaxın qonşularının sayı çox olduğundan iki elektronlu əlaqə yaratmaq üçün onların elektronlarının sayı çatmır. Məs., litium həcmə mərkəzləşmiş kub quruluşunda kristallaşaraq hər atom 8 litium atomu ilə əhatə olunur. Deməli, iki elektronlu əlaqə yaratmaq üçün hər atom litiumun 8 elektronu olmalı idi. Lakin məlumdur ki, onun bir valentlik elektronu var.

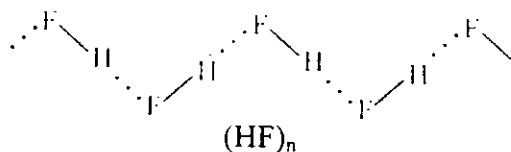
Beləliklə, kovalent və ion əlaqəsindən fərqli olaraq metallik əlaqə zamanı çoxmərkəzli nüvələr az miqdarda elektronlarla birləşirlər. Bu zaman kollektivləşmiş elektronlar (elektron qazı adlanır) lokallaşmış çox mərkəzli kimyəvi əlaqə yaradırlar. Buna görə də onun izahı molekulyar orbital nəzəriyyəsi ilə mümkündür. Beləliklə metallik əlaqə elektron buludunun ümumiləşməsi ilə əmələ gələn çox mərkəzli əlaqədir.

§ 3.9. Hidrogen əlaqəsi

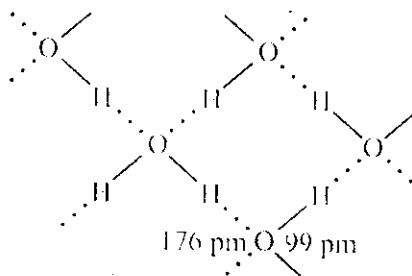
Hidrogen əlaqəsi suda H_3O^+ və OH^- ionlarının yüksək mütəhərrikiyini izah edir.



Təcrübə göstərir ki, molekulyar cəzətmə tərkibində OH, NH və FH qrupları olan maddələrdə daha güclüdür. Məs: H_2O , HF, NH_3 digər qeyri-metal hidridlərindən yüksək qaynama temperaturlarına malikdirlər, bu onların molekullarında qarşılıqlı təsir enerjisinin böyük olması ilə izah edilir. Bərk halda hidrogen flüorid polimer şəklindədir.

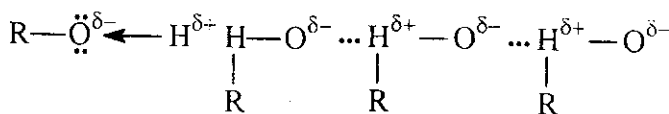


Su molekulunda isə bir molekul dördü ilə əhatə olunmuşdur.



Şəkil 3.13. Buzun kristal quruluşu

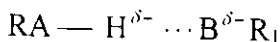
Karbohidrogenlərə nisbətən spirtlərin daha yüksək qaynama nöqtəsinə malik olması da hidrogen əlaqəsi ilə izah olunur. Spirt molekulunda elektron sıxlığının paylanma xarakteri belə göstərilə bilər:



Şəkil 3.14. Spirt molekulunda elektron sıxlığının paylanma və hidrogen əlaqəsinin yaranma sxemi

Hidrogen əlaqəsi 8 – 40 kC/mol-dur, bu donor-akseptor əlaqəsindən çox, kovalent əlaqədən (150 – 400 kC/mol) isə bir tərtib aşağıdır.

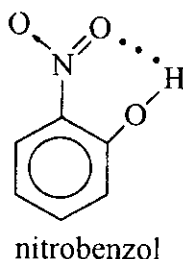
Bu misallar molekullarası hidrogen əlaqəsinə aiddir. Lakin molekul daxili hidrogen əlaqəsi də mövcuddur, məs., eyni və ya müxtəlif molekullara daxil olan hidrogen atomu iki atomla eyni vaxtda birləşə bilər.



A atomu ilə hidrogen kovalent əlaqə ilə, B ilə isə hidrogen əlaqəsi ilə birləşmişdir.

Hidrogen əlaqəsi əmələ gətirən proton ümumi halda A—H...B (A və B) atomları arasında qeyri-simmetrik yerləşir. Molekullarası

hidrogen əlaqəsindən başqa molekul daxili hidrogen rabitəsinə də rast gəlinir. Məs: salisil aldehydi və nitrobenzol molekulunda.



§ 3.10. Molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi

Molekullar arasında elektrostatik və donor-akseptor qarşılıqlı təsir mövcud ola bilər. Elektrostatik qarşılıqlı təsir dispersiya, orientasiya və induksiya qarşılıqlı təsirlərə bölünür.

Dispersiya qarşılıqlı təsir qüvvələri. Mikrodipolların müxtəlif molekularda sinxron əmələ gəlib yox olması nəticəsində onların bir-birini cəzb etməsi baş verir.

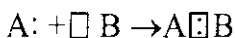
Orientasiya qarşılıqlı təsir qüvvələri müxtəlif yüklənmiş cütlərin yaxınlaşdıqca bir-birini cəzb etməsi və ya itələməsi ilə əlaqədardır.

İnduksiya qarşılıqlı təsir qüvvələri polyar və qeyri-polyar molekulun deformasiyası nəticəsində yaranan dipolun daimi dipol tərəfindən cəzb edilməsindən yaranır.

Bu qüvvələr polyarlıqdan və polyarlaşma dərəcəsindən asılıdır.

§ 3.11. Donor-akseptor əlaqəsi

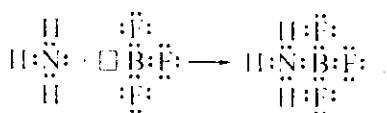
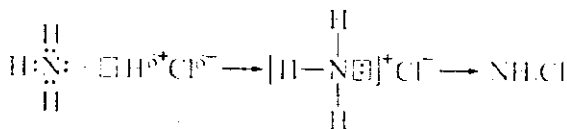
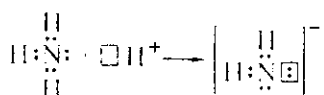
Bir atomun iki elektronlu buludu ilə başqa atomun boş orbitalı arasında qarşılıqlı təsir qüvvələrinin əmələ gəlməsi mexanizminə donor-akseptor əlaqə deyilir. Bu sxematik belə göstərilə bilər:



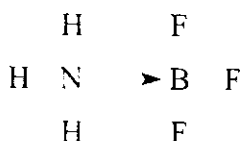
Bu əlaqə növü 1893-cü ildə kompleks birləşmələrin koordinasiya nəzəriyyəsini yaratmış A. Verner tərəfindən təklif edilmişdir.

Donor-akseptor əlaqəsi uyğun atomlarda « + » və « - » işarəsilə qeyd edilir.

Məs: $\bar{C} \equiv \overset{+}{O}$ və yaxud elektron cütünü hansı atom verirə, ondan boş orbital olan atom istiqamətində ox qoyulur (ox elektron buludunun sürüşmə istiqamətini göstərir). Donor-akseptor əlaqəsinin əmələ gəlməsini bir neçə ion və molekulun əmələ gəlməsində nəzərdən keçirək.

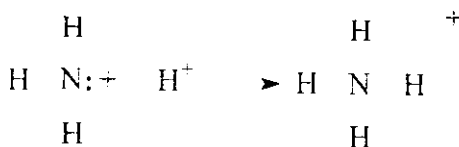


Əmələ gələn birləşmədə N və B dörd valentli olur.



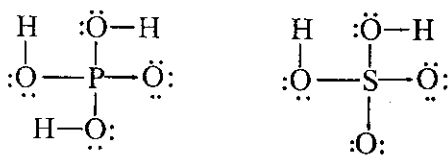
Donor-akseptor əlaqəsi özünü H_2SO_4 və H_3PO_4 molekullarında göstərir.

Donor-akseptor əlaqəsinin yaranmasını NH_4^+ ionunun əmələ gəlmə sxeminə asan təsəvvür etmək olar:

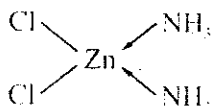


Kükürd və fosfor atomları azot atomundan fərqli olaraq xarici

elektron səviyyəsində boş d-orbitalına malikdirlər və oksigenin istifadə olunmamış elektron cütləri ilə dolur. Bu baxımdan ortofosfat və sulfat turşusunun qrafiki quruluşunu aşağıdakı kimi göstərmək daha əlverişlidir.



Bütün kompleks birləşmələrdə donor-akseptor əlaqəsi mövcuddur. Məs:



Burada oxlarla azotun istifadə edilməmiş elektron cütündən və sink atomunun boş orbitalı hesabına donor-akseptor əlaqəsinin yaranması göstərilmişdir.

Donor-akseptor əlaqəsi zamanı molekullar arasında qarşılıqlı təsirin enerjisi geniş intervalda $6 \div 12$ k/C mol-dan 200 kC/mol-a qədər dəyişir (yəni Vander-Vals qüvvələrindən adi atomlararası kovalent əlaqəsinə kimi).

§ 3.12. Koordinasiya ədədi (KƏ)

Mərkəzi atoma bilavasitə birləşən atoma və ya atom qrupları sayına koordinasiya ədədi deyilir. Kovalent molekullarda və kompleks ionlarda mərkəzi atomun k.ə. σ -əlaqələrin sayına bərabərdir. Məs., CF_4 -də 4, CO_2 -də isə 2σ əlaqəsi olduğundan karbonun k.ə. müvafiq olaraq 4 və 2-yə bərabərdir. 3-cü və sonrakı dövrlərdəki elementlərin k.ə. artmasına d- və f-orbitaların təsiri olur ki, bunlar σ -əlaqələrinin sayını artırır və ya π -əlaqə yaradırlar. Buna görə p elementləri üçün aşağıdakı hibridləşmə növləri xarakterikdir:

2-ci dövr – sp, sp², sp³

3-cü dövr – sp^3, sp^3d, sp^3d^2

4-cü dövr – sp^3, sp^3d, sp^3d^2

5-6-cı dövrlərin p-elementləri üçün isə 6 sp^3d^2 və hətta 8 d əlaqə əmələ gətirmək xarakterikdir.

§ 3.13. Kompleks birləşmələr

Kompleks birləşmələrin quruluşunda – koordinasiya (daxili) sferasında mərkəzi atom (ion və ya atom), kompleksəmələgətirici və onu əhatə edən liqandlar (əks yüklü ionlar və ya molekullar) vardır. Koordinasiya sferasından kənarında yerləşən ionlar isə xarici sferanı təşkil edir. Daxili sfera kvadrat mötərizəyə alınır. Xarici sfera isə mötərizədən kənarında yazılır. Məs., $K_2[Zn(OH)_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

Liqandların sayı koordinasiya ədədi adlanır. Kompleks birləşmə məhlulda ionlaşaraq daxili sfera ion şəklində mühafizə olunur. Məs., $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)]^+$ ionlarını göstərmək olar.

Yuxarıda deyilənlər İsveçrə alimi Vernerin (Nobel mükafatı laureatı, 1893) təklif etdiyi koordinasiya nəzəriyyəsinin əsasını təşkil edir. Bu nəzəriyyə indiyə kimi də qalır. Ancaq liqand ilə mərkəzi atomun arasında qarşılıqlı təsir qüvvələrinin təbiəti gətdikcə dəqiqləşdirilir. Kompleks birləşmələr bütün qalan qeyri-üzvi birləşmələrdən çoxdur. Canlı orqanizmin bir çox proseslərində kompleks birləşmələrə rast gəlinir. Məs., hemoqlobin (Fe^{2+}), xlorofil (Mg^{2+}) və s. ionlarının kompleksləri olur.

Kompleks birləşmələrin təsnifatı. Kompleks birləşmələr içərisində turşu, əsas, duz və qeyri-elektrolitlər vardır.

Turşular	Əsaslar	Duzlar	Qeyri-elektrolitlər
$H[AuCl_4]$	$[Hg(NH_3)_2]OH$	$[Ni(NH_3)_6(NO_3)_2]$	$Pt(NH_3)_2Cl$
$H_2[SiF_6]$	$[Cu(NH_3)_4]OH_2$	$Na_3[AlF_6]$	$[Ni(CO)_4]$

Kompleks birləşmə əmələgətirmə qabiliyyəti əsasən keçid elementləri üçün xarakterikdir. Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Cr^{3+} və VIII qrupun əlavə yarımqrup elementlərinin çoxlu miqdarda kompleks birləşmələri vardır.

Koordinasiya ədədi (k.ə.) bəzi kompleksəmələgətiricilər üçün dəyişmir. Məs., Cr^{3+} və Pt^{4+} ionlarının k.ə. həmişə 6-ya bərabərdir.

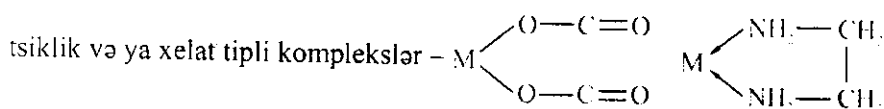
Lakin əksər kompleks əmələ gətirən ionlar üçün liqandın təbiətindən, şəraitdən asılı olaraq k.ə. dəyişir. Məs., Ni^{2+} üçün k.ə. 4 və 6-dır. Ümumiyyətlə, ən çox yayılmış k.ə. 6 və 4-dür.

Liqandlar əsas etibarilə aşağıdakılardır: halogenid ionları, CN^- (siano), SCN^- (rodano), NO_2^- (nitro), OH^- (hidrokso), SO_4^{2-} (sulfato), C_2O_4 (karbonato) və neytral molekullar: H_2O (akva), NH_3 (amin), N_2H_4 (hidrazin), C_5H_5N (piridin), $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (etilendiamin), CO (karbonil), NO (nitrozil).

Koordinasiya tutumu (dentatlıq)—liqandın koordinasiya sferasında neçə adi liqandın yerini tutmasına deyilir. Məs., $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (etilendiamin)-də $2NH_2$ qrupu olduğundan 2 liqandı əvəz edir. Buna görə də onun koordinasiya tutumu 2-yə bərabərdir. Koordinasiya tutumu 3, 4 və daha çox olan liqandlar məlumdur.

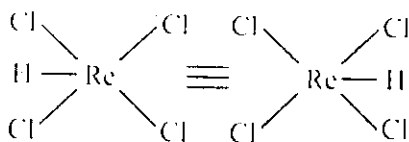
Liqandların təbiətindən asılı olaraq kompleks birləşmələrin aşağıdakı tipləri vardır:

- akvokomplekslər – $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ və s.
- ammiakat komplekslər – $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Ag(NH_3)_4]Cl$ və s.
- hidrokso komplekslər – $K_2[Zn(OH)_4]$; $Na_2[Sn(OH)_6]$ və s.
- asido komplekslər – $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_2[HgJ_4]$ və s.
- qarışıq komplekslər – $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$; $[Pt(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_2$



(oxlarla donör-akseptor əlaqəsi göstərilir, M-metaldır). Bunlara bəzən daxili komplekslər deyilir.

Körpü atomlarla əmələ gələn komplekslər və klaster tipli komplekslər:



Burada mərkəzi atom arasında Me – Me əlaqəsi var. Bir nüvəli və çox nüvəli komplekslər də məlumdur. Bunlar mərkəzi atomun qatı ilə müəyyənləşdirilir.

§ 3.14. Kompleks birləşmələrin adlandırılması

Kompleks birləşmələrin oxunuşu duzların oxunuşu kimidir, lakin burada liqandın adı və mərkəzi atomun oksidləşmə dərəcəsi qeyd edilir.

Kompleks ion müsbət olduqda birinci liqandın sayını və adını deyirlər. Burada da ardıcillıq gözlənilir.

Məs.: a) NH_3 (amin), b) (N_2H_4) (hidrazin), CH_3NH_2 (metilamin), q) H_2O (akva) və s. ion əmələ gətirməyən mənfi yüklü turşu qalıqları liqand olduqda onların adlarının axırına «o» əlavə edirlər. Məs., F-flüoro, Cl-xloro, CN-siano, CHS-rodano, SO_4^{2-} sulfato və s. Sonra isə mərkəzi atomun azərbaycanca adı və oksidləşmə dərəcəsi, axırda turşu qalığının adı deyilir. Bu zaman oksigensiz turşu qalığının axırına «id». Oksigenli turşuların qalığı olsa «at» əlavə edilir. Məs.: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – hekxa akva xrom (III) xlorid.

Əgər kompleks ion anion tiplidirsə, o zaman əvvəl xarici kationun adı deyilir və sonra yuxarıdakı ardıcillıqla qalan hissənin adı oxunur. Lakin mərkəzi atomun adının axırına «at» əlavə edilir.

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ – kalium hekxa xloro platinat (IV)

$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – kalium tetra hidrokso sinkat (II)

Qarışıq komplekslər olduqda əvvəl anion, sonra isə neytral liqandların adı deyilir. Məs., $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{ClO}_4$ xloro-nitro tetra amin kobalt (III) perxlorit.

§ 3.15. Kompleks birləşmələrdə izomerlik

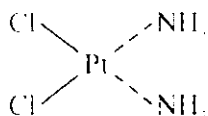
Kompleks birləşmələrdə aşağıdakı izomerlik tipləri vardır.

1. İonlaşma izomerliyi. Bu ionların daxili və xarici sferada paylanmasıdakı fərqlə əlaqədardır. Məs: $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Br}]\text{SO}_4$ - bromo pentaamin kobalt (III) sulfat, və ya $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ - sulfato pentaamin

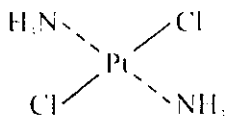
kobalt (III) bromid.

2. Koordinasiya izomerliyi. Bu həm kation, həm də anion kompleks ion olduqda (ikiqat komplekslərdə) meydana çıxır. Məs: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+ [\text{PtCl}_4]^-$ və ya $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{3+} [\text{CuCl}]^{3-}$ - tetraamin mis-1-tet-raxloroplatinat

3. Fəza izomerliyi – sis-trans izomerlik. Məs:



sis-izomer



trans-izomer

§ 3.16. Kompleks birləşmələrdə kimyəvi əlaqə

Kossel və Maqнусun (Almaniya, 1916-1922-ci illər) tədqiqatlarına əsasən kompleksəmələgətirici ionu əks işarəli ionu və polyar molekulları özünə cəzb edir. Bu zaman kompleks əmələgətiricinin ətrafındakı hissəciklər isə bir-birini dəf edirlər. Bu nəzəriyyə əsasında hesablamalar apardıqda kompleksəmələgətirici və liqandın deformasiya etmədiyini qəbul edərək əlaqənin enerjisini hesablayırlar. Lakin liqand polyar hissəcik olduqda hesablamaların nəticəsi təxmini olur.

Kossel və Maqнусun hesablamaları həm də göstərdi ki, liqandların sayı çoxaldıqca onların bir-birini dəf etməsi o qədər artır ki, kompleks davamsız olur. Müəyyən edildi ki, bir yüklü kompleksəmələgətirici üçün koordinasiya ədədi 2 və 3, iki yüklü üçün – 4, üçyüklü üçün isə 4 və 6 olduqda kompleks davamlı olur.

Beləliklə, elektrostatik təsəvvür kompleks birləşmənin əmələ gəlməsi səbəbini və nəzəri surətdə onların davamlılığını qiymətləndirməyə imkan verdi; həm də təxmini də olsa, koordinasiya ədədini izah etmək mümkün oldu. Lakin kompleksin deformasiya etməyən yüklü hissəcik kimi qəbul edilməsi və bir sıra digər məsələləri izah etmək üçün kifayət etmədi. Məs., komplekslərin quruluşu, maqnit xassələri və s.

Kossel və Maqнусun elektrostatistik təsəvvürlərinə görə komp-

leksəmələgətirici ionun liqandla qarşılıqlı təsiri elektron quruluşuna təsir göstərmir, yəni ionun və kompleksin tək elektronlarının sayı eyni olur. Halbuki, təcrübə göstərir ki, bu müxtəlif də ola bilər. Məs.: Fe^{2+} ionunda 4 tək elektron olduğu halda, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -da bütün elektronlar cütləşmiş olur. Komplekslərin quruluşunun müasir nəzəriyyə-sində kvant kimyası metodlarından istifadə edilir.

§ 3.17. Kompleksəmələgəlmənin valent əlaqə üsulu (V.Ə.Ü) ilə izahı

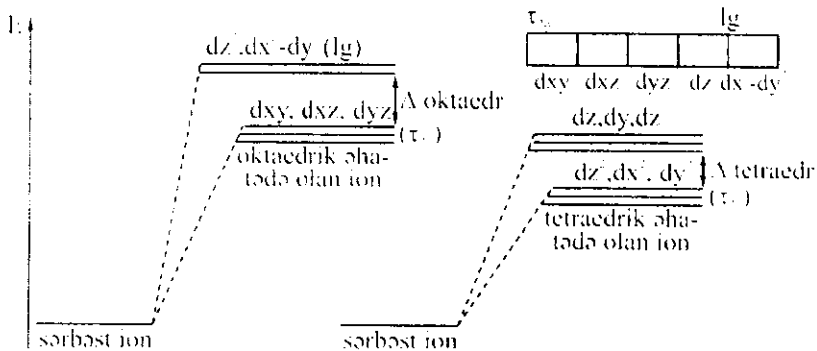
Bu üsula əsasən qəbul edilir ki, liqand ilə kompleks əmələgətirici arasında liqandın elektron cütü və mərkəzi atomun boş orbitalları hesabına donör-akseptor əlaqə yaranır. Məs., $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Birincidə sp-hibridləşmə baş verdiyindən xətti, ikincidə isə sp^3 -hibridləşmə getdiyindən tetraedrik quruluş yaranır.

Nəzəriyyənin çatışmamazlığı. üsul olduqca təxminidir, kompleks birləşmələrin əlaqə enerjisi və başqa xarakteristikalarını hesablaşmaq üçün az yararlıdır. Maqnit xassələrini və udma spektrlərini izah edə bilmir.

Kristallik sahə nəzəriyyəsinə görə kompleksəmələgəlmənin izahı. Bu nəzəriyyə ilk dəfə kristallarda ionların halını izah etmək üçün istifadə edildiyinə görə belə adlanır. Bu nəzəriyyə liqandın nöqtəvi yük kimi kompleksəmələgətiricinin d-orbitalına təsirinə əsaslanır. Liqandın (mənfi yüklü və ya polyar) mənfi yükü həmişə mərkəzi atoma doğru yönəlir və liqandların həndəsi quruluşundan asılı olaraq mərkəzi atomun d-orbitallarının enerjisini müxtəlif cür dəyişir və beləliklə d-elektronlarının enerjisi artır. Buna səbəb mərkəzi atomun d-orbitalının elektron buludu ilə liqandın elektronları arasında yaranan itələmə qüvvəsidir. Lakin liqanda yaxın d-elektronlarının enerjisi çox artır, liqandan uzaqda olan d-orbitalı elektronlarının isə enerjisi az dəyişir. Beləliklə, d-orbitalı elektronlarının enerji səviyyəsində ayrılma gedir.

Ayrılanın xarakterinə liqandın oktaedrik və ya tetraedrik əhatəsinin də təsiri vardır (şək.3.15). Göründüyü kimi oktaedrik əhatə zamanı d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ orbitalları liqanda yaxın olduğundan onların enerjisi

daha çox artır; tetraedrik əhatədə isə d_x , d_y , d_z orbitalları liqanda daha yaxın yerləşdiyindən bu dəfə onların enerjisi daha çox olur. Burada Δ - ayrılma enerjisidir və ya liqandın yaratdığı sahənin gücüdür.

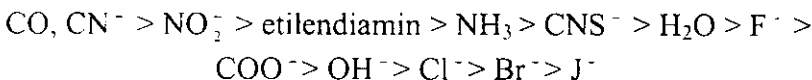


Şəkil 3.15. d-orbitalı enerji səviyyəsində hissələrə ayrılma

O, liqandın təbiətindən və kompleksin konfigurasiyasından asılıdır. Əgər liqandlar və onların mərkəzdən məsafəsi eynidirsə, o zaman Δ tetraedrik üçün qiyməti $4/9 \Delta$ oktaedrikə bərabərdir. Deməli, Δ tetraedrik < oktaedrik.

Kristallik sahə nəzəriyyəsi rəngli komplekslərdə rəng yaranması səbəbini izah edir. Yəni liqand s-, p- və d-elektronlarının həyəcanlanması təmin edə bilmirsə rəngsizdir. Ona görə də, məs., $\text{Cu}^+(d^{10})$ rəngsiz, $\text{Cu}^{2+}(d^9)$ rənglidir. Bu səbəbdəndir ki, Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} rəngsizdirlər.

Komplekslərin spektrlərinin öyrənilməsi Δ -nı təyin etməyə imkan verir. Liqandları yaratdığı kristallik sahənin gücünə görə aşağıdakı kimi yerləşdirmək olar:



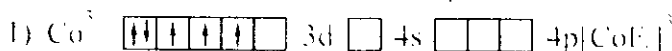
Bu ardıcılığa spektrokimyəvi sıra deyilir.

Elektronu hər hansı orbitaldan başqa dolu orbitala keçirmək üçün «P» qədər enerji tələb olunur. Bunun ədədi qiymətini kvant-mexaniki hesablama ilə təyin etmək mümkündür. Liqandların yaratdığı elektrik sahəsi nə qədər çox olarsa, θ (həyəcanlama enerjisi) o qədər çox olar.

Kompleksməhləgətirici ionda elektronların sayı kiçik enerjili orbitalların sayından çox olarsa, orbitalların dolması iki yolla gedəcək:

1) Əgər $\Delta < P$ olarsa, kompleks ionda elektronların paylanması sərbəst ionda olduğu kimi olacaq,

2) Əgər $\Delta > P$ olarsa liqandın sahəsi elektronun dolu orbitala keçidinə səbəb olur. Məs.:



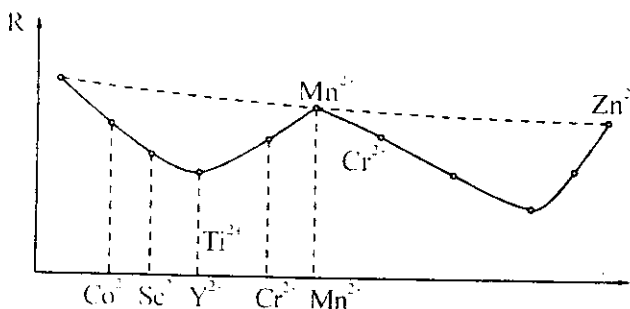
Bu zaman spinlər məcmusu azalacaqdır. Deməli, kompleksməhləgətirici aşağı spinli hala keçəcəkdir. Bunu aşağıdakı cədv.3.3-də görmək olar:

Cədvəl 3.3. Kompleksməhləgətiricinin spinli hala keçməsi.

