

Ya.A.Uqay

ÜMUMİ KİMYA

Universitetlərin kimya
fakültələri üçün

DƏRSLİK

Rus dilindən tərcümə edən
D.M.Babanlı
Tərcümənin elmi redaktoru
M.B.Babanlı

“Çaşıoğlu” nəşriyyatı

BAKİ - 2004

Y.A. Uqay

54
U 33

Ya.A.Uqay. Ümumi kimya. Dərslik. Rus dilindən tərcümə.
Bakı: "Çaşıoğlu" nəşriyyatı, 2004, 300 səh.

Kitab Rusiya ali məktəblərinin kimya fakültələrində tədris edilən "Ümumi kimya" kursunun proqramı əsasında yazılmışdır və respublikamızın universitetlərinin müvafiq proqramını kifayət qədər dolğun əhatə edir. Dərslikdə kimyanın fundamental nəzəriyyə və qanunlarının müasir traktovkası verilmişdir. Kitabın müxtəlif bölmələrində - kimyəvi rəbitənin təbiəti, molekullararası qarşılıqlı təsir və kompleksinləşmə, kimyəvi proseslər haqqında təlimin əsasları, maddələrin aqreqat halları və məhlullar haqqında müasir tələblər səviyyəsində yığcam məlumat verilmişdir. Əksər mövcud dərsliklərdən fərqli olaraq, müasir qeyri-üzvi materialşünaslığın əsasını təşkil edən bərk halın kimyasına, o cümlədən metallokimyaya xüsusi diqqət yetirilmişdir.

Tərcüməçi:

Dünya Məhəmməd qızı Babanlı

Elmi redaktor:

Məhəmməd Baba oğlu Babanlı - k.e.d., professor,
BDU-nin Ümumi və qeyri-üzvi kimya kafedrasının müdiri

26.10.29

U $\frac{1701000001 - 40}{658 (07) - 40}$

U $\frac{1701000000 - 968}{082 - 04}$

© "Çaşıoğlu" nəşriyyatı, 2004

TƏRCÜMƏÇİDƏN

Elmi tərcümə sahəsində bu ilk təcrübəmi, mənalı ömrlərinin yarım əsri ərzində Azərbaycan Maarifçiliyinə sədaqətlə xidmət etmiş əzizlərimə – **babam Baba müəllimə** və **nənəm Dünya xanıma** həsr edirəm.

D.M.Babanlı

ÖN SÖZ

Görkəmli Rusiya alimi Yakov Aleksandroviç Uqayın universitetlərin kimya fakültələrinin tələbələri üçün yazdığı bu kitab MDB məkanında ən populyar "Ümumi kimya" dərsliklərindən biridir. Kitabın 1977-ci ildə çapdan çıxmış ilk nəşri mütəxəssislər tərəfindən yüksək qiymətləndirildi və tez bir zamanda SSRİ universitetlərinin əsas dərsliklərindən birinə çevrildi. 1984-cü ildə kitabın ikinci, 1997-ci ildə isə üçüncü nəşri işıq üzü görmüşdür. Dərsliyin son nəşri təhsil islahatının tələblərinə müvafiq olaraq, müəllif tərəfindən yenidən işlənmiş və bakalavr təhsil pilləsinin proqramına uyğunlaşdırılmışdır. Bu nəşrin məzmunu və həcmi respublikamızın universitetlərində "Kimya" istiqamətinin "Ümumi kimya" fənninin proqramı ilə demək olar ki, tam uyğundur.

Diqqətinizə təqdim edilən bu kitab məhz "Общая и неорганическая химия" adı ilə çap edilmiş son nəşrin tərcüməsidir. Biz ilk mərhələdə həmin dərsliyin yalnız "ümumi kimya" bölməsini tərcümə etməyi lazım bildik, çünki yeni təhsil standartlarına uyğun olaraq universitetlərimizin kimya fakültələrində "ümumi kimya" kursu ayrıca fənn kimi tədris edilir.

Ümumi kimya yalnız qeyri-üzvi kimyanın deyil, bütün kimya bilikləri sisteminin fundamentini təşkil edir. Müvafiq dərsliklərin əsas vəzifəsi isə öyrənmələri bu fundamentin əsas bölmələri ilə, onları formalaşdıran müddəa, nəzəriyyə və qanunlarla tanış etmək, həmçinin bu bölmələr arasındakı dərin məntiqi əlaqəni açmaqdır. Ya.A.Uqayın "Ümumi kimya" kitabı bu vəzifənin öhdəsindən uğurla gəlir.

Kitabın ən diqqətəlayiq xüsusiyyətlərindən biri bərk halın kimyasına geniş yer verilməsidir. Bu, çox vacibdir, çünki müasir qeyri-üzvi materialşünaslığın bir çox yeni sahələrinin (klaster tipli

birleşmələr, yüksək temperaturlu ifrat keçiricilər, superion keçiriciləri, nanoölçülü kristallik və amorf maddələr, kompozitlər kimyası və s.) müvəffəqiyyətləri ilə əlaqədar olaraq hazırda bərk halın kimyası özünün yeni intibah dövrünü keçirir.

Kitabın bütün mətnində "tərkib-quruluş-xassə" qarşılıqlı əlaqəsi aparıcı xətt təşkil edir. Bu əlaqədən qeyri- molekulyar birleşmələr kimyasında, xüsusilə də metallokimyada, bərk məhlullar kimyasında, stexiometriyadan kənaraçıxmaların araşdırılmasında və s. məharətlə istifadə edilir.

Dərslik yüksək elmi-metodik səviyyədə yazılmışdır. Bununla yanaşı, tərcümə zamanı müəyyən mübahisəli, izahata ehtiyacı olan fikirlərə də rast gəlinmişdir. Belə hallarda səhifənin sonunda verilən lakonik tərcüməçi qeydləri oxucuya yaxşı yardımçı olur.

Hesab edirəm ki, müasir kimya bilikləri sisteminin çox uğurlu ümumiləşdirilməsi olan bu kitab ali məktəblərin kimya fakültələrinin tələbələri ilə yanaşı, müəllimlər, magistrantlar, aspirantlar, gənc tədqiqatçılar və ümumiyyətlə, kimyanın əsaslarını öyrənmək istəyənlərin hamısı üçün faydalı vəsait olacaqdır.

Tərcümənin elmi redaktoru
professor **M.B.Babanlı**

I FƏSİL

KİMYANIN FUNDAMENTAL QANUN VƏ NƏZƏRİYYƏLƏRİ

1.1. Kimyaya giriş

Müasir kimya təbiət elmlərindən biri olub, ayrı-ayrı fənlərin bütöv bir sistemidir: ümumi və qeyri-üzvi kimya, analitik kimya, üzvi kimya, fiziki və kolloid kimya, geokimya, kosmokimya və s.

Kimya- maddələrin tərkibinin və quruluşunun dəyişməsi ilə müşayiət olunan prosesləri, həmçinin bu proseslərin və materiyanın digər hərəkət formalarının qarşılıqlı keçidlərini öyrənən elmdir.

Beləliklə, kimyanın əsas obyektı maddələr və onların çevrilmələridir.

Materiyanın obyektiv reallıq kimi mövcudluğunun iki forması vardır: maddə və sahə. ***Maddə- elementar hissəciklərdən təşkil olunmuş, sükunət kütləsinə malik olan materiya formasıdır.*** Sükunət kütləsinə malik olan elementar hissəciklərə¹ elektron və pozitronlar (leptonlar), proton, neytron (nuklon), hiperonlar və digər ağır hissəciklər (barionlar) aid edilir. Kütləsinə görə leptonlar və nuklonlar arasında aralıq yer tutan hissəciklər mezonlar adlanır. Mezonlar və barionlar birlikdə adronlar adlanırlar. Son nəticədə, bütün maddələr atomlardan və deməli, elektron, proton və neytronlardan ibarətdir.

Maddədən fərqli olaraq, ***sahə-hissəciklərin qarşılıqlı təsirinin baş verdiyi material mühitdir.*** Məs., elektromaqnit sahəsində yüklü hissəciklər arasında, nüvə sahəsində isə nuklonlar arasında qarşılıqlı təsir baş verir və s. Materiyanın sahə forması bilavasitə kimyanın tədqiqat obyektı deyildir. O, kütləyə malik olsa da, ilk növbədə proseslərin energetik xarakteristikalarında təzahür edir.

Kimyanın tərifində materiyanın kimyəvi və digər hərəkət formaları arasında qarşılıqlı təsir xüsusi qeyd edilir. Hərəkət materiyanın

¹ Söhbət nisbi sükunət halından gedir, çünki mütləq sükunət mümkün deyil. Məs., fotonlar sükunət kütləsinə malik deyillər.

mövcudluq forması, onun ayrılmaz xassəsi- atributudur.

Kainatda baş verən rəngarəng hadisələr, onlar arasında keyfiyyət fərqlərinin olmasına baxmayaraq, hərəkətdə olan materiyanın müxtəlif forma və növləridir. Materiyanın hərəkətinin kimyəvi formasının spesifik cəhəti maddə tərkibinin dəyişməsidir. Maddənin əmələ gəlməsi və parçalanması prosesləri həmişə onların tərkibinin və quruluşunun dəyişməsi ilə baş verir. Bu zaman maddənin tərkibində olan atomlar arasındakı kimyəvi rabitələr qırılır və yeniləri əmələ gəlir.

Materiyanın hərəkətinin müxtəlif formaları qarşılıqlı əlaqəli və qarşılıqlı çevriləndir. İstiliyin və işıq şüalarının ayrılması ilə baş verən kimyəvi reaksiyalar geniş yayılmışdır. İstilik və işıq şüalanması digər fiziki hadisələrlə birlikdə fizikanın predmetini təşkil edir. Böyük rus alimi M.V.Lomonosov demişdir: "Fizikanı bilməyən kimyaçı gözüyumu axtarış aparan adama bənzəyir. Bu iki elm bir-biri ilə ələ bağlıdır ki, onların biri digərindən ayrı inkişaf edə bilməz". Bu fikir müasir dövrdə fiziki kimya və kimyəvi fizika elmlərinin güclü inkişafı ilə təsdiq olunur.

Materiyanın müxtəlif hərəkət formaları arasında sıx əlaqəyə başqa bir misal kimya və biologiyanın qarşılıqlı əlaqəsidir. Son illərdə biologiya elmi molekulyar biologiya sahəsində böyük nailiyyətlər əldə etmişdir. Kimya ilə biologiyanın sərhəddində yaranan digər elm sahələrinin – biokimyanın, bioüzvi kimyanın, biofiziki-, bioqeyri-üzvi kimyanın və s. yaranması və inkişafı kimyəvi və bioloji hadisələr arasındakı qarşılıqlı əlaqənin parlaq sübutudur.

Ümumiyyətlə, təbiət elmləri arasında qarşılıqlı əlaqə və təsir təbiətdə materiyanın müxtəlif hərəkət formaları arasındakı qarşılıqlı əlaqə və keçidlərin obyektiv nəticəsidir.

1.2. Ümumi kimya. Qeyri-üzvi kimya

***Qeyri-üzvi kimya-** Dövri sistemin elementlərinin və onların əmələ gətirdiyi basit və mürəkkəb maddələrin kimyasıdır.*

Qeyri-üzvi kimya ümumi kimyadan ayrılmazdır. Tarixən elmlərin bir-biri ilə qarşılıqlı təsirinin öyrənilməsi zamanı kimyanın əsas qanunları, reaksiyanın getməsinin ümumi qanunauyğunluqları, kimyəvi rabitə nəzəriyyəsi, məhlullar haqqında təlim və s. formalaşmışdır ki, bunlar da ümumi kimyanın predmetini təşkil edir. Beləliklə, *ümumi*

kimya, kimyəvi biliklərin fundamentini təşkil edən nəzəri təsəvvür və konsepsiyaları öyrənir.

Hazırda qeyri-üzvi kimya – kvant kimyası metodlarının, elektronların energetik spektrinin zona modelinin geniş tətbiqi, təsirsiz qazların birləşmələrinin kəşfi, unikal fiziki və kimyəvi xassələr kompleksinə malik olan materialların istiqamətli sintezi sahəsindəki müvəffəqiyyətlərlə əlaqədar olaraq, yeni intibah dövrü keçirir. Maddələrin kimyəvi quruluşu və xassələri arasındakı asılılıqların dərin tədqiqi əsasında qeyri-üzvi kimya özünün yeni – verilmiş xassələr kompleksinə malik qeyri-üzvi maddələrin alınması kimi əsas məsələsini müvəffəqiyyətlə həll edir.

Kimyanın ən mühüm təcrübi üsulu kimyəvi reaksiyalar üsulu dur. **Kimyəvi reaksiya**- müəyyən maddələrin, tərkibin və kimyəvi quruluşun dəyişməsi ilə başqa maddələrə çevrilməsi prosesidir.

Birincisi, kimyəvi reaksiya maddənin kimyəvi xassələrini tədqiq etməyə imkan yaradır. Bundan əlavə, kimyəvi reaksiyalara əsasən tədqiq olunan maddənin quruluşu haqqında dolayısı ilə fikir söyləmək olar. Maddələrin kimyəvi və kristallokimyəvi quruluşunun birbaşa təyini isə, əsasən fiziki tədqiqat üsullarının tətbiqi ilə əlaqədardır.

İkincisi, kimyəvi reaksiyalar əsasında qeyri-üzvi sintez həyata keçirilir. Son dövrlərdə qeyri-üzvi sintez, xüsusilə yüksək təmizlik dərəcəsinə malik birləşmələrin monokristal halında alınması sahəsində böyük nailiyyətlər qazanmışdır¹. Bu nailiyyətlər yüksək temperatur və təzyiqlərin, dərin vaakumun, yeni sintez metodlarının, metodik yeniliklərin və s. tətbiqi ilə əldə edilmişdir.

Kimyəvi reaksiyalar aparılması zamanı, həmçinin maddələrin qarışıqlardan təmiz halda ayrılması üçün *preparativ üsullardan* – çökdürmə, kristallaşdırma, süzmə, sublimasiya, buxarlandırma və s. indi də geniş istifadə edilir. Müasir dövrdə klassik metodların bir çoxu daha da təkmilləşdirilmişdir və yüksək təmizliyə malik maddələrin, unikal xassəli materialların alınma texnologiyalarında aparıcı rol oynayır. Buraya istiqamətlənmiş kristallaşma, yenidən kristallaşma, vakuumda sublimasiya, fraksiyalı qovma, qaz fazadan çökdürmə və s. metodları aid edilir. Müasir qeyri-üzvi kimyanın mühüm xüsusiyyətlərindən biri- yüksək təmizlikli maddələrin monokristallarının tədqiqidir.

¹ Tərc. qeydi: son on ildə qeyri-üzvi materialşünaslığın yeni mühüm sahələri- nanoölçülü fazalar kimyası, klaster tipli birləşmələr kimyası, yüksək temperaturu ifrat keçiricilər kimyası və s. geniş inkişaf edir.

Adətən, fiziki- kimyəvi analiz metodunu preparativ metodlarla qarşı- qarşıya qoyurlar. *Fiziki- kimyəvi analiz* metodu ərinti və məhlulların öyrənilməsində geniş tətbiq olunur. Belə sistemlərdə ayrı-ayrı maddələrin fərdi şəkildə alınması və xassələrinin tədqiqi əvəzinə, fiziki xassələrin tərkibdən asılılıqları öyrənilir. Nəticədə "tərkib-xassə" diaqramları qurulur ki, onların analizi sistemdə komponentlərin kimyəvi qarşılıqlı təsiri, birləşmələrin əmələ gəlməsi və xassələri haqında fikir söyləməyə imkan verir. Beləliklə, fiziki- kimyəvi analiz preparativ kimyaya əks olmayıb, onun tədqiqat üsullarını genişləndirir və tamamlayır.

Lakin hadisələrin mahiyyətini dərk etmək üçün yalnız təcrübi üsullar kifayət deyil. Lomonosov demişdir ki, həqiqi kimyaçı həm də nəzəriyyəçi olmalıdır, yalnız nəzəri- elmi analiz və ümumiləşdirmə yolu ilə Təbiət qanunları dərk edilir, nəzəriyyələr və hipotezlər irəli sürülür. Onlar da öz növbəsində, toplanmış təcrübi faktları izah etməyə imkan yaradır.

Müasir ümumi və qeyri- üzvi kimyada təcrübi materialların nəzəri analizi və dərk edilməsi, kimyəvi biliklər sisteminin yaradılması aşağıdakı nəzəriyyə və təlimlərə əsaslanır:

- 1) atomun quruluşunun kvant-mexaniki nəzəriyyəsi və elementlərin Dövri Sistemi;
- 2) kimyəvi quruluşun kvant-kimyəvi nəzəriyyəsi və maddələrin xassələrinin onların kimyəvi tərkibindən və quruluşundan asılılığı haqqında təlim;
- 3) kimyəvi termodinamika anlayışlarına əsaslanan kimyəvi tarazlıq təlimi.

1.3. Kimyanın fundamental nəzəriyyə və qanunları

Kimya və təbiət elmlərinin əsas ümumiləşdirmələri sırasına atom-molekul təlimi, kütlə və enerjinin saxlanması qanunu, Dövri Sistem və kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi daxildir.

Atom-molekul təlimi. Atom-molekul təliminin və maddə kütləsinin saxlanması qanununun müəllifi, böyük rus alimi M.V.Lomonosov elmi kimyanın yaradıcılarından biridir. Lomonosov maddə quruluşunun iki pilləsini dəqiq fərqləndirirdi: elementlər (müasir təsəvvürlərə görə-atomlar) və korpuskullar (molekullar). Lomono-

sova görə, bəsit maddələrin molekulları eyni element atomlarından, mürekkəb maddə molekulları isə müxtəlif element atomlarından təşkil olunmuşdur. Lakin atom-molekul təlimi yalnız XIX əsrin əvvəllərində – kimyada Dalton atomistikasının təsdiqindən sonra tam qəbul edilmişdir. Həmin dövrdən başlayaraq, kimyanın tədqiqat obyekti molekullar olmuşdur. Hal-hazırda da müasir üzvi kimya molekullar kimyası olaraq qalır, qeyri-üzvi maddələrin böyük əksəriyyəti isə molekulyar quruluşa malik deyil. Belə maddələrdə makrocisimlər ya eyni bir kimyəvi element atomlarından, ya da müxtəlif elementlərin atomlarından təşkil olunan sistemlərdir. Bərk maddələrin mövcudluğunun qeyri-molekulyar formasının kimyada qəbul edilməsi kimyəvi atomistikanın bəzi müddəalarına yenidən baxılmasına, kimyanın əsas qanun və anlayışlarının modernləşdirilməsinə səbəb olmuşdur.

Kütlə və enerjinin saxlanması qanunu. 1760-cı ildə Lomonosov maddə kütləsinin və enerjinin saxlanması qanununu vermişdir: "Təbiətdə baş verən bütün çevrilmələr mahiyyətə elədir ki, bir cisimdən nə qədər nə isə ayrılırsa, o qədər də digərinə keçir. Məs., müəyyən yerdə materiya nə qədər azalırsa, başqa bir yerdə o qədər artır".

Lakin XX əsrin əvvəllərinə qədər bu qanunlara, adətən ayrı-ayrılıqda, bir-birindən asılı olmadan baxılmışdır. Maddə kütləsinin saxlanması qanunu, əsasən kimyada, enerjinin saxlanması qanunu isə fizikada tətbiq olunmuşdur.

1905-ci ildə müasir fizikanın əsasını qoyan A.Eynşteyn göstərmişdir ki, kütlə və enerji arasında aşağıdakı kimi əlaqə vardır:

$$E = mc^2, \quad (I.1.)$$

burada E - enerji, m - kütlə, c - vakuumda işıq sürətidir (mütənasiblik əmsalı). Vakuumda işıq sürətinin kvadratının olduqca böyük qiymətə malik olması ona gətirib çıxarır ki, kütlənin çox cüzi dəyişməsi böyük enerji dəyişməsinə səbəb olur. Məs., (I.1) ifadəsinə görə, enerjinin 1 kC dəyişməsi kütlənin $2 \cdot 10^{-10}$ q dəyişməsinə uyğundur. Əgər kimyəvi reaksiyaların istilik effektinin 100 kC tərtibində olmasını nəzərə alsaq, onda belə reaksiyalar nəticəsində kütlənin dəyişməsi $10^{-8} - 10^{-9}$ q olmalıdır. Bu kəmiyyətlər kimyada kütlənin təyin olunma üsullarının həssaslığından qat-qat kiçikdir.

Beləliklə, (I.1) ifadəsindən görünür ki, kimyəvi reaksiyalar enerji effektinə (ekzotermiki və ya endotermiki) malik olduğundan on-

lar, əslində kütlənin dəyişməsi ilə müşayiət olunurlar. Lakin bu dəyişikliklər nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçikdir. Kütlənin hiss olunacaq dərəcədə dəyişməsi milyonlarla və milyardlarla kilocoul enerji effektivə malik olan nüvə çevrilmələrində müşahidə olunur.

Dövri Qanun. Qeyri-üzvi kimyanın ən mühüm məsələsi elementlərin xassələrinin öyrənilməsi və onların bir-biri ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirinin ümumi qanunauyğunluqlarının aşkar edilməsidir. Bu problemin həllində ən böyük elmi ümumiləşdirmə Dövri Qanunu kəşf edən və elementlərin Dövri Sistemini yaradan böyük rus alimi D.İ.Mendeleyevə məxsusdur. Yalnız bu kəşf nəticəsində kimyada bir çox yeni faktların qabaqcadan söylənilməsi mümkün olmuşdur.

Mendeleyevin Dövri Qanunu kimyəvi elementlərin təbii sistematikasının əsasını təşkil edir. *Kimyəvi element- nüvəsinin yükü eyni olan atomlar toplusudur*¹. Kimyəvi elementlərin xassələrinin dəyişmə qanunauyğunluqları Dövri Qanunla müəyyən olunur. Dövri Qanunun fiziki mahiyyətini atomun quruluşu haqqında təlim izah etmişdir. Məlum olmuşdur ki, elementlərin və onların birləşmələrinin xassələrinin dəyişməsinin dövrüliyü onların elektron quruluşunun dəyişməsinin dövrüliyü ilə əlaqədardır. Bir çox kimyəvi və fiziki xassələr elektron təbəqələrinin quruluşundan kəskin asılıdır. Ona görə də Dövri Qanun elementlərin və onların birləşmələrinin xassələrinin – turşu-əsas, oksidləşmə-reduksiya, katalitik, kompleksmələgəlmə, yarımcəqirici, metallokimyəvi və s. xassələrin öyrənilməsinin elmi əsasını təşkil edir.

Elementlərin Dövri Sistemi atomun quruluş nəzəriyyəsi ilə yanaşı, təbii və süni radioaktivliyin, nüvə proseslərinin izahında da çox böyük rol oynamışdır. Dövri Sistem urandan və plutoniumdan sonra gələn ağır elementlərin sintezində, geokimya və kosmokimyada həlledici rol oynayır. Dövri Qanun və Dövri Sistem dayanmadan inkişaf edir və dəqiqləşdirilir. Dövri qanunun yeni tərif buna sübutdur: *elementlərin xassələri, eyni zamanda onların birləşmələrinin forma və xassələri onların atomlarının nüvəsinin yükündən dövrü sürətdə asılıdır*. Beləliklə, elementin və onun birləşmələrinin xassələrinin asılı olduğu əsas argument atom kütləsi deyil, nüvənin yüküdür.

"Kimyanın əsasları" kitabında Mendeleyev yazırdı: "Dövri Qanunu yalnız yeni əlavələr deyil, həm də təkmilləşdirmələr, yenidən

¹ *Tərc. qeydi:* Əslində bu tərif o qədər də dəqiq deyil. Kimyəvi element, nüvəsinin yükü eyni olan, atom kütləsinə görə isə fərqlənə bilən atom növüdür.

işləmələr gözləyir... Görünür ki, gələcəkdə Dövri Qanunu məhv olmaq təhlükəsi deyil, yalnız tamamlanma və inkişaf gözləyir". Dövri Qanunun yaradıcısının bu sözləri müasir dövrdə tamamilə təsdiq olunur.

Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi. *Kimyanın əsas məsələsi - maddənin kimyəvi quruluşu ilə onun xassələri arasında asılılığın öyrənilməsidir.* Maddənin xassələri onun kimyəvi quruluşunun funksiyasıdır. A.M. Butlerova qədər belə hesab olunurdu ki, maddənin xassələri onun vəsfi və miqdarı tərkibi ilə müəyyən olunur. O, ilk dəfə olaraq, kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin əsas müddəasını aşağıdakı kimi ifadə etmişdir: *mürəkkəb hissəciyin kimyəvi təbiəti, onu təşkil edən elementar hissəciklərin miqdarı və kimyəvi quruluşu ilə müəyyən olunur.* Bu məşhur müddəa haqlı olaraq, Butlerov qanunu adlandırılı bilər. Bu qanuna görə, molekulun xassələri onu təşkil edən atomların təbiəti və miqdarı, həmçinin molekulun kimyəvi quruluşu ilə müəyyən edilir.

Beləliklə, ilk dövrlərdə kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi molekulyar quruluşlu kimyəvi birləşmələrə aid idi. Məhz ona görə də bu nəzəriyyə üzvi birləşmələrin quruluş nəzəriyyəsi hesab edilirdi. Həlbuki, Butlerov öz nəzəriyyəsini (1861) ümumkimyəvi nəzəriyyə hesab etmiş və onun əsaslandırılması üçün həm üzvi, həm də qeyri-üzvi kimyadan misallar gətirmişdir.

Bərk qeyri-üzvi maddələrin kimyası müəyyən etmişdir ki, bu maddələrin də mühüm xassələri onların kimyəvi quruluşundan asılıdır. Kimyəvi quruluş anlayışının özü isə yalnız molekullara deyil, həm də qeyri-molekulyar quruluşlu maddələrə tətbiq oluna bilər. Bu düzgündür, çünki kimyəvi quruluş anlayışı geniş mənada maddənin daxili quruluşu – strukturu deməkdir. İstənilən maddə isə, onun atomlarının diskret molekullar əmələ gətirib gətirməməsindən asılı olmayaraq, müəyyən quruluşa malikdir. Ona görə də təsadüfi deyil ki, kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi qeyri-üzvi kimyanın kompleks birləşmələr kimyası, qeyri-üzvi polimerlər kimyası, yarımkəçiricilər kimyası və s. bölmələri üçün həlledici əhəmiyyətə malikdir.

Hazırda Butlerov nəzəriyyəsi kimyəvi birləşmələrin xassələri-nin onların quruluşundan asılılığını əks etdirən fundamental ümumkimyəvi nəzəriyyə hesab edilir. Bu nəzəriyyə atom-molekul təliminin davamı və inkişafıdır. Onun yaradılmasından yüz ildən də artıq dövr keçdikdən sonra fizikanın nəzəriyyə və təcrübə metodlarının kimyəvi obyektlərə tətbiqi nəticəsində kimyəvi quruluş anlayışının özü daha dərinlən və dolğun dərk edildi. İndi kimyəvi quruluş dedikdə, yalnız

atomların valent rabitələri və onların maddə daxilində qarşılıqlı təsiri deyil, həm də rabitələrin istiqaməti və möhkəmliyi, atomlararası məsafələr, elektron sıxlığının paylanması, atomların effektiv yükləri və s. nəzərdə tutulur. Kimyəvi quruluş ilk növbədə, qarşılıqlı əlaqədə olan atomlar arasındakı kimyəvi rabitənin xarakteri ilə müəyyən olunur. Ona görə də *kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin əsasını kimyəvi rabitə haqqında təlim təşkil edir.*

Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin sonrakı inkişafı haqqında Butlerov yazmışdır: "Öz-özlüyündə aydındır ki, biz kimyəvi enerjinin təbiətini, atomun hərəkətini daha yaxından bildikdə- mexanika qanunları da burada öz tətbiqini tapdıqda- məhz o zaman kimyəvi quruluş təlimi bütün əvvəlki kimya nəzəriyyələri kimi süquta uğrayacaq, o, nəzəriyyələrin böyük əksəriyyəti kimi məhv olmaq, itmək üçün yox, dəyişilmiş halda yeni, daha geniş təsəvvürlərə daxil olmaq üçün süqut edəcək".

Beləliklə, kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin müəllifi atom aləminin mexanikasının (yəni kvant mexanikasının) öz nəzəriyyəsinə tətbiqini əvvəlcədən görürdü. Məhz kvant mexanikasının maddə quruluşu problemlərinə tətbiqi Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinə yeni, daha yüksək pilləyə qaldırdı. Yalnız bir məsələdə Butlerov səhv edirdi: onun nəzəriyyəsi məhv olmadı, o, müasir kimyanın fundamentini təşkil edən ümumkimyəvi nəzəriyyəyə çevrildi.

II FƏSİL

KİMYƏVİ ATOMİSTİKA. ƏSAS QANUN VƏ ANLAYIŞLAR

2.1. Dalton atomistikası

Lomonosovdan sonra ingilis alimi Dalton kimyada atomistik fikirləri geniş inkişaf etdirmişdir. Dalton təliminin (1803) əsas müddəaları aşağıdakılardır:

1. Maddələr çox kiçik bölünməz hissəciklərdən—atomlardan təşkil olunmuşdur. Kimyəvi reaksiyalar zamanı atomlar parçalanmır və yenidən yaranmır. Bəsit maddənin bütün atomları forma və kütləcə eynidir.

2. Mürekkəb maddələr atomlardan ibarətdir və sonuncular reaksiyalar zamanı bəsit maddə atomlarına parçalanmırlar. Mürekkəb atomda bəsit atomların nisbəti sadə ədədlər nisbəti kimidir: 1:1; 1:2 və s. Mürekkəb atomun kütləsi onu təşkil edən bəsit atomların kütlələri cəminə bərabərdir.

Dalton bəsit və mürekkəb atomlar arasında heç bir keyfiyyət fərqi görmürdü və uyğun olaraq, maddənin iki quruluş səviyyəsi olmasını (atom və molekul) qəbul etmirdi. Bu mənada Dalton atomistikası Lomonosovun element-korpuskulyar konsepsiyası ilə müqayisədə bir pillə geridə idi¹. Dalton atomistikasında mərkəzi yeri atom kütləsi haqqında təlim tutur. Çox düzgün olaraq, Dalton atomların mütləq kütləsinin olduqca kiçik olduğunu nəzərə almış və nisbi atom kütləsi anlayışını daxil etmişdir. Nisbi atom kütləsini təyin etmək üçün o, ən yüngül atomun—hidrogenin kütləsini vahid qəbul etmişdir.

Beləliklə, ilk dəfə olaraq Dalton *elementin atom kütləsini, verilmiş elementin atom kütləsinin hidrogen atomunun kütləsinə nisbəti kimi təyin etmişdir*. O, həmçinin ilk dəfə olaraq 14 elementin atom kütlələ-

¹ Tərc. qeydi: Əslində Dalton təlimindəki «mürekkəb atom» anlayışı müasir molekul anlayışı ilə eynidir.

rinin cədvəlini tərtib etmişdir. Daltonun atom kütləsi haqqında təlimi kimyanın miqdarı elmə çevrilməsində və Dövri Qanunun kəşfində əvəzsiz rol oynamışdır.

2.2. Kimyanın qaz qanunları

Elementlərin atom kütləsinin təyini zamanı Dalton atom kütləsi anlayışını və kimyəvi analizin nəticələrini əsas götürmüşdür. Lakin elementlərin atom kütləsinin dəqiq təyini üçün bunlar kifayət etmədi. Dalton atomistikasını molekullar haqqında real məlumat və anlayışlarla tamamlamaq lazım idi. Bu istiqamətdə qaz qanunları, xüsusilə Gey-Lüssakın həcmi nisbət qanunu və Avoqadro qanunu mühüm rol oynamışdır.