Konfigurasiya	İon	P, kC/mol	Liqand	$\Delta kC/mol$	Spin hali
d^2	Cr^{2+}	281	H_2O	166	yüksək
	Mn^{3+}	335	H_2O	251	yüksək
d^5	Mn^{2+}	305	H_2O	93	yüksək
	Fe^{3+}	359	H_2O	163	yüksək
d^6	Fe^{2+}	210	H_2O CN	124 395	yüksək aşağı
	Co^{3+}	251	F NH_3	155 275	yüksək aşağı
	Co^{2+}	269	H_2O	111	yüksək

τ_{2s} və ya lg orbitallarının natamamlığı simmetriyaya təsir göstərir. Məs., Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} bunu müşahidə etmək olar. Burada koordinasiya 4-ə qədər aşağı enə bilər.

Liqandın sahəsi element birləşməsinin xassələrinə təsir göstərir. Məs., ion radiusuna olan təsiri nəzərdən keçirək. Məlumdur ki, nüvənin yükünün artması d-sıxlaşmasına səbəb olur. Lakin bu dəyişiklik daha mürəkkəbdir (şək.3.16).



Şəkil 3.16. 3d elementlərində ion radiusu ilə nüvənin yükünün artması asılılığı

Göründüyü kimi $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Y}^{2+}$ doğru d-elektronlar zəif ekranlaşdırıcı orbitalların sahəsinə düşdüyündən yükün artıqlığı ilə radiusların kəskin azalması baş verir. Cr^{2+} və Mn^{2+} ionlarında qüvvətli ekranlaşdırıcı l_g orbitalları yükün artması ilə radiusun artması gedir. Sonrakı elementlərdə bu hal təkrar olunur.

İon radiuslarının qiyməti əlaqənin davamlılığına, turşu-əsaslıq xassəsinə və s. təsir göstərir.

§ 3.18. Kompleks birləşmələrdə molekulyar orbitallar

Kristallik sahə nəzəriyyəsi mərkəzi ion kimi qəbul etdiyindən onun nəticələrini tam, dəqiq hesab etmək olmaz. Buna görə də hesablamaların çox mürəkkəbliyinə baxmayaraq MO metodunu tətbiq etmək lazım gəlir. Komplekslərin MO dalğa funksiyası (ψ_{AB}) belə müəyyənləşir:

$$\psi_{MO} = \alpha\psi_M \pm \beta \sum c\psi_2$$

burada ψ_{MO} -kompleksin MO dalğa funksiyası; ψ_M -mərkəzi atomun orbitalının dalğa funksiyası; $\sum c\psi_2$ -liqandın qrup orbitalının dalğa funksiyası; α və β isə variasiya üsulu ilə seçilmiş əmsallardır.

Tənlikdəki + işarəsi bağlayıcı, - işarəsi isə boşaldıcı orbitallardır. Beləliklə; MO nəzəriyyəsinə görə elektron keçidi atom orbitallarına (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) oxşar boşaldıcı MO-dan d_{z^2} və ya $d_{x^2-y^2}$ atom orbital-

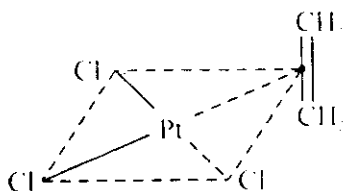
larından əmələ gələn boşaldıcı MO-a keçidi kimi baxılır.

Kristallik sahə nəzəriyyəsinə görə isə keçid aşağı enerjili (d_{xz} , d_{xy} , d_{yz}) və daha yüksək enerjili (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) atom orbitalları arasında baş verir.

Kompleks birləşmələrin bəzilərində mərkəzi atom həm donör (öz d-elektronlarını liqanda verir), həm də akseptor (liqandın bölünməmiş elektronlarını qəbul edir) olur. Bu zaman xüsusi əlaqə növü yaranır – dativ əlaqə.

Mərkəzi atomun dolmuş orbitalı ilə liqandın boş orbitalı arasında əmələ gələn əlaqəyə dativ əlaqə deyilir.

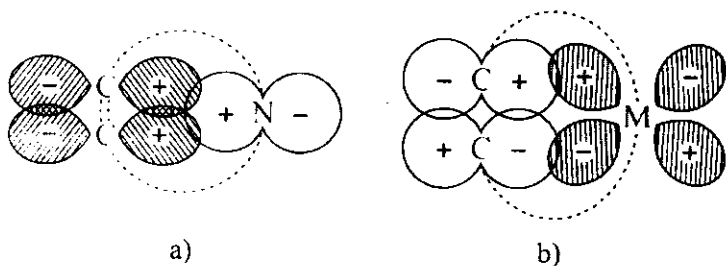
Çoxlu sayda kompleks birləşmələr vardır ki, onlarda π -əlaqəli liqandlar iştirak edir. Belə komplekslərə π -komplekslər deyilir. Belə komplekslərə $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ – Tseyze duzunu, $Fe(C_2H_5)_2$ – ferroseni, $Cr(C_6H_6)_2$ – dibenzol xromu və s. misal göstərmək olar. Bu komplekslərdə liqandlar qeyri-polyar olduğundan kimyəvi əlaqə nə sadə elektrostatik təsəvvürlər, nə də kristallik sahə nəzəriyyəsi ilə izah edilə bilmir. Lakin MO ilə asan izah olunur. Şək.3.17-də rentgen quruluş təhlili əsasında $[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ – ionunun quruluşu verilmişdir. Burada C_2H_4 molekulu xlor atomlarının yerləşdiyi müstəviyə paralel yerləşir.



Şəkil 3.17. $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^+$ quruluşu

Əlaqənin yaranmasında C_2H_4 -ün həm bağlayıcı, həm də boşaldıcı orbitalları iştirak edirlər (şək. 3.18).

Sxemdə liqandın və mərkəzi atomun orbitalları bütöv xətlə, onlardan əmələ gələn MO isə qırıq xətlərlə verilmişdir. Ştrixlənmiş sahə isə elektronlarla dolu olan sahələrdir. Sxemdən göründüyü kimi əlaqədə liqandın (C_2H_4 -ün) həm bağlayıcı, həm də boşaldıcı π -orbitalları iştirak edir (şək. 3.18 a, b).



Şəkil 3.18. Etilenlə π -kompleksdə əlaqənin yaranması

a) liqandın π -MO və metalın p-orbitalının qapanması ilə əlaqənin yaranması;

b) liqandın π -MO və metalın d-orbitalının qapanması ilə əlaqənin yaranması;

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ və $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ komplekslərində metal atomları iki tsiklik müstəvi molekulların arasında yerləşir ki, belə birləşmələrə sendviç birləşmələr deyilir. Bu birləşmələrdə metalın d-orbitalı və karbonun p-orbitalının müxtəlif işarəli ləçəklərinin arasındakı örtülmə hesabına əlaqə yaranır. Bunlardan da C_6H_5^- və $\text{C}_6\text{H}_6\text{-MO}$ əmələ gəlir.

§ 3.19. Bərk maddələr kimyası. Zona nəzəriyyəsinin əsasları. Maddələrin aqreqat halları

Bərk hal. Məlum olduğu kimi bərk halda maddə öz xarici formasını saxlayır, maye isə saxlanıldığı qabın formasını alır.

Ancaq hər iki aqreqat halın göstərilən əlamətlərə görə təsnif edilməsi onların daxili quruluşunu tam əks etdirmir. Məs: bərk halda olan şüşə qızdırıldıqda tədricən maye hala keçir. Bu hallar özlülüyün müxtəlif qiymətləri ilə fərqlənir.

Çoxlu sayda yağlar, qətranlar və başqa maddələr hətta otaq temperaturunda aralıq halda olur və onları bərk və yaxud maye hala aid etmək çətin olur.

Hal-hazırda aqreqat hallarını onların daxili quruluşuna görə ayırd etmək qəbul edilmişdir.

Belə ki, bərk cisim dedikdə hissəcikləri (ion, atom və ya mole-

kul) davamlı düzgün simmetrik yerləşən fəza kristal qəfəsli maddələr başa düşülür.

Əgər hissəciklər nizamsız yerləşirsə (nizamlı quruluşa malik deyilsə) və kristallik quruluşa malik deyilsə bu hal maye – amorf haldır. Bu cür təsnif etdikdə şüşə maye hala aid edilir. Baxmayaraq ki, onun özlüklüyü və elastikliyi kristallik maddələrindən az deyil.

Həqiqətən də şüşələrin və bəzi amorf «bərk» maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri kristallarınkına nisbətən mayelərinkinə daha yaxındır.

Bərk kristallik maddələrin xassələri (ərimə temperaturu, özlüklüyü və s.) sıçrayışla dəyişir. Ondan fərqli olaraq amorf maddələrin xassələri tədricən dəyişir və onların dəqiq ərimə temperaturları olmur. Onlarda yumşalma temperaturu olur və qızdırıldıqda əriyir, xüsusilə də bu şüşəvari maddələrə aiddir. Bəzi şüşəvari maddələr vardır ki, onların ərimə əyriələrində üç effekt – ərimə, kristallaşma və ərimə temperaturları müşahidə olunur.

Kristallik quruluş. Bərk cisimlərin düzgün xarici görünüşü onların kristal qəfəsinin düzgün quruluşu ilə izah edilir. Bəzi hallarda xarici formanın düzgün olmaması heç də bərk cismin kristal quruluşunun olmamasına dəlalət etmir. Kristallar həddindən artıq kiçik olub çox sıx yerləşə bilər və bununla da bərk maddəyə amorf görkəm verə bilər.

Həmisi məlum olan «amorf» karbon (his) və «amorf» qırmızı fosfor əslində kristallik quruluşludurlar. Bunu rentgen analizi təsdiq edir. Ancaq onlar xarici görünüşlərinə görə amorf maddəyə oxşayırlar. Çünki xarici təsirlər kristalın tilini və müstəvi üzvlərini dəyişə bilər. Lakin bu zaman daxili kristal quruluş saxlanılır.

Kristalların soyuma sürətindən asılı olaraq onlar müxtəlif istiqamətlərdə müxtəlif cür böyüyür və bu da kristallarda anizotropiyaya səbəb olur.

Kristalın istiqamətli böyüməsi kristalların formasına təsir edir, ancaq qəfəsin simmetriya elementləri saxlanılır. Simmetriya dərəcəsiindən asılı olaraq kristalların 32 sinfi vardır və onlar 7 kristalloqrafik sistemdə birləşir: kubik, kvadrat, heksaqonal, romboedrik, rombik, monoklinik, tviklinik.

§ 3.20. Kristal formanın kimyəvi tərkiblə əlaqəsi

Cismin kristal quruluşu onun kimyəvi tərkibi ilə sıx əlaqədədir. Cismin kimyəvi tərkibi nə qədər sadə olarsa, onun kristal simmetriyası bir o qədər yüksək olur. Demək olar ki, elementlərin 50%, binar birləşmələrin 70% kubik qəfəsdə kristallaşır. Molekulunda 4-5 atom olan birləşmələrin 75-85% heksaqonal və rombik kristallar, təxminən 80%-ə yaxın mürəkkəb üzvi birləşmələr rombik və monoklinik kristallar əmələ gətirir. Bu ondan irəli gəlir ki, kristalın tərkib hissəsi nə qədər bircinsli olarsa, onlar fəzada bir o qədər nizamlı yerləşirlər.

Quruluşuna görə yaxın olan maddələr oxşar kristallik formada kristallaşır. Bu Mitçerlixin izomorfizm qaydasıdır (1829). Məs: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (romb); $BaSO_4$, $PbSO_4$, $SrSO_4$ (romb); $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$, $ZnCO_3$, $CoCO_3$ (triklin). Birinci sırada kristalların quruluşları o qədər yaxındır ki, onlar üçün prizmanın bucağı $100^\circ 34'$, $101^\circ 4'$ və $101^\circ 7'$ -dir.

Göstərilən misaldan görüldüyü kimi izomorfizmdə molekulun quruluşunun oxşarlığı element atomlarının oxşarlığından daha önəmlidir. Məs: Mg^{++} və Ni^{++} dövrü sistemin müxtəlif qruplarına aid olsa da, hər iki ion demək olar ki, eyni elektrovalentliyə və ölçüyə malikdir. Ona görə də bir-birini əvəz edir. Digər tərəfdən bir-birinə kimyəvi yaxın olan KCl və $LiCl$ yaxud KF və KBr izomorf deyillər və Li^+ və K^+ yaxud F^- və Br^- ölçülərinə görə çox fərqlənirlər.

§ 3.21. Kristallik qəfəs

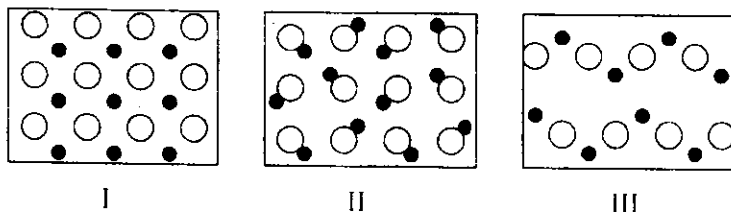
Quruluş elementləri nöqtəyi-nəzərindən və onlar arasında olan qarşılıqlı təsir qüvvələrinə görə aşağıdakı qəfəs tiplərini ayırd edirlər.

a) İon qəfəsi bir-birinə əks yüklənmiş və elektrostatik cazibə qüvvəsilə birləşmiş ionlar arasında əmələ gəlir. İon qəfəsi polyar birləşmələr üçün tipik haldır və bu cür maddələrdə əlaqə çox davamlı olur. Ona görə də onlar az uçucu, çətinəriyən (yüksək ərimə temperaturuna malik olurlar) və yüksək bərkliyə malik olan maddələrdir. İon qəfəsli maddələrdə fərdi molekul anlayışı öz mənasını itirir.

b) Molekulyar qəfəs polyarlaşmış molekul arasında zəif Van-

der Vals qüvvələri hesabına yaranır və bu qüvvələr elektrostatik qüvvələrdən və molekul daxili kovalent əlaqədən zəif olur. Ona görə də bu cür birləşmələr asan uçucudur, ərimə temperaturları aşağı və bərklikləri azdır. Sərbəst ionların olmaması onların elektrik keçiriciliyinin aşağı olmasına və pis həll olmalarına səbəb olur. Molekulyar quruluşlu maddələrin tipik nümayəndələri üzvi birləşmələrin əksəriyyəti və bəzi qeyri-üzvi bəsit maddələrdir.

Tipik ion və tipik molekulyar quruluşlar arasında keçid quruluş vahidləri də vardır.



Şəkil 3.19. İondan (I) molekulyara (II) və laylı qəfəsə (III) keçid

c) Atom qəfəsi qeyri-metallik element atomları üçün xarakterdir və onlarda kovalent əlaqə üstünlük təşkil edir. Ona görə də bu cür qəfəsə malik kristallarda əlaqə çox davamlı olur, kristal isə bərkliyə, yüksək ərimə temperaturuna malik olur və az uçucu olur (məs., almaz).

d) Metallik qəfəs metallar və onların ərintiləri üçün xarakterdir. Onlar yalnız müsbət yüklü ionlardan ibarətdir və aralarında əlaqələndirici elektronlar hərəkət edir. Sərbəst elektronların olması metalların xarakterik optiki, elektrik və s. xassələrini izah edir.

Göstərilən dörd qəfəs tipi heç də həmişə təmiz halda olmur, onlar arasında keçid mərhələləri olur.

§ 3.22. Qəfəsin quruluşu və ion radiusları

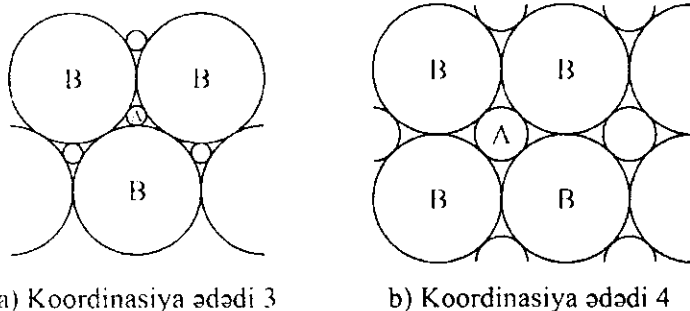
Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi tərkibləri uyğun olan birləşmələr müxtəlif qəfəslərə, bəzi hallarda isə eyni qəfəsə malik birləşmələr müxtəlif kimyəvi təbiətə malik ola bilər. Burada gözlənilməz heç nə yoxdur. Çünki ion tipli qəfəsin əmələ gəlməsində əsasən yükün sayı və onların arasında olan qarşılıqlı məsafə rol oynayır, yəni birləşmə-

nin tipindən (AB, AB₂, A₂B₃) və radiusların nisbətindən asılıdır, ionların kimyəvi tərkibindən asılı deyil.

Qəfəs əmələ gəldikdə ionlar o qədər yaxınlaşmalıdır ki, onlar davamlı quruluş əmələ gətirsinlər və potensial enerji minimum olsun.

Əgər AB birləşməsini nəzərdən keçirərk burada aşağıdakı hallar ola bilər. Kation A⁺ kiçik radiusa malikdir, anion B⁻ çox böyük radiusludur. Bu zaman şəkl.3.20-də olan quruluş davamlı olacaqdır. A-nın koordinasiya ədədi 3-ə bərabərdir.

Əgər kationun ölçüsünü artırırsaq anionlar aralanacaq və A⁺ dörd anion B⁻ arasında kip yerləşəcəkdir (şəkl.3.20). Qəfəsin bu cür sıçrayışla dəyişməsi radiuslar nisbəti $r_A/r_B = 0,414$ olduqda baş verir. $r_A/r_B = 0,76$ olduqda CsCl tipli kubik qəfəs (k.ə. 8), r_A/r_B nisbəti vahidə bərabər olduqda sıx qablaşmış metallik qəfəs əmələ gəlir (k.ə. 12). Cədvəldə ion radiusları verilmişdir. Onlardan istifadə edərək birləşmələr üçün kristal qəfəsin formasını hesablayıb tapmaq olar.



Şəkil 3.20. Müstəvi qəfəsdə ion radiusları nisbətinin düzülüşə təsiri

Verilən həndəsi mühakimələr sxematik xarakter daşıyır. Əslində ionlar sabit radiusa malik şarlardan ibarət deyildir, onlar deformasiyaya uğramış olurlar.

§ 3.23. Kristal qəfəsin davamlılığı

Kristal qəfəsin davamlılığı onu əmələ gətirən ion, atom və molekulların qarşılıqlı təsir qüvvələrindən asılıdır. İlk baxışda elə gəlir ki, ion tip qəfəslərdə əlaqə olmalıdır. Çünki onlarda müsbət və mənfi yüklərin sayı eynidir. Əslində isə belə deyildir. Hər bir ion özünün

yekun (qonşu) ionları ilə (əks yüklü) koordinasiya ədədinə uyğun birləşir. Eyni adlı ionlar isə uzaqda yerləşir və bir-birini itələyirlər. Ona görə də cazibə qüvvələri itələmə qüvvələrindən üstün olur. Bütün xarici təsirlər qəfəsi deformasiyaya uğradır və təsir qüvvəsi götürüldükdə qəfəs yenidən əvvəlki halına qaydır. Bununla əlaqədar bərk cisimlər elastiki deformasiyaya məruz qalır və təsir qüvvəsi kəsildikdən sonra əgər elastiklik həddi aşılmırsa əvvəlki formasına qaydır. Əgər deformasiya çox böyük olarsa, qəfəs dağılır və ionlar bir-birindən o qədər aralanır ki, cəzətmə qüvvəsi artıq onları əvvəlki hala gətirmək üçün kifayət etmir. Beləliklə bərk cismin davamlılığı onun qəfəsinin davamlılığından asılıdır.

Qəfəsi əmələ gətirən hissəciklər qəfəs düyünlərində sakit dayanıqlı vəziyyətdə deyil, həmişə rəqsi hərəkətdə olurlar. Hər bir hissəciyin amplitudu və rəqs enerjisi ixtiyaridir, ancaq verilmiş temperatur üçün sabitdir və temperaturdan asılı olaraq artır. Səthə yaxın yerləşən hissəciklərin rəqs amplitudası həddindən çox olduqda bərk cismin uçuculuğuna səbəb olur. Əgər rəqslərin orta enerjisi kifayət qədər olarsa qəfəs dağılır və bərk cisim əriyir. Bu hala uyğun gələn temperatur bərk cismin **ərimə temperaturu** adlanır.

Əgər bərk cisim mayeyə salınırsa, maye molekulları ionlar ətrafında toplanır və kristalların səthində polyarlaşdırıcı cəzətmə qüvvələri meydana çıxır və ionların kristal səthindən qopması asanlaşır. Əmələ gələn polyarlaşdırıcı qüvvələr böyük olarsa, kristal qəfəs parçalanır və bərk cisim mayədə həll olur.

Beləliklə məlum olur ki, bərk cismin davamlılığı onun kristal qəfəsinin möhkəmliyindən – enerjisindən asılıdır.

Qəfəsin enerjisi dedikdə elə enerji başa düşülür ki, onu parçalasın və onun tərkib hissələrini daha uzaq məsafələrə aparsın. Bu bir mol maddəyə aid edilir və kalorilərlə ölçülür.

İon tipli kristallar üçün qəfəs enerjisini hesablamaq üçün Born (1918) tərəfindən təklif edilmiş düsturdan istifadə etmək olar.

$$U = 545 \sqrt[3]{\rho/M} \text{ kkal/mol}$$

U-qəfəs enerjisi, ρ -sıxlıq, M-molekul kütləsi.

Kök işarəsinin qarşısındakı rəqəm qəfəsin tipindən asılı olaraq dəyişir. CsCl tip kristallar üçün bu rəqəm 545, ZnS tipli kristallar üçün 512, AB₂ tip kristallar üçün 1595-dir və s.

§ 3.24. Maye halın xüsusiyyətləri

Mayələr bərk və qaz halı arasında aralıq mövqə tutur. Aşağı temperaturlarda mayələr bərk hala, yuxarı kritik temperaturlara yaxın temperaturlarda isə qazlara yaxın xassələr göstərilər. Kritik temperaturlarda maye ilə onun buxarı arasında fərqlənmə yoxdur.

Qazlardan fərqli olaraq mayələr böyük həcm tutmağa can atmır, əksinə həcmə dəyişməsinə əks təsir göstərir.

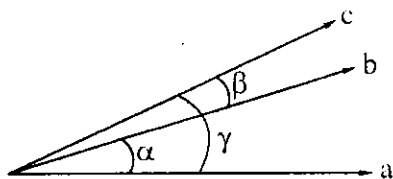
Tipik mayələrin özlülüyü bərk kristal maddələrininkindən müqayisə edilməz dərəcədə azdır, bərk amorf maddələr (məs., şüşə) quruluşuna görə mayələrə aid edilsə də onların özlülüyü, bərkliyi, kövrəkliyi bərk cisimlərinə yaxındır.

Kristallar anizotrop olduğu halda mayələr amorf və izotropdurlar. Çox incə və həssas tədqiqat metodları mayələrin xüsusi quruluşlu qəfəsə malik olduqlarını deməyə imkan verir və bu isə öz növbəsində mayələri kristallara yaxınlaşdırır.

Bərk maddə ilə mayenin başlıca fərqi bərk kristal maddələrin müəyyən ərimə temperaturunun olması, özlülüyünün və digər xassələrinin sıçrayışla dəyişməsidir.

Maddələr qaz, maye və bərk aqreqat hallarında olurlar. Maddənin aqreqat halı onu əmələ gətirən hissəciklərin təbiətindən və onlar arasında qarşılıqlı təsirin xarakterindən asılıdır. Aqreqat halları bir-birindən onu əmələ gətirən hissəciklərin hərəkəti ilə fərqlənirlər. Bir aqreqat halında başqa aqreqat halına keçdikdə maddənin strukturu dəyişdiyi üçün bu keçid fiziki prosesə – hadisəyə aid edilir.

Bərk maddələrin əksəriyyəti əsas etibarilə kristallik halda olurlar. Kristal hissəciklərinin biri digərinə nisbətən düzgün yerləşmiş və müəyyən oriyentasiyası olan bərk maddələrə deyilir. Kristalların formasını həndəsi kristalloqrafiya öyrənir. Kristallar həndəsi oxlarının uzunluğu və bunlar arasında əmələ gələn bucaqla bir-birindən fərqlənirlər. Kristalloqrafik oxların sxemi şək.3.21-də verilmişdir.



Şəkil 3.21. Kristalloqrafik oxların sistemi

Kristallar 7 sistem həndəsi quruluş əmələ gətirirlər.

Cədvəl 3.4. Kristalloqrafik oxların müqayisəsi.

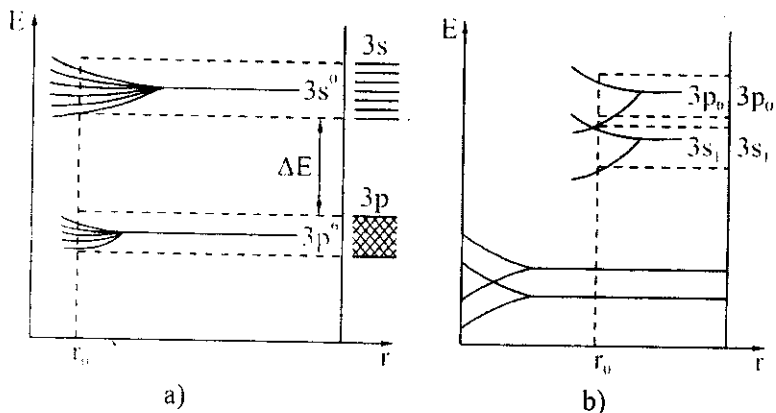
	Oxların uzunluğu	Oxlar arasında bucaqlar
Kub	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetraqonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triklirik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Heksaqonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Romboedrik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Xassələrin kristalın istiqamətlərindən asılı olmasına anizotropiya deyilir. Kubik kristallar izotropdur. Kimyəvi əlaqəyə görə 3 qrupa bölünür: ion kristallar (NaCl , NH_4NO_3 və s.); atom-kovalent (almaz, Fe və s.); molekulyar kristallar (bərk oksigen, hidrogen, yod, azot və nəcib qazlar).

§ 3.25. Kristallarda zona nəzəriyyəsi

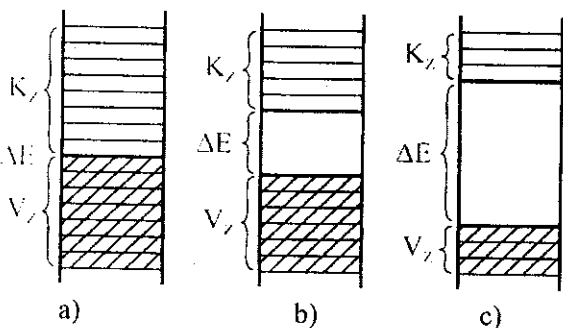
MO üsuluna əsasən AO-ları xətti toplanaraq MO əmələ gətirir ki, burada hər 1 sm^3 həcmdə 10^{22} - 10^{23} atom yerləşir və bunlarda enerji cəhətdən 10^{-22} eV fərqlənən elektron yerləşir. Buna görə də hər bir enerji zonasındaki elektronları arasıkəsilməz zolaq kimi qəbul etmək olar və bunları molekulyar orbitalların oxşarları kimi qəbul edərək bütün kristala aid etmək olar.

Şək.3.22-də atomların enerji səviyyələrindən kristalda enerji zolağının yaranması sxemi verilmişdir. Burada absis oxunda $1/r$, ordinat oxunda isə enerji (E) götürülmüşdür.



Şəkil 3.22. Atomlar arasında məsafə (r) ilə enerji (E) arasında asılılıq: a) zolaq örtülmür (kovalent və ya ion kristallarda); b) zona örtülür (metallarda)

Beləliklə, zona nəzəriyyəsinə əsasən bərk maddə valent, qadağan edilmiş və keçiricilik zonalarından təşkil olunmuşdur. Metallarda valent zonası ilə keçiricilik zonasının elektron buludları bir-birilə qarışır və qadağan edilmiş $E = 0$ (şək.3.23, a) olur.

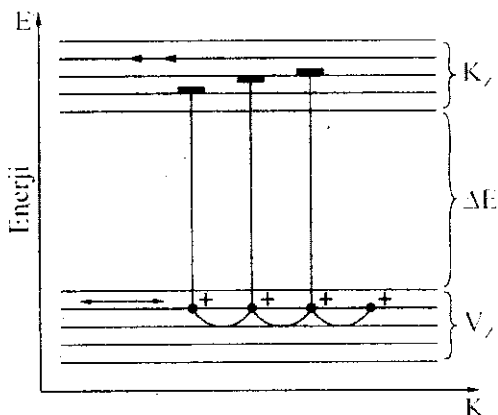


Şəkil 3.23. a) Metallar, b) yarımkəçirici və c) dielektriklərin zona quruluşunun sxemi

Yarımkəçiricilərdə valent zonası ilə keçiricilik zonası arasında $0,1-3$ eV enerji fərqi olur, yəni elektronu valent zonasından keçiricilik zonasına keçirmək üçün $0,1-3$ eV enerji tələb olunur (şək.3.23, b). Buna yarımkəçiricinin qadağan olunmuş zonasının enerjisi deyilir. İzolyatorlarda isə qadağan edilmiş zonanın eni 3 eV-dan artıq olur

(şək.3.23, c).

Zona nəzəriyyəsinə görə yarımkeçiricilərdə elektrik keçiriciliyinin mexanizmi şək.3.24-də göstərilmişdir.



Şəkil 3.24. Zona nəzəriyyəsinə görə yarımkeçiricilərdə elektrik keçiriciliyinin mexanizmi

Təmiz yarımkeçiricidə valent zonası elektronlarla dolu, keçiricilik zonası isə boş olur. Ona ΔE qədər enerji verdikdə elektronlar valent zonasından keçiricilik zonasına keçərək öz yerlərini boş qoyurlar. Keçiricilik zonasına keçmiş elektronlar sahənin əks istiqamətində hərəkət edirlər və cərəyan keçirirlər. Belə yarımkeçiriciliyə n-tip və ya elektron keçiriciliyi deyilir.

Valent zonasından elektron keçiricilik zonasına keçdikdən sonra yaranmış boş yer qonşu atomun elektronu tərəfindən tutularaq sahə istiqamətində keçiricilik yaranmasına səbəb olur. Bu növ keçiriciliyə p-tip keçiricilik və ya deşik keçiriciliyi deyilir (şək.3.24).

IV FƏSİL. TERMODİNAMİKA VƏ KİMYƏVİ REAKSİYALARIN ENERGETİKASI

§ 4.1. Termokimyayın anlayışları. Hess qanunu

Maddələrin qarşılıqlı təsirə (reaksiyaya girməyə) can atmasının meyarını (ölçüsünü) müəyyən etmək kimyanın mühüm məsələlərindən biridir.

1867-ci ildə Bertlonun irəli sürdüyü prinsipə görə, reaksiyanın istilik effekti maddələrin qarşılıqlı təsirini təyin etmək üçün əsas ölçü kimi qəbul olunmalıdır. Bu meyar məqsədəuyğundur, çünki istilik effektini təcrübi yolla təyin etmək asandır, həm də bu həqiqətə uyğun meyardır. Doğrudan da, kimyəvi reaksiya zamanı nə qədər çox istilik ayrılarsa, maddələr bir o qədər qarşılıqlı təsirə can atır və əmələ gələn məhsullar da bir o qədər davamlı olurlar.

Bertlo prinsipinə görə ekzotermik maddələr (istilik ayrılması ilə əmələ gələn maddələr) daha davamlı, möhkəm olur və reaksiyaya girmə qabiliyyətləri az olur. Əksinə, endotermik maddələr (bunların əmələ gəlməsi zamanı enerji udulur) isə az davamlı olurlar.

Reaksiyanın istilik effekti kimyada və kimya texnologiyasında mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Kimyəvi proseslərin istilik effektini öyrənmə bölmə **termokimya** adlanır.

Bütün kimyəvi proseslər sabit təzyiq və ya sabit həcmdə baş verir. Birincilər izobar, ikincilər isə izoxor proseslər adlanır.

Reaksiyanın istilik effekti Q ayrılan və ya udulan istiliyin miqdarı ilə təyin edilir. Ekzotermik reaksiyalar üçün istilik effekti **müsbət**, endotermik reaksiyalar üçün **mənfi** hesab edilir.

İstilik effekti adətən maddənin bir moluna aid edilir və **coulla** ifadə olunur. İstilik effektini göstərməklə yazılan tənliklər **termokimyəvi tənliklər** adlanır. Belə tənliklər ümumi halda aşağıdakı kimi göstərilir:

$$A_q + B_b = C_b + Q \quad (\text{ekzotermik reaksiyalar üçün})$$

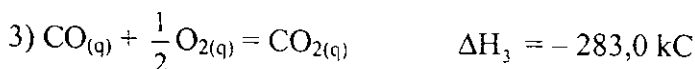
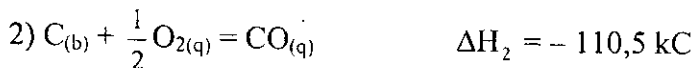
$$D_m + B_b = M_b - Q \quad (\text{endotermik reaksiyalar üçün})$$

İstilik effekti maddələrin aqreقات halından asılıdır. Ona görə də termokimyəvi tənlıklərdə maddələrin işarələrinin indekslərinin yanında onların aqreقات halları da göstərilir A_q, B_b, C_b, D_m, M_b

İstiliyin udulması və ya ayrılması ilə müşayiət olunan kimyəvi reaksiyaların geniş və sistemətik tədqiq nəticəsində rus alimi akademik Hess belə qənaətə gəlmişdir (1840):

Reaksiyanın istilik effekti, reaksiyanın baş verməsindəki araqlıq mərhələlərdən asılı olmayıb, yalnız başlanğıc maddələrin və son məhsulların halından asılıdır (Hess qanunu).

Bu o deməkdir ki, reaksiyanın istilik effekti birləşmənin dərhal ilkin maddələrdən əmələ gəlməsi və ya maddənin bir neçə ardıcıl reaksiya (proses) nəticəsində əmələ gəlməsindən asılı deyildir. Məs.,



Hər üç reaksiya ekzotermikdir:



Əgər başlanğıc və son təzyiq və temperatur eynidirsə, onda qrafi-tin dərhal CO_2 -yə qədər yanmasından və yaxud əvvəlcə onun CO -ya, sonra isə CO -nun CO_2 -yə oksidləşməsindən asılı olmayaraq, ayrılan istiliyin miqdarı eyni olacaq:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = - 393,5 \text{ kC.}$$

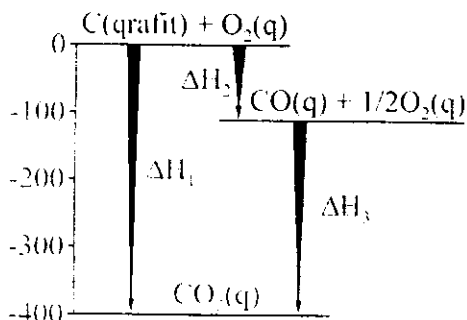
Yuxarıdakı reaksiyalar üçün ΔH_1 və ΔH_3 -ü təcrübi təyin etmək asandır. ΔH_2 -nin qiymətini isə təcrübi təyin etmək çox çətindir. Hess

qanunu əsasında ΔH_2 -ni, yəni karbonun CO-ya çevrilməsi reaksiyasının istiliyini hesablamaq olar:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,5 - (283,0) = 110,5 \text{ kC}$$

Sxematik olaraq isə şək. 4.1-də olduğu kimi göstərmək olar.

Hess qanunu enerjinin dəyişməsi ilə gedən bütün kimyəvi proseslər üçün doğrudur.



Şəkil 4.1. CO və qrafitin oksidləşməsinin entalpiya diaqramı

Kimyəvi reaksiyaların istilik effektindən başqa bu qanunun köməyi ilə kimyəvi əlaqənin, kristal qəfəsin enerjilərini, həllolma istiliyini və s. hesablamaq olar. Hess qanunu enerjinin saxlanması qanununun kəşfi dövrünə təsadüf edir. Bu qanuna görə sistemin daxili enerjisinin əsas xassəsi hal funksiyası kimi müəyyən edilmişdir; yəni, sistemin daxili enerjisi başlanğıc haldan son hala keçmə yolundan (aralıq proseslərdən) asılı deyil.

$\Delta H_{\text{baş}}$, ΔH_{son} fərqi reaksiyanın istilik effekti H adlanır və buna entalpiya da deyirlər.

Beləliklə, reaksiyanın istilik effekti maddələrin ilkin və son halından asılı olub, prosesin aralıq mərhələlərindən asılı deyil. Bu qanunu 1840-cı ildə rus alimi akademik Q.İ.Hess kəşf etdiyindən ona Hess qanunu deyirlər. Ümumi şəkildə bu qanunu riyazi şəkildə belə ifadə etmək olar:

$$H_{\text{gəl.}} = \sum \Delta H_{\text{f reaq. məh.}}^0 - \sum \Delta H_{\text{f baş. mad.}}^0$$

$$H_{\text{yan.}} = \sum \Delta H_{\text{f baş. mad.}}^0 - \sum \Delta H_{\text{f reaq. məh.}}^0$$

§ 4.2. Daxili enerji və entalpiya.

Termodinamikanın birinci qanunu

Enerjinin saxlanması qanununa, başqa sözlə termodinamikanın I qanununa görə hər hansı proses üçün aşağıdakı bərabərlik ödənməlidir:

$$Q = \Delta U + A$$

və yaxud

$$Q = (U_2 - U_1) + A$$

buradan

$$\Delta U = Q - A \quad (1)$$

yaza bilərik. ΔU -daxili enerjinin dəyişməsidir. Q -sistemə verilən istilik miqdarı; U_2 və U_1 -sistemin son və başlanğıc halları üçün daxili enerji; A – xarici qüvvələrə qarşı görülən işdir. Bu o deməkdir ki, hər hansı sistemə (kimyada-maddə və ya maddələr toplusu) istilik verilsə, onda bu istilik daxili enerjinin dəyişməsinə və iş görülməsinə sərf olunacaq.

Kimyəvi reaksiya üçün sabit təzyiqdə iş A təzyiq P ilə sistemdə həcmnin dəyişməsi hasilinə bərabərdir:

$$A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V \quad (2)$$

V_2 və V_1 -reaksiya məhsullarının və başlanğıc məhsulların həcmələri-dir. (2)-dən A -nın qiymətini (1)-də yerinə yazsaq

$$\Delta U = Q - PdV \quad (3)$$

alırıq.

3-cü tənlik termodinamikanın I qanununun riyazi ifadəsidir. Deməli, sistemin daxili enerjisinin dəyişməsi sistemə verilən istiliklə sistemin xarici qüvvəyə qarşı gördüyü iş arasındakı fərqə bərabərdir.

İzobar prosesdə sistemə verilən istilik aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1)$$
$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

yaxud

$$U + pV = H$$

əgər $Q_p = H_2 - H_1$ ifadəsində Q_p – ni ΔH -la əvəz etsək:

$$H_2 - H_1 = \Delta H$$

alırıq. H kəmiyyəti entalpiya (istilik saxlama qabiliyyəti) adlanır. Bu maddələrin mühüm xarakteristikasıdır.

Beləliklə, izobar prosedə **entalpiya** başlanğıc maddələrin entalpiyasına nisbətən reaksiya məhsullarının entalpiyasının dəyişməsidir, qiymətcə udulan və ya ayrılan istiliyin miqdarına bərabərdir.

§ 4.3. Gibbs enerjisi və entalpiya.

Termodinamikanın ikinci qanunu

Mexanikadan bildiyimiz kimi potensial enerjinin minimuma endirilməsi prinsipi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Hər bir cismin yer səthindən olan məsafədən asılı olaraq, müəyyən potensial enerji ehtiyatı var. Qaldırılmış cisim öz-özünə (sərbəst) yerə yaxınlaşmağa səy göstərir və bu zaman onun potensial enerjisi azalır. Beləliklə, potensial enerji cismin Yerə enmə səyinin ölçüsüdür. Potensial enerjinin azalması cismin yolundan asılı olmayıb, yalnız başlanğıc və son halından asılıdır.

Kimyəvi proseslərin (reaksiyanın) hərəkətverici qüvvəsi var. Bu qüvvə Gibbs enerjisidir – G (ölçü vah. kC/mol). Bu enerji həm də izobar-izotermiki potensial və ya sadəcə olaraq potensial adlanır. Öz-özünə gedən proseslərdə də Gibbs enerjisi azalır və minimuma yaxınlaşır. Gibbs enerjisinin dəyişməsi prosesin yolundan asılı deyil və öz-özünə gedən proseslərdə sıfırdan az olmalıdır. Beləliklə, prosesin həyata keçməsi üçün zəruri şərait $\Delta G < 0$ olmasıdır. Əgər $\Delta G > 0$ olsa, onda prosesin özbaşına getməsi qeyri-mümkündür; necə ki, cismin özbaşına aşağıdan yuxarıya doğru hərəkəti qeyri-mümkündür. Hesablamalarda standart (298K və 0,1MPa) izobar potensialından istifadə edilir və belə yazılır ΔG_{298}^0 . İzobar potensial dəyişməsinin qiyməti, reaksiya məhsullarının izobar potensialları cəmi ilə başlanğıc maddələrin izobar potensialları cəminin fərqi qinə bərabərdir və aralıq proseslərdən asılı deyil.

$$\Delta G = \sum \Delta G^0_{\text{reak. m\ae h.}} - \sum G^0_{\text{ba\ae mad.}}$$

Reaksiyanın istilik effekti və Gibbs enerjisi öz aralarında aşağıdakı tənliklə bağlıdır:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4)$$

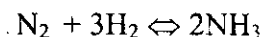
burada, T-mütləq temperatur; S-entropiyadır.

§ 4.4. Entropiya

Entropiya sistemin nizamsızlığının miqdarı ölçüsüdür. Bu anlayışı aşağıdakı misallarla xarakterizə etmək olar.

Su buxarlarının yüksək temperaturda parçalanma reaksiyası $2\text{H}_2\text{O}(\text{q}) \xrightarrow{i^0} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ onu göstərir ki, iki molekuldan 3 molekul əmələ gəlir. Deməli, bu sistemdə nizamsızlıq artır, yəni entropiya yüksəlir. Bu reaksiyada S-in qiyməti müsbətdir.

Hydrogen və azotdan NH_3 -ün əmələ gəlməsi:



Proses entropiyanın azalması ilə baş verir (ΔS -in qiyməti mənfi-dir), belə ki, 4 molekuldan 2 molekul əmələ gəlir. Bu reaksiya zamanı sistemdə nizamsızlıq azalır.

Kimyəvi reaksiyalarda entalpiya dəyişməsi 40-400 kC/mol intervalında, entropiya isə 4-120 C/mol·K intervalında olur.

Kimyəvi prosesin getmə istiqaməti 2 amillə: entalpiya və entropiya dəyişməsi ilə müəyyənləşdirilir. Bir tərəfdən hər bir sistem entropiyanın yüksəlməsinə, digər tərəfdən isə elə həmin sistem entalpiyanın azalmasına səy göstərir. Prosesin baş verməsinin mümkünlüyü, Gibbs enerjisinə bunlardan hansının daha çox təsir göstərməsilə müəyyənləşdirilir.

Entalpiyanın dəyişməsinə ΔH və bunun ΔG -nin işarəsinə təsirini nəzərdən keçirək. (4)-dən görünür ki, enerjinin ayrılması ilə gedən reaksiyaların (ΔH bu reaksiyalarda mənfidir: $\Delta H < 0$) getmə ehtimalı var, lakin istiliyin udulması ilə gedən reaksiyalarda (ΔH müsbətdir: $\Delta H > 0$) getmə ehtimalı azdır.

Bundan başqa, mütləq sıfıra yaxın temperaturda (Kelvin şkalası)

TΔS sıfıra yaxınlaşır, bu zaman ΔG-nin qiymət və işarəsinə yalnız ΔH təsir göstərir. Beləliklə, çox aşağı temperaturda reaksiyanın getmə ehtimalı yalnız ΔH-in qiymət və işarəsi ilə müəyyən edilir, yəni aşağı temperaturlarda **Bertlo** prinsipi doğrudur.

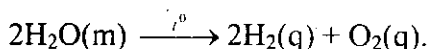
Otaq temperaturuna yaxın temperaturlarda TΔS hasilı reaksiyaların böyük əksəriyyəti üçün ΔH-dan kiçik olur. Ona görə də aşağı temperaturda TΔS-in işarə və qiyməti ΔH-in qiyməti və işarəsilə müəyyən edilir. Laboratoriya şəraitində gedən ekzotermik reaksiyalar mümkündür. Endotermik reaksiyalar isə əksinə, az ehtimallıdır, çünki belə reaksiyalar üçün ΔH müsbətdir və TΔS-in aşağı qiymətlərində ΔG də müsbətdir.

Yüksək temperaturlarda ($T > 1000\text{K}$) TΔS hasilı mütləq qiymətinə görə ΔH-dan böyük olur və ΔG-nin işarəsi TΔS-in işarəsindən asılıdır. lakin Kelvin şkalasında temperatur həmişə müsbət olduğu üçün ΔG-nin işarəsi ΔS-in işarəsindən asılı olur. Əgər entropiya dəyişməsi müsbətdirsə, onda temperaturun artması ilə TΔS həddi artır və $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tənliyində daha çox mənfi qiymət alır. Ona görə də temperaturun artması ilə belə reaksiyanın getməsi ehtimalı daha çox olur (əgər H dəyişmirsə). Həqiqətdə isə ΔH temperaturun dəyişməsilə dəyişir (lakin çox cüzi). Eləcə də əgər ΔG mənfidirsə, onda TΔS müsbət olur və reaksiyanın getmə ehtimalı azalır. Beləliklə, çox yüksək temperaturda elə reaksiyaların getməsi ehtimalı olur ki, onlar entropiyanın artmasına səbəb olur, yəni bunlar elə reaksiyalardır ki, onlarda reaksiya məhsullarındakı hissəciklərin sayı (atom və ya molekullar) reaksiyaya girən maddələrdəkindən çox olsun.

Bu səbəbdən çox yüksək temperaturda su molekulları öz-özünə H_2 və O_2 -yə parçalanır. Yüksək temperaturda mürəkkəb molekulların daha bəsit molekullara parçalanması adi haldır. Neftin yüksək temperaturda krekinqi də buna əsaslanır. 100000 K-dən yüksək temperaturda nəinki molekullar atomlara, həmçinin atomlar da nüvə və elektronlara parçalanaraq, plazmaya çevrilir.

Standart halda olan maddələr üçün (298K temperatur və 0,1 MPa təzyiq) entalpiyanın H_{298}^0 , entropiyanın S_{298}^0 və Gibbs enerjisinin G_{298}^0 standart qiymətləri cədvəli tərtib edilmişdir. Birləşmənin bəsit

maddələrdən əmələ gəlməsi reaksiyaları üçün (məs. H_2 və O_2 -dan H_2O -un əmələ gəlməsi; CO və O_2 -dən CO_2 -nin əmələ gəlməsi) bu qiymətlər hesablanmışdır. Bu qiymətlər əsasında reaksiyanın getməsinin mümkünlüyünü, reaksiyaların istilik effektlərini, sadə molekulların əlaqə enerjisini və s. hesablama yolu ilə təyin etmək mümkündür. **İzolə edilmiş sistemlərdə yalnız entropiyanın artmasına səbəb olan proseslər öz-özünə gedə bilər.** Məs., suyun yüksək temperaturlarda parçalanması



§ 4.5. Hess qanununun nəticələri

Termokimyəvi hesablamalar zamanı əmələgəlmə istiliyi $\Delta H_{a.g.}$ anlayışı geniş istifadə edilir.

Əmələgəlmə istiliyi mürəkkəb maddənin bəsit maddələrdən (elementlərdən) əmələ gəlməsi zamanı ayrılan istilidir.

Əmələgəlmə istiliyi (entalpiya) 298K və 0,1MPa təzyiqdə davamlı bəsit maddələrdən (elementlərdən) 1 mol maddənin əmələ gəlməsi zamanı ayrılan istiliyə deyilir ($\Delta H_{a.g.}$).

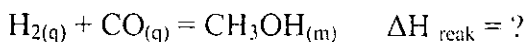
Ölçü vahidi kC-dur. 298K və 0,1MPa təzyiqdə davamlı olan bəsit maddələrin əmələgəlmə istiliyi 0-a bərabər qəbul olunub.

Hess qanununun I nəticəsi əmələgəlmə istiliyi ilə əlaqədardır: **Reaksiyanın istilik effekti reaksiya məhsullarının əmələgəlmə istilikləri cəmi ilə başlanğıc maddələrin əmələgəlmə istilikləri cəmi arasındakı fərqə bərabərdir.**

Bu nəticənin riyazi ifadəsi belə yazılır:

$$\Delta H_{reak} = \sum H_{reak.mah.am.göl.} - \sum H_{baş.mad.}$$

Bu nəticə termokimyəvi hesablamalar aparmaq üçün geniş imkanlar yaradır, çünki çoxlu miqdarda birləşmələrin əmələgəlmə istiliyinin qiymətini göstərən sorğu mənbələri vardır. Məs.,



Mənbədən (sorğu ədəbiyyatından) tapırıq:

$$\Delta H_{a.g.}(CH_3OH) = -238 \text{ kC}; \Delta H_{a.g.}(CO) = -110 \text{ kC}$$

Məs., CH_3OH -in əmələgəlmə entalpiyası:

$$\Delta H_{a.g.}(\sum \Delta H_{\text{CH}_3\text{OH}}(m) - \sum \Delta H_{\text{H}_2}(q) + \Delta H_{\text{CO}}(q))$$

Yanma istiliyi (entalpiyası) – 1 mol maddənin yanmasının istilik effektinə deyilir (ΔH_{yanma}).

Standart hal dedikdə 25°C ($298,15\text{ K}$), $p = 101\text{ kPa}$, $p = 0,1\text{ MPa}$, $p = 1$ atmosfer şərait nəzərdə tutulur. Standart termodinamiki kəmiyyətlər yazıldıqda ($^\circ$) işarəsi qoyulur, məs., ΔH° , sağ və aşağı tərəfdə isə (indeksdə) hansı temperaturda təyin edildiyi yazılır: ΔH_{298}^0 . Deməli, reaksiyanın istilik effekti:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{reak}} &= \sum H_{a.g.}(\text{CH}_3\text{OH}) - \sum H_{a.g.}(\text{CO}(q)) + \sum H_{(H_2(q))} \\ \Rightarrow \Delta H_{\text{reak}} &= -238 - 110 + 0 = -128\text{ kC}\end{aligned}$$

Yəni reaksiya ekzotermikdir.

Çox hallarda termokimyəvi hesablamalarda maddələrin yanma istiliyi verilən cədvəllərdən istifadə edirlər. Standart yanma istiliyi **dedikdə maddənin oksigendə yanması zamanı ayrılan istilik nəzərdə tutulur**. Hess qanununun 2-ci nəticəsi yanma istiliyi ilə bağlıdır.

Reaksiyanın istilik effekti başlanğıc maddələrin yanma istilikləri cəmi ilə reaksiya məhsullarının yanma istilikləri cəmi arasındakı fərqə bərabərdir:

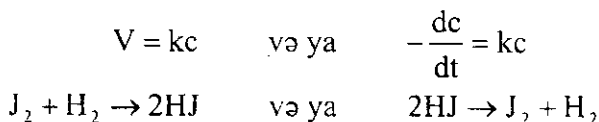
$$\Delta H_{\text{reak}} = \sum \Delta H_{\text{baş.mad. yan.}} - \sum \Delta H_{\text{məh.yan.}}$$

V FƏSİL. KİMYƏVİ KİNETİKA. KİMYƏVİ REAKSİYANIN SÜRƏTİ

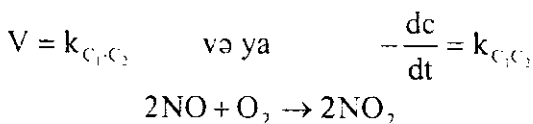
§ 5.1. Kimyəvi kinetikanın əsasları

Reaksiyaların kinetik təsnifatı. Reaksiyaları qarşılıqlı təsirdə olan molekulların sayına görə monomolekulyar, bimolekulyar, trimolekulyar və s. növlərə təsnif edirlər.