Qaz halında maddələr arasında kimyəvi reaksiyaları tədqiq etməklə Gey-Lüssak ***həcmi nisbət qanunu*** (1808) vermişdir: *sabit temperatur və təzyiqdə reaksiyaya girən qazların həcmələrinin bir-birinə və eləcə də əmələ gələn məhsulların həcmələrinə nisbəti kiçik tam ədədlərin nisbəti kimidir.*

Belə ki, bəsit maddələrdən hidrogen xloridin əmələ gəlməsi zamanı reaksiyaya girən və alınan qazların həcmələrinin nisbəti 1:2:2 kimidir. Suyun sintezində isə bu nisbət 2:1:2-yə bərabərdir. Bu kiçik və tam ədədlər nisbətlerini Dalton atomistikasından istifadə etməklə izah etmək olmur. Həcmi nisbət qanunu öz izahını Avoqadronun hipotezlərində (1811) tapmışdır:

1. *Eyni şəraitdə müxtəlif qazların bərabər həcmində olan molekulların sayı eynidir.*

2. *Hidrogen, oksigen, azot, xlor və s. kimi qaz halında olan maddələrin molekulları iki atomdan təşkil olunmuşdur.*

Beləliklə, Avoqadronun hər iki hipotezi qaz halın kimyasında təcrübi olaraq təsdiq olunmuşdur. Birinci hipotez sonralar kimya üçün ən əhəmiyyətli ideal qaz qanunlarından birinə çevrilmişdir. Avoqadro qanunundan aşağıdakı iki əsas nəticə çıxır:

1. *Hər hansı qaz və ya buxarın molekul kütləsi onun başqa bir qaza görə sıxlığının həmin qazın molekul kütləsi ilə hasilinə bərabərdir.*

Bu zaman sıxlıq dedikdə, verilmiş qazın müəyyən həcmdə kütləsinin molekul kütləsi məlum olan başqa bir qazın eyni həcmdəki kütləsinə nisbəti başa düşülür (eyni temperatur və təzyiqdə).

2. Normal şəraitdə (273 K; $1,033 \cdot 10^5$ Pa) istənilən qazın bir molu 22,4 l həcm tutur. Normal şəraitdən fərqli hallarda istənilən miqdar qazın həcmi Klapeyron-Mendeleyev tənliyinə əsasən hesablanı bilər:

$$pV = (m/M)RT \quad (\text{II.1})$$

Burada m - qazın kütləsi; M - molyar kütləsi; R - universal qaz sabiti; T - mütləq temperatur; V - qazın həcmi; $m/M = n$ - isə molların sayıdır.

2.3. Atom kütləsi. Molekul kütləsi. Molyar kütlə

Atom kütləsi kimyəvi elementin fundamental xarakteristikalarından biridir. O, kimyəvi formulların və tənliklərin tərtib edilməsində, kimyəvi birləşmələrin molekul kütləsinin hesablanması mühüm rol oynayır. Atom kütləsi anlayışı yalnız elementlərə deyil (*element kütləsi*), həm də ayrı-ayrı izotoplara aid edilə bilər (*izotop kütləsi*).

Atom kütləsinin təyininin bütün fiziki-kimyəvi metodları element kütləsinin qiymətini verir. Yalnız bir təbii izotopdan ibarət olan monoizotop elementlər üçün element kütləsi izotop kütləsi ilə üst-üstə düşür.

Müasir fiziki üsullar (məs., kütlə spektroskopiyası) izotop kütlələrinin qiymətini təyin etməyə imkan verir. Ona görə də atom kütləsini (element kütləsini) təyin etmək üçün elementin izotop kütləsini də bilmək lazımdır.

Uzun müddət atom kütləsi vahidi kimi təbii oksigenin atom kütləsinin 1/16 hissəsi götürülürdü. Təbiətdə oksigen ^{16}O , ^{17}O və ^{18}O izotoplarının qarışığından ibarət olduğu üçün atom kütlələrinin bu şkalası (*kimyəvi şkala*) o qədər də dəqiq deyil.

Fiziki şkalada isə atomun kütlə vahidi kimi ^{16}O izotopunun kütləsinin 1/16 hissəsi götürülürdü. Bir şkaladan digərinə keçid vuruğu 1,000275 –dir. Atom kütləsinin iki müxtəlif şkalasının mövcudluğu müəyyən çətinliklər yaradırdı. Onlar arasında fərq atom kütlələrinin təyininin müasir usullarının xətasından xeyli yüksək idi.

1916-cı ildə nəzəri və tətbiqi kimya üzrə beynəlxalq ittifaq (IUPAC) atom kütlələrinin *vahid karbon şkalasını* təsdiq etdi. Bu şkalaya əsasən, atomun kütlə vahidi (a.k.v.) karbonun ^{12}C izotopunun

kütləsinin 1/12-nə bərabər qəbul edilmişdir. Karbon şkalasına görə hidrogen və oksigenin nisbi atom kütlələri uyğun olaraq, 1,0079 və 15,9994-ə bərabərdir. Beləliklə, **atom (element) kütləsi** – kimyəvi element atomunun kütləsinin atom kütlə vahidi ilə ifadə edilən orta qiymətidir. **Molekulyar kütlə** isə – molekulun kütləsinin atom kütlə vahidi¹ ilə ifadə edilmiş qiymətidir; o, molekulu təşkil edən bütün atomların atom kütlələrinin cəminə bərabərdir.

Kimyada maddə miqdarının əsas vahidlərindən biri də **moldur**. Bir mol maddədə olan struktur vahidlərinin (atom, molekul və s.) sayı karbonun 12 q ¹²C izotopunda olan atomların sayına bərabərdir. 1 mol maddədə olan struktur vahidlərinin sayı $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ –ə bərabərdir (Avoqadro sabiti). *Bir mol verilmiş maddənin qramlarla kütləsi onun molyar (mol) kütləsi adlanır.* Məs., molekulyar oksigenin molyar kütləsi 31,9988, atomar hidrogenin molyar kütləsi isə 1,0079 q/mol –a bərabərdir. Maddənin qramlarla ifadə olunmuş molyar kütləsi ədədi qiymətcə onun atom kütlə vahidi ilə ifadə olunan molekul (atom) kütləsinə bərabərdir.

2.4. Qeyri-üzvi maddələrin quruluşu

Qeyri-üzvi maddələrin böyük əksəriyyəti otaq temperaturunda bərk halda olur. Bərk maddələr üçün isə adi və davamlı hal – kristal haldır. Kristallar hissəciklərin fəzanın müəyyən nöqtələrində nizamlı düzlüyü ilə xarakterizə olunurlar. Əgər bu nöqtələr bir-biri ilə kəsişən düz xətlərlə birləşdirilsə, kristal qəfəs adlanan həcmi fəza karkası alınar. Onun təsviri üçün bu karkasın ən kiçik hissəsində – *elementar qəfəsdə* struktur vahidlərinin (atom, molekul və s.) yerləşməsini bilmək lazımdır. Elementar qəfəslərin fəzada üç istiqamətdə çoxlu sayda təkrarlanması (translyasiyası) ilə bütün kristal qəfəsi qurmaq mümkündür. *Elementar qəfəs dedikdə, kristal qəfəsin bütün xüsusiyyətlərini əks etdirən ən kiçik hissəsi başa düşülür.* Kristal qəfəsdə hissəciklərin yerləşdiyi nöqtələr qəfəs düyünləri adlanır. Qəfəs düyünlərində hissəciklər kiçik amplitudlu rəqsi hərəkətdə olurlar.

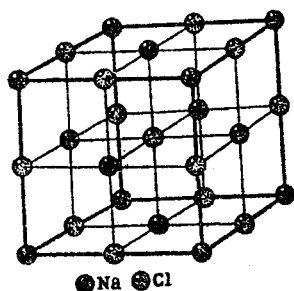
¹ Molekul kütləsi dedikdə, əslində verilmiş birləşməni əmələ gətirən bütün elementlərin izotop tərkiblərini nəzərə almaqla molekulun orta kütləsi başa düşülür.

261049

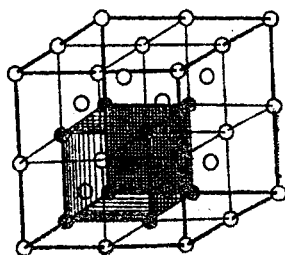
Tipik qeyri-üzvi maddələrin quruluşuna baxaq. Şəkil 1-də natrium -xloridin kristal quruluşu göstərilmişdir. Qəbul edilmişdir ki, bu qəfəsin düyün nöqtələrində ionlar¹ yerləşir. Eyni növ atomlar kubun təpə nöqtələrində və hər bir üzün mərkəzində yerləşir. Əks işarəli polyarlaşmış atomlar da kubun təpə nöqtələrində və onun hər bir üzünün mərkəzində yerləşir. Lakin ikinci kub birinciyə nəzərən natrium və xlor atomları arasındakı ən qısa məsafə qədər sürüşür. Bütövlükdə natrium-xlorid üzəmərkəzləşmiş kubik qəfəs əmələ gətirir. Bu qəfəsdə hər bir natrium atomu ən yaxın 6 xlor atomu ilə əhatə olunmuşdur və əksinə. Qeyd etmək lazımdır ki, xörək duzunun kristal quruluşunda ayrı-ayrı $NaCl$ molekulaları göstərilə bilmir, çünki bu molekulalar mövcud deyil.

Natrium-xloridin kristal qəfəsində natrium və xlor atomları cüt-cüt birləşməmişlər. Bununla belə, yüksək temperaturlarda natrium-xlorid buxarında $NaCl$ molekulaları mövcuddur. Kristalda natrium və xlor atomları arasında tarazlıq məsafəsi qaz halındakı $NaCl$ molekuluна nisbətən 15% böyükdür, yəni sonuncunun ionluq dərəcəsi azdır.

Natrium-xloriddən fərqli olaraq, metallik natrium həcməmərkəzləşmiş kubik qəfəs əmələ gətirir. Şəkil 2-də natriumun kristal quruluşu bir elementar qəfəsin ayrıca göstərilməsi ilə (ştrixlənmiş hissə) təsvir olunmuşdur. Şəkildən görüldüyü kimi, natriumun kristal quruluşunda da molekulalar mövcud deyil. Natrium buxarında isə atomlararası məsafəsi 0,308 nm olan Na_2 molekulaları aşkar edilmişdir.



Şəkil 1. Natrium-xloridin quruluşu



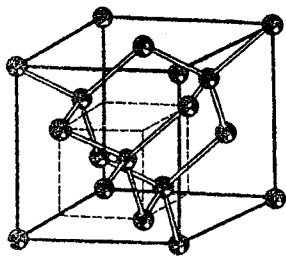
Şəkil 2. Metallik natriumun quruluşu

¹ Əslində, qəfəs düyünlərində effektiv yükləri +0,87 və -0,87 olan polyarlaşmış Na və Cl atomları yerləşir.

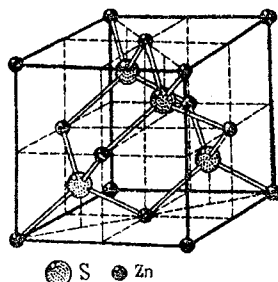
Qeyri-üzvi kimyanın başqa bir mühüm elementi – silisium bəsit maddə halında almaz tipli kristallik quruluşa malikdir (şək. 3). Burada silisium atomları elementar kubik qəfəsin təpə nöqtələrində və qəfəsin hər bir üzünün mərkəzində yerləşir. Qəfəsin mərkəzindən keçən üç perpendikulyar müstəvi ilə bu qəfəsi xəyalən səkkiz kiçik kuba (oktanta) ayırmaq olar. Səkkiz oktantdan biri 3-cü şəkildə punktirlə göstərilmişdir. Beləliklə, səkkiz oktantdan yalnız dördü tutulmuşdur. Bu cür yerləşmə zamanı hər bir silisium atomu digər dörd silisium atomu ilə əhatə olunmuşdur ki, onlar da öz növbəsində bir-birindən 0,235 nm məsafədə yerləşən digər dörd atomla əhatə olunmuşlar. Beləliklə, silisiumun kristal quruluşunda bütün atomlar bir-birinə nəzərən eyni vəziyyətdədir, yəni molekul yoxdur.

Sink sulfidin quruluşu silisiyuma oxşardır. 4-cü şəkildə kristallik sink-sulfidin elementar qəfəsi göstərilmişdir. Atomlardan biri (fərqi yoxdur, sink və ya kükürd) kubun təpə nöqtələrində və üzlərin mərkəzində yerləşir, digər növ atomlar isə dörd oktantın (səkkiz oktantdan dördü) mərkəzində yerləşir. Ona görə də sink-sulfidin quruluşunda hər bir sink atomu dörd kükürd atomu ilə əhatə olunmuşdur və əksinə olaraq, hər bir kükürd atomu dörd sink atomu ilə əlaqələnmişdir. Deməli, sink-sulfidin quruluşu silisiumun quruluşuna anolojiyədir. Fərq yalnız ondadır ki, kiçik kubların mərkəzləri başqa növ atomlarla tutulmuş olur. ZnS kristalı bütövlükdə fəzada sonsuz təkrarlanan fraqmentlərdən ibarətdir. Yəni də belə bir nəticəyə gəlirik ki, sink sulfidin quruluşunda

($-Zn-S-$) ayrıca ZnS molekulu tapmaq mümkün deyil. Lakin ZnS buxarının sıxlığının ölçülməsi və kütlə spektroskopik tədqiqi qaz halında ZnS molekullarının mövcudluğunu təsdiqləyir.



Şəkil 3. Silisiumun quruluşu

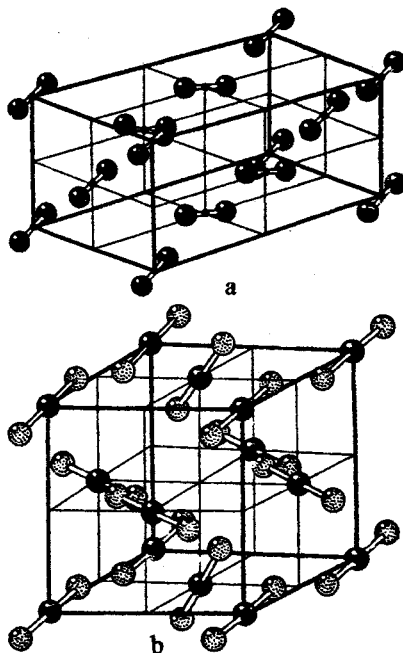


Şəkil 4. Sink sulfidin quruluşu

Beləliklə, bütün baxılan kristal quruluşlarda xüsusi molekul ayırmaq mümkün deyil. Diskret molekulların olmadığı, atomlararası məsafənin eyni olduğu belə kristal quruluşlar *koordinasion quruluş* adlanır. Başqa sözlə, koordinasion quruluşlar *homodesmikdir*, yəni atomlar kristalda eyni növ kimyəvi rabitələrlə birləşmişlər. Əksər qeyri-üzvi maddələr üçün (95%-dən çox) məhz koordinasion quruluş xarakterikdir.

Şəkil 5-də müqayisə üçün yod (a) və karbon-dioksiddin (b) molekulyar quruluşlu elementar qəfəsləri verilmişdir. Əvvəlki kristaldan fərqli olaraq onların əsas cəhəti odur ki, kristal qəfəsin təpə nöqtələrində atomlar deyil, molekullar yerləşir. Bu zaman molekulda atomlararası məsafə kristalda molekullararası məsafədən kiçik olur. Bu quruluşlarda atomlar güclü kovalent rabitələrlə birləşərək molekullar əmələ gətirir, molekullar arasında isə zəif Van-der-Vaals qüvvələri təsir göstərir (bax 5.1.). Bu o deməkdir ki, yod və karbon-dioksiddin quruluşu *heterodesmikdir*.

Üzvi maddələrin böyük əksəriyyəti bu tip molekulyar quruluşa malik olurlar. Lakin molekulyar quruluşa malik olmayan (zəncirvari, laylı, karkas) bir sıra qeyri-üzvi maddələr də heterodesmikdirlər. Çünki zəncir, lay və karkasların daxilində atomlararası rabitə kovalentdir; zəncir, lay və karkaslar arasında isə Van-der-Vaals qüvvələri təsir göstərir.



Şəkil 5. Kristallik yodun (a) və bərk karbon dioksiddin (b) molekulyar quruluşu

2.5. Qeyri-üzvi polimerlər

Koordinasion quruluşlu maddələr qeyri-üzvi polimerlər adlandırıla bilər. Qeyri-üzvi polimer dedikdə, çoxlu sayda təkrarlanan fraqmentlərdən ibarət makrocisimlər nəzərdə tutulur. Qeyri-üzvi polimerlər tərkibinə görə iki əsas qrupa ayrılır:

- 1) eyni növ atomlardan ibarət *homoatomlu* polimerlər;
- 2) iki və ya daha çox müxtəlif kimyəvi element atomlarından əmələ gələn *heteroatomlu* polimerlər.

Xətti homozəncirli (eyni növ atomlardan ibarət) quruluşun üstünlük təşkil etdiyi üzvi polimerlərdən fərqli olaraq, *qeyri-üzvi polimerlər üçün heterozəncirli fəza quruluşu xarakterikdir*. Qeyri-üzvi polimerlər yüksək termiki davamlılığı, yüksək ərimə temperaturu, bərkliyi və möhkəmliyi ilə fərqlənirlər. Onların bir çoxu yarımkeçirici və ifratkeçirici xassələrə malikdirlər. Qeyri-üzvi polimerlərin böyük əksəriyyəti kövrəkdir. Lakin bəzi xətti heterozəncirli polimerlər yüksək elastikliyə malikdir və onlar *qeyri-üzvi elastomerlər* adlanırlar.

2.6. Faza

Müasir ümumi və qeyri-üzvi kimyada *faza* anlayışı prinsipial əhəmiyyətə malikdir. *Sistemin eyni kimyəvi tərkibə və termodinamik xassələrə malik olan və onun digər hissələrindən fiziki sərhədlərlə ayrılan bircinsli hissəsi faza adlanır*. Termodinamik xassələr – hal parametrlərindən (təzyiq, temperatur, qatılıq və s.) asılı olan xassələrdir. Onlara məs., istilik tutumu və xüsusi həcm aid edilə bilər. Verilmiş fazanın xarici mühitlə və digər fazalarla sərhəddində termodinamik xassələr və kimyəvi tərkib sıçrayışla dəyişir. *Sistem dedikdə, kimyəvi tarazlıqda iştirak edən maddələr toplusu başa düşülür*. Fazanın bu tərifli termodinamik tərifdir və yalnız tarazlıqda olan sistemlərə tətbiq edilə bilər. Əgər sistemin xassələri zamandan asılı olmadan sabit qalırsa, o, tarazlıqda olan sistem adlanır. Tarazlıqda olan homogen sistemin¹ bütün hissələrində xassələr eynidir. Məs., duzun suda doymamış məhlulu, əgər məhlul üzərində buxar nəzərə alınmazsa, homogen sistemdir. Homogen sistem birfazalıdır, heterogen sistemlərdə isə fazaların

¹ Homogen (lat.) – bircinsli, heterogen–bircinsli olmayan deməkdir.

sayı iki və ya daha çox olur.

Fazaların miqdarı tərkibi müəyyən intervalda dəyişə bilər. Verilmiş temperaturda duzun suda doymuş məhlulunda maye fazanın miqdarı tərkibi məhlulun qatılığı ilə eyni olur. Əgər məhlula duzun izafi miqdarı əlavə edilərsə, o, çökür və ikinci faza (artıq duzun kristalları) meydana çıxır və sistem heterogen olur. Aydın ki, qaz və buxar sistemləri miqdarı və vəsfi tərkibdən asılı olmayaraq, həmişə birləşməli olurlar. Qeyd edilməlidir ki, bir çox bərk fazaların da tərkibi müəyyən intervalda dəyişə bilər. Bu, yalnız bərk məhlullara deyil, həm də bərk halda olan kimyəvi birləşmələrə aiddir. Beləliklə, *faza sabit və dəyişən tərkibli ola bilər*. Sabit tərkibli fazalara qaz halında olan əksər kimyəvi birləşmələr aid edilir. Dəyişən tərkibli fazalar – tərkibi alınma şəraitindən asılı olaraq, müəyyən intervalda dəyişən qaz, maye, bərk məhlul və bərk birləşmələrdir.

Qeyri-molekulyar kristallar üçün molekul anlayışı öz mənasını itirir. Onlar üçün *kimyəvi birləşmənin bərk halda mövcudluq forması fazadır*. Ona görə də faza-koordinasion quruluşda kristallaşan maddələrin bütün fiziki, fiziki-kimyəvi və kimyəvi xassələrinin daşıyıcısıdır. Yeni onun xassələri fazanın tərkib və kimyəvi quruluşundan asılıdır. Müasir kimyəvi atomistika faza anlayışının fundamentallığı məhz bundadır. Lakin burada faza anlayışı artıq termodinamik deyil, bir qədər fərqli mənə daşıyır. Əgər termodinamik baxımdan faza anlayışını yalnız tarazlıqda olan sistemlərə tətbiq etmək mümkündürsə, qeyri-molekulyar quruluşlu maddələrin xassələrinin daşıyıcısı olan faza-sistemin tərkib və xassələri eyni olan bircinsli hissəsidir. Bu zaman fərz edilir ki, faza həm də metastabil (tarazlıqda olmayan) ola bilər, lakin bununla yanaşı o, sistemin xassələrini xarakterizə edir.

2.7. Sabit və dəyişən tərkib. Formul kütləsi

Klassik kimyada hesab edilirdi ki, kimyəvi birləşmələrin tərkibi sabit və dəyişməzdir. Lakin D.İ. Mendeleyev iddia edirdi ki, məhlullar və xəlitələr dəyişən tərkibli, qeyri-müəyyən birləşmələrdir. Metal xəlitələrində əsas quruluş vahidləri metalların bir-biri ilə əmələ gətirdiyi birləşmələrdir (metallidlər). Metallidlərin xarakterik xüsusiyyəti onların tərkibinin müəyyən intervalda dəyişə bilməsidir. Beləliklə, metallidlər dəyişən tərkibli birləşmələrə tipik misaldır.

Hazırda müəyyən olunmuşdur ki, dəyişən tərkibli maddələrə yalnız metallidlər deyil, ümumiyyətlə, əksər qeyri-molekulyar birləşmələr aiddir. Belə ki çoxsaylı oksid, sulfid, selenid, tellurid, nitrid, fosfid, karbid, silisidlər və s., bir qayda olaraq dəyişən tərkibli birləşmələrə aid edilir. Hətta metal halogenidləri də bərk halda dəyişən tərkibli fazalardır (məs., $NaCl$). Lakin bunun sübutu üçün daha həssas metodlar tələb olunur. Dəyişən tərkibli birləşmələrin bəzi tipik misallarına baxaq.

Təbii (pirrotin) və sintetik dəmir sulfidin FeS tərkibində stexiometrik miqdardan artıq kükürd vardır. Stexiometrik tərkibə uyğun olaraq, dəmir sulfiddə bir dəmir atomuna bir kükürd atomu uyğun gəlir. Yəni FeS 50%Fe və 50%S-dən ibarətdir. Əslində müəyyən edilmişdir ki, dəmir sulfidin tərkibində kükürd artığı yoxdur, əksinə onda stexiometrik tərkiblə müqayisədə dəmir atomları çatışmır. Sintetik FeS nümunələrində dəmirin miqdarı 45-50% intervalında dəyişir. Beləliklə, dəmir-sulfidin formulunu $Fe_{1-x}S$ kimi yazmaq daha düzgündür. Burada x -in qiyməti sıfırdan (50% Fe) 0,05-ə qədər (45% Fe) dəyişə bilər. Təbii FeS kristalları üçün x 0,1-0,2 intervalında dəyişir, yəni formul tərkibinin əksinə olaraq, dəmir atomları 10-20% çatışmaya bilər. Bu onu göstərir ki, pirrotinin yer qabığına əmələ gəlmə şəraiti sintetik dəmir-sulfidin alınma şəraitindən kəskin fərqli olmuşdur. Təbii FeS həqiqi qeyri-stexiometrik birləşmələrə tipik misaldır. Onun üçün FeS (1:1) tərkibi ideal olub, real tərkibdən ($x=0,1-0,2$) kəskin fərqlidir.

Ətraflı öyrənilmiş dəyişən tərkibli birləşmələrdən biri də dəmir oksiddir – FeO . Monosulfiddə olduğu kimi dəmir (+2) oksidində də stexiometrik tərkibə nisbətən dəmir atomlarının çatışmazlığı müşahidə olunur. Ona görə də dəmir (+2) oksidin formulunu aşağıdakı kimi yazmaq lazımdır: $Fe_{1-x}O$. Bu, oksigen və kükürd arasında kimyəvi analogiya olması ilə izah edilə bilər. Tərkibin stexiometriyadan kənara çıxması ilə ərimə temperaturunun yüksəlməsi ilk dəfə dəmir (+2) oksidində aşkar edilmişdir. Belə ki, $Fe_{0,93}O$ ($x=0,07$) $1378^{\circ}C$ -də, $Fe_{0,91}O$ ($x=0,09$) və $Fe_{0,89}O$ ($x=0,11$) isə uyğun olaraq, 1382 və $1387^{\circ}C$ -də əriyirlər. Koordinasion kristalların ərimə temperaturu birləşmənin davamlılığını xarakterizə edir. Beləliklə, müəyyən həddə qədər stexiometriyanın pozulması zamanı dəmir oksidin davamlılığı artır. Bundan əlavə, bu birləşmənin stexiometrik tərkibi (FeO) ümumiyyətlə mövcud deyil. Yəni stexiometrik tərkib bu oksidin homogenlik – bircinslilik sahəsinə daxil deyil.

NaCl quruluş tipində kristallaşan titan (+2) oksidində stexiometrik tərkibin hər iki atoma nəzərən pozulması müşahidə olunur. Bu birləşmədə alınma şəraitindən (temperatur, oksigenin təzyiqi və s.) asılı olaraq, oksigenin stexiometrik indeksi 0,58-dən 1,33-ə qədər dəyişə bilər. Bu o deməkdir ki, 0,58-dən 1,00-ə qədər bütün tərkiblər oksigen atomunun, 1,00-dən 1,33-ə qədər isə titan atomunun stexiometriyaya nəzərən çatışmazlığı ilə xarakterizə olunur. Beləliklə, stexiometrik tərkibdən kənaraçıxmanı nəzərə almaqla titan (+2) oksidin formulu $\text{TiO}_{0,53-1,33}$ kimi yazıla bilər, yəni 100 atom titana 53-dən 133-ə qədər oksigen atomu birləşə bilər.

Stexiometrik tərkibdən kənaraçıxmanın sərhəd qiymətləri daxilində olan tərkiblər *qeyri-stexiometriya* və ya *homogenlik sahəsi* adlanır. Stexiometrik tərkibi homogenlik sahəsi daxilində yerləşən belə birləşmələr *ikiterfli fazalar* adlanır. Dəmir (+2) sulfid və dəmir (+2) oksid isə *birtərəfli fazalara* misaldır, çünki onlar üçün homogenlik sahəsi stexiometrik tərkibdən bir tərəfə doğru yönəlmişdir. Lakin dəyişən tərkibli birləşmələr heç də həmişə belə geniş homogenlik sahələrinə malik olmurlar. Homogenlik sahəsi birləşmənin özünün fiziki-kimyəvi təbiətindən asılıdır. Kiçik homogenlik sahəsinə malik ikitərəfli fazaya misal olaraq, qurğuşun sulfidi $\text{PbS}_{0,9995-1,0005}$ göstərmək olar. Daha kiçik homogenlik sahəsinə malik olan CdS isə stexiometrik tərkibə nəzərən kükürd çatışmazlığı ilə xarakterizə olunan birtərəfli fazadır.

Ən geniş homogenlik sahələri metallik birləşmələrdə müşahidə olunur. Onların stexiometrik tərkibdən kənaraçıxma sahəsini müəyyən etmək üçün adi klassik kimyəvi analiz metodlarından istifadə etmək tamamilə kifayətdir. Kovalent və üstün ion tipli koordinasiya kristallarında homogenlik sahəsinin miqdarı təyini üçün olduqca dəqiq müasir fiziki-kimyəvi və fiziki metodlardan istifadə edilir. Ona görə də klassik kimyanın bu obyektləri uzun müddət sabit tərkibli birləşmələr hesab edilmişdir.

Qeyri-molekulyar quruluşlu dəyişən tərkibli birləşmələr üçün molekul kütləsi əvəzinə *formul kütləsi* anlayışını daxil etmək məqsəddəyğündür. **Formul kütləsi** – verilmiş birləşmədə elementlərin atom kütlələrinin onların formuldakı indeksinə hasilinin cəminə bərabərdir. Məs., $\text{TiO}_{0,82}$ tərkibli titan oksidin formul kütləsi $47,9 + 16,00 \cdot 0,82 = 61,02$ -dir. Molekulyar quruluşlu maddələr üçün formul kütləsi ilə molekul kütləsinin qiymətləri üst-üstə düşür.

2.8. Kimyanın stexiometrik qanunlarının tətbiqinin məhdud xarakteri və sərhədləri. Stexiometrik qanunların müasir tərifləri

Əksər qeyri-üzvi maddələr əmələ gəldikdə onların tərkibi homogenlik sahəsi çərçivəsində dəyişə bilər. Sabit və dəyişməyən kimyəvi tərkib yalnız molekullarda (məs., NH_3 , SO_2 və s.) və molekulyar quruluşlu kristallarda müşahidə olunur. Lakin sonuncular bərk qeyri-üzvi maddələr arasında olduqca azdır və istisna təşkil edir (5%-dən azdır). Beləliklə, *molekul kimyəvi birləşmələrin mövcudluğunun yeganə forması olmayıb, onlardan biridir*. Tipik bərk qeyri-üzvi bəsit maddələr və birləşmələr üçün maddənin qeyri-molekulyar mövcudluq forması daha xarakterikdir.

Kimyanın stexiometrik qanunları – tərkibin sabitliyi qanunu, ekvivalentlər qanunu, sadə nisbətler qanunu vaxtilə molekullar üçün verilməmişdir və ona görə də yalnız maddənin molekulyar forması üçün ödənilir. Qeyri-molekulyar quruluşlar üçün tərkibin sabitliyi və ondan çıxan nəticələr artıq kimyəvi birləşmələrin əmələ gəlmə kriteriyası deyil. Ona görə də müasir dövrdə kimyanın stexiometrik qanunları maddələrin molekulyar və qeyri-molekulyar mövcudluq formalarının vəhdətini nəzərə almaqla formulə edilir.

Tərkibin sabitliyi qanunu. *Molekulyar birləşmənin tərkibi onun alınma üsulundan asılı olmayaraq sabit qalır. Qeyri-molekulyar birləşmələrin tərkibi onların alınma və emal şəraitindən asılı olur.* Məs., ammoniyakın alınma üsullarından (bəsit maddələrdən birbaşa sintez, ammonium duzlarının parçalanması, aktiv metal nitridlərinə turşularla təsir etməklə və s.) asılı olmayaraq, onun tərkibi həmişə sabit və dəyişməzdir: bir azot atomuna üç hidrogen atomu birləşir.

Titan (2+) oksidinin tərkibi isə alınma şəraitindən və emaldan asılıdır. Cəmi dörd atomdan ibarət olan ammoniyak molekulunda tərkibin dəyişməsi istisnadır. Titan (2+) oksidi isə bu birləşmənin xassələrini təyin edən çoxlu sayda (Avoqadro sabiti tərtibində) atomlardan ibarət olan fazadır. Bu, kəmiyyətin keyfiyyətə keçməsinə parlaq misaldır: çoxlu sayda hissəciklərdən ibarət kollektiv-faza, artıq yeni xassəyə – tərkibin sabit olmamasına malikdir.

Ekvivalentlər qanunu. *Molekulyar birləşmələri təşkil edən elementlərin kütlə miqdarı onların kimyəvi ekvivalentlərinə mütənəsbibdir. Qeyri-molekulyar quruluşlu birləşməni təşkil edən elementlərin kütlə*

miqdarı onların kimyəvi ekvivalentlərinin qiymətindən kənara çıxıb birləşir. Ammonyakda bir kütlə vahidi hidrogenə (onun kimyəvi ekvivalenti) $14/3$ kütlə vah. azot düşür. Sonuncu kəmiyyət azotun ekvivalent kütləsidir. TiO stexiometrik tərkibli titan oksidi üçün titanın $47,90/2$ kütlə hissəsi (bu birləşmədə titanın ekvivalent kütləsi) 8 kütlə vah. oksigenlə birləşir. $TiO_{0,82}$ tərkibli titan oksidində titanın eyni miqdarı $8 \cdot 0,82 = 6,56$ kütlə hissəsi oksigenlə birləşir, yəni onun ekvivalent kütləsi $8 - 6,56 = 1,44$ qədər azdır. Beləliklə, birləşmənin ümumi tərkibini göstərən formulda kəsr indekslər varsa, onda bu birləşməni təşkil edən elementlərin kütlə miqdarı onların ekvivalent kütlələrindən fərqlənir.

Sadə nisbətlər qanunu. *Əgər iki element öz aralarında bir neçə molekulyar birləşmə əmələ gətirərsə, onda bir elementin kütlə vahidinin digər elementin eyni kütlə vahidlərinə düşən qiymətlərinin bir-birinə nisbəti kiçik tam ədədlərdən ibarətdir. Qeyri-molekulyar birləşmələrdə isə bu nisbət kəsr ədədlər ola bilər.*

Asanlıqla göstərmək olar ki, karbon oksidlərində – CO, CO_2 və C_3O_2 oksigenin eyni bir kütlə hissəsinə (məs., 16-ya) uyğun gələn karbon kütlə hissələrinin bir-birinə nisbəti $1:2:3$ kiçik tam ədədlər nisbəti kimidir. Titanın $TiO_{0,58-1,33}$, $TiO_{1,45-1,56}$ və $TiO_{1,9-2,0}$ dəyişən tərkibli oksidlərində titanın eyni bir kütlə hissəsinə uyğun gələn oksigenin kütlə hissələrinin bir-birinə nisbəti kəsr ədədlərlə ifadə olunur. Yalnız stexiometrik tərkibli TiO , Ti_2O_3 ($TiO_{1,5}$) və TiO_2 oksidlərində titanın verilmiş kütlə hissəsinə uyğun gələn oksigenin kütlə hissələrinin bir-birinə nisbəti aşağıdakı kimidir: $2:3:4$.

2.9. Xassələrin sabitliyi qanunu. Kristallokimyəvi quruluş və xassələr

Tərkibin sabitliyi qanununun məntiqi nəticəsi xassələrin sabitliyi qanunudur (Prust, 1806). *Bu qanuna görə, maddənin xassələri onun alınma üsulundan və emalından asılı deyil.* Bu qanun yalnız molekulyar birləşmələrə aid edilir. Qeyri-molekulyar kimyəvi birləşmələrin xassələri isə onların alınma üsulundan və emalından birbaşa asılıdır. Bu, birincisi onunla əlaqədardır ki, birləşmənin miqdarı tərkibi onun alınma şəraitindən asılıdır. Maddələrin xassələri isə ilk növbədə onların tərkibinin funksiyasıdır. Lakin Butlerova görə, maddənin xassələri yalnız

onun vəsfi və miqdarı tərkibindən deyil, həm də kimyəvi quruluşundan asılıdır. Butlerovun klassik kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi molekulların kimyəvi quruluşunu araşdırır və yalnız molekulyar kimyaya aid edilə bilər. Bu aydındır, çünki Butlerovun dövründə kimya (üzvi və qeyri-üzvi kimya) molekulyar kimya səviyyəsində idi.

Qeyri-üzvi maddələrin böyük əksəriyyəti otaq temperaturunda və atmosfer təzyiqində qeyri-molekulyar quruluşlu bərk maddələrdir. Ona görə də ilk baxışda elə görünə bilər ki, Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi tipik qeyri-üzvi birləşmələr üçün tətbiq oluna bilməz. Əslində, bu nəticə düzgün deyil, çünki Butlerovun kimyəvi quruluşla xassələr arasında qarşılıqlı əlaqə haqqındakı əsas ideyası həm də molekulyar quruluşa malik olmayan maddələr üçün qüvvədədir. Sadəcə olaraq, qeyri-molekulyar birləşmələr üçün kimyəvi quruluş əvəzinə kristallokimyəvi quruluş anlayışı daxil edilir.

Kristallokimyəvi quruluş dedikdə, elementar qəfəsdə atomların yerləşmə xarakteri, onlar arasında rabitənin təbiəti, atomların birbirinə qarşılıqlı təsiri, eyni zamanda elektron sıxlığının paylanması, effektiv yüklərin qiymətləri başa düşülür. Bu tərifdən aydın olur ki, kristallokimyəvi quruluş anlayışı molekulun kimyəvi quruluşunun qeyri-molekulyar quruluşlara tətbiq olunan formasıdır. Ona görə də Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi eyni dərəcədə həm üzvi, həm də qeyri-üzvi obyektlərə tətbiq oluna bilən ümumkimyəvi nəzəriyyədir.

6, a şəklində AB stexiometrik birləşməsinin kubik quruluşu verilmişdir. Bu şəkil yalnız atomların elementar qəfəsdə yerləşmə xarakterini əks etdirir, atomlararası rabitələrin təbiətini və onların qarşılıqlı təsirini isə göstərmir.

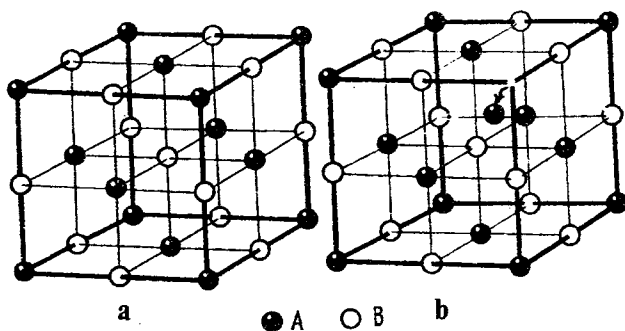
Əslində, kimyəvi və kristallokimyəvi quruluş anlayışları statik deyil, dinamik xarakterlidir və molekulyar maddələrin struktur formulu onun kimyəvi quruluşunu nə dərəcədə əks etdirirsə, kristallik struktur da kristallokimyəvi quruluşu yalnız o dərəcədə əks etdirir.

Bərk mis (1+) xloridin kristallik quruluşu sink sulfidin quruluşuna analojidir (şək.4). Mis atomları kubun təpə nöqtələrində və üzvlərinin mərkəzində paylanır, xlor atomları isə səkkiz oktantdan dördünün mərkəzində yerləşir. Hər bir xlor atomu dörd mis atomu ilə və əksinə, hər mis atomu dörd xlor atomu ilə əhatə olunmuşdur. Nəticədə, bərk mis (1+) xloriddə valentlik dördə bərabər olur.

Beləliklə, buxar fazada olan $CuCl$ molekulları və bərk $CuCl$ əslində, quruluşlarına və deməli, xassələrinə görə fərqlənən maddələr-

dir. Bərk mis xloridin miqdarı tərkibi $CuCl$ molekulunda olduğu kimi-
dir: bir Cu atomuna bir Cl atomu düşür. Buxar halında mis (1+) xlorid
üçün $CuCl$ formulu həqiqidir, bərk hal üçün isə bu yalnız sadələşdiril-
miş formuldur. Kristallik mis (1+) xloridin həqiqi formulu polimer
maddələrdə olduğu kimi yazıla bilər: $(CuCl)_n$. 6,a şəklində stexio-
metrik AB birləşməsinin ideal quruluşu göstərilmişdir ki, burada bütün
atomlar qəfəsin təpə nöqtələrində yerləşmişdir. 6,b şəklində isə bir A
atomu düyünlər arasında yerləşir, onun tərk etdiyi qəfəs düyünü isə
boş qalır. Şəkil 6 eyni tərkibli stexiometrik birləşmənin iki müxtəlif
kristallokimyəvi quruluşunu əks etdirir. Təcrübələr və nəzəriyyə gös-
tərir ki, real kristallar defektli quruluşa malikdir (şək.6,b). Defektlərin
qatılığı isə maddələrin alınma üsullarından və emal şəraitlərindən ası-
lıdır (baxılan misalda A atomunun düyünlərarası boşluqda yerləşməsi
və düyünün boş qalması).

Beləliklə, eyni bir birləşmənin müxtəlif metodlarla alınmış kri-
stalları bir-birindən öz real quruluşları və xassələri ilə fərqlənir. Ona
görə də eyni vəsfi və miqdarı tərkibə malik koordinasiya quruluşlu
maddələrin xassələri onların alınma üsulundan və emalından (məs.,
termiki emal) asılıdır. Bu, ilk növbədə elektrik və optiki xassələrə aid-
dir. Göstərilən xassələr kristal qəfəsin defektlərinə kimyəvi xassələrə
nisbətən daha həssasdır. Kimyəvi xassələr isə molekulun kimyəvi qu-
ruluşunun incəliklərinə qarşı daha həssasdır.



Şəkil 6. Stexiometrik AB birləşməsinin kubik quruluşu: a-ideal quruluş; b-A atomu təpə nöqtələri arasında yerləşir

2.10. Kimyəvi individ. Kimyəvi birləşmə

Kimyada əsas tədqiqat obyektləri kimyəvi individlərdir. *Kimyəvi individ müəyyən növ maddədən (bəsit və ya mürəkkəb) təşkil olunmuş fazadır.* Bütün bəsit maddələr və kimyəvi birləşmələr təmiz halda kimyəvi individdir¹. Mexaniki qarışıqlar və məhlullar isə müxtəlif növ kimyəvi individlərdən ibarət olurlar.

Kimyəvi birləşmə- bir və ya bir neçə kimyəvi element atomlarından əmələ gəlmiş, fərdi kimyəvi və ya kristallokimyəvi quruluşa malik olan sabit və ya dəyişən tərkibli bircinsli maddədir. Kimyəvi birləşmə ilk növbədə, bircinsliliklə (bifazallıqla) xarakterizə olunur. "Kimyanın əsasları"da Mendeleyev yazır: "Kimyanın əsas predmeti bircinsli maddələrin öyrənilməsidir... Kimya yalnız bircinsli maddələrlə məşğuldur... İki və ya daha çox cismin elə birləşmələri kimyəvi birləşmə adlandırılır ki, onların məhsulu ən kiçik hissəciklərinə qədər bircinsli olsun. Bu, kimyəvi birləşməyə verilə biləcək yeganə tərifdir və qeyri-müəyyən birləşmələr də ona tabe olur".

Beləliklə, D.İ.Mendeleyev bircinsli qeyri-müəyyən birləşmələrin, yəni homogenlik sahəsində dəyişkən tərkibli birləşmələrin mövcudluğunu qeyd etmişdir. Eyni zamanda fazalar haqqında müasir nəzəriyyə sabit və dəyişən tərkibli kimyəvi birləşmələr arasında prinsipli fərq qoymur.

Kimyəvi birləşmə fazadır, çünki o, həmişə bircinsli olur. Ona görə də kimyəvi birləşmənin tərkibi həm sabit (molekullar), həm də dəyişkən (koordinasion kristallar) olur. Kimyəvi birləşmənin tərifinin xarakterik cəhəti də məhz budur.

Lakin dəyişən tərkibli fazalara həm də məhlullar aid edilir. Bircinsli olmalarına baxmayaraq, qaz fazalar molekulların qarışığından (məs., havada O_2 , N_2 , CO_2 və s. molekulları) ibarətdir. Molekulyar birləşmələrdən təşkil olunmuş maye məhlullarda ilkin komponentlərin kimyəvi quruluşu ilə müqayisədə keyfiyyətə yeni quruluşlu molekullar olmur. Lakin qeyri-üzvi maddələrin məhlullarında çox vaxt yeni struktur vahidləri (solvatlar, hidratlar, hidratlaşmış ionlar və s.) yaranır. Bərk məhlullar həlledici rolu oynayan komponentin kristallokimyəvi

¹ Tərifə görə, kimyəvi individlər mütləq təmiz olmalıdır ki, bu da praktiki olaraq mümkün deyil. Bu baxımdan, "kimyəvi individ" anlayışı ideal anlayışdır. Real kimyəvi individin tərkibində isə həmişə qarışıqlar olur.

quruluşunu saxlayır. Bərk məhlullardan fərqli olaraq, dəyişən tərkibli kimyəvi birləşmələr yalnız onlar üçün xarakterik olan və ilkin komponentlərdən fərqli kristallokimyəvi quruluşa malik olurlar. Ona görə də, bərk məhlulların əksinə olaraq, dəyişən tərkibli fazaların xassələri onları təşkil edən maddələrin xassələrindən kəskin fərqlənir.

Nəhayət, klassik kimyada yalnız müxtəlif element atomlarından təşkil olunmuş kimyəvi individlər kimyəvi birləşmələrə aid edilirdi. Ona görə də məs., oksigen molekulu onun üçün xarakterik olan kimyəvi quruluşa və xassələrə malik olduğu halda, kimyəvi birləşmə hesab edilmirdi. Əslində isə, kimyəvi birləşmə anlayışı atomların (o cümlədən eyni növ atomların) bütün birləşmə məhsullarına aid edilməlidir. Ona görə də, bütün bəsit maddələr eyni bir kimyəvi element atomlarından əmələ gələn kimyəvi birləşmələrdir. Qaz molekulları (hidrogen, oksigen, azot və s.) iki atomdan, bərk bəsit maddələr isə Avoqadro ədədinin qiyməti tərtibdə atomlardan ibarət bəsit maddələrdir.

Kimyəvi birləşmə yalnız ona xas olan kimyəvi və ya kristallokimyəvi quruluşa malikdir. Kimyəvi və ya kristallokimyəvi quruluşa isə kimyəvi rabitə və onun təbiəti əsas rol oynayır. Kimyəvi birləşmə məhz kimyəvi rabitənin olması ilə xarakterizə olunur. Bu baxımdan, eyni növ atomlardan təşkil olunmuş molekul və kristallar kimyəvi birləşmələrdir. Hidrogen molekulunda atomlar kovalent rabitələrlə əlaqələnməmişlər. Molekulyar hidrogenin bütün xassələri (fiziki, kimyəvi, spektral və s.) atomar hidrogenə fərqlənir¹. Mendeleyevə görə isə, kimyəvi qarşılıqlı təsir nəticəsində ilkin maddələrdən fərqli maddələr əmələ gəlir. Metallik mislə ayrıca götürülmüş mis atomlarının xassələri isə daha kəskin fərqlənir. Ümumiyyətlə, klassik kimyada $H + F \rightarrow H - F$ prosesi nəticəsində alınan məhsul kimyəvi birləşmə hesab edilir, $H + H \rightarrow H - H$ və ya $F + F \rightarrow F - F$ proseslərində alınan məhsullar isə kimyəvi birləşmə hesab edilmir. Bu, məntiqi deyil. Həm müxtəlif atomlardan (məs., HF), həm də eyni atomlardan təşkil olunmuş maddələri kimyəvi birləşmələr kimi (məs., H_2 , F_2 , metallar və s.) qəbul etmək daha təbiiyədir.

¹ Sərbəst atomlar (Məs., atomar hidrogen) xətti spektrə, molekullar (Məs., molekulyar hidrogen) zolaqlı spektrə, qızdırılmış bərk cisimlər isə arasıkəsilməz spektrə malik olur.

III FƏSİL

ATOMUN QURULUŞU VƏ ELEMENTLƏRİN DÖVRI SİSTEMİ

3.1. Atomun quruluş modelləri

Kimyada özünəməxsus elementar hissəciklər atomlardır və bütün kimyəvi individlər (fərdlər) onlardan təşkil olunmuşdur. Kimyəvi birləşmələrin müxtəlifliyi molekularda və qeyri-molekulyar maddələrdə kimyəvi element atomlarının (və ya ionların) müxtəlif nisbətləri ilə müəyyən olunur. Atomun kimyəvi birləşməyə daxil olmaq qabiliyyəti, onun kimyəvi və fiziki xassələri atomun quruluşu ilə müəyyən olunur. Bu baxımdan, kimya üçün atomun quruluşu, ilk növbədə onun elektron təbəqələrinin quruluşu mühüm əhəmiyyətə malikdir.

Tomson modelinə (1904) görə, atom diametri təxminən 0,1 nm tərtibində olan və bütün həcmi eyni sıxlıqlı müsbət yüklə yüklənmiş kürədən ibarətdir. Elektronlar bu kürə daxilində müsbət yükü neytrallaşdıraraq "üzürlər". Bu təsəvvürləri təcrübi yoxlamaq üçün ingilis fiziki Ernest Rezerford özünün məşhur α hissəciklərin səpilməsi təcrübələrini apardı. Rezerford qurğusunun modeli şəkil 7-də verilir. Radioaktiv P preparatı özündən nazik şüa şəklində α hissəciklər şüalandırır. Bu şüaların qarşısına nazik qızıl folqa qoyulur. Folqadan keçən α hissəciklər mikroskopun lüminessent ekranında işıqlanan nöqtələr şəklində qeyd olunur. Əgər Tomson modeli doğrudursa, α hissəciklər hətta ən nazik folqadan¹ belə keçə bilməzlər, çünki atomlar bütün fəzanı tuturlar. Uçan hissəciklər öz enerji və impulsunu folqaya verərək dayanmalıdır. Lakin Rezerford təcrübələrinin nəticələri (şək.8) göstərdi ki:

1. α hissəciklərin böyük əksəriyyəti üçün folqa şəffafdır və onlar folqadan öz ilk istiqamətlərini dəyişmədən keçirlər;

¹Rezerford təcrübələrində folqanın qalınlığı 0,1 mm olmuşdur. Bu qalınlıqda təxminən 3300 qızıl atomu yerləşir.

2. Müxtəlif θ bucaqlar altında səpələnən α hissəciklər müşahidə olunur;

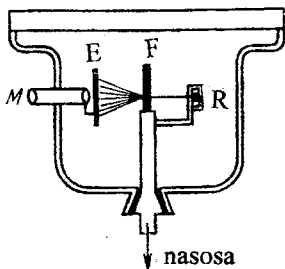
3. Səpilmə bucağının θ artması ilə səpilmə α hissəciklərin sayı azalır;

4. α hissəciklərin çox cüzi (10000 hissəcikdən biri) hissəsi folqadan əks olunaraq geri qayıdır, yəni $\theta = 180^\circ$.

Uçan və bir neçə Mev enerjiyə malik olan α hissəciklər yalnız müsbət yüklü, böyük kütləli hissəciklə toqquşduqda geri qayıda bilər. Bu cür hissəciklərin sayının hesablanması həmin müsbət yüklü kütlənin ölçüsünün 10^{-13} sm tərtibində olduğunu təyin etməyə imkan verdi. Buna əsaslanaraq Rezerford 1911-ci ildə atomun quruluşunun planetar modelini təklif etdi. Bu modelə görə, atom mikromiqyasda Günəş sisteminə bənzədilir: a) atomun mərkəzində yükü Ze olan və onun demək olar ki, bütün kütləsinin toplanmış müsbət yüklü nüvə yerləşir, b) nüvənin ətrafında orbitlər üzrə Z sayda mənfi yüklü elektronlar hərəkət edir, c) atomun nüvəsinin ölçüləri atomun özünün ölçülərindən bir neçə tərtib kiçikdir (müvafiq olaraq, 10^{-13} sm və 10^{-8} sm).

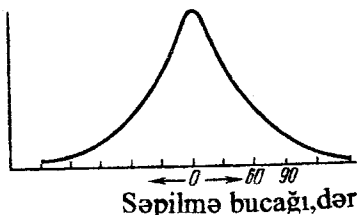
Folqanın şəffaflığı da məhz bununla izah olunur – uçan α hissəciklər elektronlar və nüvə arasındakı böyük boşluqdan keçirlər.

Planetar model əsasında α hissəciklərin səpilməsi belə izah olunur. Əgər α hissəcik nüvə ilə qarşılıqlı təsirdə olmasaydı, o, nüvədən hədəf məsafəsi adlanan müəyyən məsafədən keçərdi (şəkil 9-da qırıq xətt). Lakin yüklər eyni olduğundan nüvə α hissəciyi itələyir və o, öz ilkin istiqamətindən θ bucağı qədər kənara çıxaraq hiperbola üzrə hərəkət edir.

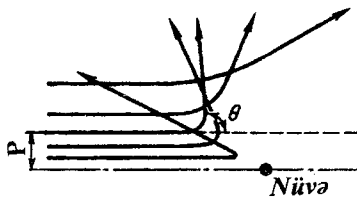


Şəkil 7. Rezerford qurğusunun sxemi

Folqadan bir
saniyədə keçən
 α hissəciklərin
sayı



Şəkil 8. Folqadan 1 saniyədə keçən α hissəciklərin nisbi sayının səpilmə bucağından asılılığı



Şəkil 9. Rezerford təcrübələrinin izahı

rəket edir. Bu halda elektronların α hissəciklərinin trayektoriyasına təsirini nəzərə almamaq olar, çünki onun kütləsi α hissəciyə nisbətən çox kiçikdir. Z -in qiyməti artdıqca, H məsafəsi və α hissəciklərin kinetik enerjisi azaldıqca θ bucağının qiyməti artır. Bu təcrübələrə əsasən, Rezerford müxtəlif kimyəvi elementlərin nüvəsi-

nin müsbət yükünü təyin etdi. Məlum oldu ki, nüvənin müsbət yükü elementin atom kütləsinin təxminən yarısına bərabərdir. Sonralar Çedvik (1920) müxtəlif element atomlarının nüvələrini α hissəciklərlə bombardman etməklə bu təcrübələri təkmilləşdirdi. Cu , Ag və Pt atomlarının misalında o göstərdi ki, nüvənin yükü qiymətcə Mendeleyevin Dövri Sistemində elementin sıra nömrəsinə bərabərdir.

3.2. Bora görə atomun quruluşu

Rezerfordun planetar modeli klassik fizika qanunları nöqtəyi nəzərdən atomların dayanıqlı olması faktına zidd idi. Məsələ burasındadır ki, elektronun orbit üzrə hərəkəti elektrik cərəyanıdır və o, fəzada elektromaqnit sahəsi yaradır. Bu sahənin yaranmasına enerji (elektronun nüvə ilə elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisi) sərf olunur. Nəticədə elektron qapalı orbit üzrə deyil, spiralvari hərəkət edərək nüvənin üzərinə düşməlidir. Bu isə atomun məhvi deməkdir. Hesablamalar göstərir ki, atomun yaşama müddəti belə halda 10^{-8} san tərtibində olmalıdır. Həqiqətdə isə atomlar olduqca dayanıqlıdır. Bundan başqa, elektronun spiral üzrə hərəkəti zamanı onun enerjisi fasiləsiz olaraq azalmalıdır və atom spektri də arasıkəsilməz olmalıdır. Lakin təcrübə göstərir ki, bütün atom spektrləri diskret xarakter daşıyır.

Yaranmış vəziyyətdən çıxış yolu 1913-cü ildə böyük Danimarka alimi Nils Bor tərəfindən tapıldı. O, Rezerford modelindən çıxış edirdi, Eynşteynin işıq kvantları haqqında təliminə (1905) və Plankın şüalanmanın kvant nəzəriyyəsinə (1900) istinad edirdi. Sonuncuya görə maddələr enerjini fasiləsiz deyil, müəyyən hissələrlə – kvantlarla udur və şüalandırırlar. Bu zaman elektromaqnit şüalarının bir kvantının

enerjisi bu şüalanmanın tezliyi ilə düz mütənasibdir:

$$E = h\nu, \quad (\text{III.1})$$

burada h – Plank sabitdir. Işığın sürəti və elektronun yükü kimi Plank sabiti də təbiətin fundamental sabitlərindən biridir.

Bor özünün atomun quruluşu nəzəriyyəsinin əsas müddəalarını postulatlar şəklində formulə etmişdir. Bu postulatlar klassik fizika tərəfindən icazə verilən hərəkət formalarına müəyyən məhdudiyyətlər qoyur.

Birinci postulat: elektron atomda yalnız enerjinin müəyyən diskret qiymətlərinə malik olan stasionar hallarda ola bilər və bu zaman atom enerji şüalandırmır və udmur. Elektronun stasionar halı üçün hərəkət miqdarının momenti (impulsu) M Plank sabitinin $\hbar^1 = h/(2\pi)$ tam misillərinə bərabərdir, yəni

$$M = n\hbar = nh/(2\pi) \quad (\text{III.2})$$

Burada n – tam ədədlərdir (1, 2, 3...). Borun birinci postulatı orbitaların kvantlanması şərti adlanan və hərəkətdə olan elektronun istənilən enerjiyə malik ola bilməsini iddia edən klassik fizika ilə tam ziddiyyət təşkil edir.

İkinci postulat: (tezlik şərti). Bir stasionar haldan digərinə keçid zamanı atom elektromaqnit şüası kvantı udur və ya şüalandırır. Bu şüanın tezliyi

$$E_n - E_m = h\nu \quad (\text{III.3})$$

ifadəsi ilə müəyyən edilir. Əgər $n > m$ -dirsə, onda atom enerjisi çox olan stasionar orbitdən enerjisi az olan stasionar orbitə keçir və bu zaman bir kvant enerji şüalandırır. $n < m$ olduqda isə fotonun udulması ilə əks mənzərə müşahidə olunur. Atomlar öz normal hallarında yalnız işıq kvantı udaraq həyəcanlanmış hala keçə bilər. Həyəcanlanmış atom isə fotonları həm uda, həm də şüalandıra bilər. Həyəcanlanmış halda atomun yaşama müddəti 10^{-8} san tərtibindədir. Stasionar hallar – elektronun enerji itirmədən hərəkət etdiyi orbitlər *Bor orbitləri* və ya *icazə verilən orbitlər* adlanır. Bor belə hesab edirdi ki, elektronlar nüvə ətrafında dairəvi stasionar orbitlər üzrə hərəkət edir. Onda (III.2) ifadəsinə

¹ $\hbar = h/(2\pi)$ Dirak sabiti də adlanır və $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34}$ kC·san.

əsasən yazmaq olar:

$$m_0 v r = n \hbar, \quad (\text{III.4})$$

burada m_0 – elektronun kütləsi, v – sürəti; r – orbitin radiusudur.

Elektronun çevrə üzrə hərəkət etməsi üçün ona mərkəzəqaçma təcili verilməlidir. Bu təcili v^2/r elektrona onun nüvə ilə Kulon qarşılıqlı təsir qüvvəsi verir.

$$m_0(v^2/r) = e^2 Z/r^2 \text{ və ya } m_0 v^2 r = e^2 Z \quad (\text{III.5})$$

(III.5) ifadəsini (III.4)-ə bölərək, alırıq

$$v = e^2 Z / (n \hbar), \quad (\text{III.6})$$

yəni elektronun sürəti, uyğun olaraq kinetik enerjisi n ilə tərs mütənəsbidir. n tam ədədləri – *baş kvant ədədi* adlanır və atomun Bor modelində nüvədən başlayaraq orbitlərin sıra nömrəsinə bərabərdir. (III.5) və (III.6) ifadələrindən alırıq:

$$r = \hbar^2 n^2 / (m_0 e^2 Z) \quad (\text{III.7})$$

Beləliklə, icazə verilən orbitlərin radiuslarının nisbəti $1^2:2^2:3^2$ və s. kimidir. Hidrogen atomu üçün ($n = 1$ və $Z = 1$) (III.7) tənliyinə əsasən hesablamalar $r = 0,053$ nm nəticəsinə gətirib çıxarır. Bu kəmiyyət xarakteristik uzunluqdur və *Bor radiusu* adlanır. Z sıra nömrəli element üçün birinci orbitin radiusu Z dəfə kiçikdir.

Bor nəzəriyyəsinin ən böyük əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, o, hidrogen atomunun və digər bir elektronlu atom hissəciklərinin spektrlərinin miqdarı izahını verdi. Elektronun atomda tam enerjisi kinetik ($m_0 v^2 / 2$) və potensial $-(e^2 Z / r)$ enerjinin cəmi kimi və ya (III.5) ifadəsini nəzərə almaqla hesablanır:

$$E = (m_0 v^2 / 2) - e^2 Z / r = m_0 v^2 / 2 - m_0 v^2 = -m_0 v^2 / 2 \quad (\text{III.8})$$

Belə ki, elektronun tam enerjisi əks işarə ilə onun kinetik enerjisinə bərabərdir. İndi isə (III.6) ifadəsindən elektronun sürətini (III.8) - də yerinə qoyaq:

$$E = -m_0 v^2 / 2 = -m_0 e^4 Z^2 / (2 n^2 \hbar^2) \quad (\text{III.9})$$

(III.9) ifadəsini nəzərə almaqla Borun (III.3) tezlik şərtindən alırıq:

$$h\nu = E_n - E_m = \frac{m_0 e^4 Z^2}{2n_n^2 \cdot \hbar^2} - \left[-\frac{m_0 e^4 Z^2}{2n_m^2 \cdot \hbar^2} \right] \text{ və ya}$$

$$h\nu = \frac{m_0 e^4 Z^2}{2n_m^2 \cdot \hbar^2} - \frac{m_0 e^4 Z^2}{2n_n^2 \cdot \hbar^2} = \frac{m_0 e^4 Z^2}{2\hbar^2} \left[\frac{1}{n_m^2} - \frac{1}{n_n^2} \right]$$

Buradan,
$$\nu = \frac{m_0 \cdot e^4 \cdot Z^2}{4\pi \hbar^3} \left[\frac{1}{n_m^2} - \frac{1}{n_n^2} \right] \quad (\text{III.10})$$

Möhtəzə qarşısındakı əmsal hidrogen atomunun görünən oblastda spektri üçün Ridberq formulunda R (Ridberq sabiti) sabitinin nəzəri qiymətidir:

$$\nu = R(1/2^2 - 1/n^2) \quad (\text{III.11})$$

Hidrogen atomu üçün ($Z=1$). (III.10) və (III.11) ifadələrini müqayisə etsək, aşağıdakı ifadəni alırıq:

$$R = m_0 e^4 / (4\pi \hbar^3) \quad (\text{III.12})$$

(III.12) formuluna əsasən Ridberq sabitinin hesablanmış qiyməti təcrübi qiymətlə uyğun gəlir.

3.3. Kvant mexanikası haqqında

Elektronların və çox kiçik kütləli digər mikrohissəciklərin hərəkətinin başlıca müasir nəzəriyyəsi kvant mexanikasıdır. Kvant dalğa mexanikası mikrohissəciklərin güc sahələrində hərəkət qanunlarını öyrənir. Kvant mexanikasının əsas xüsusiyyəti onun statistik – ehtimal xarakterli olmasıdır. O, müəyyən fiziki kəmiyyətin bu və ya digər qiymətinin ehtimalını tapmağa imkan verir. Klassik fizikadan fərqli olaraq, kvant mexanikasında mikroaləmin bütün obyektləri (elektronlar, atomlar, molekulalar və s.) həm korpuskulyar, həm də dalğa xassələrinin daşıyıcıları kimi çıxış edir (dualizm) və bu xassələr bir-birini inkar etmir, əksinə tamamlayır. İşıq kvantları – fotonlar üçün dalğa-hissəcik dualizminin obyektivliyini əsaslandırmaq heç də çətin deyil.

Belə ki, Stoletovun fotoeffekt hadisəsi və Kompton effekti görünən işıq şüasının və rentgen şüalarının korpuskulyar təbiətini, interferensiya və difraksiya hadisələri isə işığın dalğa təbiətini sübut edir. Buna görə də fotonlar üçün dalğa və hissəcik xassələrinin vəhdətini göstərmək asandır. Doğrudan da (I.1) və (III.1) ifadələrindən

$$E = c^2 m = h\nu$$

alınır. $\nu = c / \lambda$ olduğunu bilərək ,

$$mc^2 = hc / \lambda \quad \text{və ya} \quad \lambda = h / (mc) = h / p \quad (\text{III.13})$$

alırıq. Burada p – fotonun impulsu, λ - işığın dalğa uzunluğudur.

1924-cü ildə fransız alimi De-Broyl belə bir ideya irəli sürdü ki, dalğa-korpuskulyar dualizmi yalnız fotonlara deyil, bütün mikrohissəciklərə aiddir. Ona görə də De-Broyla görə onların hərəkəti dalğavari yayılma şəklindədir. Mikroobyektin hərəkətinə dalğavari proses kimi baxmaq olar. Bu halda fotona oxşar olaraq, $\lambda = h / (m_0 v)$ ifadəsi doğrudur. Bu formul h – Plank sabiti vasitəsilə materiyanın maddi formasının ən mühüm xarakteristikasını (hərəkət miqdarı $m_0 v$) maddi sahənin xarakteristikası ilə (λ - dalğa uzunluğu) əlaqələndirir.

Lakin De-Broylun bu ideyası kvant mexanikasının yaranmasının yalnız başlanğıcı idi. O, mikrohissəciklərin güc sahəsindən kənarda hərəkətinə aid idi. Həqiqətdə isə maddi hissəciklər, məs., elektronlar həmişə müəyyən sahələrdə olurlar. Bu baxımdan, elektronlar atomda potensial enerjisi yalnız nüvəyə qədər olan məsafə ilə müəyyən edilən mərkəzi simmetrik sahədə hərəkət edirlər. Mərkəzi qüvvə sahəsində hərəkət qanunları atom mexanikasının əsasını təşkil edir: elektronun atomda hərəkətinə bir hissəciyin mərkəzi qüvvə sahəsində hərəkəti kimi baxılır.

De-Broyl hipotezi əsasında Avstriya alimi Şredinger (1925-1926) intuitiv olaraq elektronun atomda hərəkətini təsvir etmək üçün model kimi klassik mexanikanın dalğa tənliyindən istifadə etmişdir.