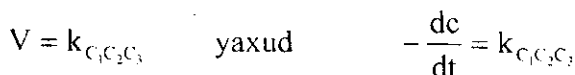
$J_2 \leftrightarrow 2J$ (ümumi halda $A \rightarrow B + C + \dots$) yəni, molekulyar yodun atomlara dissosiasiya reaksiyası monomolekulyar reaksiyadır, çünki elementar aktda bir molekul iştirak edir. Kinetik tənlik isə belə olacaqdır:



$(A + B \rightarrow C + D)$ – yodun hidrogenlə qarşılıqlı təsiri bimolekulyar reaksiyadır, çünki elementar aktda iki molekul iştirak edir. Kinetik tənlik



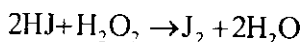
$(A + B + C \rightarrow D + E + F)$ – trimolekulyar reaksiyadır və onun kinetik tənliyi belədir:



Üç və daha çox molekulun eyni zamanda görüşməsi (toqquşması) praktiki olaraq rast gəlinmir. Kinetik tənliyinə üç və daha çox maddə molekulu daxil olan reaksiyalar, adətən bir çox ardıcıl mono- və bimolekulyar mərhələlərdən keçirlər.

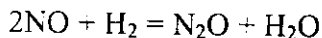
Kimyəvi kinetikada mühüm anlayışlardan biri də **reaksiyanın tərtibidir**. Tərtib dedikdə sürət qanunu ifadəsində ayrı-ayrı maddələ-

rin qatılıqlarının qüvvətlərinin cəmi başa düşülür. Məs.,



bu H_2O_2 nəzərə 1-ci tərtib, HJ görə isə 2-ci tərtib reaksiyadır. Reaksiya bütövlükdə 2-ci tərtib reaksiyadır ($V = k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} C_{\text{HJ}}$).

Ümumi halda $V = \text{const}$ sıfır tərtibli; $V = k_1 c$, birinci tərtib; $V = k_2 c^2$, $V = k_2 C_A C_B$ ikinci tərtib reaksiyalardır.



$V = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ –3-cü tərtib reaksiyadır. Lakin bu hələ trimolekulyar reaksiya deyil, çünki onun gedişi ardıcıl bimolekulyar reaksiyalarla xarakterizə olunur.

Kimyəvi reaksiyalar 2 növ olurlar: homogen – iki qaz arasında və ya iki maye arasında; heterogen – maye ilə bərk maddə, qaz ilə maye və s. arasında gedən reaksiyalardır.

Homogen proseslərdə (reaksiyalarda) qarşılıqlı təsir bərabər olaraq bütün həcmdə getdiyi halda, heterogen proseslərdə reaksiya müəyyən hissədə – fazaların görüşmə səthində gedir.

§ 5.2. Kimyəvi kinetika və kimyəvi tarazlıq

Kimyəvi reaksiyaların sürəti və mexanizmi haqqındakı təlim kimyəvi kinetika adlanır.

Kimyəvi reaksiyanın sürəti reaksiyaya girən maddələrin və ya onun məhsullarının qatılıqlarının vahid zamanda və vahid həcmdə dəyişməsi ilə müəyyənləşdirilir.

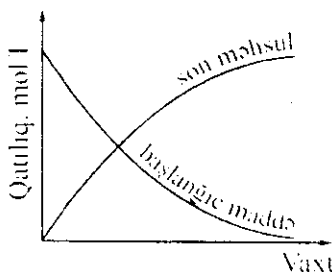
Başqa sözlə reaksiyanın sürəti vahid zaman ərzində vahid həcmdə, vahid səthə düşən aktiv toqquşmaların sayı ilə müəyyənləşir.

Kimyəvi kinetikada reaksiyanın orta və həqiqi (və ya ani) sürətlərini fərqləndirirlər (orta sürət \bar{v}).

Tutaq ki, dəyişməz həcmdə və temperaturda reaksiyaya girən maddələrdən birinin qatılığı müəyyən zaman anında C_1 -dən C_2 qədər azalır. Bu zaman reaksiyanın sürəti (v) verilən zaman kəsiyində aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$v = - \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} \quad (1)$$

Tənliyin sağ tərəfindəki mənfi işarəsi aşağıdakı mühakimədən irəli gəlir.



Şəkil 5.1. Kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı reagentlərin: başlanğıc maddənin və məhsulun qatılıqlarının dəyişməsi

Reaksiya sürəti həmişə müsbət qiymət alır. Buna uyğun olaraq tənliyin sağ tərəfi də bütövlükdə müsbət olmalıdır.

Sürətdə böyük qiymət C_1 kiçik qiymətdən C_2 çıxılır və ona görə də sürət mənfi qiymət alır. Sağ tərəfin müsbət qiymət alması üçün kəsrin qarşısına « - » işarəsi yazılmalıdır.

Zaman kəsiyi nə qədər az olarsa qatılıq da çox az dəyişər. Zamanın dəyişməsini $\Delta\tau$ və ona uyğun olan qatılıq dəyişməsini ΔC ilə işarə etsək onda

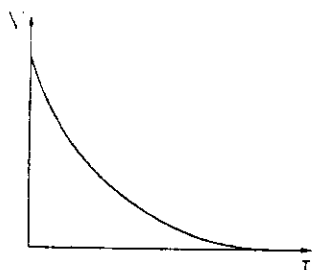
$$v = - \frac{\Delta C}{\Delta\tau} \quad (2)$$

olar. $-\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$ ifadəsi $\tau_2 - \tau_1$ anında reaksiyanın orta sürətini ifadə

edir. $-\frac{\Delta C}{\Delta\tau}$ nisbəti reaksiyanın həqiqi sürətinə o vaxt yaxın olar ki, $\Delta\tau$ və ΔC çox kiçik qiymətlər alsın. Qatılığın kifayət qədər cüzi dəyişməsini dc və vaxtın cüzi dəyişməsini işə $d\tau$ ilə işarə etsək

$$v = - \frac{dC}{d\tau} \quad (3)$$

alarıq. Bu tənlik τ zaman ərzində reaksiyanın həqiqi sürətini göstərir. Zaman keçdikcə reaksiyaya girən maddələrin qatılığı azaldığı üçün (şək.5.2), reaksiyanın sürəti də azalır. Onun ölçü vahidi mol/l·san-dir.

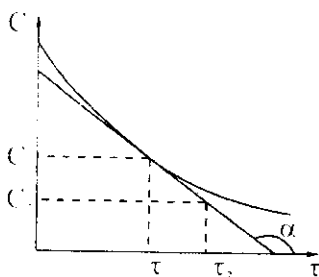


Şəkil 5.2. Reaksiyanın vaxtdan asılılığı

Deməli, reaksiyanın sürəti vahid zamanda və həcmdə başlanğıc maddələrin və ya reaksiya məhsullarının qatılıqlarının dəyişməsilə xarakterizə olunur:

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Şək.5.3-də başlanğıc maddənin qatılığının vaxtdan asılılıq əyrisi verilmişdir.



Şəkil 5.3. Reaksiya gedişi zamanı vaxtdan asılı olaraq qatılığın dəyişməsi

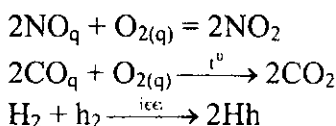
Ani sürət isə vaxt və qatılıq törəmələri ilə müəyyənləşir $\frac{dc}{dt}$. Hər

hansı verilmiş an (vaxt) üçün ani sürət əyrinin meyl bucağının tangensinə bərabərdir:

$$v = \operatorname{tg} \alpha .$$

Sürət bir çox amillərdən asılıdır: reaksiyaya girən maddələrin təbiəti və aqreقات halı, qatılıq, temperatur, katalizator, xırdalanma dərəcəsi – disperslik (bərk maddələr üçün), mühit (məhlulda gedən reaksiyalar üçün), reaktorun forması (zəncirvari reaksiyalar üçün), şüanın intensivliyi və s. Bu amillərdən bəzilərinin təsirini nəzərdən keçirək.

1. Reaksiyaya girən maddələrin təbiəti.



2. Reagentlərin qatılığı.

Kütlələrin təsiri qanununu 1867-ci ildə Norvec alimləri K.M.Quldberq və P.Vaaqe kəşf etmişlər: Sabit temperaturda kimyəvi reaksiyanın sürəti reaksiyaya girən maddələrin qatılıqlarının hasili ilə düz mütənasibdir.

Məs., $m\text{A} + n\text{B} = p\text{C} + q\text{D}$ reaksiyası üçün qanunun riyazi ifadəsi aşağıdakı kimidir:

$$v = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

və ya

$$v = kC_A^m \cdot C_B^n .$$

Bu tənlik reaksiyanın kinetik tənliyi adlanır. K – mütənasiblik əmsalı olub, **kimyəvi reaksiyanın sürət sabiti adlanır**. $C_A \cdot C_B$ 1 mol/l olsa, $v = k$ olar. m, n -reaksiya tənliyində stexiometrik əmsallardır (düzünə reaksiya üçün).

Heterogen proseslərdə (reaksiyalarda) kütlələrin təsiri qanununun tənliyinə yalnız qaz fazada olan və ya məhlulda yerləşən maddələrin qatılıqları daxil olur.

$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ (burada bərk karbonun qatılığı nəzərə alınmır). Kinetik tənlik belə olur $v = kC_C \cdot C_{\text{O}_2}$. kC_C sabit kəmiyyət olduğundan onu k' ilə işarə etsək, onda $v = k' C_{\text{O}_2}$ alarıq, belə ki, reaksiyanın sür-

əti yalnız oksigenin qatılığı ilə mütənasibdir.

Son vaxtlar kütlələrin təsiri qanununun tənliyini daha çox **sürət qanunu** adlandırırlar.

Temperaturun reaksiya sürətinə təsiri. Hollandiya alimi Yakob Vant Hoff göstərmişdir ki, temperatur hər 10° artdıqda reaksiyaların böyük əksəriyyəti üçün sürət 2-4 dəfə artır. Riyazi olaraq bu asılılıq aşağıdakı kimi ifadə olunur və Vant-Hoff qaydası adlanır:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (1)$$

v_{t_2} və v_{t_1} - reaksiyanın t_2 və t_1 temperaturlarında sürətləri; γ - reaksiya sürətinin temperatur əmsalındır. (1)-dən görünür ki, $t_2 - t_1 = 10^\circ$ olduqda $v_{t_2} = v_{t_1}$ olur. Reaksiyaya girən maddələrin qatılığı 1 mol/l olduqda $v = k$ olur. (1)-dən (2) ifadəsini almaq olar:

$$k_{t_2} = k_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (2)$$

(2)-dən görünür ki, prosesin sürəti temperaturdan necə asılıdırsa, sürət sabiti də temperaturdan elə asılıdır.

§ 5.3. Arrenius tənliyi.

Kimyəvi reaksiyanın aktivləşmə enerjisi

İsveç alimi Svante Arrenius ilk dəfə təcrübi olaraq reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığını daha dəqiq müəyyənləşdirmiş və 1889-cu ildə k-nın temperaturdan funksional asılılığını vermişdir:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{A}{e^{\frac{E_a}{RT}}} \quad (1)$$

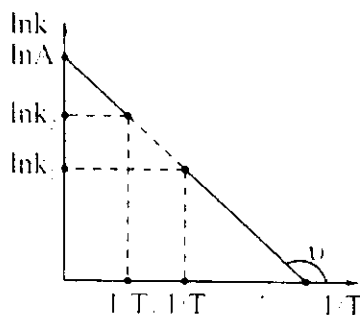
A-temperaturdan asılı olmayan mütənasiblik əmsalı; E_a -reaksiyanın aktivləşmə enerjisi; T-mütləq temperatur, k-sabit, R-universal qaz sabiti; e-natural loqarifmin əsasıdır ($e = 2,71828$).

Kimyəvi kinetikada tez-tez Arrenius tənliyinin loqarifmlənmiş

formasından istifadə edilir:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

(2)-dən görünür ki, k -nın temperaturdan asılılığı xətti asılılıqdır (şək.5.4). Bu asılılıqdan reaksiyanın aktivləşmə enerjisini təyin etmək olar. Qazların kinetik nəzəriyyəsi molekullar (hissəciklər) arasında toqquşmaların sayını hesablamağa imkan verir. Əgər hər toqquşma qarşılıqlı təsir aktına (reaksiyaya) səbəb olsaydı, onda bütün reaksiyalar partlayışla gedərdi. Həqiqətdə reaksiyaya cüzi miqdarda toqquşmalar səbəb olur. Toqquşmaların böyük əksəriyyəti «rezin şarların» toqquşmasına bənzəyir: molekullar görüşür və reaksiyaya girmədən ayrılırlar. Buna görə də **effektiv** və ya **aktiv** toqquşmalar anlayışından istifadə edilir. Verilmiş temperaturda aktiv toqquşmaların sayı molekulların ümumi toqquşmalarının sayına mütənəsibdir. Temperaturun artması ilə ümumi toqquşmalara nisbətən aktiv toqquşmaların sayı daha çox artır. Reaksiyaya yalnız o toqquşmalar səbəb olur ki, onların enerji ehtiyatı reaksiyanın elementar aktının baş verməsinə kifayət etsin.

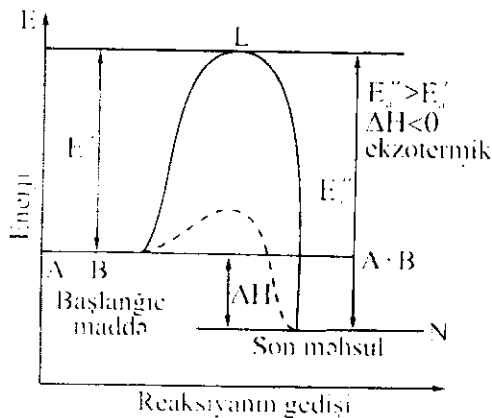


Şəkil 5.4. Aktivləşmə enerjisinin qrafiki təyini

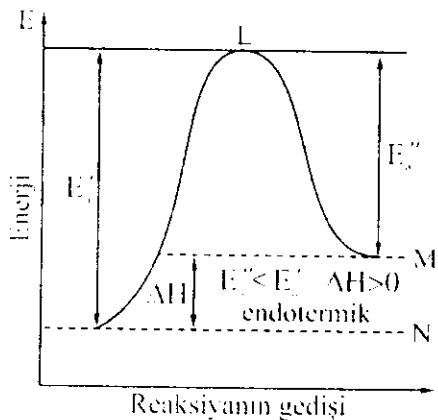
Kimyəvi qarşılıqlı təsir aktı 10^{-12} san ərzində baş verir. Molekulların reaksiyaya girə bilməsi üçün kimyəvi əlaqələr qırılmalıdır, bunun üçün isə molekul yüksək enerji ehtiyatına malik olmalıdır. Zəruri enerji ehtiyatına malik olan belə molekullar **aktivləşmiş molekullar** adlanır.

Ümumiyyətlə, molekulun reaksiyaya girə bilməsi üçün ona bəzi energetik maneələri dəf etmək lazımdır.

Deyilənlərə uyğun olaraq, A – B sistemindən AB-nin alınması zamanı enerji dəyişikliyi qrafiki olaraq şək.5.5 və şək.5.6-da göstərilmişdir.



Şəkil 5.5. Reaksiya gedişinin enerjisinin dəyişməsi



Şəkil 5.6. Əks reaksiya üçün energetik xarakteristika

M-reaksiyaya qədər sistemin energetik halı, N-reaksiyadan sonra sistemin energetik halı; E_a' -düzünə prosesin aktivləşmə enerjisi; E_a'' - əks prosesin aktivləşmə enerjisi; L-aktiv kompleks; ΔH -reaksiyanın

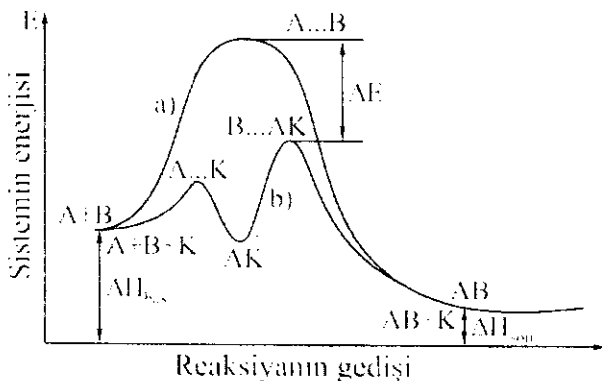
istilik effekti (entalpiya). AB molekulu A və B molekullarından əmələ gəlir.

AB molekulunun əmələ gəlməsi üçün A və B aktivləşmiş molekullarını **AB** aktiv kompleks vəziyyətə gətirmək üçün lazım olan enerji aktivləşmə enerjisi E'_a adlanır.

Şəkildən görüldüyü kimi reaksiya məhsulları başlanğıc maddələrə nisbətən daha böyük enerji ehtiyatına malikdir, yəni $A + B = AB$ reaksiyası endotermikdir. **Reaksiya məhsullarının enerjisi ilə başlanğıc maddələrin enerjisi arasındakı fərq ΔH reaksiyanın istilik effekti adlanır.** Ekzotermik reaksiya üçün müvafiq qrafik şəkildə göstərilib.

§ 5.4. Katalizatorun reaksiya sürətinə təsiri

Homogen kataliz aralıq davamsız birləşmələrin əmələ gəlməsi yolu ilə həyata keçir. Məs., $A + B = AB$ reaksiyası çox böyük aktivləşmə enerjisi E tələb edir (şək. 5.7).



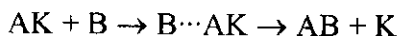
Şəkil 5.7. Katalizatorsuz (a) və katalizatorun iştirakı ilə (b) reaksiyanın gedişinin energetik sxemi

Fərz edək ki, katalizator iştirakı ilə aşağıdakı reaksiyalar baş verir:



aktiv kompleks

və



aktiv kompleks

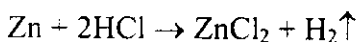
burada, K-katalizatorudur. Katalizatorun iştirakı ilə reaksiyanın aktivləşmə enerjisi (E_a) ΔE qədər aşağı düşür.

§ 5.5. Kimyəvi tarazlıq. Le-Şatelye prinsipi (Le-Şatelye – Vant Hoff – Braun)

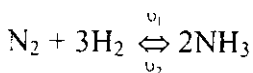
Şək.5.7-dən görüldüyü kimi katalizator iştirak etdikdə (2-ci əyri) reaksiyanın aktivləşmə enerjisi ΔE qədər azalır. Bu reaksiyanı çox sürətləndirir. Çünki E sürət sabitinin ifadəsində mənfi üstlü kəsrin surətində yerləşir:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_k}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_{BK}}{R}}$$

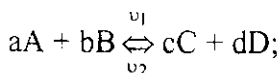
Kimyəvi reaksiyalar dönən və dönməyən olmaqla iki yerə ayrılır. Dönməyən reaksiyalar axıra qədər gedir və başlanğıc maddələrdən biri axıra qədər sərf olunur. Məs.,



Dönən reaksiyalar isə axıra qədər getmir və bir-birinin əksinə olan oxla işarə edilir. Məs.,



əgər $v_1 = v_2$ olarsa tarazlıq halı yaranır. Bu tarazlıq dinamik tarazlıq adlandırılır. Bu o deməkdir ki, düzünə və əksinə gedən (sağa və sola) reaksiyaların sürətləri bərabərdir ($v_1 = v_2$) və buna görə sistemdə dəyişiklik getmir. Ümumi halda dönər reaksiyaları belə yazıla bilər:



v_1 -düzünə, v_2 -əksinə gedən reaksiyanın sürətidir.

Hər iki istiqamət üçün belə yazıla bilər:

$$\bar{v}_1 = k_1[A]^a \cdot [B]^b \quad \text{və ya} \quad \bar{v}_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^b$$

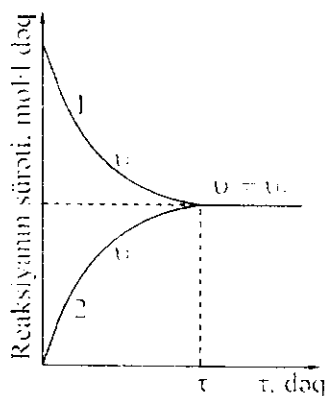
$$\bar{v}_2 = k_2[D]^d \cdot [C]^c \quad \text{və ya} \quad \bar{v}_2 = k_2 C_D^d \cdot C_C^c$$

k_1 , k_2 reaksiyaların sürət sabitləridir. $\bar{v}_1 = \bar{v}_2$ olduqda sistemdə tarazlıq yaranır (şək. 5.8). Bu ifadəni sadələşdirmək üçün onun hər iki tərəfini $K_2[A]^a[B]^b$ -ə bölsək

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b}$$

alırıq. k_1 və k_2 kəmiyyətləri sabit kəmiyyətlər olduğu üçün (verilmiş temperaturda) onların nisbəti də sabit olacaq. Onu K ilə işarə edirlər.

K kimyəvi tarazlığı miqdarı xarakterizə edən sabit adlanır. K reagentlərin təbiəti və temperaturdan asılıdır, lakin təzyiqlik (əgər çox yüksək deyilsə) və reagentlərin qatılığından asılı deyil.



Şəkil 5.8. Vaxtdan asılı olaraq düzünə (1) və əksinə (2) gedən reaksiyaların sürətlərinin dəyişməsi

Tarazlıq sabitinə temperaturun, entalpiya və entropiya amillərinin təsirini nəzərdən keçirək. Tarazlıq sabiti ilə Gibbs enerjisi arasındakı asılılıq aşağıdakı tənliklə ifadə olunur: $\Delta G^0 = -RT \ln K$ (1). İfadədən görünür ki, G -nin böyük mənfi qiymətlərinə ($\Delta G^0 \ll 0$) K -nin böyük qiymətləri uyğun gəlir, yəni tarazlıqda olan qarışıqda

reaksiya məhsulları üstünlük təşkil edir.

Əgər ΔG^0 müsbət böyük qiymətlərlə xarakterizə olunursa ($\Delta G^0 \gg 0$), onda tarazlıqda olan qarışıqda başlanğıc maddələr üstünlük təşkil edir. Əgər nəzərə alsaq ki:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2)$$

onda, bəzi çevrilmələrdən sonra:

$$k = e^{-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}} \quad (3)$$

alarıq. $v = \text{const}$, $P = \text{const}$ olmasını qəbul edib loqarifmalasaq

$$\lg k = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (4)$$

olar və ya (1)-dən $\ln k = \frac{\Delta G^0}{RT}$ alıb və onu (4)-də yerinə yazsaq

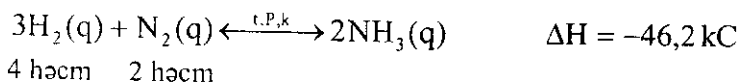
$$-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} = \frac{\Delta G}{RT} \quad (5)$$

alarıq.

Le Şatelye prinsipi. Tarazlıqda olan sistemin şəraitini dəyişdikdə tarazlıq pozulacaq və əks gedən proseslərin sürəti dəyişəcəkdir. Bir qədər sonra isə yeni şəraitə uyğun tarazlıq yaranacaqdır. Şəraitin dəyişməsilə yeni tarazlığın yaranması Le Şatelye prinsipilə müəyyənləşdirilir:

Tarazlıqda olan sistemə tarazlıq şərtlərini pozan xarici təsir göstərilərsə, bu zaman tarazlıq xarici təsiri zəiflədən istiqamətdə yerini dəyişəcək.

Məs., təzyiğin artması həcmi kiçilməsinə səbəb olur.



Bu reaksiyada təzyiği artırırdıqda NH_3 -ün çıxımı artır, çünki proses zamanı həcm kiçilir. Əgər sistemə hər hansı başlanğıc maddə

əlavə etsək, bu zaman elə proses başlayacaqdır ki, əlavə edilən maddənin miqdarı azalsın; o zaman məhsulun əmələ gəlmə reaksiyası sürətlənəcək və onun miqdarı çoxalacaq. Temperaturun artması endotermik prosesin, azalması isə əksinə ekzotermik prosesin başlamasına səbəb olur. Məs.,



Temperatur artdıqca alınan suyun parçalanması endotermik prosesin getməsinə artırır.

VI FƏSİL. MƏHLULLAR

§ 6.1. Mayelərin quruluşu.

Mayelərin rentgenoqramlarının analizi onlarda çox kiçik kristallara xas olan zəif difraksiya xətlərinin olmasını söyləməyə imkan verdi. Övvəllər mayelərdən alınmış difraksiya xətlərini maye molekullarının daxili quruluşuna aid edirdilər. Sonralar bir sıra alimlər bu difraksiya xətlərinin molekulun daxili nizamlı quruluşundan başqa həm də molekulların mayədə nizamlı düzülüşünü əks etdirdiyini təsdiq etdilər.

Kristallik qəfəsə malik olan bərk cisimlərdən fərqli olaraq mayelərdə düzgün yerləşmə kiçik sahələrdə məhdudlaşır və məhdudluğu onlarla və yaxud yüzlərlə molekulu əhatə edir.

Əgər kristalda hər hansı bir hissəciyi seçib o istiqamətdə kristal boyu hərəkət etsək görərik ki, hissəciyin növbələşməsi bütün kristal boyu saxlanılır (uzaq nizamlanma). Mayelərdə isə növbələşmə yalnız qonşu hissəciklər üçün özünü doğruldur və bu növbələşmə tədricən 10-20E tərkibində pozulur (yaxın nizamlanma).

İlk dəfə Stüard mayelərin psevdokristallik quruluşu haqqında fikir söyləmişdir. Stüarda görə az miqdarda molekullar qısa müddət ərzində düzgün kristallik qəfəs şəklində qruplaşırlar və sonradan dağılaraq başqa yerdə əmələ gəlirlər. Bu cür quruluşu sibotaksik quruluş adlandırmışdır.

Bu quruluş mayeləri qazlara nisbətən daha çox bərk maddələrə yaxınlaşdırır. Xüsusilə də bu yaxınlaşma donma temperaturuna yaxın temperaturlarda baş verir. Bu zaman mayelərin sıxlığı, istilik tutumu, elastiki xassələri və s. bərk maddələrinkinə yaxınlaşır.

Dispers sistemlər. Bir maddənin içərisində (mühit) ikinci maddənin (disers faza) çox kiçik hissəciklər şəklində yayılması nəticəsində alınan mikroheterogen sistemlər dispers sistemlər adlanır. Paylanan maddə dispers faza, mühit isə dispers mühit adlanır. Dispers mü-

hit qaz, maye və bərk halda olur. Yayılan maddə də müxtəlif aqreqat halında ola bilər və onların kombinasiyasından 9 cür dispers sistem almaq olar:

Q+Q; Q+M; Q+B; M+Q; M+M; M+B; B+Q; B+M; B+B.

Yayılan maddə hissəciklərinin ölçüsündən asılı olaraq, dispers sistemlər homogen (həqiqi məhlullar) və heterogen dispers sistemlərə bölünür.

Həqiqi və ya molekulyar məhlullarda yayılan (həll olan) maddə hissəciklərinin ölçüsü molekul və ionun ölçüsü qədər (1 nm-dən və ya 1 mmk-dan kiçik) olur.