Rəqslər və dalğalar nəzəriyyəsindən məlumdur ki, dalğanın x (şəkl. 10) koordinat oxu üzrə yayılması ikinci tərtib törəmələrə malik diferensial tənliklə ifadə olunur:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} \quad (\text{III.15})$$

Burada A – dalğanın amplitudu, c – dalğanın yayılma sürəti, t – zamandır. Lakin Şredingerə görə atom sistemi qapalıdır, ona görə də elektronun hərəkəti durğun dalğa kimidir (şək.11). Atom sistemi üçölçülü olduğundan atomun durğun dalğa modelini təsvir etmək üçün Şredinger hər üç arqumenti – x, y, z koordinat oxlarını tənliyə daxil edir:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 \psi}{\lambda^2} = 0 \quad (\text{III.16})$$

Burada ψ - (III.15) tənliyindəki A – kəmiyyətinin üçölçülü analoqudur. Əgər (III.16) ifadəsində λ əvəzinə (III.14) tənliyindən De-Broyl dalğasının qiymətini yazsaq, alarıq:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{m_0^2 \cdot v^2}{\hbar^2} \cdot \psi = 0 \quad (\text{III.17})$$

Sistemin tam enerjisi E potensial U və kinetik $m_0 v^2 / 2$ enerjinin cəminə bərabərdir, yəni

$$E = U + m_0 v^2 / 2, \quad (\text{III.18})$$

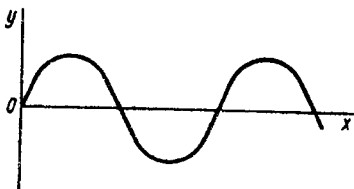
buradan $v^2 = 2(E - U) / m_0$. Bu qiyməti (III.17)-də yerinə yazsaq, aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad (\text{III.19})$$

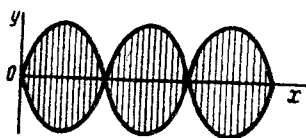
Yaxud, Laplas operatorunu daxil etsək yazı bilərik:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0, \quad (\text{III.20})$$

burada $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$



Şəkil 10. Dalğanın x oxu boyunca yayılması



Şəkil 11. Durgun dalğa yayılması

(III.19) və (III.20) ifadələri sistemin enerjisinin zamandan asılı olmadığı hal üçün (stasionar hal) Şredingerin dalğa tənliyi. Əksər hallarda vəzifə məhz bu stasionar halların tapılmasından ibarətdir. (III.19) və (III.20) tənlikləri hansısa daha ümumi qanunlardan nəticə kimi alınmır. Onlar elektronun atomda hərəkətini ifadə etmək üçün De – Broyl dalğasını nəzərə almaqla durgun dalğa tənliyinin empirik seçilməsinin nəticəsidirlər. Şredinger tənliyinin düzgünlüyü onunla sübut olunur ki, enerjinin E bu tənliyin həllindən alınan qiymətləri atom spektrindən alınan təcrübi nəticələrə uyğun gəlir.

Şredinger tənliyində ψ funksiyası – *dalğa funksiyası* adlanır və durgun elektron dalğasının amplitudunu müəyyən edir. $\psi^2 dv$ ifadəsinin fiziki mənası elektronun $dv = dxdydz$ elementar həcmində olma ehtimalıdır. Beləliklə, kvant mexanikası elektronun atom sisteminə bu və ya digər yerdə olma ehtimalını verir. Buna görə də hissəciyin trayektoriyası (məs., elektron orbiti) kimi anlayışlar kvant mexanikasında mənə kəsb etmir. ψ^2 -nin fiziki mənasına uyğun olaraq, dalğa funksiyasının özü standart şərtlər adlanan müəyyən şərtləri ödəməlidir. Bu şərtlərə görə, dalğa funksiyası:

- 1) arasıkəsilməz dəyişir;
 - 2) sonludur, o, arqumentlərin heç bir qiymətində sonsuzluğa yönəlməməlidir;
 - 3) birqiymətlidir, çünki öz mənasına görə ψ ehtimalın amplitudasıdır və hər hansı nöqtədə yalnız bir qiymət ala bilər;
 - 4) nüvədən sonsuz uzaq məsafədə sıfıra bərabərdir.
- Bundan başqa, ψ funksiyası normalanmış olmalıdır. Bu göstərir

ki, elektronun nüvəətrafı fəzada olmasının yekun ehtimalı vahidə bərabər olmalıdır, yəni dalğa – hissəcik dualizminin təzahürü elektronun itməsinə gətirib çıxarmır. Normalanmanın riyazi şərti belə yazılır:

$$\int \psi^2 dv = 1,$$

yəni cəmləmə (daha dəqiq, integrallama) hər bir koordinat oxunun $-\infty$ -dan $+\infty$ -a qədər bütün qiymətləri üzrə aparılır. Dalğa funksiyasının statistik interpretasiyasından belə bir sual çıxır: ayrıca götürülmüş mikrohissəcik dalğa funksiyasına malikdirmi, yaxud onlar yalnız hissəciklər toplusuna xasdır? Çox kiçik intensivlikli elektron selinin difraksiyasına aid təcrübələr göstərmişdir ki, hər bir mikrohissəcik dalğa xassələrinə malikdir.

3.4. Hidrogen atomunun kvant-mexaniki analizinin əsasları. Orbitallar

Hətta hidrogen atomu üçün Şredinger tənliyinin həlli olduqca çətinidir. Lakin kvant mexanikasının hidrogen atomuna tətbiqi zamanı alınan nəticələr atomun quruluşunun müasir nəzəriyyəsi üçün prinsipi əhəmiyyətə malikdir. Ona görə də riyazi təfərrüatları nəzərə almadan hidrogen atomunun kvant-mexaniki təsvirinin əsas məsələlərinə baxaq. Şredinger tənliyi (III.19) hidrogen atomu üçün aşağıdakı kimi yazılır:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{r} \right] \psi = 0, \quad (\text{III.21})$$

burada e^2/r – potensial enerji, r – elektronun nüvədən məsafəsidir. Elektronun atomda hərəkətinə (III.21) tənliyində dekart (x, y, z) koordinatları sferik polyar koordinatlarla əvəz etməklə baxaq. Mərkəzləri atomun nüvəsi ilə üst-üstə düşən p nöqtələrinin polyar koordinatlarda vəziyyəti 12-ci şəkildə göstərilmişdir. p nöqtəsini koordinat başlanğıcı ilə birləşdirən düz xətt r radius-vektordur, θ isə bu düz xəttin z oxu ilə əmələ gətirdiyi bucaqdır. Radius-vektorun xy müstəvisinə proyeksiyası x oxu ilə φ bucağı əmələ gətirir. r, θ və φ polyar koordinatları p -ni birqiymətli təyin edir. Onlar dekart koordinatlarla aşağıdakı

kimi əlaqəlidirlər:

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta \quad (\text{III.22})$$

(III.22) formullarını nəzərə almaqla (III.21) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] + \frac{1}{2 \sin 2\theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] + \\ + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E + \frac{e^2}{r} \right] \psi = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

Hidrogen atomu üçün Şredinger tənliyinin polyar koordinat sistemində həlli (III.23) dəyişənlərin ayrılmasından sonra, hər biri yalnız bir argumentdən asılı olan üç ayrıca funksiyanın hasilı şəklində göstərilə bilər. Ən ümumi şəkildə bu aşağıdakı dalğa funksiyası şəklinə gətirilir:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (\text{III.24})$$

burada, $R(r)$ dalğa funksiyasının radial hissəsi adlanır. $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ hasilı isə onun bucaq hissəsini təşkil edir. Şredinger tənliyinin sonsuz sayda həlli var. Ancaq onlar elektronun atomda hərəkətinin təsviri üçün müəyyən standart şərtləri təmin etməlidirlər. Bu zaman üç sərbəstlik dərəcəsinə uyğun olaraq avtomatik şəkildə yalnız tam qiymətlər ala bilən üç kəmiyyət meydana çıxır. Dalğa funksiyasının radial hissəsi $R(r)$ n və l , bucaq hissəsi $\Theta(\theta)$ isə l və m_l kəmiyyətlərini verir. Dalğa funksiyasının digər bucaq hissəsi $\Phi(\varphi)$ isə yalnız m_l kəmiyyətini verir. Beləliklə, Şredinger tənliyinin ümumi həlli

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\varphi) \quad (\text{III.25})$$

funksiyasıdır. (III.25) tənliyində olan ölçüsüz n , l və m_l kəmiyyətləri **kvant ədədləri** adlanır. Şredinger tənliyinin həlli zamanı kvant ədədlərinə çox ciddi sərhəd şərtləri qoyulur və onlar aşağıdakı tam qiymətləri ala bilərlər:

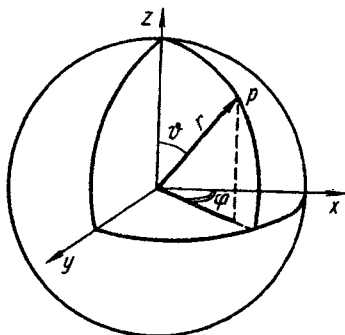
$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots, \infty \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1) \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l \end{aligned} \quad (\text{III.26})$$

Standart şərtlərə və tələblərə əməl etməklə Şredinger tənliyinin həqiqi həlləri **məxsusi funksiyalar** adlanırlar. (III.25) ifadəsi hidrogen atomu üçün Şredinger tənliyinin tam məxsusi funksiyasıdır. Məxsusi funksiya elektronun atomda vəziyyətini xarakterizə edir və atom orbitalı adlanır. Elektronun halı və ya orbital n , l və m_l kvant ədədləri dəsti ilə birqiymətli təyin olunur. Bu nəticə ümumi əhəmiyyətə malikdir, çünki bu kvant ədədləri elektronun vəziyyətini yalnız hidrogen atomunda deyil, həm də istənilən digər atomda müəyyən edir.

Cədvəl 1-də hidrogen atomunun məxsusi funksiyası və ya orbitaları verilmişdir. Cədvəldə radial və bucaq hissələr aşkar şəkildə ifadə edilmişdir. Ona görə də tam məxsusi funksiya radial və bucaq funksiyalarının hasili kimi alınır. Orbitalar l -in qiymətinə müvafiq olaraq kiçik latın hərflərilə göstərilir:

l	0	1	2	3	4 ...
İşarə	s	p	d	f	g və s.
(simvol)					

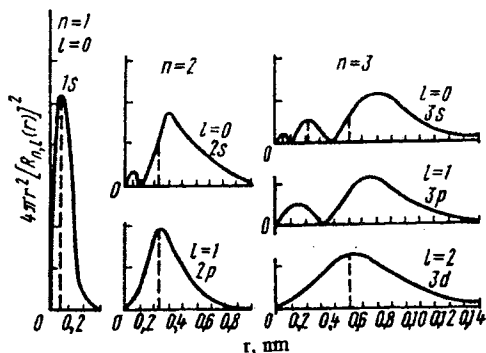
Orbitaların yerləşdiyi energetik səviyyə (n -in qiyməti) orbitalın simvolunun solunda əmsal kimi göstərilir. Məs., $1s$ m_l kvant ədədlərinin qiymətlərindəki fərqlər isə orbitalın simvolunun sağında indeks şəklində göstərilir, məs., $2p_x$. Atom orbitalarını qrafiki təsvir etmək üçün dördölçülü fəza tələb olunur ki, bu da praktiki olaraq mümkün deyil. Ona görə də cədvəl 1-ə uyğun olaraq tam məxsusi funksiyanı radial və bucaq hissələrə bölək və qrafik asılılıqların iki tipindən istifadə edək. Elektronun nüvədən müxtəlif məsafədə olmasının mümkünlüyünü radial paylanma qrafiki adlanan qrafikin köməyi ilə əyani ifadə etmək olar. Bu qrafik elektronun θ və φ



Şəkil 12. Polyar və dekart koordinatlar arasında əlaqə

Hidrogen atomunun orbitalları

Kvant ədədləri			Orbitalların simvolları	Radial hissə $R_{n,l}(r)$	Bucaq hissə $\Theta_l, m_l(\vartheta) \Phi_{m_l}(\varphi)$
n	l	m_l			
1	0	0	1s	$2e^{-r}$	$(2\sqrt{\pi})^{-1/2}$
2	0	0	2s	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$	$(2\sqrt{\pi})^{-1/2}$
2	1	0	$2p_z$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta$
2	1	1	$2p_x$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\cos\varphi$
2	1	-1	$2p_y$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\sin\varphi$
3	0	0	3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}}(27-18r+r^2)e^{-r/3}$	$(2\sqrt{\pi})^{-1/2}$
3	1	0	$3p_z$	$\frac{4}{81\sqrt{6}}(6r-r^2)e^{-r/3}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta$
3	1	1	$3p_x$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\cos\varphi$
3	1	-1	$3p_y$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\sin\varphi$
3	2	0	$3d_{z^2}$	$\frac{4}{81\sqrt{30}}r^2e^{-r/3}$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\vartheta-1)$
3	2	1	$3d_{xz}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi$
3	2	-1	$3d_{yz}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi$
3	2	2	$3d_{x^2-y^2}$		$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\vartheta\cos 2\varphi$
3	2	-2	$3d_{xy}$		$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\vartheta\sin 2\varphi$

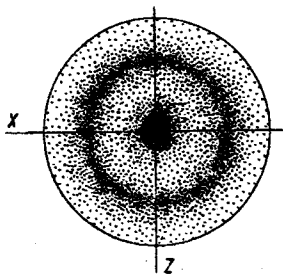


Şəkil 13. Elektronların nüvədən r məsafədə olması ehtimalının radial paylanma funksiyaları

bucaqlarının verilmiş qiymətlərində r və $r + dr$ məsafələri arasında qalan sferik təbəqədə olma ehtimalıdır. Radiusları r və $r + dr$ olan sferalar arasındakı həcm $4\pi r^2 dr$ -ə bərabərdir. Elektronun bu elementar təbəqədə olma ehtimalı isə

$4\pi r^2 [R_{n,l}(r)]^2$ ilə mü-tənəsidir. 13-cü şəkildə

$4\pi r^2 [R_{n,l}(r)]^2$ kəmiyyətinin radial paylanması verilmişdir. O, elektronun nüvədən müxtəlif məsafələrdə olmasının ehtimalını xarakterizə edir (elektron sıxlığı). 13-cü şəkil göstərir ki, elektronun müəyyən dairəvi orbitlər üzrə hərəkətdə olduğunu iddia edən Rezerford – Bor modelindən fərqli olaraq, kvant-mexaniki modeldə elektron atom ətrafı fəzanın istənilən nöqtəsində müəyyən ehtimalla ola bilər. Əgər kiçik zaman fasilələri ilə elektronun vəziyyətini fotoqrafik göstərmək mümkün olsaydı, onda elektron buludunun təsviri alınardı. Tamamilə aydındır ki, elektron buludunun sıxlığı elektronun müxtəlif nöqtələrdə olma ehtimalı ilə müəyyən olunur. Buna görə də elektron buludu elektronun nüvəətrafı fəzada olma ehtimalının bulududur. Bu buludlar



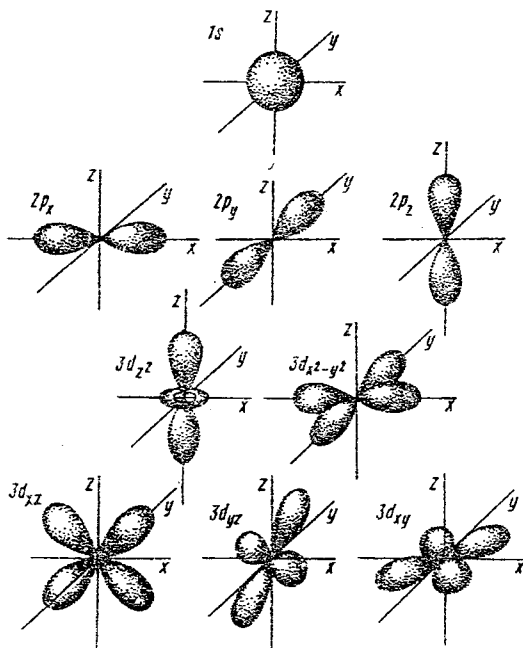
Şəkil 14. Hidrogen atomunun 2s-orbitalının eninə kəsilişi şəkli

sferik formaya malik sıxlaşma və seyrəlmələrdən ibarətdir. 14-cü şəkildə şəkil 13-dəki 2s əyrisinə uyğun olan ($n = 2, l = 0$) həyəcanlanmış hidrogen atomunun 2s orbitalının en kəsiyi verilmişdir. Gələcəkdə mətnlərdə biz vaxtaşırı eyni mənalı "elektronun olma ehtimalı", "elektron sıxlığı", "elektron buludunun sıxlığı" terminlərindən istifadə edəcəyik.

İndi stasionar Bor orbitlərinin radiuslarını elektron sıxlıqlarının maksimumlarının abisiləri ilə müqayisə edək. Bor orbitlərinin radiusları baş kvant ədədinin kvadratı ilə mütə-

nasib olaraq dəyişir və müvafiq olaraq $0,053 \cdot 1^2$; $0,053 \cdot 2^2$; $0,053 \cdot 3^2$ nm və s. qiymətlər alır. 13-cü şəkildə $1s$, $2s$ və $3s$ orbitalları üçün bu məsafələr qırıq xətlərlə göstərilmişdir. Bütün ns orbitalları üçün yalnız birinci Bor orbitinin radiusu elektronun maksimal sıxlığı ilə üst-üstə düşür. Digər hallar içərisində $2p$, $3d$, $4f$ orbitalları üçün üst-üstə düşmə müşahidə olunur.

Kimya üçün elektron buludunun sıxlığının bucaq paylanması əsas əhəmiyyətə malikdir. Cədvəl 1-dən göründüyü kimi ns orbitalları sferik koordinat sisteminin bucaqlarından asılı deyil: onların məxsusi funksiyalarında θ və φ bucaqlarından asılı olan hədlər yoxdur. Buna görə də bütün ns atom orbitalları sferik simmetriyaya malikdir. 15-ci



Şəkil 15. Müxtəlif atom orbitallarına uyğun elektron buludlarının formaları

şəkildə müxtəlif atom orbitallarına uyğun olan elektron buludlarının formaları göstərilmişdir. 15-ci şəkil məxsusi funksiyanın $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ bucaq hissələrinin kvadratının həndəsi ifadəsidir (cəđ. 1).

15-ci şəklın düzgün anlaşılması üçün qeyd etmək lazımdır ki, o, daxilində elektron sıxlığı yüksək ($\approx 90\%$), xaricində isə kiçik olan müəyyən sərhəd səthini təsvir edir. Bütün orbitallar üçölçülü fiqurlardır. Məsələn, p orbitalları x , y və z oxları boyunca yönəlmiş qantelşəkilli formaya malikdir. Şəkildə həmçinin $3d$ orbitallarının formaları və yönəlmə istiqamətləri göstərilmişdir.

Atom orbitallarının xarakterik xüsusiyyəti onların θ və φ bucaqlarından asılılığıdır (s orbitalları istisna olmaqla). Beləliklə, onların səth sərhəddi sferik-simmetrik deyil və bucaqların müəyyən qiymətlərində elektron sıxlığı praktiki olaraq sıfır yaxınlaşır, yəni atom orbitalları bir qayda olaraq fəzada istiqamətlənmiş olurlar. Bu, kimyəvi rabitənin fəza istiqamətliliyi təlimini nəzəri əsaslandırır.

3.5. Kvant ədədləri

Beləliklə n, l, m_l kvant ədədləri və onların mümkün dəyişmələri hidrogen atomunda elektronun vəziyyəti üçün Şredinger tənliyinin həllinin nəticələridir. Bu kvant ədədləri həm də Dövri Sistemdə istənilən digər atomun elektronlarının halını birqiymətli xarakterizə edir¹. Kvant ədədlərinin atom nəzəriyyəsində və Dövri Qanunun fiziki mənasının açılmasında prinsipial əhəmiyyəti bundan ibarətdir. Lakin kvant mexanikası əyaniliyi ilə fərqlənir və kvant ədədlərinin (n, l, m_l) fiziki izahını vermir. Bu kvant ədədlərinin fiziki mənasını izah etmək üçün atomun Bor modelinə müraciət edək. Bu modeldə baş kvant ədədi n artıq istifadə olunurdu. n - *baş kvant ədədi* elektronun əsas xassəsini – nüvə sahəsində və ya atom ətrafı fəzada enerjisini təyin edir. Baş kvant ədədi atomda nüvədən başlayaraq elektron təbəqələrinin sayını göstərir. Baş kvant ədədi sıfır bərabər ola bilməz

¹ Bu zaman qəbul edilir ki: 1) çoxelektronlu atom hidrogen orbitallarına oxşar atom orbitallarının toplusu ilə xarakterizə olunur, yəni "hidrogenəoxşar"dır, 2) çoxelektronlu atomun hər bir elektronu digər elektronlarla qarşılıqlı təsirdə deyil və özünü tək olduğu haldakı kimi aparır.

çünkü (III.9) və (III.27) ifadələrinə uyğun olaraq, elektronun enerjisi bu halda sonsuzluğa bərabər olar ki, bu isə fiziki mümkün deyil. Elektronun hidrogen atomunda və hidrogenəoxşar ionlarda (məs.; He^+ , Li^{2+} və s.) enerjisi yalnız baş kvant ədədindən asılıdır. Onda Şredinger tənliyinin həlli aşağıdakı ifadəyə gətirib çıxarır:

$$E = -[m_0 e^4 Z^2 / (2n^2 \hbar^2)] \quad (III.27)$$

Kvant mexanikasıdan çıxarılmış bu tənlik Bor nəzəriyyəsinin (III.9) ifadəsi ilə eynidir. Lakin sonuncudan fərqli olaraq, kvant mexanikası (III.27) ifadəsini stasionar orbitlərin mövcudluğu haqqında postulatdan istifadə etməyərək çıxarır. Bu ifadəyə görə baş kvant ədədinin sabit qiymətinə malik bütün atom orbitalları eyni enerjiyə malik olmalıdır. Eyni enerjiyə malik olan belə hallar cırlaşmış hallar adlanırlar. Belə ki, məsələn, np orbitalları üçqat, nd orbitalları isə beşqat cırlaşmışlar.

l kvant ədədi *orbital* və ya *əlavə kvant ədədi* adlanır. Bu kvant ədədi elektronun nüvə ətrafında hərəkəti ilə əlaqədar olan mexaniki momentini təyin edir. Orbital moment kvantlanır və əlavə kvant ədədi ilə aşağıdakı ifadə ilə bağlıdır:

$$|M_l| = \sqrt{l(l+1)} \quad (III.28)$$

Bu kvant ədədi ilə orbital maqnit momenti isə aşağıdakı kimi əlaqəlidir:

$$|\mu| = \mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (III.29)$$

burada μ_B – elektronun və atomun maqnit momentinin ölçü vahidini göstərir və *Bor maqnetonu* adlanır:

$$\mu_B = e\hbar / (2m_0 c) \quad (III.30)$$

Mexaniki moment və maqnit momenti vektorial kəmiyyətlərdir. **Maqnit kvant ədədi** m_l elektronun orbital mexaniki və maqnit momentlərinin M müəyyən ixtiyari z istiqamətində və ya maqnit sahəsi istiqamətində proyeksiyalarıdır:

$$M_z = m_l \hbar; \quad \mu_z = m_l \mu_B \quad (III.31)$$

Orbital momentlərin uyğun proyeksiyalarının qiymətləri kvantlanır. 16-cı şəkildə d orbitalların orbital mexaniki momentlərinin z oxuna nəzərən istiqamətlənməsi göstərilmişdir. Bu şəkildən görünür ki, m_l kvant ədədi orbital moment vektorunun fəzada yerləşməsinə xarakterizə edir. l -in verilmiş qiymətində maqnit kvant ədədi $2l + 1$ sayda qiymət ala bilər. Onda, baş kvant ədədinin verilmiş qiyməti üçün bütün mümkün olan hallar

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (\text{III.32})$$

kimidir. Atom spektrlərinin incə quruluşunun araşdırılması göstərir ki, Şredinger tənliyinin həlli nəticəsində alınmış n , l və m_l kvant ədədləri atomda elektronların halını heç də tam xarakterizə etmir. İngilis alimi Dirak (1928) nisbilik nəzəriyyəsini nəzərə almaqla ümumiləşmiş Şredinger tənliyi təklif etmişdir (Dirak tənliyi). Müəyyən olunmuşdur ki, elektron, proton və neytronlar da spesifik daxili sərbəstlik dərəcəsinə malikdir. Bu, hissəciyin orbital hərəkəti ilə əlaqədar olmayan məxsusi mexaniki momenti ilə bağlıdır. Bu mexaniki moment **spin** adlanır. Elektron spinini Dirak tənliyinin həllindən alınmışdır. Elektronun spinini onun kütlə, yük kimi fundamental xassələrindən biridir. (III.28) düsturuna analogi olaraq, elektronun spinini üçün yazmaq olar:

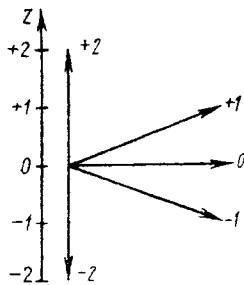
$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad (\text{III.33})$$

burada, $s = 1/2$. Spinin z oxu istiqamətində proyeksiyası

$$s_z = m_s \hbar \quad (\text{III.34})$$

olar, burada $m_s = \pm 1/2$ – spin kvant ədədidir.

Beləliklə, spin kvant ədədi yalnız iki qiymət ala bilər: $+1/2$ və $-1/2$. Bu qiymətlər də digərləri kimi bir-birindən vahid qədər fərqlənir. Spinin müsbət və mənfi qiymətləri onun istiqaməti ilə əlaqədardır. Spinlərin istiqamətləri ilə əlaqədar olan enerji fərqi cırılşmanı aradan qaldırır və atom spektrinin təcrübədə müşahidə olunan incə strukturuna gətirib çıxarır.



Şəkil 16. d- orbitalları üçün orbital momenti vektorunun istiqaməti

Beləliklə, spin kvant ədədini nəzərə almaqla elektronun mərkəzi qüvvə sahəsində vəziyyəti dörd n, l, m_l, m_s kvant ədədinin köməyi ilə tam təyin olunur. Bunun üçün göstərilmiş kvant ədədlərindən asılı olmayan heç bir xarakteristika tələb olunmur. Beləliklə (III.32)-dən fərqli olaraq n baş kvant ədədinin verilmiş qiymətinə $2n^2$ sayda müxtəlif hallar uyğun gələcək: $\Psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\theta,\varphi)$, yəni

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (\text{III.35})$$

3.6. Çoxelektronlu atomlar

Mürəkkəb atomlarda elektrona yalnız nüvə deyil, bütün digər elektronlar təsir edir. Hər bir elektron digər elektronlardan Kulon qanununa uyğun olaraq itələnir, ona görə də bütün dalğa funksiyaları qarşılıqlı asılıdır. Səviyyələrin enerjisinin hesablanması və elektron sıxlıqlarının paylanması prinsip etibarilə çoxlu hissəciklər üçün Şredinger tənliyinin həlli əsasında verilə bilər. Lakin çoxelektronlu hissəciklər üçün belə tənliklərin dəqiq həlli yoxdur.

Tomas və Ferminin təqribi metodu atomun statistik modelinə əsaslanır və çoxlu sayda elektrona malik atomlara tətbiq oluna bilər (təqribən Dövri sistemin ortalarından başlayaraq). Bu metodun köməyi ilə elektron buludunun sıxlığının radial paylanması təqribi müəyyən edilir. Yüngül atomlar üçün müvafiq məsələni Xartri tərəfindən verilmiş və Fok tərəfindən inkişaf etdirilmiş öz-özünə tənzimlənən sahə üsulu ilə həll etmək olar. Bu metodda nüvə və digər elektronlar tərəfindən yaradılan kvazimərkəzi sahədə hərəkət edən elektronların birelektronlu dalğa funksiyasına baxılır (birelektronlu yaxınlaşma). Məhz bu birelektronlu dalğa funksiyaları atom orbitallarıdır (A.O.).

Nəhayət, Sleyter metodunda çoxelektronlu atomun elektronunun nüvənin $Z-S$ effektiv yükü tərəfindən yaradılan mərkəzi-simmetrik sahədə hərəkət etməsi fərz edilir. Burada S – nüvənin digər elektronlarla ekranlaşma sabitidir. *Ekranlaşma sabiti daxili elektronların xarici elektronları atom nüvəsinin yükünün təsirindən ekranlaşdırmasının miqdarı xarakteristikasıdır.* Çoxelektronlu atomlar üçün aparılan hesablamalar

aşağıdakı prinsipial nəticələrə gətirib çıxarır:

1. Çoxelektronluluq dalğa funksiyasının yalnız radial hissəsində öz əksini tapır və elektron sıxlığının bucaq paylanmasına təsir etmir.

2. Çoxelektronlu atomda elektronun vəziyyəti hidrogen atomunda olduğu kimidir, o, n , l , m_l və m_s kvant ədədləri ilə birqiymətli təyin edilir. Bu kvant ədədlərinin qiymətləri də hidrogen atomunda olduğu kimidir.

3. Çoxelektronlu atomlarda elektronun enerjisi (hidrogen atomundan fərqli olaraq) baş və orbital kvant ədədlərinin qiymətləri ilə müəyyən edilir. Bu zaman enerji hər iki kvant ədədinin qiymətinin artması ilə yüksəlir, belə ki, ns , $(n-1)d$ və $(n-2)f$ orbitalları enerjilərinə görə nisbətən az fərqlənirlər və np orbitalına nisbətən həmişə daha az enerjiyə malik olurlar.

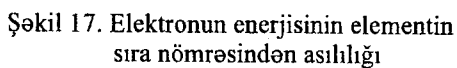
4. Orbitalların enerjisi atomdan-atoma keçdikcə elementin sıra nömrəsindən asılı olaraq dəyişir. 17-ci şəkildə elektronun enerjisinin elementin sıra nömrəsindən asılılığı göstərilmişdir. Burada vahid olaraq hidrogen atomunun əsas halında elektronun enerjisi 13 ev^1 götürülür.

Çoxelektronlu sistemlərdə (atom, molekul, kristallar) elektronlar Pauli prinsipi adlanan kvant-mexaniki qanunauyğunluğa tabe olurlar. Bu prinsipə görə *istənilən çoxelektronlu sistemdə bütün kvant ədədlərinin qiymətlərinin eyni toplusuna malik olan elektronların sayı birdən artıq ola bilməz*. Yəni kvant ədədlərinin bütün topluları bir-birindən ən azı bir kvant ədədinin qiyməti ilə fərqlənməlidirlər. Pauli prinsipi $1/2$ spinə malik olan bütün hissəciklərə (elektron, proton, neytron, pozitron və s.) tətbiq oluna bilər. Pauli prinsipi² atomda n baş kvant ədədinin hər bir qiyməti üçün elektronların sayını məhdudlaşdırır. (III.35) tənliyinə görə kvant ədədinin hər bir qiyməti üçün $2n^2$ sayda hal mümkündür və deməli, Pauli qadağanına görə hər elektron təbəqəsində $2n^2$ -dan artıq elektron ola bilməz. Elektronların $2n^2$ sayda halını təyin edən kvant ədədlərinin mümkün qiymətlərinə baxaq.

Tutaq ki, $n = 1$. Onda (III.26) tənliyinə görə l və m_l yalnız sıfır qiyməti ala bilər. Deməli $n = 1$ olduqda, elektronlar bir-birindən yalnız spin kvant ədədinin qiymətinə görə fərqlənirlər.

¹ Bu qiymət $Z = 1$ və $N = 1$ olduqda (III.9) formulundan alınır.

² Bu prinsipini həm də Pauli qadağanı adlandırırlar.



Eyni ilə göstərmək olar ki, $n = 2$ olan təbəqədə elektronların maksimal sayı $2n^2 = 2 \cdot 2^2 = 8$ -dir və kvant ədədləri aşağıdakı qiymətləri

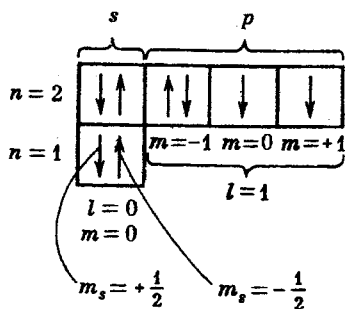
ala bilər:

	n	l	m_l	m_s
1-ci elektron	2	0	0	+1/2
2-ci	2	0	0	-1/2
3-cü.....	2	1	-1	+1/2
4-cü.....	2	1	-1	-1/2
5-ci	2	1	0	+1/2
6-cı	2	1	0	-1/2
7-ci	2	1	+1	+1/2
8-ci	2	1	+1	-1/2

l -in müəyyən qiymətinə uyğun olan kvant halları **yarımsəviyələr** adlanırlar. Baş kvant ədədinin qiymətindən asılı olmayaraq s yarımsəviyyəsinin tutumu – 2; p yarımsəviyyəsininki – 6; d yarımsəviyyəsininki – 10; f yarımsəviyyəsininki isə 14-ə bərabərdir.

Atomların elektron təbəqələrinin dolmasının təsvirinin iki şerti üsulu var: elektron formulu şəklində və kvant yuvaları formasında. Birinci üsulda ardıcıl olaraq mövcud elektron təbəqələrinin nömrəsi və elektron buludlarının simvolları yazılır, simvolların üstündə verilmiş yarımsəviyyədə olan elektronların sayı göstərilir. Məs., hidrogen atomunun həyəcanlanmamış normal halda elektron formulu $1s^1$ formasında olar. Natrium atomu üçün isə $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ şəklində yazmaq olar. Üst indekslərin cəmi atomda elektronların ümumi sayına, yeni elementin sıra nömrəsinə bərabər olmalıdır. Elektron formulunun çatışmayan cəhəti yalnız iki kvant ədədinin istifadə olunmasıdır: n və l .

Kvant yuvaları üsulu ilə hər dörd kvant ədədindən istifadə olunaraq atomda elektronların halı daha tam təsvir olunur. Hər yuvaya müəyyən orbital uyğun gəlir. Elektron ox şəklində göstərilir və onun istiqaməti isə spin kvant ədədini əks etdirir. Hər bir kvant yuvasında bir və ya iki əks spinli¹ elektron yerləşə bilər. Boş xana boş orbital deməkdir ki, bu da atomun həyəcanlanması zamanı



Şəkil 18. Oksigen atomunun elektron quruluşunun kvant yuvaları şəklində təsviri

¹ Spinlərin əks istiqamətliyi antiparalellik adlanır.

elektron qəbul edə bilər.

18-ci şəkildə oksigen atomunun quruluşu kvant yuvaları şəklində göstərilmişdir. Burada nəzərdə tutulur ki, orbitalın enerjisi şauquli istiqamətdə artır, ona görə də n baş kvant ədədinin eyni bir qiymətində p yuvaları s yuvasına nisbətən yuxarıda yerləşməlidir. Çoxelektronlu atomlarda elektronların enerjisi n və l kvant ədədlərindən asılıdır ki, bu da elektron-elektron qarşılıqlı təsirinə (ilk yaxınlaşmada, itələnmənin) nəticəsidir. Bu kvant ədədlərinin qiyməti artdıqca enerji də artır. Lakin 18-ci şəkildə verilmiş təbəqə üçün (n kvant ədədi sabitdir) kvant xanaları bir üfqi vəziyyətdə təsvir olunmuşdur. Baxmayaraq ki, əslində müxtəlif orbitalların enerjiləri müəyyən qədər fərqlənir. Oksigen atomunda birinci elektron təbəqəsi ($n = 1$) iki əks spinli $1s$ elektronlarından ($m_s = \pm 1/2$) ibarətdir. İkinci təbəqədə ($n = 2$) $2s$ yuvasında iki cütləşmiş elektron, $2p$ xanalarında isə dörd elektron yerləşmişdir. Ona görə də cütləşmiş p elektronlarında m_l – maqnit kvant ədədləri eynidir, onlar yalnız əks spinləri ilə fərqlənirlər. Digər iki cütləşməmiş (tək) p elektronları maqnit kvant ədədinin qiymətləri ilə fərqlənirlər.

3.7. Elementlərin Dövri Sistemi və atomların elektron quruluşu

Prinsipcə hər bir atom üçün bir-birindən enerjisinə görə fərqlənən qeyri məhdud sayda hal mümkündür. Onların arasında daha az enerjili hal *normal* və ya *həyəcanlanmamış* hal adlanır. Daha yüksək enerjiyə malik digər hallar *həyəcanlanmış* hallar adlanır. Atomu normal haldan həyəcanlanmış hala keçirmək üçün ona müəyyən enerji – həyəcanlanma enerjisi vermək lazımdır. Atomların elektron quruluşundan söhbət getdikdə, adətən, onların normal halı nəzərdə tutulur.

Atom həyəcanlanmış haldan normal hala keçdikdə elektron buludunun quruluşu tamamilə bərpa olunur. Əgər atomların quruluşunu xassələrin arasıkəsilməz dəyişməsinə əks etdirən klassik fizika ilə göstərmək olsaydı, onda normal halda eyni bir kimyəvi elementin atomları müxtəlif elektron quruluşuna malik olardı və öz fərdiliyini itirərdi. Bu zaman elementlər arasında fərq olmazdı və kimyəvi element anlayışı öz mənasını itirərdi. Spesifik xassəyə malik kimyəvi elementlərin mövcudluğu kvant qanunauyğunluqları ilə əlaqədardır. Bu qanuna-

uyğunluqlara görə, *normal halda atomun elektron təbəqəsinin quruluşu nüvənin yükü ilə və ya elementin Dövri Sistemdə sıra nömrəsi ilə təyin olunur.*

Energetik səviyyə və yarımsəviyyələrin dolması zamanı atomlar aşağıdakı qaydalara tabe olurlar:

1. Enerjinin minimumluq prinsipi: bu prinsipə görə elektronlar əvvəlcə ən az enerjiyə malik olan vakant orbitalları doldurur;

2. Pauli prinsipi;

3. Hund qaydası – cırlaşmış orbitallarda elektronların spinlərinin cəmi maksimal olmalıdır. Eyni enerjiyə malik kvant yuvalarında elektronlarla dolma ilə başlayır ki, atom daha çox cırlaşmamış elektrona malik olsun. Bu, atomun normal halına – minimum enerjili halına uyğun gəlir.

Atomların elektron quruluşu ilə elementlərin Dövri Sistemin qısa 8 xanlı variantında vəziyyəti arasında əlaqəyə baxaq. Dövri Sistemdə hər bir elementin özündən əvvəlki elementdən artıq bir elektronu var. Dövri Sistemdə ən sadə dövr birinci dövrüdür. Bu dövr cəmi iki elementdən ibarətdir. Hidrogenin yeganə elektronu ən kiçik enerjiyə malik $1s$ orbitalını tutur, heliumda isə bu orbitalda iki əks spinli elektron yerləşir. Heliumla Dövri Sistemin birinci dövrü tamamlanır və $n = 1$ olduqda kvant ədədlərinin bütün variasiyaları istifadə olunur. Beləliklə, helium atomunda nüvəyə ən yaxın K təbəqəsi tam formalaşır.

L təbəqəsinin formalaşması ($n = 2$) litiumdan başlayır. Bu elementin üç elektronu vardır. Bunlardan ikisi heliumda olduğu kimi K təbəqəsini doldurur. Litiumun üçüncü elektronu bu təbəqədə yerləşə bilmir, çünki $1s$ orbitalında elektron vakansiyaları yoxdur. Üçüncü elektronun maksimal elektron tutumu ikiyə bərabər olan s orbitalında yerləşməsi Pauli qadağanına əksdir. Dövrün sonuncu elementində – neonda (Ne) ($n = 2$) bütün s və p orbitalları tutulmuşdur. Element atomlarının normal halda elektron quruluşu 2-ci cədvəldə verilmişdir. Cədvəldə kvadrat mötərizələrdə təsirsiz qazların elektron quruluşu göstərilir. Onlar üzvi surətdə sonrakı elementlərin atomlarının quruluşunda iştirak edirlər.

III dövr ($n = 3$) natriumla başlayır. Onun elektron quruluşu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ və ya 2-ci cədvəle uyğun olaraq, $[Ne]3s^1$ kimidir. Arqonda üçüncü təbəqənin bütün s və p yarımsəviyyələri dolur. Arqonla Dövri Sistemin üçüncü dövrü tamamlanır. Lakin bu zaman $n = 3$ halı üçün

kvant ədədlərinin bütün mümkün variasiyaları istifadə olunmur (cəđ. 2). Bu halda beş ədəđ 3*d* orbitalı mövcuddur ($n = 3, l = 2$). Onların hər birində iki elektron yerləşə bilər. Bütün bu orbitallar hələlik boş qalır, arqondan sonra gələn element – kalium isə dördüncü dövrün ilk elementidir.

III təbəqədə bütün *d* yarımşəviyyələrinin boş olmasına baxmayaraq (10 vakansiya), kalium və kalsiumla dördüncü təbəqə ($n=4$) dolmağa başlayır. Bunu natrium və maqneziumun kimyəvi analoqları olan həmin elementlərin spektrləri və kimyəvi xassələri təsdiq edir. Əgər sonuncularda xarici elektronlar 3*s* elektronlarıdırsa, deməli kalium və kalsiumda 4*s* elektronları xarici elektronlardır.

Orbitalların dolma ardıcılığının sırf kimyəvi izahı ilə yanaşı, 17-ci şəkidən görünür ki, $Z = 14 - 21$ intervalında 4*s* və 3*d* orbitalların enerjiləri çox yaxındır. Ona görə də kalium (*K*, $Z = 19$) və kalsiumda (*Ca*, $Z = 20$) elektronlar 4*s* orbitallarını doldurur.

Elektronun enerjisinin elementin sıra nömrəsindən asılılığının analizi əsasında V.M.Kleçkovski (1954) kimyəvi element atomlarının elektron təbəqələrinin dolma ardıcılığının qaydasını müəyyən etmişdir. ($n+l$) qaydası adlandırılan bu qayda elektron səviyyə və yarımşəviyyələrinin dolması zamanı enerjinin minimumluq şərtini daha əyani şəkildə göstərir. Kleçkovskiye görə əvvəlcə ($n+l$) cəminin ən kiçik qiymətinə uyğun gələn orbitallar dolur. Bu cəmin eyni olduğu müxtəlif hallarda baş kvant ədədinin qiyməti aparıcı rol oynayır. Yəni orbitalların dolması *n*-in qiymətinin artması istiqamətində gedir. Kalium və kalsium atomlarının elektron quruluşu Kleçkovski qaydasına uyğundur. Həqiqətən də 4*s* orbitalları üçün ($n = 4; l = 0$) ($n+l$) cəmi 4-ə bərabərdir, lakin 3*d* orbitalları üçün ($n=3; l = 2$) bu cəm 5-ə bərabərdir. Ona görə də 4*s* təbəqəsi 3*d* təbəqəsindən əvvəl dolur. 21-ci element olan skandiumdan başlayaraq, formal olaraq üçüncü təbəqəyə aid olan 3*d* yarımşəviyyəsi¹ dolmağa başlayır. Ona görə də Dövrü sistemin dördüncü sırasında soldan sağa getdikdə metallik xassələrin əhəmiyyətli dərəcədə zəifləməsi nəzərə çarpmır, çünki xarici elektron təbəqəsində ($n = 4$) cəmi iki elektron ($4s^2$) vardır.

¹ Skandiumun elektron orbitallarının dolmasının iki variantı var: 4*p* orbitallarının dolması və ya 3*d* orbitallarının dolması. Bu orbitallar üçün ($n+l$) cəmi eyni olduğundan Kleçkovski qaydasına görə əvvəlcə 3*d* orbitalları dolur.

Xrom və mis elementləri istisnalıq təşkil edir. Onlarda bir elektronun $4s$ orbitalından $3d$ orbitalına keçidi ("uçurumu") müşahidə olunur. Elektron uçurumları digər elementlər üçün də müşahidə olunur (cədv. 2). Bu hallar energetik cəhətdən əsaslıdır, yəni onlar minimum enerji prinsipinə uyğundur və atom spektrlərinin incə quruluşunun öyrənilməsi ilə öz təcrübi təsdiqini tapır. Sink elementində $3d$ orbitalları tam dolmuşdur. Qalliumda da alüminiuma oxşar olaraq, bir elektron ($4p^1$) p - orbitalında yerləşir. Dördüncü dövr də təsirsiz qaz olan kriptonla $4p^6$ təbəqəsinin tam dolması ilə qurtarır. Kalsium ($4s^2$) və qallium ($4p^1$) arasında skandiumdan sinkə qədər $3d$ orbitallarının dolması ilə on element yerləşir. *Bu metallar Sc-Zn əlavə dekada elementlərinin birinci onluğunu təşkil edir.*

5-ci dövr dördüncüyə analojidir. Burada əlavə dekada elementlərinin ikinci onluğunu $Y - Cd$ metalları təşkil edir ki, bunlar da $4d$ orbitallarının dolması ilə səciyyələnir. İndiumda $5p$ orbitallarının dolması başlayır və ksenonda başa çatır. Bu zaman $4f$ -, $5d$ - və $5f$ - orbitalları vakant qalır, lakin 5-ci dövr tamamlanır. Bu onunla izah olunur ki, dövrlər kvant təbəqələrindən daha tez formalaşır. Bu qanunauyğunluq III dövrdən başlayaraq dəqiq müşahidə olunur.

6-cı dövrdə $5d$ -orbitallarında bir elektronu olan lantandan sonra 14 lantanoid yerləşir. Onlar üçün əsasən $4f$ orbitallarının dolması xarakterikdir. $5d$ orbitallarında bir elektron (lantanda olduğu kimi) yalnız qadolinium ($Z = 64$) və lutesiumda ($Z = 71$) vardır. Lantanoidlərdə nüvəyə daha yaxın olan daxili ($n-2$) təbəqəsinin elektronlarla dolması baş verdiyindən onlarda xarici və ondan əvvəlki təbəqənin quruluşu tamamilə eynidir. Bu lantanoidlərin kimyəvi xassələrinə həlledici təsir edir və bu elementlərin bir-birinə çox yaxın olmasını izah edir.

$5d$ orbitallarında ikinci elektron yalnız hafniumda (Hf , $Z=72$) meydana çıxır. Bu orbitalların dolması civədə başa çatır. Beləliklə, lantandan civəyədək on metal (lantanoidləri çıxmaqla) elementlərin üçüncü xarici dekadasını təşkil edir. Onda $4f$ orbitallarının dolması baş verən lantanoidlərə əlavəyə əlavə kimi baxılır, çünki onlar lantanla hafnium arasında yerləşirlər. Talliumdan başlayaraq $6p$ təbəqəsi dolmağa başlayır və radon ($Z=86$) elementində başa çatır.

Tamamlanmamış 7-ci dövrdə $7s$ orbitallarının elektronlarla tutulması fransiumla başlayır və radiumla sona çatır. Aktinium atomunda lantanda olduğu kimi d orbitallarının tutulması başlayır. Aktinium atomu üçün bu, $6d$ orbitalları olacaq. Aktinoidlər (90-103) $5f$

orbitallarını doldurur. Sıra nömrəsinin artması ilə orbitalların enerjiləri arasında fərq azaldığından (şək. 17) aktinoid atomları arasında enerjiləri çox yaxın olan $5f$ - və $6d$ - orbitallarının dolması zamanı özünə-məxsus «yarış» baş verir (cə.d.2). 104-cü elementdə – kurçatoviumda növbəti elektron $6d$ orbitallarında yerləşir və onu $6d^2$ vəziyyətinə gətirib çıxarır. Ona görə də kurçatovium elementi hafniumun kimyəvi analoqudur ki, bu da təcrübə olaraq təsdiq olunmuşdur. Ehtimal ki, 105-ci elementdə – nilsboriumda $6d$ təbəqəsi üç elektrondan ibarətdir, yeni o, tantalın kimyəvi analoqu olmalıdır.

Dövr Sistemdə atomların elektron səviyyə və yarım səviyyələrinin dolma xüsusiyyətlərinin əsas qanunauyğunluqlarını qeyd edək:

1. Verilmiş dövr elementləri üçün baş kvant ədədinin maksimal qiyməti dövrün nömrəsi ilə üst-üstə düşür, yeni hər bir dövrün başlanğıcı yeni elektron təbəqəsinin yaranması ilə üst-üstə düşür.

2. Hər bir dövr xarici elektron təbəqəsində bir elektron yerləşən ns^1 elementlərlə (hidrogen və qələvi metallarla) başlayır. Hər bir dövr ($n > 1$ olduqda) xarici elektron təbəqəsi $ns^2 np^6$ oktetli olan (heliumdan başqa) təsirsiz qazla tamamlanır.

3. Tipik elementlərdə¹ və şaquli istiqamətdə onlardan sonra gələn əsas yarımqrup elementlərində (A qrupu) ya xarici ns orbitalları (IA və IIA qrupları), ya da xarici np orbitalları (IIIA–VIIIA qrupları) dolur. ns orbitallarının dolması baş verən elementlər – *s- elementlər*, np orbitallarının dolması baş verən elementlər isə – *p- elementlər* adlanırlar. Əlavə yarımqrup elementlərində (B qrupu) VIII yarımqrup² da daxil olmaqla daxili $(n-1)d$ orbitallarının dolması baş verir (əgər ayrı-ayrı elektron uçurumları nəzərə alınmasa). Onlar adi metallar adlandırılan *s* və *p* metallardan fərqli olaraq, *d- elementlər* və ya *keçid metalları* adlanırlar.

4. Lantanoid və aktinoidlər üçün dərin (daxili) $(n-2)f$ orbitallarının (uyğun olaraq, $4f$ və $5f$ orbitallarının) dolması xarakterikdir. Ona görə də lantanoidlər və aktinoidlər *f- elementlər* adlandırılırlar.

¹ Mendeleyev II və III dövr elementlərini tipik elementlər adlandırılmışdır.

² Qeyri adi VIII yarımqrup dəmir ailəsi metalları triadasından və platin ailəsinin altı elementindən ibarətdir.

Normal halda element atomlarının elektron quruluşu

Sıra nömrəsi	Simvol	Elektron quruluşu	Sıra nömrəsi	Simvol	Elektron quruluşu
1	H	$1s^1$	54	Xe	$5s^2 4d^{10} 5p^6$
2	He	$1s^2$	55	Cs	$[Xe] 6s^1$
3	Li	$[He] 2s^1$	56	Ba	$6s^2$
4	Be	$2s^2$	57	La	$6s^2 5d^1$
5	B	$2s^2 2p^1$	58	Ce	$6s^2 4f^2$
6	C	$2s^2 2p^2$	59	Pr	$6s^2 4f^3$
7	N	$2s^2 2p^3$	60	Nd	$6s^2 4f^4$
8	O	$2s^2 2p^4$	61	Pm	$6s^2 4f^5$
9	F	$2s^2 2p^5$	62	Sm	$6s^2 4f^6$
10	Ne	$2s^2 2p^6$	63	Eu	$6s^2 4f^7$
11	Na	$[Ne] 3s^1$	64	Gd	$6s^2 5d^1 4f^7$
12	Mg	$3s^2$	65	Tb	$6s^2 4f^9$
13	Al	$3s^2 3p^1$	66	Dy	$6s^2 4f^{10}$
14	Si	$3s^2 3p^2$	67	Ho	$6s^2 4f^{11}$
15	P	$3s^2 3p^3$	68	Er	$6s^2 4f^{12}$
16	S	$3s^2 3p^4$	69	Tm	$6s^2 4f^{13}$
17	Cl	$3s^2 3p^5$	70	Yb	$6s^2 4f^{14}$
18	Ar	$3s^2 3p^6$	71	Lu	$6s^2 5d^1 4f^{14}$
19	K	$[Ar] 4s^1$	72	Hf	$6s^2 5d^2 4f^{14}$
20	Ca	$4s^2$	73	Ta	$6s^2 5d^3 4f^{14}$
21	Sc	$4s^2 3d^1$	74	W	$6s^2 5d^4 4f^{14}$
22	Ti	$4s^2 3d^2$	75	Re	$6s^2 5d^5 4f^{14}$
23	V	$4s^2 3d^3$	76	Os	$6s^2 5d^6 4f^{14}$
24	Cr	$4s^1 3d^5$	77	Ir	$6s^2 5d^7 4f^{14}$
25	Mn	$4s^2 3d^5$	78	Pt	$6s^1 5d^9 4f^{14}$
26	Fe	$4s^2 3d^6$	79	Au	$6s^1 5d^{10} 4f^{14}$
27	Co	$4s^2 3d^7$	80	Hg	$6s^2 5d^{10} 4f^{14}$
28	Ni	$4s^2 3d^8$	81	Tl	$6s^2 5d^{10} 4f^{14} 6p^1$
29	Cu	$4s^1 3d^{10}$	82	Pb	$6s^2 5d^{10} 4f^{14} 6p^2$
30	Zn	$4s^2 3d^{10}$	83	Bi	$6s^2 5d^{10} 4f^{14} 6p^3$
31	Ga	$4s^2 3d^{10} 4p^1$	84	Po	$6s^2 5d^{10} 4f^{14} 6p^4$
32	Ge	$4s^2 3d^{10} 4p^2$	85	At	$6s^2 5d^{10} 4f^{14} 6p^5$
33	As	$4s^2 3d^{10} 4p^3$	86	Rn	$6s^2 5d^{10} 4f^{14} 6p^6$
34	Se	$4s^2 3d^{10} 4p^4$	87	Fr	$[Rn] 7s^1$
35	Br	$4s^2 3d^{10} 4p^5$	88	Ra	$7s^2$
36	Kr	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	89	Ac	$7s^2 6d^1$
37	Rb	$[Kr] 5s^1$	90	Th	$7s^2 6d^2$
38	Sr	$5s^2$	91	Pa	$7s^2 6d^1 5f^2$
39	Y	$5s^2 4d^1$	92	U	$7s^2 6d^1 5f^3$
40	Zr	$5s^2 4d^2$	93	Np	$7s^2 6d^1 5f^4$
41	Nb	$5s^1 4d^4$	94	Pu	$7s^2 6d^1 5f^6$
42	Mo	$5s^1 4d^5$	95	Am	$7s^2 6d^1 5f^7$
43	Tc	$5s^2 4d^5$	96	Cm	$7s^2 6d^1 5f^7$
44	Ru	$5s^1 4d^7$	97	Bk	$7s^2 6d^1 5f^9$
45	Rh	$5s^1 4d^8$	98	Cf	$7s^2 6d^1 5f^{10}$
46	Pd	$4d^{10}$	99	Es	$7s^2 6d^1 5f^{11}$
47	Ag	$5s^1 4d^{10}$	100	Fm	$7s^2 6d^1 5f^{12}$
48	Cd	$5s^2 4d^{10}$	101	Md	$7s^2 6d^1 5f^{13}$
49	In	$5s^2 4d^{10} 5p^1$	102	(No)	$7s^2 6d^1 5f^{14}$
50	Sn	$5s^2 4d^{10} 5p^2$	103	Lr	$7s^2 6d^1 5f^{14}$
51	Sb	$5s^2 4d^{10} 5p^3$	104	Ku	$7s^2 6d^2 5f^{14}$
52	Te	$5s^2 4d^{10} 5p^4$	105	Ns	$7s^2 6d^3 5f^{14}$
53	I	$5s^2 4d^{10} 5p^5$			

Dövrü Sistemin yarımuzun 18 xanəli variantı

Qruplar Dövrələr	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	(H)														
2	³ Li 1,35	⁴ Be (1,09)													
3	¹¹ Na 1,40	¹² Mg (1,37)													
4	¹⁹ K 2,16	²⁰ Ca (1,69)	²¹ Sc 1,57	²² Ti 1,48	²³ V 1,40	²⁴ Cr 1,45	²⁵ Mn 1,28	²⁶ Fe 1,23	²⁷ Co 1,18	²⁸ Ni 1,14	²⁹ Cu (1,19)	³⁰ Zn (1,07)	³¹ Ga 1,25	³² Ge 1,09	³³ As 0,98
5	³⁷ Rb 2,29	³⁸ Sr (1,84)	³⁹ Y 1,60	⁴⁰ Zr 1,59	⁴¹ Nb 1,54	⁴² Mo 1,52	⁴³ Tc 1,39	⁴⁴ Ru 1,41	⁴⁵ Rh 1,36	⁴⁶ Pd (0,54)	⁴⁷ Ag 1,29	⁴⁸ Cd 1,18	⁴⁹ In 1,38	⁵⁰ Sn 1,24	⁵¹ Sb 1,14
6	⁵⁵ Cs 2,52	⁵⁶ Ba (2,04)	⁵⁷ La [*] 1,92	⁷² Hf 1,48	⁷³ Ta 1,41	⁷⁴ W 1,38	⁷⁵ Re 1,36	⁷⁶ Os 1,27	⁷⁷ Ir 1,23	⁷⁸ Pt 1,22	⁷⁹ Au 1,18	⁸⁰ Hg 1,13	⁸¹ Tl 1,32	⁸² Pb 1,22	⁸³ Bi 1,12
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac [*] 1,90	¹⁰⁴ Ku (Ns)											
*Lantanoidlər	⁵⁸ Ce 1,97	⁵⁹ Pr 1,94	⁶⁰ Nd 1,91	⁶¹ Pm 1,88	⁶² Sm 1,85	⁶³ Eu 1,82	⁶⁴ Gd 1,71	⁶⁵ Tb 1,72	⁶⁶ Dy 1,75	⁶⁷ Ho 1,72	⁶⁸ Er 1,70	⁶⁹ Tm 1,68	⁷⁰ Yb 1,65	⁷¹ Lu 1,53	
**Aktinoidlər	⁹⁰ Th 1,79	⁹¹ Pa 1,80	⁹² U 1,76	⁹³ Np 1,52	⁹⁴ Pu 1,78	⁹⁵ Am 1,78	⁹⁶ Cm 1,71	⁹⁷ Bk 1,72	⁹⁸ Cf 1,75	⁹⁹ Es 1,72	¹⁰⁰ Fm 1,70	¹⁰¹ Md 1,68	¹⁰² (No)	¹⁰³ Lr	

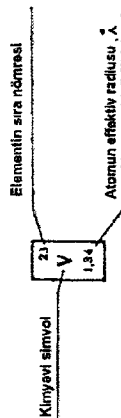
Kimyəvi simvol

Elementin sıra nömrəsi

Atomun orbital radiusu, Å*

Dövri Sistemin uzundovrlü 32 xanalı variantı

Dövr		Q R U P L A R																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
		Lantanoidlər və aktinoidlər																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
IA	IIA	IIIB															IVB	VB	VIB	VIIIB	IB	IIIB	IVB	VIB	VIIA	VIIIA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
1 (H)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						</



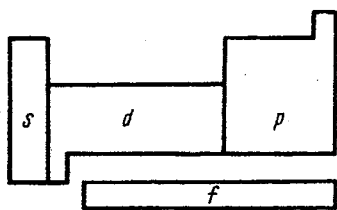
5. Analox - elementlərdə n baş kvant ədədinin müxtəlif qiymətlərində eyni adlı orbitallarda elektronların sayı eynidir. Ona görə də Dövri Qanunun fiziki mənası baş kvant ədədinin qiymətinin ardıcıl artması zamanı atomların oxşar elektron təbəqələrinin periodik olaraq təkrarlanması nəticəsində elementlərin xassələrinin dövri dəyişməsindən ibarətdir.

Beləliklə, sıra nömrəsinin artması ilə orbitalların dolması aşağıdakı ardıcılıqla baş verir:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx \underbrace{6d < 7p}_{\text{tamamlanmayıb}}$$

Dövri Sistemin 18 xanalı yarımuzun (yarımaçıq) formasında (cədv. 3) əlavə dekada elementləri s və p elementləri arasındakı xanaları tutur. Belə sistemi s -, p -, d - və f - elementlərin yerləşməsinə görə ayırı-ayrı sektorlara (hissələrə) ayırmaq olar (şək.19). Bu və ya digər orbitalın maksimal elektron tutumuna uyğun olaraq, s bölməsində hər dövrdən— 2, p bölməsində— 6, d bölməsində— 10 element və s . yerləşə bilər. Dövri Sistemin müxtəlif sektorlara belə təbii bölünməsi onun kimyəvi element atomlarının elektron buludunun quruluşu ilə sıx əlaqəsini bir daha göstərir.

Lakin Dövri Sistemin yarımuzun variantında f elementləri ondan



Şəkil 19. Dövri sistemin yarımuzun formasının s -, d -, p - və f - orbitallarının dolma sxemi

kənarda qalmaqda davam edirlər.

Dövri Sisteminin 32 xanalı uzun dövrlü variantı bu çatışmazlığı aradan qaldırır (cədv. 4). Bu cədvəldə lantanoid və aktinoidlər d elementlərinin IIIB və IVB qrupları arasında yerləşdirilmişdir. Sistemin uzun dövrlü variantından görünür ki, f elementlər (lantanoidlər və aktinoidlər) d elementlər əlavəsinə əlavədir.

3.8. Elektron buludunun quruluşu və elementlərin xassələri

Kimyəvi element atomlarının elektron təbəqələrinin quruluşu elementlərin sıra nömrəsinin artması ilə dövrü olaraq dəyişir. Xassələr elektron təbəqəsinin quruluşunun funksiyası olduğuna görə onlar da atomun nüvəsinin yükündən dövrü asılı olmalıdırlar. Həqiqətən də, elementlərin ən müxtəlif xarakteristikaları üçün bu asılılıq bir sıra maksimum və minimuma malik olan dövrü əyriylə əks olunur. Hətta ilk baxışda qeyri dövrü görünən xassələrin də, məs. bəsit maddələrin xüsusi istilik tutumu, elementlərin rentgen spektrində xətlərin tezliklərinin və s. diqqətli analizi zamanı onların dəyişməsinin dövrü olduğu məlum olur. Bu onunla izah olunur ki, dövrülük atomların yalnız xarici təbəqələrinə deyil, həm də onun bütün elektron təbəqələrinə xasdır. İndi isə elementlərin bir sıra vacib xassələrinin dövrülüynü nəzərdən keçirək.

Atomların ionlaşma potensialı və elektronəhərislik

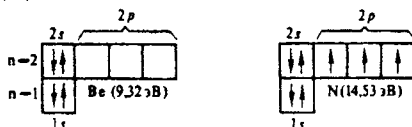
Kimyəvi elementin elektron buludunun quruluşu ilə əlaqədar olan vacib xassələrindən biri ionlaşma potensialıdır. **İonlaşma potensialı** – normal halda olan atomdan nüvə ilə ən zəif əlaqədə olan elektronun qoparılması üçün tələb olunan minimal enerjidir. Bu, birinci ionlaşma potensialıdır (I_1) və $El = El^* + e^-$ prosesinə uyğun gəlir. İonlaşma enerjisini bütün enerji ölçü vahidləri ilə göstərmək olar. Məs., kilocoularla və s. Lakin ionlaşma potensialını daha çox elektron-voltlarla (eV) göstərirlər. Prinsip etibarilə, çoxelektronlu atomlar üçün ionlaşma potensialının sayı atomdakı elektronların sayı qədərdir (I_2 -ikinci ionlaşma potensialı, I_3 -üçüncü ionlaşma potensialı və s.). Atoma ionlaşma potensiallarının (I_1 ; I_2 ; I_3 və s.) diskret qiymətlərini verməklə ardıcıl olaraq, onun bütün elektronlarını qoparmaq olar. Bu zaman $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$. 5-ci cədvəldə Dövri sistemin ilk iki dövr elementləri üçün bütün ionlaşma potensiallarının qiymətləri verilmişdir. Eyni element atomları üçün ionlaşma potensiallarının müxtəlif tərtib qiymətlərinin müqayisəsi zamanı xarici təbəqələrdəki elektronların qoparılmasının daha asan olduğu diqqəti cəlb edir. Belə ki, litium atomunun xarici təbəqəsindəki tək ($2s^1$) elektronun qoparılması ($I_1 = 5,39 V$), daxili təbəqələrdəki elektronların qoparılmasından qat-qat asandır ($I_2 = 75,62 V$ və $I_3 = 122,4 V$), yəni $I_1 \ll I_2 \ll I_3$. Azot atomunda nüvədən ikinci təbəqədə yerləşən ($n = 2$) ilk beş elektronun qoparılması üçün cəmi onlarla elektron-volt enerji tələb olunduğu halda, $n = 1$ olan daxili tə-

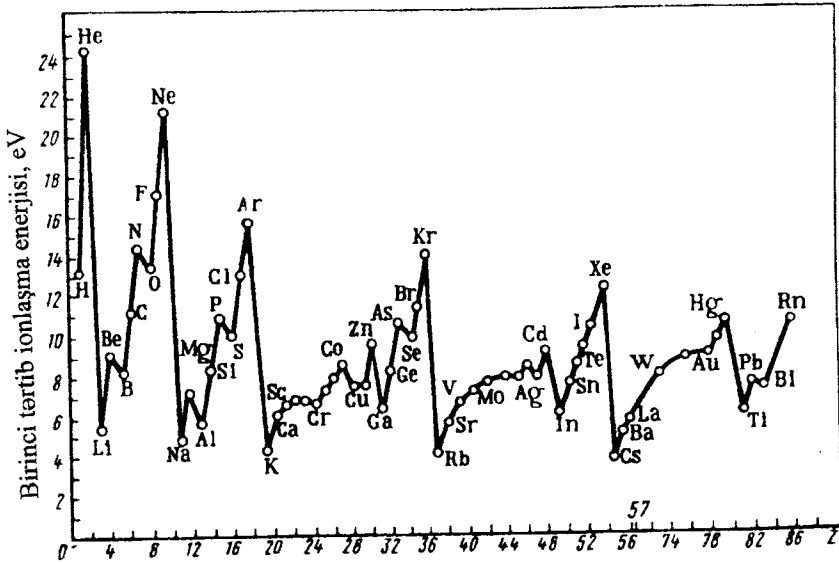
Bəzi elementlərin ionlaşma potensialları (V)

Elementlər	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8	I_9
<i>H</i>	13,60								
<i>He</i>	24,58	54,40							
<i>Li</i>	5,39	75,62	122,42						
<i>Be</i>	9,32	18,21	153,85	217,66					
<i>B</i>	8,31	25,15	37,92	259,30	340,13				
<i>C</i>	11,26	24,38	47,86	64,48	391,99	489,84			
<i>N</i>	14,53	25,59	47,43	77,45	97,86	551,93	666,83		
<i>O</i>	13,61	35,15	54,93	77,39	113,87	138,08	739,11	871,12	
<i>F</i>	17,42	34,98	62,65	87,23	114,21	157,11	185,14	953,60	
<i>Ne</i>	21,56	41,07	63,50	97,16	126,40	157,90	207,00	239,00	1196

bəqədən iki elektronun ayrılması üçün yüzrlə elektron-volt enerji sərf olunmalıdır. II dövr elementləri üçün ionlaşma enerjisinin kəskin artma sərhədləri 5-ci cədvəldə tünd qırıq xətlərlə göstərilmişdir. Beləliklə, ionlaşma enerjisi kimyəvi element atomlarının elektron səviyyə və yarımsəviyyələrinin quruluşunun diskretliyini əks etdirir.