Heterogen dispers sistemlər – **yüksək** (kolloid məhlul), **orta və kobud dispers sistemlərə** (asılqanlar) bölünür.

Kolloid məhlullarda hissəciklərin ölçüsü 10^{-9} - 10^{-7} M, orta disperslərdə 10^{-7} - 10^{-5} M olur. Asılqanlarda isə hissəciklər 10^{-5} M-dən böyük olur. Asılqanlar özü də suspenziya (bulanıq su, əhəngli su) və emulsiyalara bölünürlər (süd).

Bu və ya digər dispers sistemin (məhlulun) əmələ gəlməsi hər hansı aqreqat halın meydana gəlməsini (yəni atomlararası molekullararası və yaxud ionlararası qüvvələrin intensivlikləri) təmin edən qüvvələrin xarakterləri ilə təyin olunur.

Məhlullar. Kütlə və ya həcm nisbətləri dəyişdikdə eynicinsliliyini saxlayan iki və daha çox müstəqil komponentdən ibarət olan homogen sistemlərə məhlul deyilir.

Məhlulun komponentlərindən biri həlledici (mühit), qalanları həll olan maddə (yayılan hissəciklər) hesab olunur. Həlledici və həllolunan maddə eyni aqreqat halında olduqda məhlulda miqdarı çox olan və aqreqat halı dəyişməyən (təmiz haldakı kimi qalan) komponent həlledici adlanır.

Etil və metil spirti suda qeyri-məhdud miqdarda həll olurlar (qarışırlar). Spirtin və ya suyun həlledici olması onlardan hansının miqdarının qarışıqda çox olması ilə təyin edilir.

Məhlul qarışıqdır, yoxsa birləşmə? Yəni həllolma fiziki, yoxsa kimyəvi prosesdir?

Uzun müddət məhlulların təbiətinə iki baxış mövcud olmuşdur –

fiziki və kimyəvi nöqteyi-nəzər. Mendeleev solvatlaşma (hidratlaşma) nəzəriyyəsini, sonralar Kablukov isə ionların hidratlaşması nəzəriyyəsini irəli sürmüşlər.

§ 6.2. Məhlullar haqqında nəzəriyyələr

Fiziki nəzəriyyə Arrenius, Osvald və Vant Hoff tərəfindən verilmişdir (1887). Bu nəzəriyyədə həlledici neytral mühit kimi qəbul edilir. Həllolan maddə molekullarına isə qazların xaotik hərəkəti kimi baxılır. Yəni həllolan maddə ilə həlledici arasında qarşılıqlı təsir inkar edilir. Məhlula mexaniki qarışıq kimi baxılır.

Kimyəvi nəzəriyyə Mendeleev tərəfindən verilmişdir (hidrat nəzəriyyəsi). Bu nəzəriyyəyə görə həlledici ilə həllolan maddə arasında qarşılıqlı təsir baş verir və məhlulda yaşaya bilən davamsız birləşmələr alınır. Bu cür qarşılıqlı təsir prosesi solvatlaşma adlanır. Birləşmələrə isə solvatlar deyilir. İon quruluşlu və polyar maddələr üçün bu nəzəriyyə özünü tam doğruldu.

İdeal məhlullar üçün isə fiziki nəzəriyyə tətbiq edilir.

Qazların və mayələrin suda həll olması bir qayda olaraq istilik ayrılması ilə gedir. Bərk maddələrin suda həll olması iki ardıcıl proseslərin cəmindən ibarətdir. Kristal şəbəkəsinin dağılması endotermik, molekullararası qarşılıqlı təsir ekzotermik prosesdir.

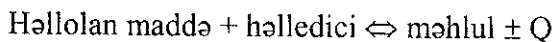
Bu prosesi Mendeleevin məhlulların kimyəvi nəzəriyyəsi izah edir. Bu nəzəriyyənin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, məhlulda həll olan maddə və həlledici molekulları arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir olur və bunun nəticəsində yalnız məhlulda mövcud ola bilən davamsız birləşmə alınır. Bu proses solvatlaşma, həlledici su olduqda isə hidratlaşma adlanır.

1. Həllolma zamanı istilik hadisələri. Həllolma prosesinin istilik effekti maddənin 1 moluna aid edilir və **həllolmanın molyar istiliyi** adlanır.

Həllolma istiliyi (Q) iki toplananın cəbri cəmidir:

$$Q = Q_1 + Q_2; Q_1 > Q_2 \text{ və ya } Q_1 < Q_2$$

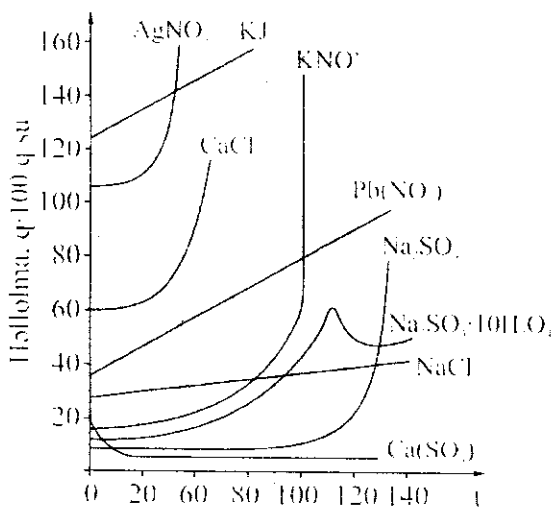
Beləliklə, həllolma prosesini belə ifadə etmək olar:



Həllolma – dönən prosesdir: şəraitdən asılı olaraq ya həllolma, ya da həll olan maddənin məhluldan ayrılması baş verir.

Həllolma prosesi dönən olduğu üçün, bu prosesə Le-Şatlye prinsipini tətbiq etmək olar. Əgər həll olma istiliyin udulması ilə baş verirsə, onda temperaturun artması həllolmanın artmasına səbəb olur. Əksinə, həllolma zamanı istilik ayrılırsa, onda temperaturun artması həllolmanın azalmasına səbəb olur. Bəzi maddələrin həllolmasının temperaturdan asılılığı şəx.6.1-də göstərilmişdir. Natrium-sulfatın həllolma əyrisindəki sınma göstərir ki, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ həllolması endotermik proses, Na_2SO_4 -in həllolması isə ekzotermik prosesdir.

2. Həllolma həll olan maddənin və həllədinin təbiətindən asılıdır. Bu xassə (xüsusiyyət) aşağıdakı qüvvələrin xarakterilə əlaqədardır: həllədici molekulları-həllədici molekulları; həllolan maddə-həllolan maddə; həllədici-həllolan maddə.

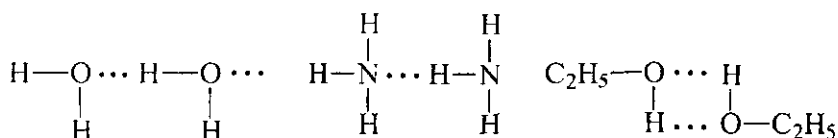


Şəkil 6.1. Bəzi duzların həllolmasının temperaturdan asılılığı

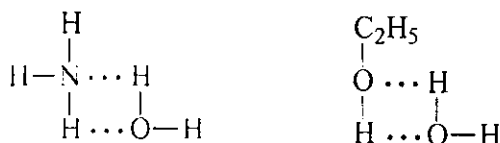
Bu qüvvələrin xarakteri oxşar (eyni) olduqda ən yüksək həllolma əldə edilir. Oxşar maddələr oxşarda daha yaxşı həll olur (oxşarlıq prinsipi). Qeyri-polyar maddələr qeyri-polyarlarda yaxşı həll olduğu halda, yüksək polyar həllədiciyədə həll olurlar. Məs., CO az polyar

maddədir ($\gamma = 0,4 \cdot 10^{30}$ Kl·m) – benzolda yaxşı həll olur, çünki onun molekulu qeyri-polyardır ($\gamma = 0$), lakin suda məhdud miqdarda həll olur ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \cdot 10^{30}$ Kl·m). Brom və yod qeyri-polyar maddələrdir, benzol və CS_2 -də yaxşı həll olurlar ($\gamma = 0$), suda isə pis həll olurlar.

Su polyar maddələrin yaxşı həlledicisidir. Məs., NH_3 , etil spirti polyar molekullar olduğu üçün suda yaxşı həll olurlar. Həllolma tək-cə həlledici və həllolan maddə molekullarının polyar olması ilə deyil, həm də ilkin maddələrdə olan kimyəvi əlaqənin xarakterinin saxlanması ilə izah olunur. Məs., ammoniyakın və spirtin suda həllolması sxemində bu daha aydın görünür:



Həm də məhlullarda saxlanılır:

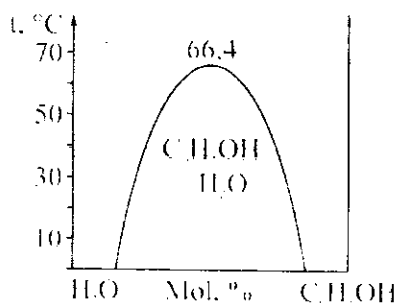


Maddələrin təbiətindən asılı olaraq həllolmanın aşağıdakı halları mümkündür: (qeyri-məhdud) **sonsuz həllolma** – (su-spirt; K-Rb ərintisi; KCl-KBr ərintisi); **məhdud həllolma** – (su-efir; Pb-Zn ərintisi, LiCl-KCl ərintisi). Təbiətdə heç həllolmayan maddə yoxdur. Ag, Au belə suda çox az da olsa həll olur. Praktiki həllolması olmayan sistemlər – su-kerosin; maye Fe-Ag və maye LiF-CsF. Axırındakı iki halda maye halda təbəqələşmə baş verir.

3. Həllolmanın aqreqat halından asılılığı. a) Bərk maddələr suda həll olduqda sistemin (məhlulun) həcmi çox az dəyişir. Ona görə də bərk maddələrin həll olması praktiki olaraq təzyiqdən asılı deyil.

b) Mayelərin bir-birində həllolması. Bəzi mayelər bir-birində qeyri-məhdud (məs., spirt-su); bəziləri isə müəyyən həddə qədər məhdud həll olur.

Əgər dietil efiri ilə suyu çalxalasaq, onda 2 təbəqə: üst və alt təbəqələr əmələ gələcək. Üst təbəqə efirdə suyun doymuş məhlulu, alt təbəqə isə efinin suda doymuş məhluludur. Belə halların əksəriyyətində temperaturun artması ilə qarşılıqlı həllolma da artır və mayələrin istənilən nisbətdə həll olması temperaturuna qədər davam edir.



Şəkil 6.2. Fenol-su sistemində kritik temperatur

Məhdud həllolan mayələrin bir-birində qeyri-məhdud həllolmalarına uyğun gələn temperatur həllolmanın **kritik temperaturu** adlanır. Məs., 66,4°C-dən aşağı temperaturda fenol suda və su fenolda məhdud miqdarda həll olurlar. 66,4°C isə su-fenol sistemi üçün həllolmanın kritik temperaturudur. Bu temperaturdan başlayaraq hər iki maye bir-birində istənilən nisbətdə həll olur. Mayələrin də bir-birində qarşılıqlı həll olması zamanı həcm çox cüzi dəyişir. Ona görə də mayələrin qarşılıqlı həll olması da təzyiqdən asılı deyil, yalnız çox yüksək təzyiqlərdə (1000 atm) hiss olunacaq həcm dəyişikliyi baş verir.

Əgər bir-birində həll olmayan 2 mayedən ibarət sistemə onların hər birində həll olan üçüncü maddə daxil edilsə, onda bu maddə həllolma dərəcəsinə görə bu iki maye arasında paylanacaq. Burdan da **paylanma qanunu** meydana çıxır:

Bir-birinə qarışmayan iki həlledicidə həllolan maddə onlar arasında ehtə paylanır ki, sabit temperaturda bu maddənin həlledicilərdəki qatılıqlarının nisbəti, həllolan maddənin ümumi miqdarından asılı olmayaraq, sabit qalır.

$$\frac{C_1}{C_2} = k.$$

C_1 və C_2 – 1-ci və 2-ci həlledicidə həllolan maddənin qatılıqları; k – paylanma əmsalidir.

Məs., yodun su ilə xloroform arasında paylanma əmsalı 130-dur. Əgər tərkibində yod olan suya onunla qarışmayan xloroform əlavə edib çalxalasaq və bir az gözləsək, onda tarazlıq yaranandan sonra yodun xloroformdakı qatılığı 130 dəfə sudakından çox olacaq. Beləliklə, xloroformun köməyi ilə suda həll olmuş halda olan yodu ayırmaq (ekstraksiya etmək) olur.

Məhlulda həll olmuş maddənin 1-ci həlledicidə həll olmayan 2-ci həlledicinin köməyi ilə paylanma qanunu əsasında ayrılması üsulu **ekstraksiya** adlanır. Bu üsul laboratoriya və kimya sənayesi praktikasında geniş tətbiq edilir.

c) qazların suda həll olması ekzotermik prosesdir. Ona görə də temperaturun artması ilə qazların suda həll olması azalır. Lakin üzvi həlledicidə qazların həll olması çox vaxt istiliyin udulması ilə gedir; belə hallarda temperaturun artması ilə qazın həllolması artır.

Qazın mayedə həllolması zamanı aşağıdakı tarazlıq yaranır: qaz + maye \leftrightarrow qazın mayedə doymuş məhlulu. Bu zaman sistemin həcmi nəzərə çarpacaq dərəcədə azalır. Deməli, təzyiğin artması tarazlığı sağa, yəni həllolmanın artması tərəfə yönəltməlidir.

Sabit temperaturda müəyyən həcm mayedə həllolan qazın kütləsi qazın parsial təzyiqi ilə mütənasibdir. Bu qanun **Henri** qanunu adlanır (1803).

$$C = k \cdot P$$

burada C -doymuş məhlulda qazın kütlə qatılığı; P -parsial təzyiq; k -mütənasiblik əmsalı olub, **Henri** sabiti və ya **Henri** əmsalı adlanır.

4. Həllolmaya kənar qarışıqların təsiri. Kənar qarışıqlar əsas həllolan maddənin məhlulda həllolmasını azaldır. Məs., suda başqa duzlar olduqda qazların onda həllolması azalır. Belə ki, 20°C-də 1 q suda 3 sm³ Cl₂ həll olduğu halda xörək duzunun doymuş məhlulunda 20°C cəmi 0,3 sm³ Cl₂ həll olur. Mayələrin bir-birində həll olmasını

da həll olmuş duzlar azaldır. Məs., fenol suda duz məhlulundan çox həll olur.

Duzların iştirakı ilə həll olmanın azalmasına duzsuzlaşdırma deyilir. Bunun səbəblərindən biri duzların solvatlaşması nəticəsində həlledicinin sərbəst molekullarının azalmasıdır.

§ 6.3. Məhlulların qatılığı və qatılığın ifadə üsulları

Məhlulun və ya həlledicinin müəyyən həcm və kütlə vahidində həll olmuş maddə miqdarına **məhlulun qatılığı** deyilir.

Qatılığına görə məhlullar qatı, doymamış, doymuş və ifrat doymuş olurlar.

Məhlulların qatılığı aşağıdakı üsullarla ifadə olunur:

1. Faizli məhlul (%-lə qatılıq)

$$C\% = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 - \text{qarışdırma qaydası}$$

m_1 - həllolan maddənin kütləsi; m_2 - məhlulun ümumi kütləsi.

Məhlulun kütləsini dV ilə əvəz etsək, (burada, d - sıxlıq, V - həcm-dir) onda:

$$C\% = \frac{m_1}{dV} \cdot 100$$

alınır. Faizli məhlul 100 q məhlulda olan maddə miqdarı ilə xarakterizə olunur.

2. Normal məhlullar (normalıq)

$$C_N = \frac{m}{E \cdot V}$$

əgər məhlulun həcmi ml-lə verilsə

$$C_N = \frac{m \cdot 1000}{E \cdot V} \quad (1)$$

Məhlulun 1 litrində həll olmuş ekvivalentlərin sayı ilə ifadə

olunan məhlullara normal məhlul deyilir. Qatılığı normalılıqla ifadə olunmuş məhlullardan istifadə etməklə, əvvəlcədən hesablamaq olar ki, onları hansı həcmdə qarışdırdıqda həll olan maddələr tam reaksiyaya girər.

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 \quad \text{və ya} \quad \frac{V_1}{V_2} : \frac{N_2}{N_1};$$

$$(V_1 : V_2 = N_2 : N_1)$$

Deməli, reaksiyaya girən maddələrin məhlullarının həcmələri onların normalılıqları ilə tərs mütənasibdir.

3. Molyar məhlullar (molyarlıq) – məhlulun 1 litrində həll olmuş maddənin mollarının sayı ilə xarakterizə olunur.

$$C_M = \frac{n}{V} \quad n = \frac{m}{M}$$

olduğundan

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} \quad (1)$$

n-həllolan maddə mollarının sayı, V-məhlulun həcmi. Verilmiş maddə molları sayını məhlulda olan bütün maddələrin mollarının ümumi sayına bölməklə, həmin maddənin mol payını N hesablamaq olar.

4. Molyal məhlullar (molyallıq): Molyallıq 1000 q həlledicidə həll olan maddənin miqdarı ilə ifadə edilir.

$$C_{\text{mol}} = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}$$

burada, m-həllolan maddənin; m_1 -həlledicinin kütləsi; M-isə həllolan maddənin mol kütləsidir.

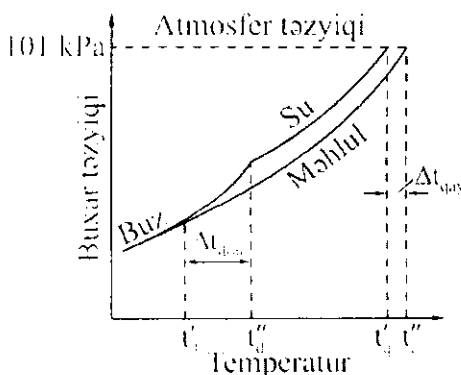
5. Titr 1ml həlledicidə həllolan maddənin qramlarla ifadəsidir:

$$T = \frac{m(q)}{V(\text{ml})}$$

§ 6.4. Məhlulların xassələri. Məhlulların donma və qaynama temperaturları

Həllədiciyə uçucu olmayan maddə əlavə etdikdə məhlul üzərində həllədicinin buxar təzyiqi azalır, bu da məhlulun təmiz həllədicilə müqayisədə donma temperaturunu aşağı salır, qaynama temperaturunu isə yüksəldir.

Temperaturdan asılı olaraq təmiz su və məhlul üçün buxar təzyiqinin dəyişməsinə nəzərdən keçirək (şək.6.3).



Şəkil 6.3. Suyun və məhlulun buxar təzyiqi

Qrafikdən görüldüyü kimi məhlulun buxar təzyiqinin əyrisi suyun buxar təzyiqi əyrisindən aşağıda yerləşir. Təmiz su normal atmosfer təzyiqi altında (101kPa) 100°C-də (373,15K) qaynayır, çünki bu temperaturda suyun buxar təzyiqi xarici təzyiqə bərabər olur. Məhlulun qaynaması üçün isə həllədicinin buxar təzyiqi atmosfer təzyiqinə bərabər olmalıdır. Lakin bu təmiz həllədiciyə (t''_d) nisbətən daha yüksək temperaturda (t'_d) baş verir.

Maye o vaxt bərkliyin ki, onun buxarının təzyiqi müvafiq bərk fazanın buxar təzyiqinə bərabər olur. Şəkildən görünür ki, buzun buxar təzyiqi məhlulda təmiz suya nisbətən (t''_d) daha aşağı temperaturda (t'_d) başlayır.

Raul qanunları. Raulun birinci qanunu uçucu olmayan qeyri-elektroiit məhlullarına aiddir.

1. Məhlul üzərində həllədicinin buxar təzyiqinin nisbi azalması

$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0}$ həll olan maddənin mol payı ilə mütənasibdir.

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = C = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

n_1 - həlledicinin mol miqdarı; n_2 - həll olan maddənin; n_1 - həlledicinin miqdarı; n_2 - həll olan maddənin miqdarı olarsa, onda

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} P_A^0 = P_A^0 - P_A$$

Raulun ikinci qanunu. Məhlulun donma temperaturunun aşağı düşməsi və qaynama temperaturunun yüksəlməsi məhlulun molyar qatılığı ilə düz mütənasibdir.

$$\Delta t_{\text{don}} = kC \quad C = \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot M} \quad \Delta t_{\text{don}} = k \frac{m \cdot 1000}{m_1 M}$$

Δt_d - donma temperaturunun aşağı düşməsi; k - həlledicinin krioskopik sabiti; M - məhlulda həll olan maddənin mol kütləsi; C - molyar qatılıqdır.

$$\Delta t_{\text{qay}} = Ec \quad \Delta t_{\text{qay}} = E \frac{m}{M}$$

olacaqdır. Δt_{qay} - qaynama temperaturunun yüksəlməsi; E - həlledicinin ebulioskopik sabitidir.

3. Həlledicinin eyni miqdarında həll olmuş müxtəlif qeyri-elektrolitlərin ekvimolekulyar miqdarı onun donma temperaturunu (t_{don}) eyni miqdarda aşağı salır və qaynama temperaturunu (t_{qay}) eyni miqdarda yüksəldir.

Bəzi həlledicilərin krioskopik və ebulioskopik sabitlərinin qiymətləri cədv.6.1-də verilmişdir.

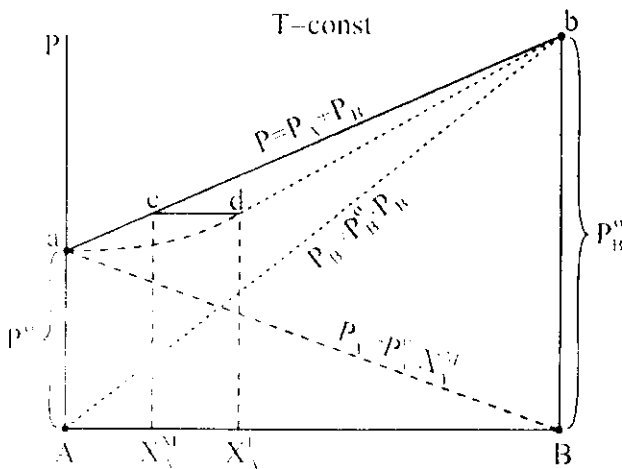
Cədvəl 6.1. Krioskopik və ebulioskopik sabitlərinin qiymətləri.

Həlləddici	K	E
Su	1,86	0,52
Benzol	5,1	2,57
Etil spirti	-	1,16
Dietil efiri	1,73	2,02

§ 6.5. Raul qanunundan kənarçıxmalar

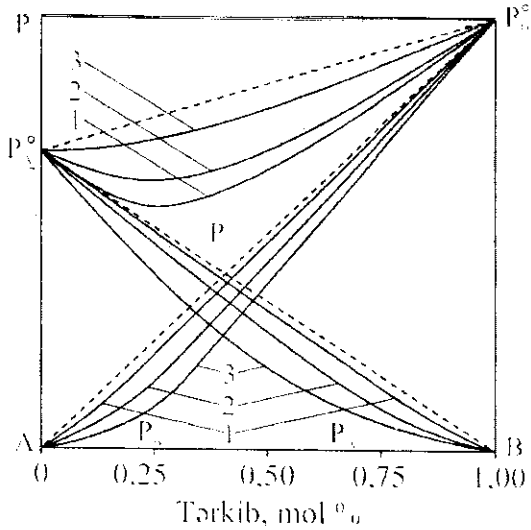
$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = n$$

ifadəsi Raul qanununun riyazi ifadəsidir və elə məhlullara tətbiq olunur ki, onun doymuş buxar təzyiqi özünü ideal qazlarınkı kimi aparır. İdeal məhlullar elə məhlullardır ki, onlar üçün Raul qanununun riyazi ifadəsi məhlulun mövcud olduğu bütün qatılıq və temperatur intervallarında özünü doğruldu. Raul qanunu həm də mayələrin ideal qarışıqlarına da şamil edilir (şək.6.16).



Şəkil 6.4. İdeal məhlul üzərində ümumi və parsial təzyiqin tərkibdən asılılıq izotermi

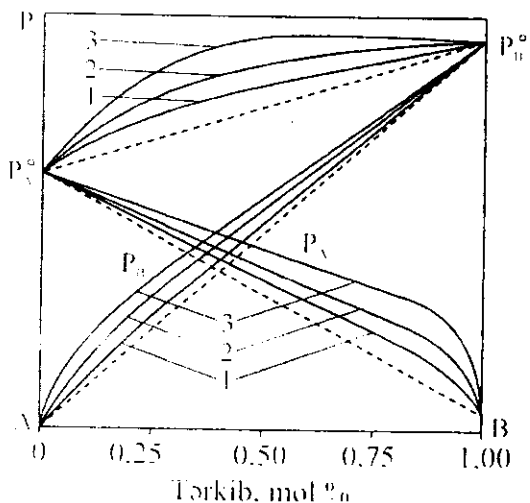
Real məhlullar üçün P-X diaqramında (X-tərkib, P-təzyiqdir) Raul qanunundan müsbət və mənfi kənarçıxmalar müşahidə edilir (şək.6.5, 6.6). İdeallıqdan kənarçıxmalar müxtəlif səbəblərdən asılıdır. Eyniadlı molekullara nisbətən müxtəlifadlı komponentlərin molekulları öz aralarında daha güclü qarşılıqlı təsirdə olur. Bu zaman buxarın əmələ gəlməsi çətinləşir və Raul qanunundan mənfi kənarçıxma gözlənilir (şək.6.5).



Şəkil 6.5. Raul qanunundan mənfi kənarçıxma. A-B arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi A-A və B-B-dən güclüdür. 1, 2, 3 ayriləri sistemdə müxtəlif kənarçıxmaları ifadə edir

Əgər eyniadlı molekullar arasında qarşılıqlı təsir güclü olarsa onda müsbət kənarçıxma gözlənilir (şək 6.6).

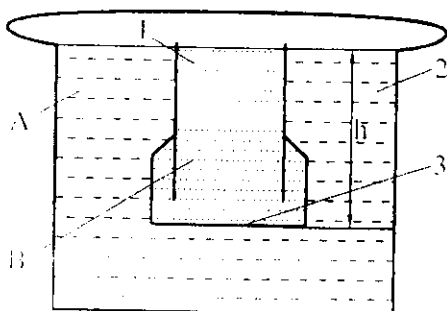
Mənfi kənarçıxma zamanı məhlulun qarışma istiliyi mənfi qiymətə malik olur ($\Delta H < 0$). Əksinə isə $\Delta H > 0$ olur.



Şəkil 6.6. Raul qanunundan müsbət kənarçıxma. A-A, B-B arasında cazibə qüvvəsi A-B arasındakından güclüdür. 1, 2, 3 əyriləri sistemdə müxtəlif kənarçıxmaları ifadə edir

§ 6.6. Osmos hadisəsi. Osmos təzyiqi. Vant-Hoff qanunları

Fərz edək ki, (şək.6.7) A-da təmiz su, B-də məhlul var. A-dakı həlledici molekulları yarımkeçirici pərdədən B-yə keçəcək. Həlledici yarımkeçirici pərdə – səd vasitəsi ilə B-yə keçdikdə B-də məhlulun səviyyəsi h qədər qalxacaqdır. Belə birtərəfli diffuziya osmos adlanır. Bu zaman yaranan təzyiq isə osmos təzyiqi adlanır.



Şəkil 6.7. Osmometrin sxemi. 1–məhlul; 2–su; 3–yarımkeçirici arakəsmə

Osmos təzyiqi müxtəlif amillərdən, o cümlədən məhlulun qatılığı və temperaturdan asılıdır. Bu asılılığı 1887-ci ildə alman biologu F.Pfefer öyrənmişdir və müəyyən etmişdir ki:

1. Sabit temperaturda ($T = \text{const}$) P_{osm} məhlulun qatılığı ilə düz mütənasibdir:

$$P_{\text{osm}} = kC.$$

2. Sabit qatılıqda ($C = \text{const}$) məhlulun osmos təzyiqi onun temperaturu ilə düz mütənasibdir:

$$P_{\text{osm}} = kT.$$

Qazın təzyiqi ilə osmos təzyiqi arasında oxşarlığı Vant Hoff müəyyən etmiş və göstərmişdir ki, məhlulda həll olan maddəni həmin temperaturda (sabit) qaz hala keçirsək və alınmış qazın həcmi məhlulun həcminə çatdırsaq, onun yaratdığı təzyiq osmos təzyiqinə bərabər olacaqdır (Vant Hoffun I qanunu). Duru məhlullara qaz qanununu tətbiq etsək

$$PV = RT \quad (1)$$

$V = \frac{1}{C}$ olduğundan onda

$$P_{\text{osm}} = CRT \quad (2)$$

$C = \frac{m}{M}$ olduğunu nəzərə alsaq

$$P_{\text{osm}} \cdot V = \frac{m}{M} RT \quad (3)$$

alırıq. Burada, m -həll olan maddənin miqdarı; M -molekul kütləsidir.

Vant Hoff qanunu qeyri-elektrolitlərin duru məhlullarına tətbiq edilir. Məhlulun osmos təzyiqi məlum olarsa molekul kütləsini hesablamaq olar.

§ 6.7. Elektrolit məhlulları. Raul və Vant-Hoff qanunlarının ifadəsi

Elektrolitin dissosiasiya etməsi məhlulda həllolan maddə hissəciklərinin sayını artırır. Ona görə də

$$P_A^0 - P_A = \Delta P = P_A^0 \frac{i n_2}{n_1 + i n_2}$$

$$\Delta t_{\text{don}} = i k c \quad \Delta t_{\text{qay}} = i E c$$

$$P_{\text{osm}} = i c R T$$

i -izotonik əmsal və ya Vant Hoff əmsalı adlanır.

i -ni tapmaq üçün təcrübi yolla tapılan ΔP , Δt_{don} , Δt_{qay} və P_{osm} -u nəzəri hesablanmış $\Delta P'$, $\Delta t'_{\text{don}}$, $\Delta t'_{\text{qay}}$ və P'_{osm} -ə bölmək lazımdır:

$$i = \frac{\Delta P}{\Delta P'} = \frac{\Delta t_{\text{don}}}{\Delta t'_{\text{don}}} = \frac{\Delta t_{\text{qay}}}{\Delta t'_{\text{qay}}} = \frac{P_{\text{osm}}}{P'_{\text{osm}}}$$

İzotonik əmsal (i) elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi α ilə aşağıdakı ifadə ilə əlaqədardır:

$$i = 1 + \alpha(k - 1) \quad (i - 1) = \alpha(k - 1)$$

və ya

$$\alpha = (i - 1)/(k - 1)$$

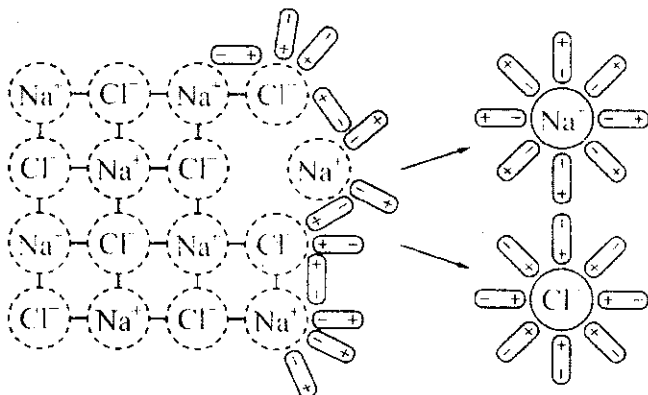
k -elektrolit molekulunun dissosiasiyası zamanı ayrılan ionların sayıdır. Məs.,

KCl üçün $k = 2$;

BaCl₂ üçün $k = 3$;

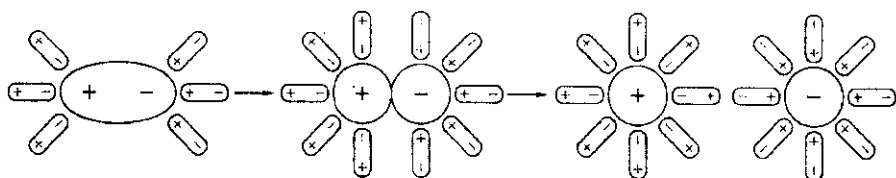
Na₂SO₄ üçün $k = 3$ və s.

Duzların dissosiasiya prosesini sxematik belə təsəvvür etmək olar:



Şəkil 6.8. Duzların dissosiasiya prosesi

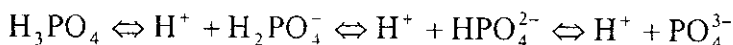
- Kristal qəfəsi ion quruluşlu maddələrlə yanaşı polyar kovalent əlaqəli maddələr də dissosiasiya edirlər və bunu aşağıdakı kimi təsvir etmək olar.



Şəkil 6.9. Məhlulda polyar molekulun dissosiasiyasının ümumi sxemi

§ 6.8. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi və onun əsas müddəaları

Elektrolit məhlullarının Raul və Vanf-Hoff qanunlarına tabe olmamasının səbəbini 1887-ci ildə İsveç alimi S.Arrenius izah etmişdir. O, göstərmişdir ki, elektrolitlər məhlulda elektrik cərəyanının təsiri olmadan daha kiçik hissəciklərə – ionlara ayrılır. Bu işə öz növbəsində osmos təzyiqini artırır. Lakin, Arrenius elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsində ionlara sərbəst hissəciklər kimi baxır və ionlar arasında qarşılıqlı təsiri nəzərə almır, məs.:



$$K_1 = 8 \cdot 10^{-3}; \quad K_2 = 6 \cdot 10^{-8}; \quad K_3 = 4 \cdot 10^{-13};$$

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \quad K_1 > K_2 > K_3$$

K-dissosiasiya sabitidir.

Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsini Rus alimləri L.V.Pisarjevski, V.A.Kistyakovski və daha sonra İ.A.Kablukov inkişaf etdirmişlər.

1891-ci ildə İ.A.Kablukov göstərmişdir ki, elektrolitin suda ionlara ayrılması polyar su molekulu ilə həllolan maddə molekulu arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində baş verir. Məs., NaCl dissosiasiyası şəkil 6.8-də göstərilmişdir. Ümumi tənliklə onu belə ifadə edə bilərik:



Həllədicinin təsiri ilə elektrolitlərin ionlara ayrılmasına elektrolitik dissosiasiya deyilir. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin aşağıdakı müddəaları vardır.

1. Elektrolitlər suda müsbət və mənfi yüklü hidratlaşmış ionlara ayrılırlar. Məhluldan elektrik cərəyanı keçdikcə müsbət yüklü hissəciklər (ionlar) katoda, mənfi yüklü hissəciklər isə anoda doğru hərəkət edir.

2. Dissosiasiya zamanı eyni sayda mənfi və müsbət yüklü ionlar əmələ gəldiyindən məhlul elektroneytral olur.

3. Zəif elektrolitlərin dissosiasiyası dönən prosesdir.

4. İonlar xassəcə atom və molekullardan fərqlənir.

§ 6.9. Dissosiasiya dərəcəsi və elektrolitlərin növləri

Dissosiasiya dərəcəsi α ilə işarə edilir. Məhlulda elektrolitlərin ionlara ayrılma qabiliyyətini xarakterizə edir.

İonlara ayrılmış molekulların həllolan molekulların ümumi sayına nisbəti dissosiasiya dərəcəsi adlanır.

$$\alpha = \frac{n}{N} 100\%$$

n-dissosiasiya edən molekulların sayı; N-həllolan maddə molekullarının ümumi sayıdır. Bütün duzlar, əsaslar və turşular (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HBr, HJ və s.) dissosiasiya dərəcəsinə görə qüvvətli,

orta qüvvətli və zəif olaraq təxmini üç yerə ayrılır:

$\alpha = 30-100\%$ (0,3-1,0)	qüvvətli	(NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂)
$\alpha = 3-30\%$ (0,03-0,3)	orta qüvvətli	(H ₂ C ₂ O ₄ , HCOOH, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄)
$\alpha = 3\%$ (0,03)	zəif	(H ₂ S, HCN, H ₂ SiO ₃ , H ₃ BO ₃ və s.).

Dissosiasiya dərəcəsi qatılıqdan, temperaturdan və elektrolitin təbiətindən asılıdır. Məhlulda elektrolitin qatılığı artdıqca dissosiasiya dərəcəsi α azalır (cədv.6.2).

Cədvəl 6.2. Dissosiasiya dərəcəsinin qatılıqdan asılılığı

Elektrolit \ C (normallıq)	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
HCl	92,6	94,4	97,2	98,1	99,0
CH ₃ COOH	1,4	1,9	4,2	6,0	12,4

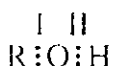
Temperaturun artması ilə α da artır, çünki temperatur artdıqca suyun dissosiasiyası artır. Müxtəlif duzların 0,1 N məhlulda dissosiasiya dərəcəsi cədv.6.3-də verilmişdir:

Cədvəl 6.3. Müxtəlif duzların 0,1 N məhlulda dissosiasiya dərəcəsi

Duzlar	α
M ⁺ A – tipli	80-90
M ²⁺ A ₂ ⁻ tipli	70-80
M ₂ ⁺ A ²⁻ – tipli	35-45

Göründüyü kimi, başqa şərtlər eyni olduqda M²⁺A²⁻ – tipli duzların dissosiasiyası ən aşağı, M⁺A – tipli duzlarınkı maksimum olacaq. M²⁺A₂⁻ və M₂⁺A²⁻ tipli duzlar isə aralıq mövqə tuturlar.

§ 6.10. Turşu və əsasların dissosiasiyası



I və II tipin hansının üstünlük təşkil etməsi R – O və O – H əlaqələrinin ionlaşmasının nisbətən asanlığından asılıdır. Məs., R-i Na-la əvəz etsək Natrium H-ə nisbətən daha çox metallik xassə göstərir,

ona görə də dissosiasiya yalnız I tip üzrə gedir. Nitrat turşusunda HONO_2 əksinə, NO_2 radikalı H-dən daha güclü qeyri-metallik xassə göstərir və onun dissosiasiyası II tip üzrə gedir.

Dissosiasiya sabiti. Əgər kütlələrin təsiri qanununu elektrolitik dissosiasiyaya tətbiq etsək, o zaman



tənliyi üçün yaza bilərik:

$$k = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]},$$

burada k -tarazlıq sabitidir.

Dissosiasiya sabiti ilə dissosiasiya dərəcəsi arasında aşağıdakı asılılıq var. Əgər iki iona dissosiasiya edən elektrolitin qatılığını C ilə, onun dissosiasiya dərəcəsinə isə α ilə işarə etsək, onda ionlardan hər birinin qatılığı C , ümumilikdə ionların qatılığı $(C\alpha)^2$, dissosiasiya etməmiş molekulların qatılığı isə $C(1-\alpha)$ olacaq. Bu halda dissosiasiya sabiti aşağıdakı formanı alacaq:

$$k = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} \quad \text{və ya} \quad k = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (1)$$

Bu tənlik Ostvaldın durulaşdırma qanununun ifadəsidir.

Dissosiasiyası çox az olan elektrolit məhlulları üçün Ostvald qanununun tənliyi daha sadə olur. Belə məhlullarda $\alpha \ll 1$ olduğundan, tənlikdə məxrəcdəki $1 - \alpha$ -ni nəzərə almamaq olar. Onda:

$$k \cong C\alpha^2 \quad \text{və ya} \quad \alpha \cong \sqrt{\frac{k}{C}} \quad (2)$$

olar. Əgər $C = \frac{n}{V}$ olduğunu nəzərə alsaq və (2)-də yerinə yazsaq

$$\alpha = \sqrt{k \frac{V}{n}} \quad (3)$$

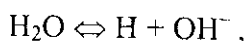
alırıq.

Bu tənlik zəif elektrolitin qatılığı ilə dissosiasiya dərəcəsi arasın-

da asılılığı göstərir. Dissosiasiya dərəcəsi məhlul durulduqca artır. İonun məhlulda halını müəyyən etmək üçün aktivlik kəmiyyətindən istifadə olunur. Aktivlik a ilə işarə olunur. İonun aktivliyi onun qatılığı c ilə aktivlik əmsalının hasilinə bərabərdir. $a = f \cdot c$. Müxtəlif ionların aktivliyi də müxtəlif olur. Qatı məhlullarda $f < 1$, duru məhlullarda isə $f \cong 1$. f birdən az olduqda ionlar arasında qarşılıqlı təsir getdiyini göstərir. Əgər f 1-ə yaxındırsa, zəif qarşılıqlı təsir gedir. Çox duru məhlullarda bu qarşılıqlı təsir duyulacaq olmur.

§ 6.11. Suyun ion hasili. Hidrogen göstəricisi

Su zəif elektrolitdir, az da olsa dissosiasiya edir:



buradan

$$k = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

alırıq. Su az dissosiasiya etdiyindən onun ümumi qatılığı $[\text{H}_2\text{O}]$ dəyişmir və litrdə ədədi qiyməti

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000q}{18} \approx 55,55 \text{ mol/l-dir. } 298\text{K-də } K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

(1)-dən

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] \cdot K$$

25° üçün qiymətləri yerinə yazsaq:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55;$$

buradan,

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,008 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}.$$

alırıq. Sabit temperaturda hidrogen və hidroksid ionlarının hasili sabit kəmiyyətdir və bu suyun ion hasili adlanır. Suyun ion hasili K_w ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) ilə işarə edilir. H^+ və OH^- ionlarının sayı eyni olduğundan neytral mühitdə

$$[H^+] \cdot [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Danimarka alimi Sorenzenin (1909) təkliflə hidrogen ionlarının qatılığının qiymətində mənfi rəqəmi müsbətlə əvəz etmək üçün mənfi işarəli onluq loqarifmadan istifadə olunur və hidrogen göstəricisi alınır, o pH ilə işarə edilir.

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg[10^{-7}] = 7.$$

Hidrogen ionlarının sayı nə qədər çox olsa pH bir o qədər az olur:

$pH = 7$ neytral, $pH > 7$ qələvi və $pH < 7$ turş mühit

pH-ı dəqiq ölçmək olur. Bunun üçün şüşə membrandan istifadə edilir. O ancaq $[H^+]$ ionlarını keçirir və nəticədə qalvanik elementdə e.h.q. yaranır ki, bunu pH-metrlə ölçürlər.

Cədvəl 6.4. Bəzi indikatorların xassələri

İndikatorlar	Rəngin dəyişməsinin pH hüdudu	Rəng	
		Qələvi mühit	Turş mühit
Metil bənövşəyi	0-3	bənövşəyi	sarı-yaşıl
Metil narıncısı	3.1-4.4	sarı	Qırmızı
Lakmus	5-8	göy	Qırmızı
Fenolftalein	8,3-10,0	qırmızı	rəngsiz
İndiqokarmin	12-14	sarı	Mavi

pH-in təyində daha tez, lakin dəqiq olmayan üsul indikatorlardan istifadə etməkdir. Cədv.6.4-də bəzi indikatorların xassələri verilir:

Çox hallarda məhlulun pH-nı dəyişməklə kimyəvi reaksiyanın istiqaməti istənilən tərəfə yönəldilir.

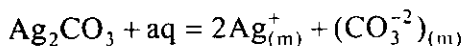
Bufər məhlullar. Mühitin pH-nı sabit saxlamaq məqsədilə bufer məhlullardan istifadə olunur. Zəif turşu və onun duzu (və ya zəif əsas və onun duzu) məhluluna qüvvətli turşu və ya qüvvətli əsas əlavə edildikdə alınmış qarışığın pH-ı sabit qalır. Məs., CH_3COOH ilə CH_3COONa və ya NH_4OH ilə NH_4Cl sulu məhlulları bufer məhlullardır.

Həllolma hasili. Az həll olan elektrolitin sabit temperaturda doymuş məhlulunda onun ionlarının stexiometrik əmsalı tərtibində qatı-

lıqlarının hasili sabit kəmiyyət olmaqla həmin maddənin həllolma hasili adlanır, başqa sözlə çətin həllolan çöküntülərin doymuş məhlullarında ionların molyar qatılıqlarının hasili sabit kəmiyyət olub, həllolma hasili adlanır və h.h. ilə işarə edilir. Onu hesablamaq üçün

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K \quad (1)$$

tənliyindən istifadə edilir. Məs.:



$$K = \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{Ag}_2\text{CO}_3]}$$

Məxrəcdə bərk duzun qatılığı verilmişdir, bu sabit kəmiyyətdir. $k[\text{Ag}_2\text{CO}_3] = k'$. Surətdə isə elektrolitlərin doymuş məhlulunda onun ionlarının qatılığı hasili verilmişdir. O da verilmiş temperatur üçün sabit kəmiyyətdir. $k[\text{Ag}^+][\text{CO}_3^{2-}] = k'$ nəzərə aldıqda (1) tənliyi ilə hesablayaraq h.h. = $6,71 \cdot 10^{-12}$ alırıq. Həllolma hasilinin qiymətindən müəyyən etmək olar ki, bu və ya digər duz məhluldan çökəcək, ya yox. Bundan analitik kimyada və duzların alınma texnologiyasında geniş istifadə edilir.

§ 6.12. Hidroliz

Həll olan maddə hissəciklərinin su ionları ilə mübadilə reaksiyasına **hidroliz** (yunanca «hudor» – su, «lusis» – parçalanma) deyilir.

Sulu sistemlərdən başqa, digər həlledici ilə olan sistemləri nəzərə alsaq, hidrolizə solvolizin xüsusi halı kimi baxa bilərik.

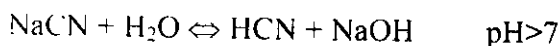
Həll olan maddənin həlledici molekulu ilə mübadilə reaksiyasına **solvoliz** (latınca «solvens» – həll edən) deyilir.

Elektrolitik dissosiasiyaya görə duz müsbət yüklü metal (həm də NH_4^+) və mənfi yüklü turşu qalığına dissosiasiya edən birləşmələrə deyilir. Hidroliz baxımından duzlar 4 növə ayrılır:

I. Qüvvətli turşu və qüvvətli əsasın duzu: bunlar hidroliz etmirlər, mühit neytral olur.

II. Qüvvətli əsas və zəif turşunun duzu, mühit qələvidir. Bu zaman hidroliz aniona görə gedəcəkdir. Burada 4 hala rast gəlinir:

a) Həm kation, həm də anion I valentlidir.

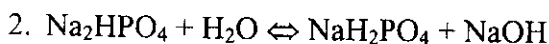
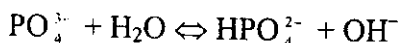
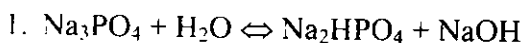


az dissosiasiya edən



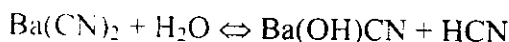
sianid turşusu alınır.

b) Kation I valentli, anion çox valentlidir. Nəticədə turş duz və sərbəst qələvi alınır.



Məhlulda sərbəst qələvi əmələ gəldiyi üçün hidroliz zəif H_3PO_4 -ün əmələ gəlməsinə qədər getmir.

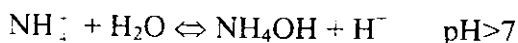
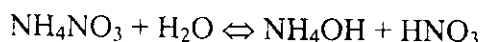
c) Kation çox valentli, anion I valentlidir. Əsasi duz və sərbəst turşu alınır:



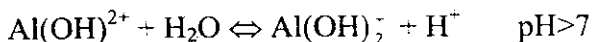
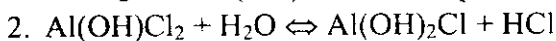
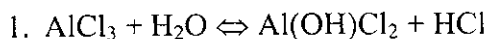
ç) Həm kation, həm anion çox valentlidir. Belə halda praktiki olaraq rast gəlinmir, çünki onlar suda həll olmur.

III. Zəif əsas, qüvvətli turşunun duzu. Hidroliz kationa görə gedir. Mühit turşudur. Əsas nə qədər zəif olsa, hidroliz bir o qədər tam gedəcəkdir.

a) Kation da, anion da I valentlidir; sərbəst turşu və sərbəst əsas alınır:

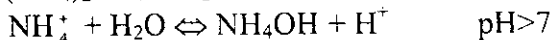
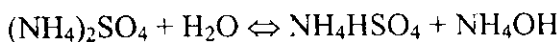


b) Kation çox valentlidir, anion 1 valentlidir; əsasi duz və sərbəst turşu alınır:

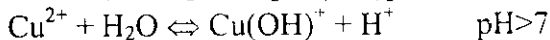
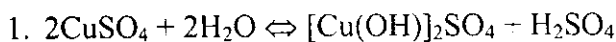


Hidroliz sərbəst Al(OH)_3 əmələ gələnə qədər davam etmir, çünki məhlulda turşu toplanır.

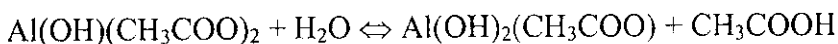
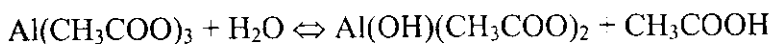
c) Kation 1 valentli, anion çox valentlidir. Turş duz və sərbəst əsas alınır:



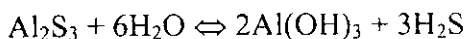
ç) Kation və anion çox valentlidir. Əsasi duz və sərbəst turşu alınır:



4. Zəif əsas və zəif turşunun duzu. Bu zaman hidroliz yaxşı gedir.



Göründüyü kimi hidroliz axıra qədər getmir, lakin daha zəif turşu olan H_2S -in Al -duzu tam hidroliz edir:



Zəif əsas və zəif turşunun hidrolizini ümumi şəkildə belə yazmaq olar



bu tarazlığa

$$K = \frac{[HA][MOH]}{[MA][H_2O]}$$

oxeydant gəlir

$$K[H_2O] = K_{hid}$$

ifadəsi sabit kəmiyyət olduğundan belə yazmaq olar

$$K_{hid} = \frac{[HA][MOH]}{MA}$$

K_{hid} - hidroliz sabitidir. $K_{hid} = K_{H_2O} / K_{tur} K_n$ o vaxt böyük olar ki, K_{tur} kiçik olsun. Başqa sözlə turşu nə qədər zəif olarsa, onun duzu bir o qədər yaxşı hidrolizə uğrayar. Zəif əsas və zəif turşudan əmələ gəlmiş duzun hidroliz sabiti $K_{hid} = K_{H_2O} / K_{tur} K_{os}$.

Hidroliz dərəcəsi duzun təbiətindən, temperaturdan, qatılıqdan asılıdır. Temperaturun hidroliz dərəcəsinə təsiri Le-Şatelye prinsipindən irəli gəlir. Hidroliz prosesi istiliyin udulması ilə, neytrallaşma reaksiyası isə istiliyin ayrılması ilə gedir.

Hidroliz edən molekulların sayının (a) molekulların ümumi sayına (b) olan nisbəti hidroliz dərəcəsi adlanır və α_{hid} ilə işarə edilir:

$$\alpha_{hid} = \frac{a}{b} \cdot 100\%$$

Hidroliz dərəcəsi temperatur artdıqca artır, lakin məhlulun qatılığı artdıqca azalır (cədv.6.5).

Cədvəl 6.5. Hidroliz dərəcəsinin məhlulun qatılığı və temperaturdan asılılığı

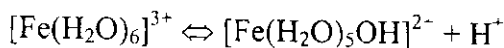
$C, \text{ mol/l}$	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
$\alpha_{hid}, \%$	1,7	2,9	4,5	11,3	16	34
$T, ^\circ C$	0	25	50	75	100	
$\alpha_{hid}, \%$	4,6	9,4	17	28	40	

Hidrolizin mexanizmi. Duzların hidroliz mexanizmi haqqında uzun müddət mübahisələr olmuş və çoxlu tədqiqatlar nəticəsində belə rəyə gəlmişlər ki, duzlar hidroliz edərkən, onun tərkib hissələrinin bir başa H^+ və OH^- ionları ilə birləşməsindən başqa (dəqiq desək H_3O^+ və OH^- ilə) hidrokomplekslərin əmələ gəlməsi, yəni duz ionlarının su ilə kompleks əmələ gətirməsi də mühüm rol oynayır. Su metal ionu (kationu) ilə birləşib kompleks əmələ gətirən zaman ionun təsir sahəsinə düşür və bu zaman suyun protonu bu sahənin təsiri ilə iona yaxın sahədən kənarlaşdırılır. Kənarlaşdırılmış proton xarici sferada olan su molekulu ilə birləşməyə can atır və hidroksonium ionu H_3O^+ əmələ gətirir. Bu iki faktorun (amilin) təsiri nəticəsində hidrokompleks zəif turşu kimi dissosiasiya edir və hidrogen ionu verir. Əgər Me ionunu Me^{m+} kimi işarə etsək, onda dissosiasiya reaksiyasını aşağıdakı tənliklə ifadə edə bilərik.