5-ci cədvəl ionlaşma enerjisinin daha kiçik dəyişmələrini elektron təbəqələrinin dolma xarakteri ilə əlaqələndirməyə imkan verir. II dövr elementlərində litiumdan neona keçdikdə ionlaşma enerjisinin artması müşahidə olunur. Bu, n -in eyni qiymətində nüvənin yükünün artması ilə izah olunur. Eyni zamanda dövr daxilində birinci ionlaşma enerjisinin artması qeyri monoton baş verir. Belə ki, məs., bor və oksigenə onlardan əvvəlki elementlərlə – berillium və azotla müqayisədə, I_1 -in azalması müşahidə olunur. Birinci ionlaşma potensialının qiymətinin dəyişməsində monotonluğun analogi pozulmaları sistemin digər dövrləri üçün də xarakterikdir. Bu onunla izah olunur ki, xarici elektron orbitalları ya tam boş (*Be*), ya da elektronlarla yarıya qədər dolmuş atomlar (*N*) daha stabil olur:





Şəkil 20. Atomların ionlaşma potensiallarının elementin sıra nömrəsindən asılılığı

Bor və oksigen üçün bu şərt pozulur və birinci ionlaşma potensiallarının qiymətlərinin azalması baş verir. Tam vakant və ya yarıya qədər dolmuş orbitallara malik elektron strukturlarının yüksək davamlılığı eyni kvant yuvasında olan elektronların bir-birini itələməsi ilə əlaqədardır.

İonlaşma potensialı atomların elektron buludunun quruluşunun funksiyası olduğuna görə o, elementin sıra nömrəsindən dövrə olaraq asılıdır (şək. 20). Dövrə asılılığı həm də 2-ci, 3-cü (I_2 , I_3 ...) və s. ionlaşma potensiallarının dəyişməsinə də izləmək olar. Birinci ionlaşma potensialının ən kiçik qiymətinə qələvi metallar malikdir. Bu, qələvi metal atomlarının nüvəsinin yükünün ns^1 xarici elektronundan əvvəl gələn təsirsiz qazlara xas olan tamamlanmış elektron təbəqələri ilə güclü ekranlanması ilə izah olunur.

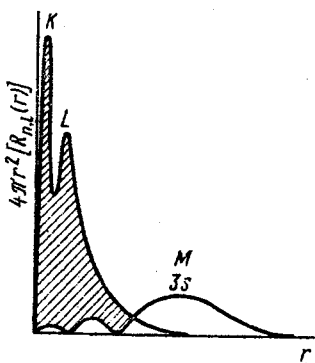
Ekranlanma effekti verilmiş elektronun müsbət yüklü nüvə ilə qarşılıqlı təsirini azaldan effektdir və o, nüvə ilə elektron arasında digər elektronların olması ilə əlaqədardır. Ekranlanma atomda elektron təbəqələrinin sayı artdıqca artır və xarici təbəqədəki elektronların ato-

mun nüvəsinə cəzb olunmasını zəiflədir. Ekranlanma effekti nüfuz etmə effektivinə əksdir.

Kvant mexanikasına görə *nüfuzetmə effekti* onunla əlaqədardır ki, elektron müəyyən ehtimalla atom fəzasının istənilən nöqtəsində ola bilər. Yəni atomun nüvəyə yaxın daxili sahələrində də xarici elektronların olma ehtimalı sıfırdan fərqlidir. Natriumun 3s elektronunun sıxlığının radial paylanma əyrisi bu elektronun atomun daxili K və L təbəqələrinə nüfuz etməsini göstərir (şək.21). Nüfuzetmə effekti elektronun nüvə ilə əlaqəsini artırır. Ekranlanma və nüfuzetmə effektlərinə vahid bir nöqteyi-nəzərdən baxmaq olar. Çünki formal olaraq onlar elektronların bir-birinə təsirinin nəzərə alınması üsuludur. Başqa elektronlar olmadıqda (III.27) tənliyinə görə baxılan elektronun enerjisi yalnız nüvənin yükündən və n -baş kvant ədədinin qiymətindən asılıdır. Digər elektronların bu elektrona təsiri Z və n -i azaldır:

$$E = -me^4 Z_{eff}^2 / (2\hbar^2 n_{eff}^2), \quad (III.36)$$

burada, Z_{eff} -nüvənin effektiv yükü, n_{eff} – effektiv baş kvant ədədidir. Ekranlanma $Z_{eff} < Z$ olmasına, nüfuzetmə effekti isə $n_{eff} < n$ olmasına gətirib çıxarır. Ona görə də birinci effekt verilmiş elektronun nüvə ilə əlaqə enerjisini azaldır, ikinci isə artırır. Bu ona görə baş verir ki, (III.27) tənliyinə görə Z -böyük, n -kiçik qiymət aldıqca, birelektronlu sistemdə energetik səviyyə daha aşağıda yerləşir və elektronun nüvə ilə əlaqəsi daha güclü olur.



Şəkil 21. Natrium atomunda 3s-elektronunun radial paylanma əyrisi

Nüvənin effektiv yükünün kəskin azalması qələvi metal atomlarında digər atomlarla müqayisədə daha çox nəzərə çarpır. Belə ki, flüor atomu üçün $Z_{eff} = 5,20$ ($Z = 9$), natrium atomu üçün isə $Z = 11$ olduqda $Z_{eff} = 2,2$ olur. 6-cı cədvəldə qələvi metallar və mis yarımqrupu metallarının bəzi daxili s , p , d və f orbitalları üçün n_{eff} -in qiymətləri verilmişdir. Burada mötərizədə baş kvant ədədinin qiymətləri göstərilmişdir. 6-cı cədvəldən görünür ki, nüfuzetmə effektivin ən böyük qiymətinə

s- elektronları, ən kiçik qiymətinə isə *d*- və *f*- elektronları malikdir. Sonuncular (daha dəqiq desək, *4f* elektronları) nüfuzetmə effektinə malik deyillər. Bundan başqa, nüfuzetmə effekti daxili təbəqələrində çoxlu sayda elektron olan ağır atomlar üçün daha xarakterikdir. Xarici *s* və *p* elektronlarının atomun daxilinə güclü nüfuz etməsi Dövri Sistemin *d* elementləri üçün xüsusilə xarakterikdir. Lakin elektron təbəqələrinin artması xarici elektronun nüvədən məsafəsini xeyli artırır, bu da ionlaşma enerjisini azaldır. Məs., qələvi metallar üçün nüvədən məsafənin artması nüfuzetmə effektinin artması ilə müqayisədə aparıcı rol oynayır. Ona görə yuxarıdan aşağıya gəldikcə qələvi metallar üçün birinci ionlaşma enerjisinin zəif azalması müşahidə olunur (xarici elektronun nüfuz etməsi ilə əlaqədar olaraq). Əlavə dekada elementlərinin özündə bir elementdən digərinə keçdikdə ionlaşma potensialı nisbətən az dəyişir. *d* elementlər arasında lantanoidlərdən sonra gələn metallar ionlaşma enerjisinin daha yüksək qiymətləri ilə xarakterizə olunurlar.

Cədvəl 6

Bəzi metallar üçün n_{ef} -in qiymətləri

Element	Orbitallar			
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
<i>Li</i>	1,59 (2)	1,96 (2)	3,00 (3)	4,00 (4)
<i>Na</i>	1,63 (3)	2,12 (3)	2,99 (3)	4,00 (4)
<i>K</i>	1,77 (4)	2,23 (4)	2,85 (3)	3,99 (4)
<i>Rb</i>	1,80 (5)	2,28 (5)	2,77 (4)	3,99 (4)
<i>Cs</i>	1,87 (6)	2,33 (6)	2,55 (5)	3,98 (4)
<i>Cu</i>	1,33 (4)	1,86 (4)	2,98 (5)	4,00 (4)
<i>Ag</i>	1,34 (5)	1,87 (5)	2,98 (5)	3,99 (4)
<i>Au</i>	1,21 (6)	1,72 (6)	2,98 (6)	–

Bu, *6s* elektronlarının daha güclü nüfuzetmə effektinə malik olması ilə izah olunur.

Elektronahərislik də dövrü surətdə dəyişir. **Elektronahərislik dedikdə, neytral atoma elektron birləşdirilməsi zamanı ayrılan və ya udulan enerjinin miqdarı, yəni $El + e^- \rightarrow El^-$ prosesinin enerjisi nəzərdə tutulur.** VII qrupun *p* elementləri ən yüksək elektronahərisliyə malikdirlər. Xarici elektron konfigurasiyaları ns^2 olan elementlər və təsirsiz qazlar elektronahərisliyin ən kiçik (hətta mənfi) qiymətləri ilə xarakterizə olunurlar. Aşağıda bəzi elementlərin elektronahərisliyinin

qiymətləri verilmişdir:

Atom	<i>H</i>	<i>He</i>	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
E, ev	0,75	0,19	0,82	-0,19	0,33	1,24	0,05	1,47	3,50
Atom	<i>Ne</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ar</i>
E, ev	-0,57	0,47	-0,32	0,52	1,46	0,77	2,15	3,70	-1,0
Atom	<i>K</i>	<i>Br</i>							
E, ev	0,82	3,51							

Heç də bütün elementlər üçün elektronahərisliyin qiyməti dəqiq təyin edilməmişdir. Kvant mexaniki hesablamalar göstərir ki, hətta tipik qeyri metallar üçün onların atomlarının iki və ya daha çox elektrona hərisliyi mənfi qiymətə malikdir. Belə ki, oksigen atomu üçün ikinci tərtib elektronahərislik -7,6 ev, kükürd atomu üçün -3,5 ev-dur. Ona görə də biratomlu çoxyüklü O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} və s. tipli mənfi yüklü ionlar nə sərbəst şəkildə, nə molekularda, nə də kristallarda mövcud ola bilmirlər.

Bərk elektrolitlərin mövcudluğu da onlarda müvafiq sərbəst ionların olmasını sübut etmir. Əslində elektrik sahəsinin təsirindən bərk halda əlavə polyarlaşma baş verir, ionlar əmələ gəlir. Bunun nəticəsində ion keçiriciliyi müşahidə olunur. Duz, turşu və əsasların suda həll olması zamanı məhlulda hidratlaşmış ionların əmələ gəlməsi polyar su molekullarının təsiri ilə elektrolitik dissosiasiya nəticəsində baş verir.

Atomların radiusları

Kvant mexaniki baxımdan izolə edilmiş atom dəqiq ölçüyə malik deyil, çünki elektron sıxlığı yalnız nüvədən sonsuz uzaq məsafədə sıfıra bərabər olur. Ona görə də atomların mütləq ölçülərini təyin etmək qeyri mümkündür.

İlk olaraq, atomların *effektiv radiusları* haqqında, yəni onların kimyəvi əlaqədə olduqları vəziyyətlərdə – kimyəvi birləşmələrdə müşahidə olunan radiusları haqqında təsəvvürlər yaranmışdır. Atomların effektiv radiusları kristallarda və molekularda nüvələrarası məsafələrin təcrübi qiymətləri əsasında hesablanmışdır. Bu zaman hesab edilir ki, atomlar birləşmələrdə səthləri ilə əlaqəyə giren, sıxıla bilməyən kürelərdir. Kovalent molekularda nüvələrarası məsafələrə əsasən effektiv radiusun təyini zamanı atomların metallik kristallardakı radius-

ları əsas götürülür. Nəhayət, üstün ion rabitəli kristallar üçün hesablanmış effektiv radiuslar *ion radiusu* adlandırılmışdır. Bunun üçün hər hansı ionun radiusu hesablanmış, sonra isə kristal qəfəslərdə nüvələr-arası məsafəyə görə eksperimental nəticələrdən digər elementlərin ion radiusları hesablanmışdır. Məs., optiki metodların köməyi ilə, sonra isə hesablama üsulu ilə flüor F^- anionunun radiusu təyin edilmişdir (0,113 nm). Natrium flüoridin kristal qəfəsində Na və F atomları arasında məsafə isə 0,231nm təyin edilmişdir. Buradan Na^+ ionunun radiusu $0,231 - 0,113 = 0,118$ nm alınmışdır.

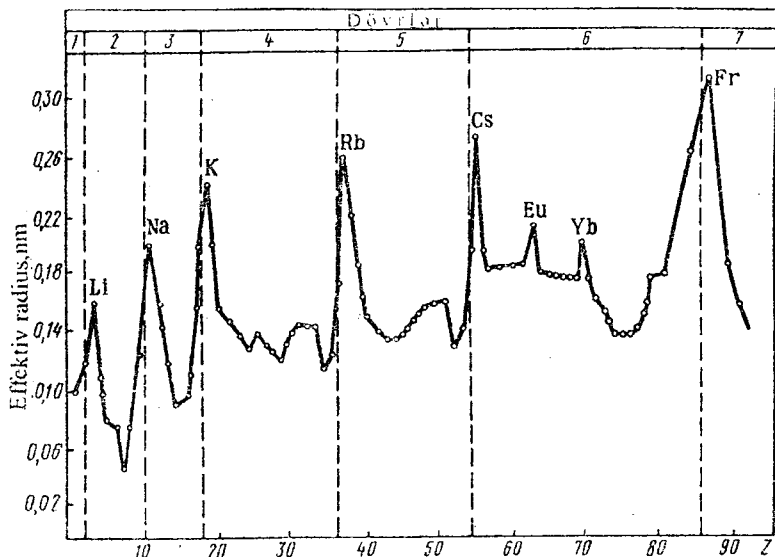
Metallik radiuslar, metalların kristal qəfəslərində iki ən yaxın atomun mərkəzləri arasındakı məsafəni yarıya bölməklə tapılır. Qeyri metalların kovalent radiusları da molekulda və ya uyğun bəsit maddələrin kristallarında nüvələrarası məsafənin yarıya bölünməsi ilə tapılır.

Eyni bir element üçün effektiv radiuslar (kovalent, ion, metallik) qiymətcə üst-üstə düşmür. Bu, effektiv radiusun yalnız atomların təbiətindən deyil, həmçinin kimyəvi rabitənin xarakterindən, koordinasiya ədədindən¹ və digər faktorlardan asılılığını göstərir (cəđ. 4).

Atomların effektiv radiuslarının onların sıra nömrəsindən asılı olaraq dəyişməsi dövri xarakter daşıyır (şek.22). Dövrələrdə nüvənin yükü artdıqca atomların effektiv radiusları azalır, çünki elektron təbəqələrinin nüvəyə cəzb olunması güclənir və elektron təbəqələrinin sıxlaşması baş verir. *s* və *p* elementlər üçün effektiv radiusun azalması daha çox xarakterikdir. Böyük dövrlərdə *d* və *f* elementlər üçün effektiv radiusların azalması zəif olur. Bu, uyğun olaraq, *d* və *f* sıxlaşması (kontraksiyası) adlanır. Dövrələrin sonuncu elementləri olan təsirsiz qaz atomlarının effektiv radiusları onlardan əvvəl gələn *p* elementlərdən xeyli böyük olur. Təsirsiz qazların effektiv radiuslarının qiymətləri (cəđ. 4) həmin maddələrin çox aşağı temperaturalarda kristallarında nüvələrarası məsafəyə əsasən hesablanmışdır.

Dövri Sistemin yarımqruplarında yuxarıdan aşağıya gəldikcə elektron təbəqələrinin sayı artdığına görə atomların effektiv radiusları da artır. Bu zaman *s* və *p* elementlərinin yarımqruplarında effektiv radiusların artması *d* elementləri yarımqrupuna nəzərən daha çox olur.

¹ Koordinasiya ədədi – molekul və kristalda verilmiş atomdan eyni məsafədə yerləşən qonşu atomların sayıdır.



Şəkil 22. Atomların effektiv radiuslarının elementin sıra nömrəsindən asılılığı

Son dövrlərdə elektron-hesablama texnikasının sürətli inkişafı ilə əlaqədar olaraq, atomun orbital radiusu anlayışı yaranmışdır. *Orbital radius dedikdə, elektron sıxlığının radial paylanma əyrisi üzərində nüvədən ən uzaq məsafədə olan maksimumla nüvə arasındakı məsafə başa düşülür* (şək. 13). Hər bir atomun normal vəziyyətdə bir orbital radiusu ola bilər. Həyəcanlanmış hallarda isə atomun istənilən sayda orbital radiusu ola bilər.

Effektiv radiuslara oxşar olaraq, atomların orbital radiusları da elementin sıra nömrəsindən dövrü olaraq asılıdır. Hər bir dövrdə qələvi-metallar orbital radiusun ən böyük, təsirsiz qaz atomları isə ən kiçik qiymətinə malikdir.

Metallik elementlər üçün effektiv və orbital radiusların qiymətlərinin bir-birinə yaxın olması xarakterikdir. Lakin bunu qeyri-metallar üçün demək olmaz. Aşağıda Dövrü Sistemin bəzi elementlərinin effektiv və orbital radiuslarının qiymətləri göstərilmişdir:

Element	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Ti</i>	<i>Zr</i>	<i>Hf</i>
r_{eff} , nm	0,155	0,189	0,236	0,146	0,160	0,159
r_{orb} , nm	0,157	0,180	0,216	0,148	0,159	0,158
Element	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>Se</i>			
r_{eff} , nm	0,066	0,102	0,116			
r_{orb} , nm	0,045	0,085	0,092			

Orbital radius anlayışından belə çıxır ki, o, effektiv radiusa¹ nəzərən atomun həqiqi ölçüsünə daha yaxındır. Effektiv radiusdan fərqli olaraq, orbital radius sərbəst atom və ya ionun xarakteristikasıdır, kimyəvi rəbitənin təbiətindən və digər faktorlardan asılı deyil. Molekul və kristallarda atomlararası məsafəni əvvəlcədən söyləmək üçün atomun yalnız normal deyil, həm də həyəcanlanmış hallarında orbital radiusun qiymətini bilmək lazımdır. Lakin atomların həyəcanlanmış halları üçün orbital radiusun qiymətlərinin hesablanması məsələsi hətta ən mükəmməl kompüterlər vasitəsilə belə həll edilə bilməmişdir.

Cədvəl 7

Bəzi atom və ionların orbital və effektiv radiusları

Atom	r_{orb} , nm	Kation	r_{orb} , nm	r_{eff} , nm	Atom	r_{orb} , nm	Anion	r_{orb} , nm	r_{eff} , nm
<i>Li</i>	0,157	<i>Li</i> ⁺	0,019	0,068	<i>F</i>	0,039	<i>F</i> ⁻	0,040	0,133
<i>Na</i>	0,180	<i>Na</i> ⁺	0,028	0,098	<i>Cl</i>	0,073	<i>Cl</i> ⁻	0,074	0,181
<i>K</i>	0,216	<i>K</i> ⁺	0,059	0,133	<i>Br</i>	0,087	<i>Br</i> ⁻	0,089	0,196
<i>Rb</i>	0,229	<i>Rb</i> ⁺	0,073	0,149	<i>J</i>	0,107	<i>J</i> ⁻	0,109	0,220

Həyəcanlanmış halla müqayisədə ionların orbital radiusunun hesablanması daha sadədir. Məsələn, *Na*⁺ kationunun orbital radiusu nüvədən 2*p* elektronlarının elektron sıxlığının maksimumuna qədər olan məsafə ilə təyin olunur (şəkil 21-də *L* təbəqəsi). Çünki bu kationda 3*s* elektronu yoxdur. Anionların orbital radiusunun nəzəri hesablanması onların normal halına uyğun radiusların hesablanması ilə analojiyə. 7-ci cədvəldə bir neçə ion və neytral atomun orbital və

¹ Effektiv radiusların nisbəti və subyektivliyi belə bir faktdan da aydındır ki, oksigen atomu üçün o, Breqqə görə 0,066, Qoldsmidə görə – 0,132, Polinqə görə 0,140, Heterə görə – 0,06 nm-dir.

effektiv radiuslarının qiymətləri verilmişdir.

Neytral atomun kationa çevrilməsi (məs., $Na \rightarrow Na^+$) orbital radiusun kəskin azalması ilə baş verir. Bu fakt həm Bor nəzəriyyəsinə ((III.7) ifadəsinə bax), həm də kvant mexanikasının müddəalarına uyğundur (şək.13). Eyni zamanda ionlaşma ($F \rightarrow F^-$ və s.) neytral atomun orbital radiusunu demək olar ki, dəyişmir. Bu da aydındır ki, anionun əmələ gəlməsi yeni elektron təbəqə və buludlarının əmələ gəlməsi ilə əlaqədar deyil. Məs., Cl^- ionun əmələ gəlməsi zamanı əlavə elektron xarici $3p$ təbəqəsini tamamlayır. Ona görə də xlorun atom və ion radiusu bir – birindən demək olar ki, fərqlənmir və uyğun olaraq 0,073 və 0,074 nm-ə bərabərdir. Effektiv radiusdan fərqli olaraq, orbital radius sərbəst atomun və ya ionun xarakteristikası olub kimyəvi rəbitənin təbiətindən və başqa faktorlardan asılı deyil. Bu, molekul və kristallarda sərbəst ionların ümumiyyətlə mövcud olmadığını göstərir. Bunu həmçinin aşağıdakı faktla təsdiqləmək olar: metal atomundan bir elektronun qoparılması üçün sərf olunan enerji F , Cl , O , S və s. atomlarına bir elektronun birləşdirilməsi zamanı ayrılan enerjiden həmişə böyük olur.

Elementlərin oksidləşmə dərəcəsi

Kimyanın formal anlayışları içərisində oksidləşmə dərəcəsi¹ mühüm yer tutur. *Maddənin ion quruluşlu olmasını qəbul etməklə verilmiş element atomunun birləşmədə xəyali yükü onun oksidləşmə dərəcəsi* adlanır. Oksidləşmə dərəcəsinin təyini aşağıdakı müddəalara əsaslanır:

1. Oksigenin oksidləşmə dərəcəsi -2 qəbul edilir. Yalnız peroksid birləşmələri (Na_2O_2) istisna təşkil edir. Onlarda oksigenin oksidləşmə dərəcəsi -1 -dir. Üst peroksidlərdə (KO_2) və ozonidlərdə (KO_3) oksigenin oksidləşmə dərəcəsi, uyğun olaraq $-1/2$ və $-1/3$ -dir. Nəhayət, flüoridlərdə oksigenin oksidləşmə dərəcəsi müsbətdir, məsələn, OF_2 -də $+2$ -yə bərabərdir.

2. Hidrogenin oksidləşmə dərəcəsi $+1$ -dir. Yalnız duzabənzər NaH tipli hidridlərdə onun oksidləşmə dərəcəsi -1 -ə bərabərdir.

3. Qələvi metalların oksidləşmə dərəcəsi $+1$ -dir.

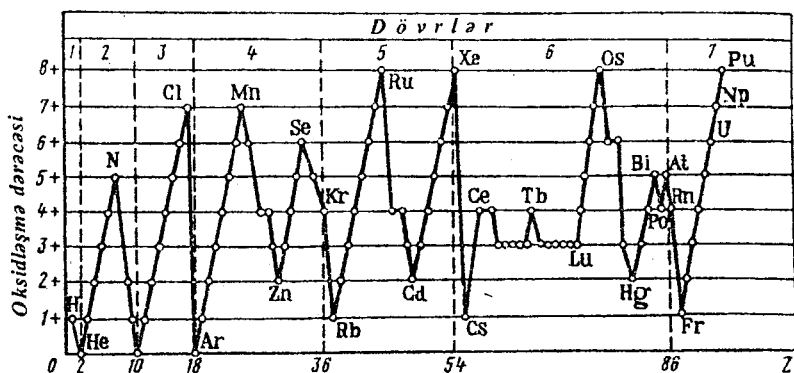
¹ Sinonimləri «oksidləşmə sayı», «oksidləşmə halı», «oksidləşdiricilik dərəcəsi», «elektrovalentlik» və s.

4. Bəsit maddəni təşkil edən atomların oksidləşmə dərəcəsi sıfıra bərabərdir.

5. İstənilən ionda bütün oksidləşmə dərəcələrinin cəbri cəmi ionun yükünə bərabərdir, neytral molekulda isə bu cəm sıfıra bərabərdir.

Oksidləşmə dərəcəsi anlayışının vacibliyi ilk növbədə ondan ibarətdir ki, Dövri sistemdə verilmiş elementin yerləşdiyi qrupun nömrəsi həmin elementin birləşmədə göstərdiyi ən yüksək müsbət oksidləşmə dərəcəsinə göstərir. Mis yarımqrupu elementləri, oksigen, flüor, dəmir ailəsi elementləri və VIII qrupun bir neçə elementləri istisna təşkil edirlər. Bundan başqa, oksidləşmə dərəcəsi anlayışı kimyəvi birləşmələrin təsnifatı üçün, eləcə də oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tənliyinin tərtibi üçün əhəmiyyətlidir. Elementin maksimal oksidləşmə dərəcəsinin onun sıra nömrəsindən asılılığı dövrü xarakter daşıyır (şək. 23). Bu zaman böyük dövrlərin daxilində bu asılılıq müəkkəb və özünəməxsusdur.

Kimyada oksidləşmə dərəcəsi anlayışının geniş tətbiq olunmasına baxmayaraq, bu anlayış olduqca formaldır. Hal-hazırda birləşmələrdə atomların həqiqi yükləri təcrübi olaraq təyin olunur və onların qiymətləri oksidləşmə dərəcələrinə qətiyyən uyğun gəlmir. Belə ki, *H* və *Cl* atomlarının *HCl* molekulunda həqiqi yükləri, uyğun olaraq, +0,17 və -0,17-yə bərabərdir (oksidləşmə dərəcələri isə müvafiq olaraq +1 və -1-dir). *ZnS* kristallarında *Zn* və *S* atomlarının yükləri +0,86 və -0,86-yə bərabərdir. Formal oksidləşmə dərəcəsi isə +2 və



Şəkil 23. Maksimal müsbət oksidləşmə dərəcəsinin elementin sıra nömrəsindən asılılığı

-2-yə bərabərdir.

Elementin oksidləşmə dərəcəsini onun valentliyi ilə, hətta onların mütləq qiymətləri üst-üstə düşsə belə, eyniləşdirmək olmaz. Atomun valentliyi onun digər atomlarla əmələ gətirdiyi rabitələrin sayı kimi təyin olunur və işarəyə malik deyil. Ona görə də bəzən elmi ədəbiyyatlarda rast gələn "müsbət və mənfi valentlik", "sıfır valentlik" ifadələri səhvdir. Məsələn, metanda CH_4 , metil spirtində CH_3OH , formaldehiddə $HCOH$, qarışqa turşusunda $HCOOH$ və CO_2 -karbon dioksidə karbonun valentliyi dördə bərabərdir, oksidləşmə dərəcələri isə, uyğun olaraq -4, -2, 0, +2 və +4-ə bərabərdir. Bundan başqa, atomun valentliyinin təyin olunması üçün kimyəvi quruluşu bilmək tələb olunur. Oksidləşmə dərəcəsinin təyini isə maddənin strukturundan təcrid olunmuş şəkildə həyata keçirilir, yəni formaldır.

IV FƏSİL

KİMYƏVİ RABİTƏ

4.1. Kimyəvi rabitə və valentlik

Kimyəvi rabitə müasir kimya elmində əsas anlayışlardan biridir. Maddənin fiziki-kimyəvi təbiəti onun kimyəvi və kristallokimyəvi quruluşu ilə tam təyin olunur. Hazırda kimyəvi və kristallokimyəvi quruluş dedikdə, maddənin energetik, həndəsi və kvant-kimyəvi xarakteristikalarının toplusu–rabitənin tərtibi, uzunluğu, çoxqatlılığı və enerjisi, həmçinin elektron buludunun paylanması və fəza istiqamətliyi, atomların effektiv yükləri və s. nəzərdə tutulur. Lakin maddənin kimyəvi və kristallokimyəvi quruluş nəzəriyyəsində mərkəzi rol *kimyəvi rabitə* anlayışına məxsusdur. Kimyəvi və kristallokimyəvi quruluş, ilk növbədə, verilmiş maddənin tərkibində olan bütün atomlar arasındakı əlaqələrin xarakteri ilə müəyyən olunur.

Atomlar arasında, onların elektron buludlarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranan və sistemin (molekulun, kristalın) tam enerjisinin azalması ilə müşayiət olunan əlaqə kimyəvi rabitə adlanır.

Kimyəvi rabitə energetik və həndəsi parametrlərlə xarakterizə olunur. Kimyəvi rabitənin ən mühüm energetik xarakteristikası onun möhkəmliyini təyin edən *rabitə enerjisi*dir. Həndəsi parametrlərə *kimyəvi rabitənin uzunluğu*, molekularda, kompleks və kristallarda *rabitələr arasındakı bucaq* aid edilir.

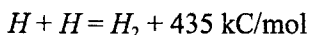
Valentlik baxılan element atomlarının vəziyyətindən, verilmiş elementlə reaksiyaya giren digər elementin təbiətindən, qarşılıqlı təsirin şəraitindən asılıdır. Məs., karbon eyni bir elementlə – oksigenlə reaksiya şəraitindən asılı olaraq CO_2 və CO əmələ gətirir ki, bu birləşmələrdə karbon atomlarının halı müxtəlifdir. Elementlərin valentliyi əsasında kimyəvi birləşmənin formul tərkibini asanlıqla təyin etmək olar. Ona görə də valentliyin qiymətini çox vaxt stexiometrik valentlik adlandırırlar.

Kimyəvi rabitə haqqında təlim valentlik anlayışı ilə birbaşa bağlıdır. Lakin baxılan məsələnin düzgün başa düşülməsi üçün valentlik və

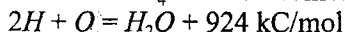
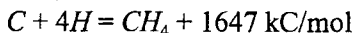
kimyəvi rabitə anlayışlarını dəqiq fərqləndirmək lazımdır. *Valentlik elementin formal say xarakteristikasıdır, kimyəvi rabitə isə fiziki-kimyəvi hadisədir.* Valentlik elementlərin kimyəvi qarşılıqlı təsir formasını, kimyəvi rabitə isə onun məzmununu əks etdirir. Ona görə də valentlik və kimyəvi rabitə anlayışları arasındakı fərq forma və məzmun arasında fərq kimidir. Məlumdur ki, məzmunun (kimyəvi rabitənin) mahiyyəti məhz forma və məzmunun dialektik vəhdətindədir.

4.2. Kimyəvi rabitənin enerjisi

Rabitə enerjisi kimyəvi rabitənin möhkəmlik ölçüsüdür. Onun qiyməti rabitəni qırmaq üçün tələb olunan işlə və ya ayrı-ayrı atomlardan maddənin əmələ gəlməsi zamanı ayrılan enerji ilə müəyyən olunur. Məs., hidrogen molekulunda $H-H$ əlaqəsinin enerjisi 435 kC/mol-dur. Bu o deməkdir ki, izolə olunmuş atomlardan



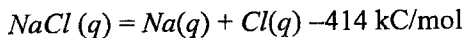
tənliyinə əsasən bir mol hidrogen qazı əmələ gəldikdə 435 kC enerji ayrılır. Aydınır ki, 1 mol hidrogenin atomlara parçalanması zamanı da eyni miqdar enerji udulur (molekulun atomlaşma enerjisi). Eyni növ rabitələrdən ibarət çoxatomlu molekulun (məs., CH_4 və ya H_2O molekulları) əmələ gəlməsi zamanı 1 mol maddənin orta rabitə enerjisi həmin maddənin izolə edilmiş atomlardan əmələgəlmə enerjisinin molekuldakı rabitələrin sayına nisbətində bərabərdir. Göstərilən misallarda əmələgəlmə enerjiləri:



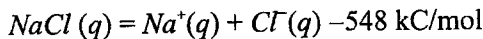
tənlikləri ilə təyin olunur. Buradan $C-H$ və $O-H$ rabitələrinin orta enerjisi uyğun olaraq, $1647:4 = 412 \text{ kC/mol}$ və $924:2 = 462 \text{ kC/mol}$ olur. Ayrılıqda götürülmüş rabitənin enerjisini tapmaq üçün orta enerjini Avogadro ədədinə bölmək lazımdır. Baxılan molekulların hər birində bütün rabitələr eyni güclüdür.

Rabitə enerjisi haqqında təsəvvürlər universaldır və eyni dərəcədə həm molekullara, həm də kristal hala tətbiq oluna bilər. Lakin molekullardan kristala keçdikdə koordinasiya ədədi və atomların energetik halları dəyişdiyinə görə rabitə enerjisinin qiyməti də dəyişir. Qaz halında molekullardan kristalların əmələ gəlməsi zamanı atomların kristal qəfəsdə nizamlı yerləşməsi ilə əlaqədar enerjinin ayrılması müşahidə

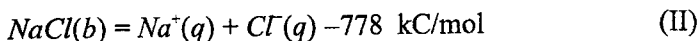
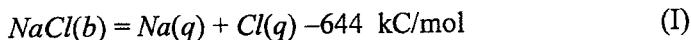
olunur. Onun miqdarını qiymətləndirmək üçün kristal və qaz halında olan molekulda rabitənin qırılma enerjisini müqayisə etmək lazımdır. Molekulda rabitələrin qırılması *homolitik* (neytral atomların əmələ gəlməsi ilə) və *heterolitik* (ionların əmələ gəlməsi ilə) baş verə bilər. *NaCl* molekulu üçün birinci halda



tənliyinə uyğun olaraq 414 kC/mol enerji sərf olunur. Heterolitik qırılma zamanı isə

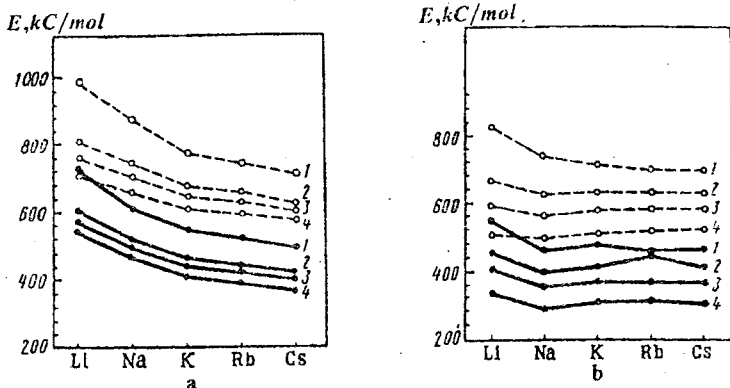


bu enerjinin qiyməti 134 kC/mol qədər artır. Kristalda da rabitələri homolitik və heterolitik mexanizmlə qırmaq olar:



(I) tənlik kristallik natrium xloridin biratomlu buxar komponentlərə sublimasiyası prosesini əks etdirir. Müvafiq enerji (664 kC/mol) **kristallik birləşmənin atomlaşma enerjisi** adlanır. (II) tənliyə uyğun olaraq, qaz halında sərbəst ionların alınmasına gətirən hipotetik proses üçün tələb olunan enerji ədədi qiymətcə **kristal qəfəs enerjisinə** bərabər, işarəcə əksdir.

Kristallik natrium xloridin əks işarə ilə götürülmüş rabitə enerjisi



Şəkil 24. Qələvi metal halogenidlərinin qaz halında molekulaları və kristalları üçün rabitə enerjilərinin dəyişməsi: a – heterolitik qırılma; b – homolitik qırılma; - - - maddənin kristal halı; — maddənin qaz halı; 1 – flüoridlər; 2 – xloridlər; 3 – bromidlər; 4 – yodidlər

qaz halında molekulun ($644 - 414 = 778 - 548$) rabitə enerjisindən 230 kC/mol böyükdür. Molekul və kristalda homolitik və heterolitik qırılma enerjiləri eyni qədər -134 kC/mol fərqlənir. Bu enerji natriumun ionlaşma enerjisi (495,3 kC/mol) ilə xlorun elektronahərislik enerjisinin (361,5 kC/mol) fərqiə bərabərdir və izolə olunmuş atomlardan qaz halında Na^+ və Cl^- ionlarının əmələ gəlməsinə sərf olunur.

Beləliklə, qeyd etmək lazımdır ki, kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri müxtəlif aqrekat hallarda rabitə enerjilərinin fərqli olması ilə əlaqədar olaraq qaz halında molekuldan kristallik bərk cismə keçdikdə dəyişir. Qaz halında və ya kristal halda olan eyni tip birləşmələr üçün rabitə enerjiləri qanunauyğun olaraq dəyişir. 24-cü şəkildə qələvi metal halogenidlərinin qaz halında molekulaları və kristalları üçün rabitə enerjilərinin dəyişməsi göstərilmişdir. Üç əsas qanunauyğunluğu qeyd edək: *birincisi*, elementlərin sıra nömrəsi artdıqca rabitə enerjiləri azalır; *ikincisi*, kristallarda rabitə enerjiləri molekulda olduğundan böyükdür; *üçüncüsü*, həm molekul, həm də kristallar üçün homolitik mexanizmlə dissosiasiya enerjisi heterolitik dissosiasiya enerjisindən kiçikdir. Deməli, qızdırılma zamanı bu birləşmələr ionlara deyil, atomlara parçalanır. Göstərilən bu qanunauyğunluqlar universaldır və müxtəlif tip birləşmələr üçün ödənilir.

4.3. Kimyəvi rabitənin uzunluğu

Kimyəvi rabitənin uzunluğu dedikdə, molekulda (kristalda) atomların mərkəzləri arasında elə bir məsafə nəzərdə tutulur ki, bu zaman qarşılıqlı cəzbətmə və itələmə qüvvələri tarazlaşmış olsun və sistemin enerjisi minimal olsun. Rabitənin uzunluğu rentgen-quruluş analizi ilə və spektral metodlarla təcrübi olaraq təyin edilir.

Eyni tip birləşmələr sıralarında rabitələrin uzunluğu ümumi qanunauyğunluğa tabe olur (şək.25). Rabitənin uzunluğu elementlərin sıra nömrəsinin artması ilə artır. Bu həm molekularda, həm də kristallarda rabitə enerjisinin azalması ilə yaxşı uyğunluq təşkil edir. Lakin qaz halında molekuldan kristala keçdikdə rabitənin uzunluğu artdığı halda onun möhkəmliyi də artır. Bu zahiri ziddiyyət asanlıqla izah edilə bilər. Doğrudan da kristalda hər bir ayrıca götürülmüş rabitə molekuldakı müvafiq rabitədən zəif olsa da, belə rabitələrin sayı qat-qat çoxdur ($NaCl$ tipli quruluşda-6, $CsCl$ tipli quruluşda-8) və bu, ümumi qarşılıqlı

vahidi göstərir ki, o, öz fiziki mənasına görə iki atomdan ibarət olan sistemdə rabitənin uzunluğunu ism dəyişmək üçün ona rabitə istiqamətində tətbiq olunan qüvvəyə bərabərdir. (III.1) ifadəsini $E = h\nu = hc\omega$ şəklində yazmaq olar ki, bu ifadə dalğa ədədi ilə uyğun enerji arasında birbaşa əlaqəni müəyyən edir. Deməli, güc sabiti verilmiş rabitənin məxsusi rəqslərini həyəcanlandırmaq üçün lazım olan enerjiyə bərabərdir. k kəmiyyəti nə qədər böyük olarsa, rəqslərin həyəcanlanması üçün o qədər çox enerji lazım olar və kimyəvi rabitə də bir o qədər sərt olar. Əgər rabitə enerjisi kimyəvi rabitənin davamlılığını təyin edərsə, güc sabiti onun sərtliyinin ölçüsüdür. Rabitə enerjisi və güc sabiti arasında birqıymətli uyğunluğun olmamasına baxmayaraq, eyni tipli birləşmələr sıralarında bu kəmiyyətlərin dəyişmə xarakterləri oxşardır (cədv. 8).

Cədvəl 8

H-hal rabitələrinin xarakteristikaları

Rabitə	Enerji E , kC/mol	Dalğa ədədi, ω , sm^{-1}	Güc sabiti $k \cdot 10^7$, N/nm
<i>H-F</i>	564,3	3935	8,65
<i>H-Cl</i>	430,5	2886	4,74
<i>H-Br</i>	364	2553	3,78
<i>H-I</i>	297	2233	2,9

Güc sabiti də rabitənin uzunluğundan asılıdır və birqat rabitədən ikiqat və üçqat rabitələrə keçdikdə rabitənin sərtliyinin artma dərəcəsini göstərir. Bəzi rabitənin güc sabitləri aşağıda göstərilmişdir:

Rabitə	$C-C$	$C=C$	$C \equiv C$	$C-O$	$C=O$	$C \equiv O$
$k \cdot 10^7$, N/nm	4,6	9,5	15,8	4,9	12,3	18,6

4.4. Dipolun elektrik momenti və kimyəvi rabitənin istiqamətliliyi

Kimyəvi rabitə müəyyən fəza istiqamətliliyi ilə xarakterizə olunur. İkiatomlu molekullar həmişə xətti quruluşlu olduğu halda, çox atomlu molekullar müxtəlif formalı olur. Məs., üçatomlu AB_2 tipli molekullar həm xətti (CO_2 , $HgCl_2$), həm də bucaq quruluşlu (H_2O , SO_2 ,

H_2S) olurlar. Molekulun fəza quruluşu müxtəlif metodlarla öyrənilə bilər. Bu metodlara, məs., uzaq infraqırmızı sahədə molekulaların fırlanma spektrlərinin öyrənilməsi, dipolların elektrik momentinin təyini və s. daxildir.

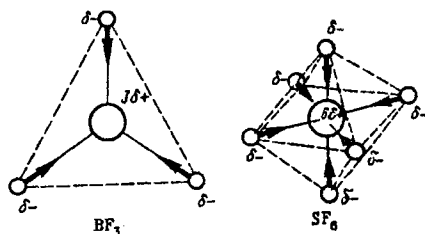
Dipolun elektrik momenti molekulun polyarlıq ölçüsüdür. Elektromənfiliklərinə görə bir-birindən fərqlənən atomlar qarşılıqlı təsirdə olduqda polyar rabitələr yaranır. Elektron sıxlığının elektromənfiliyi daha çox olan atoma tərəf yerdəyişməsi nəticəsində müsbət və mənfi yüklərin "ağırlıq mərkəzlərinin" ayrılması baş verir və *dipol* yaranır. **Dipol**—bir-birindən müəyyən l məsafəsində yerləşən (dipolun uzunluğu), qiymətə eyni, istiqamətə əks olan δ^+ və δ^- yüklərdən ibarət olan sistemdir. Dipolun uzunluğu ilə rabitənin uzunluğunu eyniləşdirmək olmaz, çünki yüklərin "ağırlıq mərkəzi" qarşılıqlı təsirdə olan atomların nüvələrinin mərkəzləri ilə üst-üstə düşmür. İstənilən rabitə üçün dipolun uzunluğu həmişə kimyəvi rabitənin uzunluğundan qısadır və ayrıldıqda götürülmüş molekul üçün dipolun uzunluğu (A_2 tipli homonüvəli molekul üçün) sıfırdan məs., polyarlığı ən yüksək olan LiF molekulunu üçün 0,17 nm-ə qədər dəyişir ($Li-F$ rabitəsinin uzunluğu 0,21 nm-dir).

Dipolun uzunluğu (l) ilə yükünün (δ) hasil *dipolun elektrik momenti* adlanır:

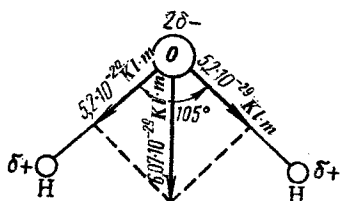
$$\mu = l\delta$$

Dipolun uzunluğundan fərqli olaraq, elektrik momenti vektorial kəmiyyətdir. Vektorun istiqaməti şərti olaraq mənfi qütbədən müsbət qütbə doğru qəbul edilir.

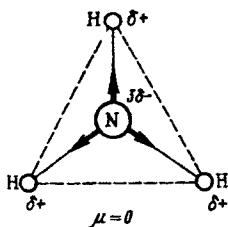
Çoxatomlu molekul üçün ayrı-ayrı rabitələrin dipol elektrik momentini və bütövlükdə molekulun dipol momentini fərqləndirmək lazımdır. Molekulda müxtəlif rabitələr iştirak etdikdə onların elektrik momenti (vektorlar) paraleloqram qaydası ilə toplanır. Molekulların formasından asılı olaraq, elektrik momentinin yekun qiyməti ayrı-ayrı



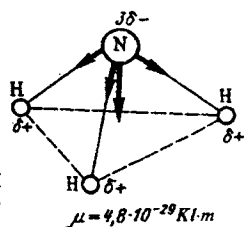
Şəkil 26. Simmetrik BF_3 və SF_6 molekullarının homeopolyarlığı



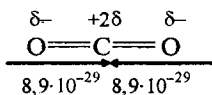
Şəkil 27. Su molekulunda dipolun elektrik momenti



Şəkil 28. Ammonyak molekulunda dipol momentinin yekun qiymətinin əsaslandırılması



rabitələrin elektrik momentlərindən fərqlənir və yüksək simmetriyaya malik molekularda ayrı-ayrı rabitələrin polyarlığı yüksək olsa da, molekulun elektrik momenti sıfıra bərabər ola bilər. Məs., xətti CO_2 molekulu qeyri-polyardır ($\mu = 0$), lakin hər bir $C=O$ rabitəsi böyük dipol momentinə malikdir ($\mu = 8,9 \cdot 10^{-29}$ Kl·m). Bu onunla izah olunur ki, rabitələrin dipol momentləri qarşı – qarşıya yönəlmişdir:



Bu həm də qeyri-polyar müstəvi üçbucaqşəkilli BF_3 və oktaedrik formalı SF_6 molekuluna aiddir (şək. 26). Qeyri –simmetrik molekullarda ayrı-ayrı rabitələrin dipolları bir-birini kompensə etmir və dipolun elektrik momentinin yekun qiyməti sıfırdan fərqli olur. Buna klassik misal olaraq AB_2 (H_2O ; H_2S və s.) tipli bucaq quruluşlu molekulları göstərmək olar. Məs., su molekulunda hər bir $O-H$ rabitəsinin dipol momenti $5,2 \cdot 10^{-29}$ Kl·m-dir, lakin bütövlükdə molekulun dipol momenti $6,07 \cdot 10^{-29}$ Kl·m-dir. Bu qiymət bir-biri ilə 105° bucaq əmələ gətirən $O-H$ rabitələrinin dipol momentlərinin həndəsi toplanması ilə alınır (şək. 27).

Ammonyak molekulunun quruluşunu hipotetik olaraq iki cür təsvir etmək olar: müstəvi üçbucaq və ya triqonal piramida şəklində (şək. 28). Birinci halda ammonyak molekulunun dipol momentinin yekun qiyməti sıfıra bərabər olmalıdır. Lakin təcrübə hesablanmış qiymət ($4,8 \cdot 10^{-29}$ Kl·m) piramidal quruluşa uyğun gəlir.

Beləliklə, molekularda dipol momentlərinin mövcudluğu və onların qiyməti kimyəvi rabitənin fəza istiqamətliliyi ilə təyin olunur.

Kristallarda da kimyəvi rabitənin istiqamətliliyi mövcuddur və üs-

tün kovalent rabitəli maddələrdə (silisium, germanium, ZnS , InP və s.) daha aydın nəzərə çarpır. Bu kristallarda rabitələr tetraedrin təpə nöqtələrinə istiqamətlənmişlər (şək. 3 və 4). Ona görə də belə maddələr adətən tetraedrik fazalar adlandırılır.

4.5. İon rabitəsi

İlk dəfə olaraq Kossel (1916) belə bir fikir irəli sürmüşdür ki, kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı müxtəlif növ atomlar təsirsiz qazların xarici elektron konfigurasiyasını almağa çalışırlar. Bu, kimyəvi elementlərin neytral atomları tərəfindən elektronların alınması və verilməsi ilə baş verir. Öz elektronlarını verən atomlar müsbət yüklü ionlara (kationa) çevrilirlər. Elektron qəbul edən atomlar isə mənfi yüklü iona (aniona) çevrilirlər. Əmələ gəlmiş müxtəlif yüklü ionlar arasında elektrostatik cəzbətmə qüvvələri hesabına kimyəvi rabitə əmələ gəlir. İon rabitəsi nəzəriyyəsinin mahiyyəti məhz bundan ibarətdir.

İon rabitəsi nəzəriyyəsinə görə ion kristal qəfəsində (məs., $NaCl$) yalnız müxtəlif yüklü ionlar arasında cəzbətmə deyil, həm də eyni adlı ionlar arasında itələnmə baş verir. İon kristalların davamlılığı onunla izah olunur ki, əks işarəli ionlar arasında məsafə eyni işarəli ionlar arasındakı məsafədən kiçikdir. Ona görə də kulon cazibə qüvvələri itələmə qüvvələrindən üstün olur və bu, ion rabitəsinin yaranmasını təmin edir.

Cədvəl 9

Bəzi birləşmələrdə atomların effektiv yükləri*

Birləşmə	Effektiv yük	Birləşmə	Effektiv yük
$NaCl$	+0,87	SiO_2	+1,97 -0,99
$NaBr$	+0,83	Al_2O_3	+1,77 -1,02
NaI	+0,75	Al_2S_3	+1,26 -1,00
$MgCl_2$	+1,50	MgO	-1,01
$MgBr_2$	+1,38	ZnS	-0,86
AlN	+1,32	K_2S	-1,06
AlP	+0,87	Na_2SO_4	-1,09
$AlSb$	+0,57	Na_3PO_4	-1,15
$GaSb$	+0,33	$MgSO_4$	-0,88
$InSb$	0	$AlPO_4$	-0,94
Na_2S	+0,75 -0,96		

* Üçlü birləşmələr üçün yük oksigen atomuna aid edilir.

Lakin ideal ion tipli birləşmələr və uyğun olaraq, tam ion rabitəsi mövcud deyil. Hətta ən elektromüsbət və elektromənfi elementlərin qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gələn birləşmələrdə də kimyəvi rabitə 100% ion tipli olmur. Ona görə də molekul və kristallarda rabitə tam deyil, qismən ion tipli olur. Bunu tipik ion tipli birləşmələrin tərkibinə daxil olan atomların effektiv yüklərinin təcrübi qiymətləri də sübut edir.

Kimyəvi birləşmənin tərkibinə daxil olan atomun effektiv yükü onun elektronlarının mənfi yükü ilə nüvəsinin müsbət yükünün cəbri cəminə bərabərdir. Hal-hazırda effektiv yüklərin qiymətinin təyininin onlarla təcrübi metodları məlumdur. Bu metodların dəqiqliyi (0,1-0,3)e kvant mexanikasında və bərk cisimlər nəzəriyyəsində effektiv yüklərin hesablanması dəqiqliyi ilə eyni tərtiblidir. 9-cu cədvəldə tipik qeyri-üzvi maddələrin atomlarının effektiv yüklərinin rentgen-spektral metodla alınmış qiymətləri verilmişdir. Metallik elementlərin yükləri müsbət, elektromənfi atomların effektiv yükləri mənfi işarə ilə göstərilmişdir. Təmiz ion tipli birləşmələrə yalnız qələvi metalların halogenidləri yaxındır, lakin onlar üçün də effektiv yüklər vahidə bərabər olmur. Bütün digər birləşmələr, o cümlədən, halogenidlər, oksidlər, *Ca* və *Mg* sulfidləri qismən ion tipli birləşmələrdir. Bundan başqa, tipik elektromənfi atomların (oksigen, kükürd) effektiv yükləri, adətən, vahiddən böyük olmadığı halda, metallik elementlərin (*Ca*, *Al*) yükləri vahiddən xeyli böyük ola bilər. Bu onunla izah edilir ki, oksigen və kükürdə iki elektronun birləşmə enerjisi (ikinci tərtib elektronahərislik) mənfidir. Hesablamalar göstərir ki, oksigen üçün ikinci tərtib elektronahərislik -732 , kükürd üçün isə -334 kC/mol-a bərabərdir. Deməli, O^{2-} , S^{2-} tipli ionlar mövcud deyildir və metalların aktivliyindən asılı olmayaraq bütün oksidlər və sulfidlər ion birləşmələrinə aid deyillər. Əgər yükü ikiyə bərabər olan ionlar həqiqətən mövcud deyilsə, çoxyüküli biratomlu anionların mövcudluğu daha qeyri-realdır.

Əslində, elektronun metal atomundan qeyri-metal atomuna öz-özünə keçidi mümkün deyil. Məsələ burasındadır ki, hətta ən aktiv qələvi metalların birinci tərtib ionlaşma potensiallarının qiymətləri tipik elektromənfi elementlərin elektronahərisliyindən böyükdür. Bu baxımdan, elementlərdən *NaCl* molekullarının əmələ gəlməsi energetik cəhətdən əlverişsizdir, çünki natriumun birinci ionlaşma potensialı $5,14eV$, xlor atomunun elektronahərisliyi $-3,7eV$ -dur (vollarla ifadə

olunmuş ionlaşma potensialları qiymətcə elektronvoltlarla hesablanmış ionlaşma enerjisinə bərabərdir). Kvant mexanikəsindən də belə nəticə çıxır ki, ideal $A^{+1}B^{-1}$ ion rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə yüklərin tam ayrılması mümkün deyil. Çünki elektronun dalğa xassəsi ilə əlaqədar olaraq, onun A atomunun nüvəsinin yaxınlığında olma ehtimalı çox azdır, lakin sıfırdan fərqlidir.

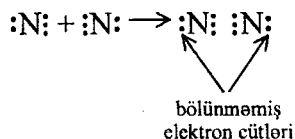
Beləliklə, ideal ion rabitəsinə malik sırf ion tipli birləşmələr mövcud deyil. Bununla belə, bir çox qeyri-üzvi birləşmələrdə kimyəvi rabitənin ion xarakterli olması qəbul edilir. Bu, iki tarixi səbəblə izah olunur. Birincisi, tarixən əksər kimyəvi reaksiyalar sulu mühitdə aparılmışdır və faktiki olaraq ion reaksiyalarıdır. Bununla yanaşı, maddənin sulu məhlulda özünü aparması susuz mühitdəki xassələrindən kəskin fərqlənir. Məs., xlorid turşusu güclü elektrolitdir: suda həll olmuş hidrogen-xlorid hidrogen və xlor ionlarına tam dissosiasiya edir. Bu faktı əsaslanaraq, HCl molekulunda rabitəni ion xarakterli hesab etmək olardı. Lakin susuz hidrogen-xlorid demək olar ki, qeyri-ion xarakterli birləşmədir və onda hidrogen və xlor atomlarının effektiv yükləri uyğun olaraq $+0,17$ və $-0,17$ -dir. İkincisi, ion rabitəsi haqqında təlimlə bağlı olaraq, qeyri-üzvi kimyada müsbət və mənfi valentlik (elektrovalentlik) anlayışları dərin kök salmışdır. Hətta atomun elektron verməsi və ya alması mümkün olmadıqda belə, çox hallarda elektrovalentlik, yəni ion rabitəsi nəzərdə tutulur. Məsələ həm də onunla çətinləşir ki, qeyri-üzvi kimyada oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının elektron nəzəriyyəsi (elektronların reduksiyaediciyə oksidləşdiriciyə keçməsi) çox mühüm rol oynayır. Bu zaman oksidləşmə dərəcəsi elektrovalentliklə tamamilə eyniləşdirilir və verilən və ya alınan elektronların sayının hesablanmasını asanlaşdırmaq üçün əslində ion tipli olmayan birləşmələr də ion birləşmələri hesab edilir. Əslində isə oksidləşmə dərəcəsi anlayışının nə atomların effektiv yükləri ilə, nə də verilmiş atomun əmələ gətirdiyi rabitələrin sayı ilə heç bir əlaqəsi yoxdur.

Beləliklə, çox və ya az ionluq dərəcəsi haqqında danışmaq lazımdır. Rabitənin ionluq dərəcəsi nə qədər yüksək olarsa, birləşmənin tərkibində olan atomların effektiv yükləri bir o qədər böyük qiymətlər alır. "Effektiv yüklər" anlayışı düzgün deyil, çünki, əslində, onların təcrübi və hesablanmış qiymətləri birləşmədə atomların faktiki yükləridir. İdeal ion rabitəsi anlayışı ideal qazlar və ideal məhlullar kimi elmi abstraksiyaya tipik misaldır.

4.6. Kovalent rabitə

Elektron cütü (kovalent) rabitəsi haqqında təlimin əsasını Lyüis (1916) qoymuşdur. O da Kossel kimi hesab edirdi ki, kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı atomlar təsirsiz qazların xarici elektron təbəqəsinin konfigurasiyasını almağa çalışırlar. Lakin Lyüisə görə bu, elektronların verilməsi və alınması ilə deyil, ümumi elektron cütünün yaranması ilə baş verir. Qarşılıqlı təsirdə olan atomların hər biri ümumi elektron cütünün əmələ gəlməsi üçün bir elektron verir və təqat rabitə yaranır. Məs., hidrogen molekulunun əmələ gəlməsi atomların cütləşməmiş elektronları hesabına baş verir: $H:H$

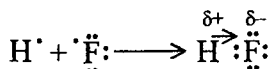
Kovalent rabitə nəzəriyyəsinin əsas müddəası valent elektronlarının ümumiləşməsidir. Hidrogen molekulunda hər iki atomun tək valent elektronu ümumiləşmiş olur. Bu zaman bir ümumi elektron cütü Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsindəki "valentlik vahidinə" uyğun gəlir. Kimyəvi rabitəni əmələ gətirən ümumi elektron cütü bəzən *ortaq elektron cütü* adlandırılır. İkiqat və üçqat rabitələrin əmələ gəlməsi uyğun olaraq, iki və üç ortaq elektron cütünün yaranması ilə əlaqədardır. Lyüisə görə azot atomlarının üç kovalent rabitə (üçqat rabitə) əmələ gətirərək birləşməsinə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Hər bir azot atomunun üç cütləşməmiş elektronu vardır ki, onlar cütləşərək kovalent rabitə yaradır. Bu zaman hər atomun bir bölünməmiş elektron cütü, yəni bir atom orbitalında antiparalel spinli iki elektronu qalır.

Beləliklə, *kovalent rabitə əlaqədə olan iki atom arasında ortaq elektron cütü vasitəsilə yaranır*. Eyni növ atomlar arasında (məs., H_2 ; N_2) yaranan kovalent rabitə *homeopolyar* rabitə adlanır. Bu rabitələr hesabına əmələ gəlmiş molekul və birləşmələr isə *qeyri-polyar* və ya *homeopolyar* birləşmələr adlanırlar. Belə molekulların dipol momenti sıfıra bərabərdir. Kovalent rabitə müxtəlif kimyəvi element atomlarının qarşılıqlı təsiri zamanı da yaranır. Bu zaman ümumi elektron cütü (və ya elektron cütləri) elektromənfiliyi daha yüksək olan atoma tərəf yerdəyişir. Bu cür sürüşməyə baxmayaraq, elektron cütü hər iki atomun

ümumi istifadəsində olur. Belə rabitə *polyar kovalent rabitə* adlanır. Məs:



Burada $\delta < 1$. Beləliklə, polyar rabitə kimyəvi rabitənin xüsusi bir növü deyil, yalnız kovalent rabitələrin polyarlaşmasının nəticəsidir.

Geniş mənada, *kovalent rabitə – atomlar arasında ümumiləşmiş elektronlar vasitəsilə yaranan kimyəvi rabitədir*. Kovalent rabitə kimyəvi rabitənin universal növüdür. İon rabitəsi isə polyar kovalent rabitənin sərhəd halı hesab edilə bilər. Prinsip etibarilə, Lyuisin ümumi elektron cütü tamamilə qarşılıqlı təsirdə olan atomlardan birinə tərəf sürüşə bilər. Bu, atomlardan birinin öz elektronunu digər atoma verməsi deməkdir.

Kovalent rabitə – kimyəvi rabitənin ən geniş yayılmış növüdür. Qeyri-üzvi və üzvi birləşmələrin böyük əksəriyyətində atomlararası rabitə kovalent tiplidir. Kovalent rabitələrin əmələgəlmə mexanizminə görə qeyri-üzvi birləşmə olan ammonyakla NH_3 üzvi birləşmə olan metan CH_4 arasında heç bir fərq yoxdur. Turşu, əsas və duz tipli qeyri-üzvi birləşmələrdə atomlararası əlaqənin ionluq dərəcəsi xeyli yüksəkdir. Yeni üzvi birləşmələrlə müqayisədə bu tip qeyri-üzvi birləşmələrdə kovalent rabitə daha polyardır.

Beləliklə, molekulların fundamental xarakteristikasına, atomlararası əlaqənin təbiətinə görə qeyri-üzvi və üzvi maddələr arasında prinsipial fərq yoxdur. Fərq ondadır ki, bərk üzvi maddələrdə zəif molekullarası qüvvələr təsir göstərir, tipik qeyri-üzvi kristallarda isə molekul olmur və atomlararası kovalent rabitə üstünlük təşkil edir.

4.7. Kvant kimyası haqqında anlayış

Ümumi şəkildə kvant kimyası – müasir kvant nəzəriyyəsinin kimyaya tətbiqidir. Kvant kimyası molekul, radikal, kompleks və kristalların quruluşunu, fiziki-kimyəvi xassələrini müasir kvant nəzəriyyəsinin, xüsusilə, kvant mexanikasının təsəvvürləri əsasında öyrənir. Kvant kimyası kimyəvi rabitənin təbiəti, maddələrin elektron quruluşu haqqında təlimi əhatə edir, eyni zamanda onların quruluş və xassələri arasında əlaqəni, reaksiya qabiliyyətlərini öyrənir.

Kvant kimyası – *kvant mexanikasının təsəvvürləri və metodları*

əsasında maddənin kimyəvi və kristallokimyəvi quruluşunu, həmçinin quruluşla xassələr arasında qarşılıqlı əlaqəni öyrənən müasir təlimdir. Beləliklə, kvant kimyası fizika və kimyanın qovşağında olan bir fəndir və bütün müasir kimya üçün çox mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Müasir dövrdə kvant kimyasının əsas rolu kimyəvi rabitənin təbiətini öyrənməkdən ibarətdir. Atom nüvəsindən və elektronlardan ibarət sistemlərdə qarşılıqlı əlaqənin təqribi hesablanması iki mühüm və geniş yayılmış kvant-mexaniki üsulu vardır: **valent rabitələri nəzəriyyəsi (VRN)** və **molekulyar orbitalar nəzəriyyəsi (MON)**. Hər iki yaxınlaşmada mürəkkəb sistemin dalğa funksiyaları müəyyən qaydalar əsasında atom dalğa funksiyaları, yəni atom orbitalları əsasında qurulur.