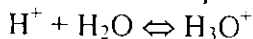


M^{m+} -kationudur. Məs., Fe^{3+} ionunun əmələ gətirdiyi duzun hidrolizinə baxaq və nəzərə alaq ki, Fe^{3+} 6 su molekulu ilə hidratlaşır.

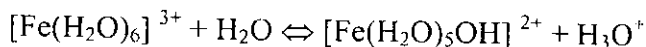
1. Fe^{3+} su ilə $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ kompleksi əmələ gətirir.



2. Hidrat təbəqəsindən bir mol su proton verir
3. Proton (H^+) su molekulu ilə birləşərək H_3O^+ verir.



Göstərilən hər üç proses (1, 2, 3) praktiki olaraq eyni zamanda getdiyi üçün aşağıdakı tarazlıq alınır.



Göründüyü kimi hidrokompleksin turşuluğu nəinki təkcə kationun xassəsindən həmçinin protonun su ilə qarşılıqlı təsirindən də asılıdır. Əgər Fe^{3+} əvəzinə Fe^{2+} götürsək məhlulun turşuluğu az olacaqdır, çünki, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ turşusunun dissosiasiya sabiti azdır və H^+ kiçik radiusu olan Fe^{2+} ionundan o qədər də güclü itələnmir.

§ 6.13. Turşular və əsaslar

Turşular haqqında anlayış qədimdən mövcud idi. Sirkə və yaxud asetat turşusunun («acetum» – latınca sirkə deməkdir) duru məhlulu turş olduğu üçün belə maddələr turşu adlandırılmışdır.

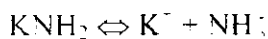
1778-ci ildə Fransız alimi A.Lavuazye turşunun oksigen və radikalın ibarət olduğunu göstərir. Bu oksigen nəzəriyyəsini inkişaf etdirən İsveçrə alimi İ.Berselius metal və qeyri-metal oksidlərinin elektrokimyəvi cəhətdən müxtəlif təbiətliliyini, onların əsasi və turşu xassəyə malik olduğunu göstərir.

Oksigensiz turşular kəşf edildikdən sonra Lavuazyenin oksigen nəzəriyyəsi F.Libixin hidrogen nəzəriyyəsi ilə əvəz olunur. Turşular tərkibində metalla əvəz oluna bilən hidrogen atomu olan birləşmələrə deyilir. Turşu və əsas haqqında daha düzgün nəzəriyyə 1887-ci ildə S.Arrenius tərəfindən verilir. Bu nəzəriyyəyə görə turşu məhlulda müsbət hidrogen ionu, əsas isə OH – ionuna dissosiasiya edən birləşmələrə deyilir. Lakin Arrenius nəzəriyyəsi ancaq elektrolitlərin məhullarına tətbiq edildiyindən məhdud idi.

Hal-hazırda turşu və əsaslar haqqında üç nəzəriyyə-solvosistem, proton və elektron nəzəriyyəsi mövcuddur.

Solvosistem nəzəriyyəsi. Amerika alimləri Kedi və Franklin (1896-1905), sonralar sovet alimləri A.N.Saxanov, V.A. Plotnikov, N.A.İzmaylov, M.İ.Usanoviç maddələrin ammoniyakda (– 33°C-də ammoniyak maye olur) həll olmasını öyrənərək belə nəticəyə gəlirlər: **məhlulda həlledicinin müsbət ionuna uyğun ion əmələ gətirən elektrolitlərə turşu, mənfi ionuna uyğun ion əmələ gətirən elektrolitlərə isə qələvi deyilir.**

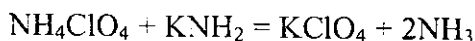
Bu nəzəriyyə solvosistem (həlledici su olmayan sistem) nəzəriyyəsi adı altında elmə daxil edilmişdir. Məs., amidlər maye ammoniyakda dissosiasiya edərək qələvi xassəsi göstərir:



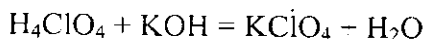
NH₂⁻ və OH⁻ ekvivalent qruplardır və özlərini məhlulda eyni əsas kimi aparırlar.

Ammonium duzları metal amidlərilə reaksiyaya girdikdə özlərini

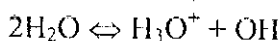
turşu kimi aparırlar:



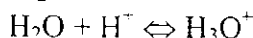
Bunu neytrallaşma reaksiyası ilə müqayisədə daha aydın təsvir etmək olur.



Burada nəzərə alınır ki, ammoniyak az da olsa dissosiasiya edir:



Bu suyun dissosiasiyasına uyğundur:

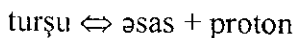


Nəzəriyyənin çatışmazlıqları

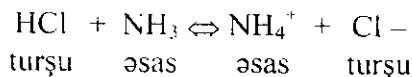
1. Solvosistem nəzəriyyəsi həlledici olmadıqda, məs., ammoniyakla HCl-un qaz fazada reaksiyasını izah edə bilmir.

2. Solvosistem nəzəriyyəsi mühitdən asılı olaraq indikatorların rəng dəyişməsinə izah edə bilmir.

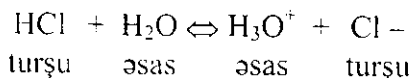
Proton nəzəriyyəsi. 1923-cü ildə Brensted (Danimarka) və Louri (İngiltərə) bir-birindən asılı olmayaraq proton nəzəriyyəsini irəli sürdülər. Bu nəzəriyyəyə əsasən proton verən maddələr turşular, proton qəbul edənlər isə əsaslar adlanırlar:

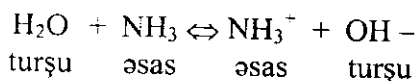


Məs.,

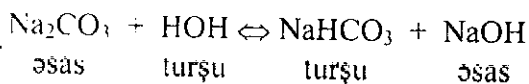
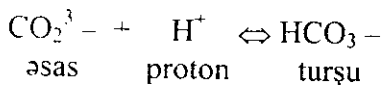


Beləliklə, turşu proton verərək əsasa, əsaslar proton qəbul edərək turşuya çevrilir.





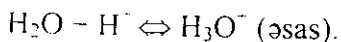
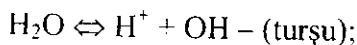
Məs., aşağıdakı reaksiyada karbonat ionu özünü əsas kimi aparır:



Cədvəl 6.6. Proton nəzəriyyəsinə görə turşu və əsaslar üç tipə ayrılırlar.

Turşuların tipləri		Əsasların tipləri	
Tip	Turşular	Tip	Əsaslar
Neytral molekül	HCl, HNO ₃ və s.; HCl ⇌ H ⁺ + Cl ⁻	Neytral molekül	H ₂ O, NH ₃ , C ₆ H ₅ NH ₂ və s.; H ₂ O + H ⁺ ⇌ H ₃ O ⁺
Anion turşular	HSO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ və s.; HSO ₃ ⁻ ⇌ H + SO ₃ ²⁻	Anion əsaslar	OH ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ və s.; Cl ⁻ + H ⁺ ⇌ HCl
Kation turşular	NH ₄ ⁺ , H ₃ O ⁺ və s.; NH ₄ NH ₃ + H	Kation əsaslar	H ₂ N-NH ₂ və s.; H ₂ N-NH ₂ + H ⁺ ⇌ H ₂ N-NH ₄ ⁺

Proton nəzəriyyəsinə görə neytrallaşma reaksiyasına, turşudan protonun əsasa keçməsi kimi baxılır. Özlərini turşu və əsas kimi aparan birləşmələrə amfiprotion maddələr deyilir. Məs., su proton verdikdə özünü turşu kimi, özünə proton birləşdirdikdə isə əsas kimi aparır:

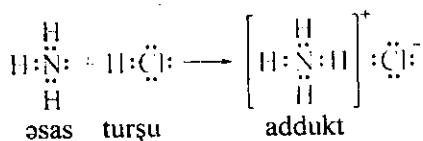


Maddənin turşu və əsas xassələri onların quruluşundan, atom və atom qruplarının qarşılıqlı təsirindən asılıdır.

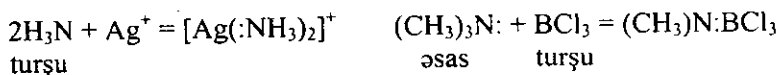
Elektron nəzəriyyəsi. Amerika alimi C.Lyuis solvosistem nəzəriyyəsinə inkişaf etdirərək elektron nəzəriyyəsinə irəli sürdü və göstərdi ki, əsaslar özlərindən elektron cütü verən (donor), turşular isə elek-

tron cütünü qəbul edən (akseptor) maddələrdir.

Elektron nəzəriyyəsinə görə turşu və əsasların qarşılıqlı təsiri donor-akseptor mexanizmi ilə baş verir. Məs.,



Lyuisə görə bəzi kationlar da turşu sayılır:



Elektron cütünün donoru olan maddə $(\text{CH}_3)_3\text{N}$: Lyuis əsası, akseptoru olan maddə BCl_3 isə Lyuis turşusu adlanır. Məs., Lyuis əsasına halogenid ionu, tərkibində amin azotu olan birləşmələr (ammonyak, alifatik və aromatik aminlər), R_2CO (R – üzvi radikal, halogen atomu) göstərmək olar. Lyuis turşularına B, Al, Si, Sn, P, As, Sb və s. halogenidlərini, kompleks əmələ gətirən ionları Ag^+ , Co^{3+} , Cr^{3+} , Pt^{2+} və s. misal göstərmək olar.

Rus alimi M.İ. Usanoviç Brensted və Lyuis nəzəriyyəsinə ümumiləşdirərək yeni daha müasir nəzəriyyə irəli sürmüşdür: turşu – kation verən və özünə anion birləşdirən, əsas – anion verən və özünə kation birləşdirən maddələrdir. Burada koordinasiya cəhətdən doymuşluq əsas götürülür. Əgər proton koordinasiyaya görə doymamışdırsa, özünə anion birləşdirib turşu xassəsi göstərir, əksinə mənfi ion doymayıbsa özünə kation birləşdirərək əsası xassə göstərir.

VII FƏSİL. OKSIDLƏŞMƏ-REDUKSIYA REAKSIYALARI. OKSIDLƏŞMƏ DƏRƏCƏSİ

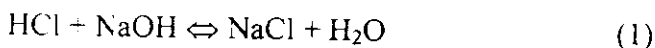
§ 7.1. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları

Məlumdur ki, bəsit maddədə atomun ətrafında elektron buludunun hərəkəti eyni olduğu halda, birləşmələrdə qeyri-bərabər olur. İon birləşmədə bu qeyri-simmetriklik maksimum, polyar-kovalent birləşmədə isə qismən baş verir. Birləşməni əmələ gətirən atomlar arasında elektronların qeyri-bərabər paylanması oksidləşmə adlanır. Bu zaman elektronu başqa atoma yönələn element müsbət oksidləşməyə, başqa elementin elektronunu özünə tərəf yönəldən element isə mənfi oksidləşməyə məruz qalır.

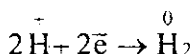
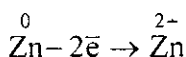
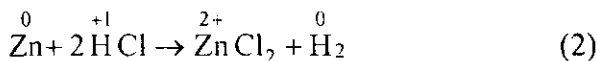
Bir element atomundan başqa element atomuna yönəldilən elektronların sayına elementin oksidləşmə dərəcəsi deyilir. Buna bəzən oksidləşmə ədədi də deyirlər. Qələvi metallar (+1), qələvi-torpaq metalları (+2) və flüor (-1) dəyişməyən oksidləşmə dərəcəsi göstərilir. H əksər birləşmələrdə +1, hidridlərdə -1 oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Oksigenin oksidləşmə dərəcəsi -2, peroksidlərdə -1, oksigen flüorid-də, (OF₂) +2, ozonda isə +4-dür. Dəyişkən oksidləşmə dərəcəsi göstərən elementlərin formuluna əsasən onun oksidləşmə dərəcəsinə hesablamaq olar.

Kimyəvi reaksiyaları qarşılıqlı təsirdə olan maddələri təşkil edən elementlərin oksidləşmə dərəcələrinin dəyişməsinə görə 2 qrupa ayırırlar:

1. Reaksiya zamanı heç bir elementin oksidləşmə dərəcəsi dəyişmir. Məs.:



2. Reaksiya zamanı bir və ya bir neçə elementin oksidləşmə dərəcəsi dəyişir. Məs.:



Oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsilə gedən reaksiyalara oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları deyilir.

Tərkibinə oksidləşdirici element daxil olan maddə reduksiyaedici, reduksiyaedici element daxil olan maddə isə oksidləşdirici adlanır. Deməli, sink reduksiyaedici, HCl isə oksidləşdirici maddələrdir. Kimyəvi reaksiya zamanı elektronların ümumi sayı dəyişmir. Reduksiyaedicinin verdiyi elektronların sayı, oksidləşdiricinin aldığı elektronların sayına bərabərdir. Reaksiya tənliklərini düzəltəndə bundan istifadə edilir (elektron balansı).

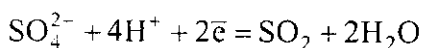
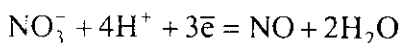
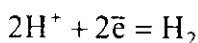
§ 7.2. Ən mühüm oksidləşdirici və reduksiyaedicilər

Hər bir elementin yüksək oksidləşmə dərəcəsi olan birləşməsi reduksiyaedicidir. Metallar ancaq müsbət oksidləşmə dərəcəsinə malikdirlər. Məs., sərbəst metallar və onların aşağı oksidləşmə dərəcəsi göstərdikləri birləşmələr ($\overset{+2}{\text{Fe}}, \overset{+2}{\text{Sn}}, \overset{+2}{\text{Cr}}, \overset{+}{\text{Cu}}$) reduksiyaedicidirlər.

Metalların o birləşmələri oksidləşdirici olur ki, həmin birləşmələrdə metallar yüksək oksidləşmə dərəcəsinə malik olsun. Məs., təcrübədə CuSO_4 , HgCl_2 , PbO_2 , FeCl_3 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , MnO_2 və s. oksidləşdirici kimi istifadə olunur.

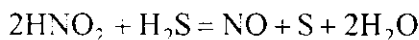
Qeyri-metallar müsbət və mənfi oksidləşmə dərəcəsi göstəririlər. Yüksək müsbət oksidləşmə dərəcəsi olan qeyri-metal olan birləşmələr oksidləşdirici, mənfi oksidləşmə dərəcəli qeyri-metal olan birləşmələr isə reduksiyaedici olur. Qeyri-metallardan qüvvətli oksidləşdiricilər VI və VII qrupun əsas yarımqrup elementləridir. Çünki onlar yüksək elektromənfi elementlərdir. Təcrübədə oksidləşdirici kimi oksigen, xlor və bromdan geniş istifadə edilir. HCl, HNO_3 , H_2SO_4 tur-

suları da oksidləşdirici kimi geniş tətbiq edilir. HCl və zəif H₂SO₄-də oksidləşdirici element hidrogen, qatı HNO₃ və H₂SO₄-də isə müvafiq olaraq azot və kükürd elementləridir:



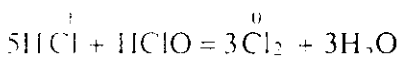
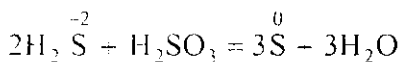
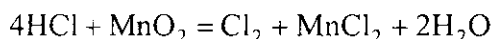
H₂O₂, KClO₃, KCl₄ oksidləşdirici kimi istifadə edilir.

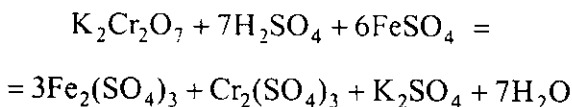
Oksidləşmə dərəcəsi aralıq qiymət alan elementi olan birləşmələr həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici ola bilər. Əgər element oksidləşmə dərəcəsi aralıq qiymətindən artırsa, onda oksidləşmə dərəcəsinə aralıq qiymətdən azaldan reduksiya prosesi gedir. Məs., azotun -3-dən (NH₃) +5-ə (HNO₃) qədər oksidləşmə dərəcəsi olan birləşmələri məlumdur. Ona görə onun +3 olan birləşməsi (HNO₂) oksidləşərək HNO₃, reduksiya olunaraq NO keçir. Məs.,



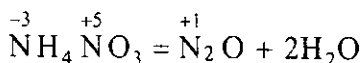
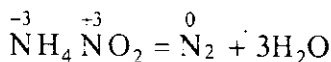
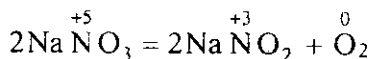
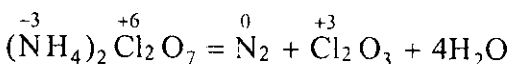
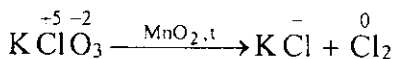
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarını 3 qrupa bölürlər:

1. Atomlar və ya molekullarası oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları. Belə reaksiyalarda oksidləşdirici və reduksiyaedici müxtəlif maddələrin atom və molekulları ola bilər.

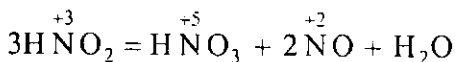
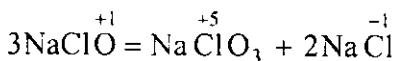
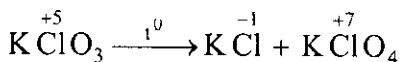




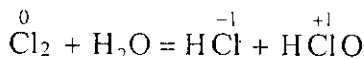
2. Molekul daxili oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları.



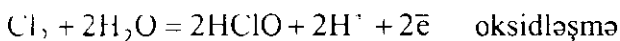
3. Disproporsionlaşma (dismutasiya, kommutasiya) reaksiyaları.



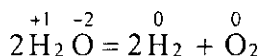
Tərkibində aralıq oksidləşmə dərəcəli element atomu olan birləşmələrdə həmin element eyni zamanda həm oksidləşə, həm də reduksiya oluna bilər. Bu proses özünü oksidləşdirmə və özünü reduksiya etmə və ya disproporsionlaşma adlanır. Məs.,



burada



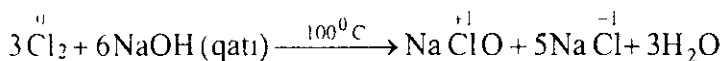
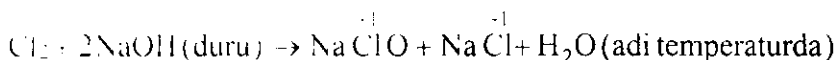
Bəzi maddələri qızdırdıqda molekul daxili oksidləşmə-reduksiya gedir. Məs.,



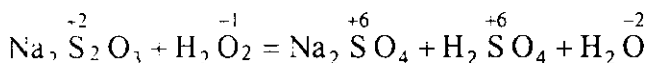
burada oksigen oksidləşir, hidrogen isə reduksiya olunur.

§ 7.3. Oksidləşmə-reduksiya proseslərinə təsir edən amillər

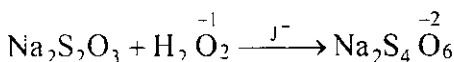
Temperatur, qatılıq, maddənin təbiəti, katalizator və mühitin turşuluq dərəcəsi oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına təsir edir.



Katalizatorun təsiri:

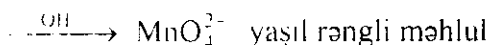


(katalizator: H_2MoO_4 -molibdenat turşusu)

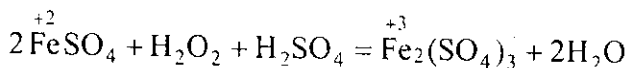


(katalizator: yodid ionu) natrium tetrasyonat

Mühitin təsiri:



Eyni maddə həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici ola bilər, məs.:



Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tənliklərində əmsalları iki üsulla düzəldirlər.

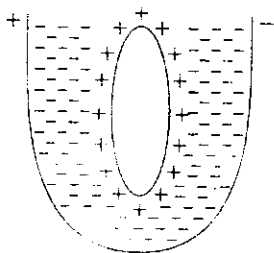
§ 7.4. Kimyəvi enerji mənbələri. Elektrokimyəvi proseslər

Xalq təsərrüfatının müasir dövrdə inkişafı enerji probleminin yüksək dərəcədə iqtisadi cəhətdən əlverişli həll edilməsini tələb edir. Bu baxımdan kimyəvi enerjinin birbaşa elektrik enerjisinə çevrilməsinin iqtisadi əlverişli üsullarını hazırlamaq böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Kimyəvi enerji nüvələrin və elektronların qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranmış daxili enerjinin bir hissəsidir ki, bu maddənin quruluşunu müəyyənləşdirir.

Elektrik enerjisi – elektronların nizamlı hərəkət enerjisidir. Kimyəvi enerjinin elektrik enerjisinə və əksinə çevrilməsinə elektrokimyəvi proseslər deyilir. Məlumdur ki, metalların quruluşunun əsas xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, qəfəsin düyünlərində yüklü ionlar, onların arasında isə sərbəst hərəkət edən elektronlar yerləşir.

Əgər metalı suya daxil etsək, suyun polyar molekulları onun səthindən yüklü ionları qoparır. Nəticədə metalda müsbət yüklərin qatılığı artır. Tarazlıq halında metalın səthində ikiqat elektrik təbəqəsi yaranır. Beləliklə, tarazlıq halında metal-məhlul sərhəddində potensiallar fərqi yaranır (şək.7.1).



Şəkil 7.1. İkiqat elektrik təbəqəsinin Zn ətrafında yaranması

Metali öz duzunun məhluluna saldıqda da potensiallar fərqi yaranır. Bu zaman iki hal ola bilər:

1. Metal aktiv olduqda onun duzunun məhluluna (zəif) ionlar keçəcək və metal mənfi yüklənəcək.

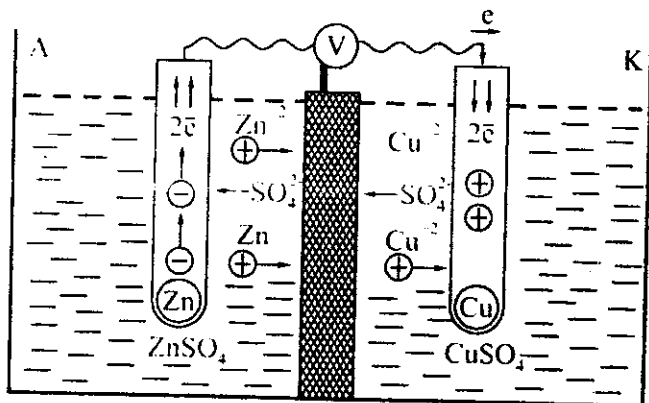
2. Metal zəif olduqda məhluldakı metal ionları metal lövhəyə keçəcək, bu zaman metal müsbət yüklənəcək.

Nəticədə aktiv metallar öz duzları məhlulunda mənfi, az aktivlər isə öz duzlarının məhlulunda müsbət yüklənəcəklər.

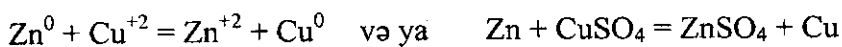
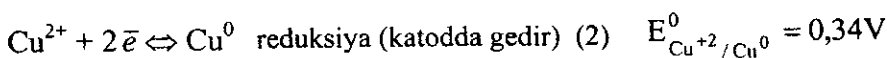
Metaldan elektronların məhlula arasıkəsilmədən keçməsi şəraiti təmin edilərsə, elektrik cərəyanı yaranmalıdır.

1789-cu ildə İtalyan alimi Qalvani ilk dəfə kimyəvi reaksiya nəticəsində elektrik cərəyanı yaranmasını təcrübədə müşahidə etmişdir. O, qurbağa üzərində cərrahiyyə əməliyyatı aparılan zaman qurbağa dəmir şəbəkəyə birləşdirilmiş mis məftildən asılı vəziyyətdə olur. Hər dəfə qurbağa əzələsi dəmir şəbəkəyə toxunanda yığılırmış. Bundan da zəngin nəticəni Volta çıxarır. O, göstərir ki, toxumalardakı maye elektrolit vəziyyətində, dəmir şəbəkə isə lövhə vəzifəsini oynadığından cərəyan yaranır, bu isə qurbağanı qıcıqlandırır. İlk qalvanik elementi İtaliya alimi Volta hazırlamışdır.

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyası zamanı yaranan enerjini kimyəvi enerjiyə çevirən qurğu qalvanik element adlanır (şək.7.2).



Şəkil 7.2 Sink-mis qalvanik elementinin iş prinsipi



Şək.7.2-dən görüldüyü kimi elektronların istiqamətli axını təmin edilmişdir. Bunun üçün Zn lövhə salınmış ZnSO₄ məhlulu mis lövhə salınmış CuSO₄ məhlulu tökülmüş qabdan məsaməli pərdə vasitəsilə ayrılır. Elektronların sinkdən misə keçməsi metallarla onların duzları arasındakı müvazinəti pozur. Belə ki, sink elektrod həll olacaq və kütləsi azalacaq (reaksiya 1); sink elektrodan çıxan elektronlar Cu⁺²-yə keçəcək və misin ayrılmasına səbəb olacaqdır. Mis reduksiya olaraq elektrodun üzərinə toplanır və onun kütləsini artırır. Üzərində oksidləşmə gedən Zn elektrodu anod, üzərində reduksiya gedən Cu elektrodu isə katod adlanır. Xarici elektrik şəbəkəyə görə isə sink elektrodu katod, mis elektrodu isə anod olur, çünki elektronlar ona doğru hərəkət edir. Zn²⁺ məhlulda mis elektroda, SO₄⁻ isə Zn elektroda doğru hərəkət edir.

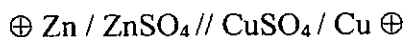
Qalvanik elementin ümumi elektrik hərəkət qüvvəsi (e.h.q.) E – elektrodlar arasındakı potensiallar fərqi ilə müəyyənləşdirilir. Bunun üçün elektrod düzəldilən metalların standart elektrod potensiallarının qiymətini bilmək lazımdır:



Həmişə böyükdən kiçiyi çıxırlar:

$$E = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V.}$$

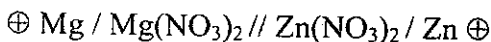
Bu prosesi sxematik olaraq aşağıdakı tənlik şəklində ifadə edirlər:





$$E (\text{e.h.q.}) = 1,1 \text{ V.}$$

Maqnezium-sink elektrodu üçün də yuxarıdakıları deyə bilərik:



$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ V}$$

$$E_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^0}^0 = -2,34 \text{ V}$$

$$E = E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0}^0 - E_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}^0}^0$$

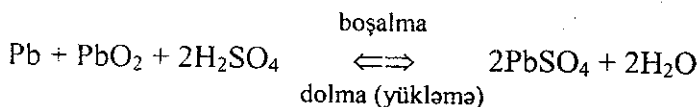
$$E = -0,76 - (-2,34) = +1,61 \text{ V}$$

Son zamanlarda elə qalvanik elementlər yaratmaq üzərində işləyirlər ki, iş zamanı ucuz yanacaq (təbii qaz, kerosin, hidrogen) sərf olunsun. Belə qalvanik elementlərə termiki qalvanik elementlər deyilirlər.

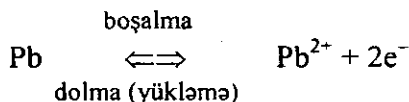
Akkumulyatorlar. Çoxlu sayda təkrar olunan və dönən proseslərlə işləyən elementlərə akkumulyatorlar deyilir. Onların boşalması zamanı kimyəvi enerji elektrik enerjisinə, dolması (yüklənməsi) zamanı isə əksinə elektrik enerjisi kimyəvi enerjiyə çevrilir.

Pb akkumulyatorda prinsipə 2 qurğuşun lövhə olur, biri PbO₂ ilə doldurulur və müsbət (+) elektrod olur. Digər Pb lövhə isə Pb ilə doldurulur, mənfi (-) elektrod rolunu oynayır.

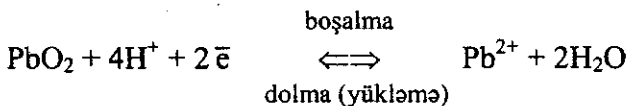
Dolma və boşalmanın ümumi tənliyi:



Mənfi qütbə



oksidləşmə reaksiyası gədir. Əmələ gələn Pb^{2+} anodda PbSO_4 şəklində çökür. Müsbət qütbədə



reduksiya gədir. Əmələ gələn PbSO_4 katod üzərinə yığılır. Yığılmış PbSO_4 doldurma zamanı katodda Pb-a, anodda isə PbO_2 -ə çevrilir. Akkumulyatorun

$$\text{e.h.q.} = E_{\text{PbO}_2+4\text{H}^+}^0 \text{ (anod)} - E_{\text{Pb}+\text{H}_2\text{SO}_4}^0 \text{ (katod)} = 1,68 - (-0,36) = 2,04\text{V}$$

Elektrod potensialı E^0 ilə işarə edilir və o, verilmiş elə elektrod prosesinin potensialıdır ki, orada iştirak edən maddələrin qatılıqları cəmi vahidə bərabər olsun. Əgər qatılıq 1 mol/l-dən fərqli olarsa, e.h.q.-ni Nernst düsturuna əsasən hesablamaq olar:

$$E = E^0 + \frac{RT}{n} \ln C$$

burada E-istənilən qatılıqlı məhlulun potensialı, E^0 -standart elektrod potensialı (metalın), n-metalın valentliyi, T-mütləq temperatur, R-universal qaz sabiti, C-metal ionlarının 1 litr məhlulda mollarla qatılığıdır. Qiymətləri yerinə yazsaq və qatılığı aktivliklə əvəz etsək:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c \qquad E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a$$

alarıq.

Elektrod potensialı 298 K və 1 atm. təzyiqdə gedən reduksiya prosesi üçün hesablanır. Aşağıdakı cədvəldə sulu məhlulda gedən bir sıra elektrod proseslərinin elektrod potensialları verilir (cədv.7.1).

Ühd.öl 7.1. Elektrod potensiallarının qiymətləri.

Elektrod prosesi	Elektrod potensialının tənliyi, φ
$\text{Li} + \bar{e} = \text{Li}$	$-3,045 + 0,059 \lg [\text{Li}^+]$
$\text{Pb}^+ + \bar{e} = \text{Pb}$	$-2,925 + 0,059 \lg [\text{Pb}^+]$
$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	$-2,925 + 0,059 \lg [\text{K}^+]$
$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	$-2,923 + 0,059 \lg [\text{Cs}^+]$
$\text{Ca}^{+2} + \bar{e} = \text{Ca}$	$-2,866 + 0,030 \lg [\text{Ca}^{2+}]$
$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	$-2,714 + 0,059 \lg [\text{Na}^+]$
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	$-2,363 + 0,030 \lg [\text{Mg}^{2+}]$
$\text{H}_2 + 2\bar{e} = 2\text{H}^-$	$-2,251 + 0,059 \lg [\text{H}^-]$
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	$-1,662 + 0,020 \lg [\text{Al}^{3+}]$
$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cr}$	$-0,913 + 0,030 \lg [\text{Cr}^{2+}]$
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	$-0,763 + 0,030 \lg [\text{Zn}^{2+}]$
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	$-0,403 + 0,059 \lg [\text{Cd}^{2+}]$
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	$-0,059$
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	$-0,337 + 0,030 \lg [\text{Cu}^{2+}]$
$\text{I}_2(\text{k}) + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	$-0,337 + 0,030 \lg [\text{I}^-]$
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	$-0,771 + 0,059 \lg [\text{Fe}^{3+}]$
$\text{Hg}_2^{+2} + 2\bar{e} = 2\text{Hg}$	$-0,788 + 0,030 \lg [\text{Hg}_2^{+2}]$
$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	$-0,799 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$
$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	$-0,854 + 0,030 \lg [\text{Hg}^{2+}]$
$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	$-1,2 + 0,030 \lg [\text{Pt}^{2+}]$
$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	$-0,498 + 0,020 \lg [\text{Au}^{3+}]$
$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}$	$-1,691 + 0,059 \lg [\text{Au}^+]$
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$-1,776 + 0,030 \lg [\text{H}_2\text{O}_2] - 0,059$
$\text{F}_2(\text{q}) + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	$-2,866 - 0,059 \lg [\text{F}^-]$

Cədvəldən göründüyü kimi metalların bir hissəsi mənfə (hidrogenə qədər), digər hissəsi isə müsbət standart potensiala malikdir. Buradan $\text{Me}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Me}$ tənliyinə uyğun qiymətləri çoxaldıqca sıraya düzsək, metalların gərginlik sırasını alırıq. Ən fəal metallar Mg-a qədər yerləşən metallardır, sudan hidrogeni çıxarırlar. Mg ancaq qaynar sudan hidrogeni çıxarır. Mg ilə Cd arasında yerləşən metallar sudan hidrogeni çıxara bilmirlər. Metallar üzərində oksid təbəqəsi əmələ gəlir ki, bu da onları oksidləşməkdən mühafizə edir. Al ilə hidrogen arasında yerləşən metallar turşulardan hidrogeni çıxarır.

Bu zaman bəzi metalların üzərində əmələ gələn oksid təbəqəsi onları mühafizə edir. Məs., Al-un üzərindəki oksid təbəqəsi onu bəzi turşulara qarşı davamlı edir. Pb 80%-li və ondan aşağı qatılıqlı H_2SO_4 -də həll olmur (PbSO_4 əmələ gəlidiyi üçün).

N.N.Beketov (1865) metalları elektrod potensiallarının qiymətinə görə düzmüş və gərginlik sırasını tərtib etmişdir. Gərginlik sırası ilk baxımda dövrü sistemlə uzlaşmır. Məs., dövrü sistemə görə $\text{K} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Li}$ istiqamətində aktivlik azalmalıdır.

Gərginlik sırasında isə ən aktiv litiumdur, kalium isə orta vəziyyətdə Li ilə Na arasında yerləşir. Zn və Cu bir-birinə yaxın yerləşməli olduğu halda gərginlik sırasında Zn misdən çox əvvəl yerləşir. Gərginlik sırasının tərkibində kimyəvi aktivliyin meyarı bərk metalın məhlulda hidratlaşmış ion şəklinə keçməsi üçün sərf olunan iş götürülür.

Bu iş üç enerjinin cəmindən ibarətdir: atomlaşma enerjisi (metal kristallarını izolə edilmiş atoma çevirmək), sərbəst atomların ionlaşma enerjisi və əmələ gələn ionun hidratlaşma enerjisi. Bunlardan ancaq ionlaşma enerjisi birbaşa elementin dövrü sistemdəki yerinə görə müəyyən edilir.

Litiumun gərginlik sırasında əvvəl yerləşməsinin səbəbi kiçik ölçülü ion olan Li^+ ətrafında yaratdığı sahənin qüvvətli olması nəticəsində hidratlaşma zamanı daha çox enerji ayrılmasıdır. Metallik mis daha möhkəm kristallik qəfəs yaratdığından (bunu onların əriməsində görmək olar: Zn 419,5°C-də, mis isə 1083°C-də əriyir) onun atomlaş-

ma enerjisi də böyük olacaq. Bu öz növbəsində yuxarıdakı 3 enerjinin cəminə öz təsirini göstərir.

Metalların gərginlik sırası

Li	Rb	K	Cs	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ti ²⁺	Mn ²⁺
Cr ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺
H	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Cu	Hg ₂ ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺	Au ⁺

§ 7.5. Elektroliz

Elektrokimyəvi sistemdən sabit cərəyan keçdikdə gedən proseslərin cəminə elektroliz deyilir. Burada elektrokimyəvi sistem dedikdə, ərintiyə və ya elektrolit məhluluna salınmış iki elektrod nəzərdə tutulur. Elektroliz zamanı reaksiya elektrik enerjisi hesabına gedir. Məs., MgCl₂ ərintisindən cərəyan buraxdıqda $Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg^0$ maqnezium kationu mənfi qütbə doğru hərəkət edib, oradan elektron alaraq reduksiya olunur. Cl⁻ ionları isə müsbət qütbə doğru hərəkət edərək oksidləşirlər. Əvvəlcə atomar xlor alınır:

$2Cl^- = 2Cl + 2\bar{e}$. Sonra xlor atomları birləşərək Cl₂ əmələ gətirirlər.

Oksidləşmə gedən elektrod anod, reduksiya gedən elektrod isə katod adlanır (qalvanik elementdə olduğu kimi). Lakin qalvanik elementdə əksinə olaraq bu zaman katod mənfi, anod isə müsbət yüklənir.

Sulu məhlulların elektrolizi zamanı isə yadda saxlamaq lazımdır ki, elektrolitin ionlarından başqa sistemdə H⁺ və OH⁻ ionları da vardır və bunlar arasında da mübadilə reaksiyası ola bilər. Eyni zamanda H⁺ ionları katoda və OH⁻ ionları isə anoda doğru hərəkət edəcəkdir.

Katod və anodda gedən proseslər elektrokimyəvi sistemin elektrod potensiallarından asılıdır. O, proseslər gedəcəkdir ki, minimum enerji sərf olunsun. Məs., anodda birinci növbədə ən az elektrod potensialı olanlar oksidləşəcək, katodda isə ən yüksək elektrod potensialı olanlar reduksiya olunacaqdır. Anodda gedən proseslər: Bu mühi-

tin pH-nın qiymətindən asılıdır.



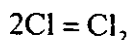
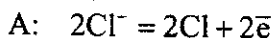
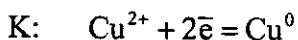
$$E_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229 \text{ V.}$$

Suyun oksidləşməsinin standart potensialı 1,229V olduğundan oksigenli turşuların oksidləşməsi ondan (1,229V) yüksək, yəni $2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8 + 2\bar{e}$ (2,01 V) olduğundan axırncı proses getməyəcək. Lakin, oksigensiz turşularda $E_{\text{H}_2\text{O}}^0$ çox vaxt $E_{\text{turşu}}^0$ -dan böyük olur. Belə ki, oksigensiz turşuların (HF başqa, onun üçün $\Delta E^0 = 2,866 \text{ V}$) HCl, HBr, HI elektrolizi zamanı anodda halogen ayrılır. Cl_2 anoddan ayrılması ($E_{\text{HCl}}^0 = 1,36 \text{ V}$ qiymətinin ($E_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ V}$ çox olmasına baxmayaraq) ümumi prinsipə əks olur, çünki anod oksigen alınmasını ləngidir. Bu dediklərimiz inert anodla elektroliz halına aiddir. Fəal anod olduqda, anod metalının elektrokimyəvi oksidləşməsi prosesi də gedir.

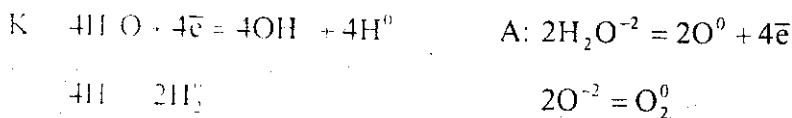
Katodda gedən proseslər. Burada H^+ ionunun reduksiya prosesinin potensialı nəzərə alınmalıdır. Neytral mühitdə $E = -0,0597 = -0,41 \text{ V}$.

Buradan belə çıxır ki, elektrod potensialları $-0,41 \text{ V}$ -dan böyük olan metalların $\text{pH} = 7$ olduqda, elektrolizi zamanı katodda metallar ayrılmağa başlayacaqlar; əksinə $-0,41 \text{ V}$ -dan kiçik qiymət alan metallar olduqda katoddan hidrogen ayrılacaqdır (gərginlik sırasının əvvəlki elementləri Ti-a qədər). $-0,41 \text{ V}$ -a yaxın potensialı olan metalların (Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) elektrolizi zamanı şəraitdən (temperatur, qatılıq, cərəyan sıxlığı və s.) asılı olaraq ya metal, ya H_2 və ya da hər ikisi ayrılacaqdır. Turş məhlullarda isə hidrogen ionunun yüksüzləşməsi gedir. Bir neçə tipik elektroliz prosesinin sxemini nəzərdən keçirək.

Mis-xlorid (II) ərintisinin elektroliz sxemi:



K_2SO_4 sulu məhlulunun elektrolizi belə olacaqdır:



Katodda ayrılan K-un elektrod potensialı H-dən çox kiçik olduğundan, burada hidrogen ayrılacaqdır:

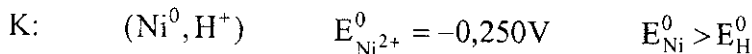
$$E_K^0 = -2,925V \quad E_H^0 = -0,41V.$$

Anodda isə

$$E_{SO_4}^0 = 2,01V \quad E_{H_2O}^2 = 1,229V.$$

olduğundan, oksigenin ayrılması gedəcəkdir. Fəal elektrod olduqda elektrodun özü də elektrolizdə iştirak edir.

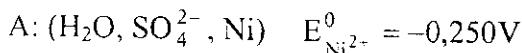
$NiSO_4$ -ün (Ni anodla) sulu məhlulunun elektrolizinin sxemi:



olduğundan

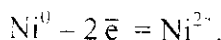


gedərək katodda Ni ayrılacaq.



$$E_{H_2O}^0 = 1,229V, \quad E_{2SO_4^{2-}}^0 = 2,01V$$

olduğundan Ni oksidləşəcək və həll olacaq:



Bu elektroliz prosesindən Ni təmizlənməsi məqsədilə istifadə edilir. Bu zaman anod «çirkli» metallardan götürülür, nazik katod

üzərində isə təmiz metal toplanır. Həll olan anodların metalların üzərini başqa metal örtüyü ilə örtülməsində də istifadə edilir. Bunu **qalvanostegiya** adlandırırlar.

Elektroliz zamanı məhlul elektrik cərəyanı keçirmir və əslində bu zaman anodun aldığı elektronlar katoda keçir; onların sayı vahid zamanda katodun verdiyi elektronların sayına bərabərdir. Məhlulun şərti «elektrik keçirmə» qabiliyyəti oradakı ionların qatılığından, yükündən və mütəhərrikiyindən asılıdır.

Temperatur artdıqca həm ionların sayı, həm də onların mütəhərrikiyi artır.

§ 7.6. Elektroliz qanunları

1. Elektroliz zamanı elektrodda ayrılan maddənin miqdarı məhluldan keçən elektrik cərəyanının miqdarı ilə düz mütənasibdir:

$$m = kQ$$

burada m -maddənin miqdarı (q , kq); Q -cərəyanın miqdarı (KI).

2. Elektrik cərəyanının eyni miqdarı, elektroliz zamanı ekvivalent miqdarda müxtəlif maddələr ayırır, və ya hər hansı maddənin bir ekvivalentini ayırmaq üçün eyni miqdarda elektrik cərəyanı yəni 96485 (96500) kulon tələb olunur.

O , F ilə işarə edilir və Faradey ədədi adlanır. F -bir ekvivalent maddə ayırmaq üçün tələb olunan cərəyanın miqdarıdır:

$$m = \frac{EQ}{F}$$

burada, m -ayrılan maddənin kütləsi, E -maddənin ekvivalent kütləsi (qramla), Q -elektroliz zamanı elektrolitdən buraxılan cərəyanın kulonla miqdarıdır. $Q = It$ olduğundan, burada, J -cərəyan şiddəti (amper ilə), t -elektroliz müddəti (san. ilə)

$$m = \frac{EJt}{96500} \quad (1)$$

$t = \frac{A}{B}$ olduğundan

$$m = \frac{AJt}{96500B} \quad (2)$$

olur, burada, B-valentlik.

(1) və (2) ifadələri elektroliz qanunlarının riyazi ifadələridir. (1)-dən ekvivalent kütləsini, (2)-dən isə atom kütləsini tapmaqda istifadə edilir.

İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: «Высшая школа», 1988.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: «Химия», 1981.
3. Хомяков К.Г. Лекции по общей химии. – М.: изд-во «МГУ», 1966, т.1.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: «Химия», 1973, т. 1, 2.
5. Общая химия. Под редакцией Соколовской Е.П., Вовченко Г.Д., Гузея Л.С. – М.: изд-во «МГУ», 1980.
6. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. – М.: «Высшая школа», 1998.
7. Угай Я.А. Общая химия. – М.: «Высшая школа», 1984.
8. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. – М.: «Мир», 1968.
9. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. – М.: «Химия», 1976.
10. Крестов Г.А. Теоретические основы неорганической химии. – М.: «Высшая школа», 1987.
11. Кемпбел Дж. Современная общая химия. – М.: «Мир», 1975.
12. Полинг Г.Л. Общая химия. – М.: «Мир», 1974.
13. Ахметов Н.С. Актуальные вопросы курса неорганической химии. – М.: «Просвещение», 1991.
14. Общая химия. Под редакцией Е.М.Соколовской и др. 2-е изд. пер. и доп. – М.: изд-во «МГУ», 1980.
15. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. – М.: изд-во «МГУ», 1991, ч. 1.
16. Хаускрофт К., Констебел Э. Современный курс общей химии. Изд.: «Мир», 2002, т. 1, 2, 539 с.
17. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: «Высшая школа», 1998.

MÜNDƏRİCAT

ÖN SÖZ	3
KİMYANIN İNKİŞAF MƏRHƏLƏLƏRİ	4

I HİSSƏ. KİMYANIN NƏZƏRİ ƏSASLARI

I FƏSİL

KİMYƏVİ ANLAYIŞLAR VƏ

KİMYANIN ƏSAS QANUNLARI..... 9

§ 1.1. Atom molekul təliminin meydana gəlməsi və inkişafı	9
§ 1.2. Bir sıra kimyəvi terminlər.....	10
§ 1.3. Maddə kütləsinin saxlanması qanunu	11
§ 1.4. Tərkibin sabitlik qanunu	11
§ 1.5. Ekvivalentlər qanunu	14
§ 1.6. Sadə nisbətlər (Dalton) qanunu	16
§ 1.7. Həcmi nisbətlər qanunu	17
§ 1.8. Avoqadro qanunu	17
§ 1.9. Daltonun qazların parsial təzyiqi qanunu	18
§ 1.10. Qaz halında olan maddələrin molekul kütləsinin təyini	20
§ 1.11. Atom kütlələrinin təyini üsulları.....	21

II FƏSİL

ATOMUN QURULUŞU VƏ

D.İ.MENDELEYEVİN DÖVRÜ QANUNU. DÖVRÜ SİSTEM. 23

§ 2.1. Atomun mürəkkəbliyi.....	23
§ 2.2. Hidrogen atomunun spektrləri və quruluşu	29
§ 2.3. Bor nəzəriyyəsinin inkişafı. Atomun quruluşu haqqında müasir təsəvvürlər	34
§ 2.4. Mikrohissəciklərin – foton və elektronun ikili təbiəti	35
§ 2.5. Dalğa tənliyi və dalğa funksiyası.....	37
§ 2.6. Heyzenberqin qeyri-müəyyənlik prinsipi	38
§ 2.7. Atomun quruluşunun kvant mexanikasına görə izahı.....	39
§ 2.8. Atom orbitalları	40
§ 2.9. Atom spektrləri	42
§ 2.10. Orbital elektron sıxlığının radial paylanması.....	45
§ 2.11. Atomda energetik səviyyələrin elektronlarla dolma ardıcılığı	47

§ 2.12. Atomların elektron quruluşu.....	48
§ 2.13. Böyük dövrlərin elementləri.....	51
§ 2.14. Dövri qanun və elementlərin xassələrindəki dövrilik.....	52
§ 2.15. Dövri sistemin sonrakı inkişafı.....	54
§ 2.16. Dövri sistemin quruluşu.....	56
§ 2.17. Qruplar və yarımqruplar.....	57
§ 2.18. Kimyəvi elementlərin xassələrindəki dövrilik.....	58
§ 2.19. Atom və ion radiusları.....	61
§ 2.20. İkinci dövrilik.....	62
§ 2.21. Nüvənin quruluşu. İzotop, izobar və izotonlar.....	64

III FƏSİL

KİMYƏVİ ƏLAQƏ VƏ MADDƏNİN QURULUŞU..... 67

§ 3.1. Kimyəvi əlaqə.....	67
§ 3.2. Valent əlaqə üsulu (VƏÜ).....	71
§ 3.3. VƏÜ görə valentlik.....	72
§ 3.4. Hibridləşmə nəzəriyyəsi.....	76
§ 3.5. Molekulyar orbital üsulu (MOÜ).....	77
§ 3.6. Müxtəlif nüvəli (heteronüvəli) ikiatomlu molekullar.....	82
§ 3.7. Üçatomlu heteronüvəli xətti birləşmələrin MO.....	83
§ 3.8. Metallik əlaqə.....	84
§ 3.9. Hidrogen əlaqəsi.....	85
§ 3.10. Molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi.....	87
§ 3.11. Donor-akseptor əlaqəsi.....	87
§ 3.12. Koordinasiya ədədi (KƏ).....	89
§ 3.13. Kompleks birləşmələr.....	90
§ 3.14. Kompleks birləşmələrin adlandırılması.....	92
§ 3.15. Kompleks birləşmələrdə izomerlik.....	92
§ 3.16. Kompleks birləşmələrdə kimyəvi əlaqə.....	93
§ 3.17. Kompleksmələgəlmənin valent əlaqə üsulu (V.Ə.Ü) ilə izahı.....	94
§ 3.18. Kompleks birləşmələrdə molekulyar orbitallar.....	97
§ 3.19. Bərk maddələr kimyası. Zona nəzəriyyəsinin əsasları. Maddələrin aqreqat halları.....	99
§ 3.20. Kristal formanın kimyəvi tərkiblə əlaqəsi.....	101
§ 3.21. Kristallik qəfəs.....	101
§ 3.22. Qəfəsin quruluşu və ion radiusları.....	102
§ 3.23. Kristal qəfəsin davamlılığı.....	103
§ 3.24. Maye halın xüsusiyyətləri.....	105

§ 3.25. Kristallarda zona nəzəriyyəsi.....	106
--	-----

IV FƏSİL

TERMODİNAMİKA VƏ KİMYƏVİ

REAKSİYALARIN ENERGETİKASI 109

§ 4.1. Termokimyayın anlayışları. Hess qanunu	109
§ 4.2. Daxili enerji və entalpiya. Termodinamikanın birinci qanunu	112
§ 4.3. Gibbs enerjisi və entalpiya. Termodinamikanın ikinci qanunu	113
§ 4.4. Entropiya	114
§ 4.5. Hess qanunundan çıxan nəticələr.....	116

V FƏSİL

KİMYƏVİ KİNETİKA.

KİMYƏVİ REAKSİYANIN SÜRƏTİ 118

§ 5.1. Kimyəvi kinetikanın əsasları	118
§ 5.2. Kimyəvi kinetika və kimyəvi tarazlıq.....	119
§ 5.3. Arrhenius tənliyi. Kimyəvi reaksiyanın aktivləşmə enerjisi.....	123
§ 5.4. Katalizatorun reaksiya sürətinə təsiri.....	126
§ 5.5. Kimyəvi tarazlıq. Le-Şatelye prinsipi.....	127

VI FƏSİL

MƏHLULLAR..... 131

§ 6.1. Mayelərin quruluşu.....	131
§ 6.2. Məhlullar haqqında nəzəriyyələr	133
§ 6.3. Məhlulların qatılığı və qatılığın ifadə üsulları	138
§ 6.4. Məhlulların xassələri. Məhlulların donma və qaynama temperaturları	140
§ 6.5. Raul qanunundan kənar çıxımlar.....	142
§ 6.6. Osmos hadisəsi. Osmos təzyiqi. Vant-Hoff qanunları.....	144
§ 6.7. Elektrolit məhlulları. Raul və Vant-Hoff qanunlarının ifadəsi	146
§ 6.8. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi və onun əsas müddəaları.....	147
§ 6.9. Dissosiasiya dərəcəsi və elektrolitlərin növləri	148
§ 6.10. Turşu və əsasların dissosiasiyası	149
§ 6.11. Suyun ionlaşması. Hidrogen göstəricisi.....	151
§ 6.12. Hidroliz	153
§ 6.13. Turşular və əsaslar.....	158

VII FƏSİL

OKSİDLƏŞMƏ-REDUKSIYA REAKSIYALARI.

OKSİDLƏŞMƏ DƏRƏCƏSİ..... 162

§ 7.1. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları.....	162
§ 7.2. Ən mühüm oksidləşdirici və reduksiyaedicilər.....	163
§ 7.3. Oksidləşmə-reduksiya proseslərinə təsir edən amillər.....	166
§ 7.4. Kimyəvi enerji mənbələri. Elektrokimyəvi proseslər.....	167
§ 7.5. Elektroliz.....	174
§ 7.6. Elektroliz qanunları.....	177
İstifadə olunmuş ədəbiyyat.....	179

«Elm və təhsil» nəşriyyatının direktoru:
professor Nadir MƏMMƏDİ

Çapa imzalanmış **15.01.2014**
Şərti çap vərəqi **4**. Sifariş № **15**.
Kağız formatı **70x100 1/32**. Tiraj **300**.

*Kitab «Elm və təhsil» nəşriyyat-poliqrafivə müəssisəsində
hazır diapozitivlərdən çap olunmuşdur.*

E-mail: nurlan1959@gmail.com

Tel: 497-16-32; 050-311-41-89

Ünvan: Bakı, İçərişəhər, 3-cü Maqomayev döngəsi 8/4.