4.8. Valent rabitələri nəzəriyyəsi

Kvant kimyasının əsası alman alimləri Heytler və London tərəfindən qoyulmuşdur. Onlar 1927-ci ildə hidrogen atomunun kvant mexaniki hesablanması nəticələrini dərc etmiş və ilk dəfə olaraq, kovalent rabitənin ümumi elektron cütü hesabına yaranmasını elmi əsaslandırmışlar. Sonralar Heytler – London metodu Sleyter, Van-Flek və xüsusən də Polinqin işlərində inkişaf etdirilmiş və valent rabitələri nəzəriyyəsi (VRN) və ya lokallaşmış elektron cütü nəzəriyyəsi adlandırılmışdır. Stasionar hal üçün Şredingerin dalğa tənliyi (III.20) aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (IV.3)$$

burada $\hat{H}$ - tam enerjinin Hamilton kvant – mexaniki operatorudur:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 + U(x, y, z) \quad (IV.4)$$

IV.4 ifadəsində U – elektronun potensial enerjisidir. (IV.3) tənliyinin hər iki tərəfini ψdv (burada dv daxili molekulyar fəzanın sonsuz kiçik həcm elementidir) ifadəsinə vursaq alırıq:

$$E\psi^2 dv = \psi \hat{H}\psi dv \quad (IV.5)$$

(IV.5) ifadəsinin molekulun bütün həcmi boyu integralı belə yazılır:

$$E \int \psi^2 dv = \int \psi \hat{H} \psi dv$$

$\int \psi^2 dv$ vuruğu dalğa funksiyasının normallaşma şərtinə görə (§3.3) vahidə bərabərdir. Ona görə də

$$E = \int \psi \hat{H} \psi dv \quad (IV.6)$$

Hidrogen molekulu (şək. 29) iki elektron və iki protondan ibarət sistemdir. Belə sistemin potensial enerjisi aşağıdakı kimi yazılır:

$$U = \frac{e}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{b2}}$$

VRN-də molekulun elektronlarının dalğa funksiyasının qurulması zamanı molekulu təşkil edən atomların dalğa funksiyalarından istifadə olunur. Tutaq ki, $\psi_a(1)$ və $\psi_b(2)$ izolə olunmuş H_a və H_b hidrogen atomlarının elektronlarının məxsusi funksiyalarıdır. (1) və (2) simvolları birinci və ikinci elektronun fəza koordinatlarıdır, yəni $\psi_a(1) = \psi_a(x_1, y_1, z_1)$ və $\psi_b(2) = \psi_b(x_2, y_2, z_2)$.

(1) – elektronun (a) nüvəsi, (2) – elektronun (b) nüvəsi yaxınlığında eyni zamanda olma ehtimalı ayrı-ayrı $\psi_a(1)$ və $\psi_b(2)$ ehtimallarının hasilinə bərabərdir:

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad (IV.7)$$

Elektronlar bir-birindən fərqlənmədiyindən (IV.7) ifadəsi

$$\psi = \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (IV.8)$$

tənliyi ilə tam ekvivalentdir. Heytler və Londona görə hidrogen molekulunun dalğa funksiyası (IV.7) və (IV.8) funksiyalarının xətti kombinasiyasıdır:

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (IV.9)$$

(IV.9) ifadəsinin (IV.6)-da yerinə yazılması və (IV.4) tənliyinin nəzərə alınması ilə sistemin tam enerjisi üçün aşağıdakı ümumi ifadə alınır:

$$E = (K \pm M)/(1 \pm Q^2) \quad (IV.10)$$

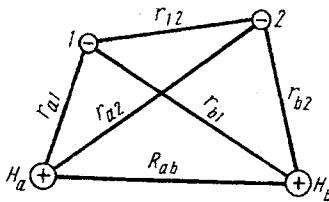
Burada K, M və Q – müvafiq olaraq kulon, mübadilə və qarşılıqlı örtülmə inteqrallarıdır. Qarşılıqlı örtülmə inteqralı hidrogen atomlarının dalğa funksiyalarının örtülmə dərəcəsini göstərir və sıfırdan ($R = \infty$)

birə qədər ($R = 0$) qiymətlər alır. Molekulda hidrogen atomları arasında tarazlıq məsafəsində, o, 0,75-ə bərabərdir. Ona görə də kiçik səhvlə qəbul etmək olar ki, sistemin tam enerjisi kulon və mübadilə inteqralların cəbri cəminə bərabərdir:

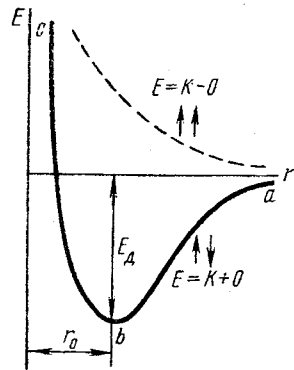
$$E = K \pm M \quad (\text{IV.11})$$

Kulon integralı baxılan sistemdə yüklü hissəciklərin elektrostatik qarşılıqlı təsirini xarakterizə edir. O, mütləq qiymətcə elektronların hər iki nüvə ətrafında hərəkətini göstərən mübadilə inteqralından (elektron cütünün yaranması) çox kiçikdir. Digər tərəfdən, mübadilə integralı mənfi işarəyə malikdir. Ona görə də kimyəvi rabitənin yaranması, yəni molekulyar sistemin enerjisinin izoleə edilmiş atomlarla müqayisədə azalması, əsasən, mübadilə inteqralının qiyməti ilə əlaqədardır.

30-cu şəkildə hidrogen molekulunun enerjisinin nüvələrarası məsafədən asılılığı göstərilmişdir (hidrogen atomunun əmələ gəlməsi bütöv əyri ilə göstərilmişdir), əyri iki qoldan ibarətdir: atomların cəzb olunması- ab və atomların itələnməsi- bc . Minimum nöqtəsində cəzb etmə qüvvələri ilə itələmə qüvvələri bərabərləşir. Tarazlıq məsafəsi r_0 , yəni minimum nöqtəsindən (b) ordinat oxuna qədər olan məsafə kimyəvi rabitənin uzunluğunu göstərir, minimum nöqtəsindən absis oxuna qədər olan məsafə isə rabitə enerjisini və ya hidrogen molekulunun atomlara dissosiasiya enerjisini (E_a) göstərir. Hidrogen molekulunun əmələ gəlməsi zamanı elektronların spinləri antiparaleldir, kimyəvi qarşılıqlı təsirin olmaması isə (qırıq xətti əyri) elektronların



Şəkil 29. Hidrogen molekulunda hissəciklər arasında məsafələr



Şəkil 30. Hidrogen molekulunun enerjisinin nüvələrarası məsafədən asılılığı

spinlərinin paralel olması ilə xarakterizə olunur. Bu, elektronların koordinatlarının dəyişməsinə və Pauli prinsipini nəzərə almaqla (IV.9) tənliyinin analizindən alınır:

$$\psi_+ = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (\text{IV.12})$$

$$\psi_- = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (\text{IV.13})$$

(IV.12) tənliyində elektron koordinatlarının dəyişməsi, yəni (1) və (2) koordinatlarının yerdəyişməsi ψ_+ funksiyasının işarəsini dəyişmir. Belə funksiya *simmetrik funksiya* adlanır. Əksinə, elektronların fəza koordinatlarının uyğun inversiyası (IV.13) tənliyində ψ_- funksiyasının işarəsinin dəyişməsinə səbəb olur. Ona görə də ψ_- funksiyası *antisimmetrik funksiya* adlanır. Lakin (IV.9) tənliyini təşkil edən (IV.7) və (IV.8) funksiyalarında elektronun spinini nəzərə alınmır (Şredingerin qeyri-relyativist kvant mexanikası). Ona görə də Pauli prinsipinə uyğun olaraq, antisimmetrik funksiyada (IV.13) elektronların spinləri paralel olmalıdır, yəni hər iki elektron eyni spin kvant ədədinə malik olmalıdır. Yalnız bu halda elektronların yerini dəyişdikdə ψ_- öz işarəsini dəyişir. Əksinə, molekulda elektronlar müxtəlif spin kvant ədədinə malik olduğu hala (antiparalel spinlər) ψ_+ funksiyası uyğun gəlir.

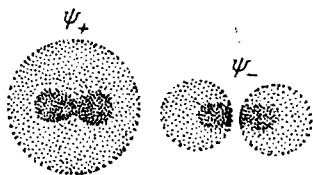
İki hidrogen atomundan ibarət olan sistemdə simmetrik və antisimmetrik dalğa funksiyalarına uyğun elektron buludları 31-ci şəkildə göstərilir. Elektronların olma ehtimalı və ya elektron buludunun sıxlığı dalğa funksiyasının kvadratı ilə (III fəsil) təyin olunur. (IV.12) və (IV.13) tənliklərini kvadrata yüksəltsek, alarıq:

$$|\psi_+|^2 = \psi_a^2(1)\psi_b^2(2) + \psi_a^2(2)\psi_b^2(1) + 2\psi_a(1)\psi_b(2) \cdot \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (\text{IV.14})$$

$$|\psi_-|^2 = \psi_a^2(1)\psi_b^2(2) + \psi_a^2(2)\psi_b^2(1) - 2\psi_a(1)\psi_b(2) \cdot \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (\text{IV.15})$$

Elektron spinləri antiparalel olan simmetrik dalğa funksiyaları toplanır. Ona görə də simmetrik funksiya nüvələr arasında elektron buludunun sıxlığının artması uyğun gəlir (IV.14). Bu halda deyirlər ki, elektron buludları qarşılıqlı örtülür¹. Bu, atomların bir-biri ilə molekul əmələ gətirərək birləşməsinə uyğun gəlir (şək.31). (IV.14) ifadəsindən göründüyü kimi elektron buludlarının örtülməsi zamanı atomlar arasında elektron sıxlığı izolə olunmuş atomların elektron buludlarının sıxlığının cəmindən böyük olur. Elektron buludlarının qarşılıqlı örtül-

¹ Daha dəqiq, elektronların dalğa funksiyaları örtülür.



Şəkil 31. Simmetrik və anti-simmetrik dalğa funksiyaları üçün iki hidrogen atomundan ibarət sistemdə elektron buludunun forması

məsinə izolə olunmuş atomların elektron buludlarının sadə toplanması kimi baxmaq olmaz.

Paralel elektron spinlərinə malik olan antisimmetrik dalğa funksiyasında atomlar arasında elektron sıxlığının azalması müşahidə olunur (IV.15). Deməli, kimyəvi rabitə yaranmır, yeni birləşmə əmələ gəlmir. Bu zaman nüvələr arasında elektron buludunun sıxlığı sıfır qədər azalır və nəticədə elektronlar fəzanın bu hissəsindən itələnilir. Əksinə, kimyəvi rabitənin və birləşmənin əmələ gəlməsi zamanı atomların elektron buludları bir-birinə doğru yönəlirlər.

Hidrogen molekulunda kovalent rabitələrin enerjisinin Heytler-London metodu ilə hesablanmış qiyməti (rabitə uzunluğunun 0,086 nm tarazlıq qiymətində) 414,0 kC/mol-dur. Hidrogen molekulunda rabitələrin enerjisinin və uzunluğunun təcrübi qiymətləri isə uyğun olaraq, 457,67 kC/mol və 0,074 nm-dir. (IV.7) və (IV.8) dalğa funksiyalarının təqribi xarakterini nəzərə alsaq, bu kəmiyyətlərin hesablanmış və təcrübi qiymətləri arasındakı 10% fərq o qədər də böyük deyil.

Heytler və London tərəfindən hidrogen molekulunun hesablanması bütövlükdə kvant mexanikasının kimyəvi rabitə probleminin həllinə tətbiqinin ciddi sübutu idi və valent rabitələri nəzəriyyəsinin əsasını qoydu. VRN-nə görə molekulun təqribi dalğa funksiyası ilkin ψ_i dalğa funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində qurulur:

$$\psi = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i \quad (\text{IV.16})$$

Müxtəlif sayda ψ_i dalğa funksiyalarından istifadə etməklə valent rabitələri nəzəriyyəsi ilə hidrogen molekulunun kvant-mexaniki hesablanması nəticələri göstərir ki, (IV.16) cəmində toplananların sayı artdıqda dəqiqlik yüksəlir. VRN-nin əsas müddəalarını aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

- 1) kovalent rabitəni antiparalel spinli iki elektron əmələ gətirir;
- 2) kovalent rabitənin əmələ gəlməsi zamanı elektronların dalğa funksiyalarının örtülməsi baş verir və qarşılıqlı təsirdə olan atomlar

arasında elektron buludunun sıxlığı artır ki, (15-20%) bu da sistemin enerjisinin azalmasına səbəb olur;

3) kovalent rabitə qarşılıqlı təsirdə olan atomların elektron buludlarının maksimal örtülməsi istiqamətində yönəlir (maksimal örtülmə kriteriyası).

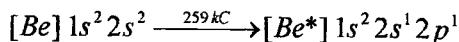
VRN-nin populyar şərhində tez-tez rast gəlinən iki səhvə diqqət yetirək. Birincisi, kovalent rabitənin antiparalel spinli elektronlar hesabına yaranmasına əsaslanaraq, səhvən belə hesab edilir ki, kimyəvi rabitənin yaranmasına səbəb elektronların əks istiqamətli maqnit momentlərinin qarşılıqlı cəzb olunmasıdır. Maqnit qarşılıqlı təsiri çox kiçikdir və o, kimyəvi rabitəni müəyyən etmir. İkincisi, (IV.10) və (IV.11) ifadələrində mübadilə inteqrallarının rolunu qeyd edərək bəzən kimyəvi rabitənin müərkəb təbiəti haqqında danışılar. Əslində isə, "mübadilə" rabitənin təbiətinin deyil, yalnız hesablama metodunun nəticəsidir. Elektronlar seçilməz olduğuna görə onların yerlərinin dəyişməsinə fiziki hadisə kimi baxmaq olmaz.

4.9. Valentlik və VRN

VRN-ə görə antiparalel spinli iki elektronun hər iki nüvənin sahəsində olması, energetik cəhətdən hər bir elektronun öz nüvəsinin sahəsində olmasından daha əlverişlidir. Onda valentlik belə izah edilə bilər ki, kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi üçün hər atom bir cütləşməmiş elektron verir. Hidrogen atomunda normal və həyəcanlanmış hallarda yalnız bir elektron olduğundan o, birvalentli elementdir.

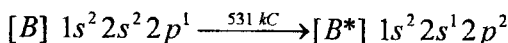
Helium atomunda normal halda cütləşməmiş elektronlar yoxdur – onun hər iki elektronu $1s$ orbitalında yerləşir. Atomun bir energetik səviyyədən digərinə elektron keçidi ilə müşayiət olunan həyəcanlanması, xüsusən baş kvant ədədlərinin kiçik qiymətləri ($n = 1; 2$) üçün çox böyük enerji tələb edir. Məs., helium atomu üçün elektronun $1s$ orbitalından $2s$ orbitalına həyəcanlanma enerjisi 1672 kC/mol -dur. Adi kimyəvi reaksiya şəraitində belə yüksək energetik effektlər müşahidə olunmur. Ona görə də helium valent kimyəvi birləşmə əmələ gətirmir.

Litium atomunun normal halda bir cütləşməmiş elektronu vardır. $1s-2p$ keçidi böyük enerji tələb edir. Ona görə də litium birvalentlidir. Berillium atomunun həyəcanlanması üçün isə cəmi 259 kC/mol enerji tələb olunur:

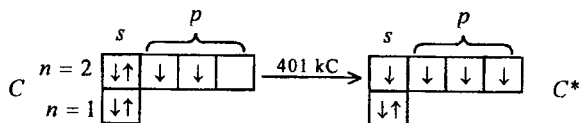


Beləliklə, həyəcanlanmış halda berillium atomunun iki cütləşməmiş elektronu olur ki, bunun hesabına berillium ikiyə bərabər valentlik göstərir. Bu zaman həyəcanlanma enerjisi, iki kimyəvi rabitə əmələ gəlməsi nəticəsində artıqlaması ilə kompensə olunur. Atomun həyəcanlanması zamanı elektronun daha yüksək enerjili orbitala keçidi *promotirləşmə* adlanır.

Normal halda bor atomunun ($1s^2 2s^2 2p^1$) bir cütləşməmiş elektronu olduğundan, o, birvalentli olmalıdır. Lakin bor atomu üçün birvalentli hal xarakterik deyil, çünki atomun həyəcanlanmış hala keçməsi ilə promotirləşmə baş verir:



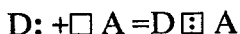
Həyəcanlanmış halda atomda üç cütləşməmiş elektron olduğundan bor üçvalentli olur. Bu halda da atomun həyəcanlanma enerjisi çoxlu sayda kimyəvi rabitə əmələ gəlməsi ilə kompensə olunur. Karbon atomunun iki tək elektronu vardır, lakin iki valentli hal onun üçün xarakterik deyil. Karbon atomunun həyəcanlanma sxemi aşağıda göstərilmişdir:



Göstərilən misallar valentliyin spin nəzəriyyəsini əsaslandırır. Bu nəzəriyyəyə görə elementin valentliyi həm normal, həm də həyəcanlanmış hallarda cütləşməmiş elektronların sayı ilə müəyyən olunur. Kimyəvi rabitəni təmin edən ümumi elektron cütünün yaranması zamanı qarşılıqlı təsirdə olan atomların hərəsi bir elektron verərsə, bu, kovalent rabitənin əmələ gəlməsinin *mübadilə mexanizmi* adlanır.

Lakin bir çox hallarda elementin valentliyi onun atomunda olan cütləşməmiş elektronların sayından yüksək olur. Bu ona görə baş verir ki, kovalent rabitənin əmələ gəlməsinin başqa bir mexanizmi – *donor-akseptor mexanizmi* də vardır. Bu üsulla kovalent rabitə əmələ gəldikdə atomlardan biri ümumi istifadəyə öz elektron cütünü, digəri isə öz boş orbitalını verir. Birinci atom *donor*, ikincisi isə *akseptor*, bu yolla yaranan kovalent rabitə isə *donor-akseptor rabitəsi* adlanır. Donor-akseptor rabitəsinin əmələ gəlməsini sxematik olaraq aşağıdakı kimi

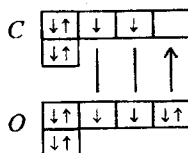
göstərmək olar:



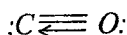
Kovalent rabitənin əmələ gəlməsinin donör-akseptor mexanizmi mübadilə mexanizmindən yalnız ümumi elektron cütünün mənşəyinə görə fərqlənir. Bütün başqa əlamətlərinə görə kovalent rabitənin hər iki tipi eynidir: sistemin ümumi enerjisi azalır (şək. 30); elektronların spinləri antiparaleldir; elektron buludlarının qarşılıqlı örtülməsi baş verir (şək. 31).

Karbon monooksid *CO* molekulunun kimyəvi quruluşuna baxaq. Həm karbon, həm də oksigen molekulunda iki cütləşməmiş elektron vardır. Ona görə də fərz etmək olardı ki, bu atomlar arasında mübadilə mexanizmi üzrə ikiqat rabitə yaranır. Lakin *CO* çox davamlı molekuldur. Onun rabitə enerjisi üçqat rabitəyə malik azot molekulunun N_2 rabitə enerjisinə yaxındır. Bundan başqa, *CO* və N_2 molekulları eyni sayda (14) elektrona malikdirlər.

VRN-ə əsaslanan müasir təsəvvürlərə görə *CO* molekulunu üçqat rabitəyə malikdir və onlardan biri donör-akseptor mexanizmi üzrə yaranır:



Beləliklə, karbon atomu vakant $2p$ orbitalı hesabına akseptor, oksigen atomu isə iki cütləşməmiş $2p$ elektronları hesabına donör olur. Donör-akseptor rabitəsinin göstərmək üçün donordan akseptora doğru ox işarəsi qoyulur:



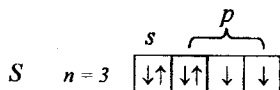
Buradan görünür ki, *CO* molekulunda elementlərin valentlikləri onların cütləməmiş elektronlarının sayından yüksəkdir: burada karbon və oksigen atomları üçvalentlidirlər, halbuki bu elementlərin hər ikisi iki cütləməmiş elektrona malikdir. Qeyd etmək lazımdır ki, *CO* molekulunu heç də istisna deyil. Əksinə, qeyri-üzvi birləşmələrin böyük əksəriyyəti ya donör-akseptor mexanizmi üzrə, ya da eyni zamanda hər iki mexanizm üzrə əmələ gəlir.

Kristallokimyəvi quruluşu 4-cü şəkildə verilən *ZnS* birləşməsinə baxaq. Hər bir sink atomu dörd kükürd atomu ilə və əksinə, hər kükürd

atomu dörd sink atomu ilə kimyəvi əlaqədədir. Ona görə də sink və kükürd atomlarının hər ikisinin valentliyi dördə bərabərdir. Bununla belə, normal halda sink atomu heç bir cütləşməmiş elektrona malik deyil, kükürd atomu isə iki cütləşməmiş elektrona malikdir. Sink atomu həyəcanlandıqda 4s-elektronlarından birinin 4p səviyyəsinə promotirləşməsi baş verir və iki cütləşməmiş elektron əmələ gəlir:



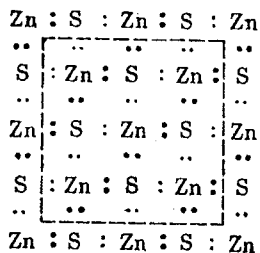
Kükürd atomu isə $n=3$ energetik səviyyəsində iki cütləşməmiş elektrona malikdir:



Nəticədə sink və kükürd atomlarının dörd valentli olması kovalent rabitələrdən ikisinin mübadilə, digər ikisinin isə donor-akseptor mexanizmi üzrə yaranması ilə izah olunur.

32-ci şəkildə sink sulfiddə kimyəvi rabitələrin sxemi verimişdir, burada daha iri nöqtələrlə donor-akseptor rabitəsini əmələ gətirən elektronlar göstərilir. Deməli, sink sulfiddə sink atomları akseptor, kükürd atomları isə donor rolu oynayır. Beləliklə, ZnS elə birləşmədir ki, burada elementlərin valentlikləri onların həm normal, həm də həyəcanlanmış halda cütləşməmiş elektronlarının sayından yüksəkdir. Bu misallar valentliyin spin nəzəriyyəsinin o qədər də düzgün olmadığını göstərir. Valentliyin spin nəzəriyyəsi VRN-nin səth əlamətlərinə əsaslanır. Əslində isə VRN spin valent nəzəriyyəsindən daha dərin və fundamentaldir.

Müasir kimyanın nəzəri və təcrübi materiallarının ümumiləşdirilməsi belə nəticəyə gətirib çıxarır ki, elementin valentliyi – onun atomunun həm mübadilə, həm də donor-akseptor mexanizmləri üzrə kimyəvi rabitələr əmələ gəlməsində iştirak edən elektronlarının sayına bərabərdir.



Şəkil 32. Sink sulfiddə kimyəvi rabitələrin yaranması sxemi

4.10. Kovalent rabitənin doyarlığı

Kovalent rabitənin ən mühüm xüsusiyyətləri onun doyarlığı, polarlaşması və istiqamətliliyidir. Kimyəvi rabitənin doyarlığı onu qarşılıqlı təsirin bütün digər növlərindən fərqləndirir. Yuxarıda (4.8) göstəriləndiyi kimi kovalent rabitənin kvant-kimyəvi nəzəriyyəsi kimyəvi rabitənin doyarlığını sübut edir.

Heytler və London artıq özlərinin birinci işlərində hidrogen molekulunun üçüncü hidrogen atomu ilə qarşılıqlı təsirinə mümkünliyünü araşdırmışlar. H_2+H sisteminə qarşılıqlı təsir enerjisinin kvant-mexaniki hesablanması göstərmişdir ki, üçüncü hidrogen atomunun birləşməsi və H_3 molekulunun əmələ gəlməsi energetik cəhətdən əlverişli deyil. Bu, kovalent rabitənin doyarlığının nəzəri əsaslandırılması oldu. Heytler və Londonun hesablamaları və uyğun olaraq, kovalent rabitənin doyarlığının sübutu ona əsaslanır ki, üçüncü hidrogen atomunun H_2 molekuluna birləşməsi mümkün deyil. Çünki bu halda həmin H atomunun spini molekuladakı iki elektrondan birinin spini ilə mütləq üst-üstə düşərdi. Ona görə də üçüncü hidrogen atomu ilə H_2 arasında itələmə qüvvələri təsir göstərir və elektron buludlarının örtülməsi baş vermir.

Beləliklə, *məhz kovalent rabitənin doyarlığı molekulyar kimyəvi birləşmələrin tərkibinin stexiometrikliyini müəyyən edir*. Kovalent rabitənin doyarlığının çox böyük rolu məhz bundan ibarətdir, çünki formul tərkibi, elementlərin kütlə nisbəti, formul və tənliklər üzrə hesablamalar və s. tərkibin sabitliyindən və stexiometrikliyindən asılıdır. Lakin bununla yanaşı qeyd edilməlidir ki, müxtəlif adlı yüklərin elektrostatik qarşılıqlı təsiri üçün doyarlıq xarakterik deyil. Əgər müsbət yük bir mənfi yükə tərəf cəzb olunursa, bu, onun digər mənfi yüklərə tərəf cəzb olunmasına qətiyyən mane olmur.

4.11. Kimyəvi rabitənin polarlaşması

Kovalent rabitə yalnız eyni növ atomlardan təşkil olunmuş molekul və birləşmələr üçün homeopolyardır. Belə maddələrin sayı isə Dövri Sistemdəki elementlərin (allotropiya nəzərə alınmaqla) sayından çox ola bilməz. Hal-hazırda metal və metallidlərin (metallik rabitənin üstün olduğu birləşmələrin) sayı 10.000-dən bir qədər çoxdur. Digər bütün kimyəvi birləşmələr polyar kovalent rabitəlidirlər. Bu ona görə

baş verir ki, birləşmələrin böyük əksəriyyəti müxtəlif növ atomlardan əmələ gəlmişdir. Bu zaman atomlardan birinin təsiri ilə əlaqələndirici elektron buludunun yerdəyişməsi – polyarlaşma baş verir və nəticədə polyar rabitə yaranır. Əlaqələndirici elektron buludu elektromənfiliiyi daha çox olan atoma doğru yönəlir. Ayrı-ayrılıqda ionlaşma potensialı (I) və elektronahərislik (E) elementin elektromənfiliiyinin düzgün göstəricisi ola bilməz.

Malliken atomun elektromənfiliiyinin (EM) miqdarı ölçüsü kimi birinci ionlaşma potensialı ilə elektronahərisliyin cəminin yarısını qəbul etməyi təklif etmişdir:

$$EM = (I + E) / 2 \quad (IV.17)$$

burada I – birinci ionlaşma potensialı, E – elektronahərislikdir.

İstənilən elementin ionlaşma potensialı spektroskopik üsullarla yüksək dəqiqliklə təyin edilə bilər. Lakin elektronahərisliyin miqdarı təyininin belə etibarlı üsulları hələlik yoxdur. Ona görə də Polinq elementlərin elektromənfiliiyini başqa bir yolla – şərti nisbi vahidlərlə ifadə etmişdir. Polinqə görə AB birləşməsinin dissosiasiya enerjisi $D(A-B)$ A_2 və B_2 molekullarının dissosiasiya enerjilərinin cəminin yarısından böyük olmalıdır. Bu kəmiyyətlərin fərqi Δ ilə işarə olunur:

$$\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)], \quad (IV.18)$$

burada $D(A-A)$ və $D(B-B)$ – uyğun olaraq, A_2 və B_2 molekullarının dissosiasiya enerjisidir. Əgər A və B atomları kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olursa, Δ mənfi kəmiyyət ola bilməz. Məs., H_2 və Br_2 molekullarının HBr əmələ gəlməsi ilə qarşılıqlı təsiri üçün $D(H-Br) = 364,9$, $D(H-H) = 432,2$ və $D(Br-Br) = 192,7$ kC/mol olduğunu nəzərə alsaq,

$$\Delta = 364,9 - \frac{1}{2} (432,2 + 192,7) = 52,45 \text{ kC} \quad \text{olar.}$$

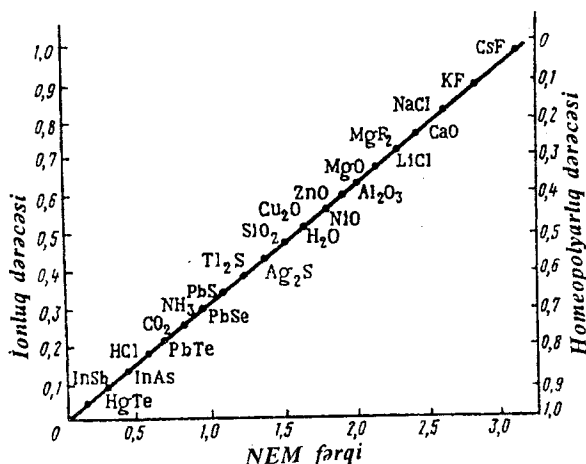
Təcrübi faktları analiz etməklə Polinq belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, kimyəvi elementlər üçün elektromənfiliiyin elə nisbi qiymətlərini (NEM) yazmaq olar ki, müəyyən birləşmə üçün onların fərqi $0,102\sqrt{\Delta}$ olsun. Aşağıda bəzi kimyəvi rabitələr üçün $0,102\sqrt{\Delta}$ kəmiyyətinin qiymətləri verilmişdir:

Kimyəvi rabitə	Si-H	Br-H	C-O	As-Cl	S-Cl	F-Cl	Br-J
Δ	8,78	52,5	96,9	99,5	22,1	65,6	7,1
$0,102\sqrt{\Delta}^*$	0,30	0,74	1,00	1,01	0,58	0,82	0,27
NEM fərqi	0,3	0,7	1,0	1,0	0,5	0,9	0,3

$$* 0,102\sqrt{\Delta} = \sqrt{\Delta/96,485} \text{ eV}$$

Elektromənfiliklər şkalasında hər bir elementə NEM-in müəyyən qiyməti uyğun gəlir. 10-cu cədvəldə müxtəlif elementlər üçün NEM-in qiymətləri verilmişdir.

33-cü şəkildə kimyəvi birləşmələrdə atomlararası rabitənin xarakterinin dəyişməsi göstərilmişdir. Koordinat başlanğıcı qeyri-polyar rabitəni göstərir. "İdeal ion" birləşməsi olaraq – elektromənfilikləri bir-birindən ən çox fərqlənən atomlardan əmələ gəlmiş birləşməni – sezium flüoridi CsF götürək. Fərz edək ki, bu birləşmədə (NEM fərqi 32-yə bərabərdir) rabitənin ionluq dərəcəsi vahidə bərabərdir. Koordinat başlanğıcını CsF -in fiqurativ nöqtəsi ilə düz xətlə birləşdirək. Belə approksimasiya kobud deyil, çünki rabitənin ionluq dərəcəsinin NEM fərqindən asılılığı düz xəttə çox yaxın əyri ilə ifadə olunur. NEM fərqinin qiymətinə görə ayrı-ayrı birləşmələri bu düz xətt üzərində qeyd edək (şək. 33). Onda istənilən birləşmənin ionluq



Şəkil 33. İonluq dərəcəsinin NEM-dən asılılığı

Cədvəl 10

Elementlərin nisbi elektromənfililiyi

Elementin sıra nömrəsi	Element	NEM	Elementin sıra nömrəsi	Element	NEM	Elementin sıra nömrəsi	Element	NEM
1	H	2,1	34	Se	2,4	71	Lu	1,3
3	Li	0,95	35	Br	2,9	72	Hf	1,4
4	Be	1,5	37	Rb	0,8	73	Ta(3)	1,3
5	B	2,0	38	Sr	1,0	(73)	Ta(5)	1,7
6	C	2,6	39	Y	1,2	74	W(4)	1,6
7	N	3,0	40	Zr	1,5	(74)	W(6)	2,0
8	O	3,5	41	Nb	1,7	75	Re(5)	1,8
9	F	3,9	42	Mo(4)	1,6	(75)	Re(6)	2,1
11	Na	0,9	(42)	Mo(6)	2,1	(75)	Re(7)	2,2
12	Mg	1,2	43	Tc(5)	1,9	76	Os	2,1
13	Al	1,5	(43)	Tc(7)	2,3	77	Ir	2,1
14	Si	1,9	44	Ru	2,0	78	Pt	2,2
15	P	2,1	45	Rh	2,1	79	Au(1)	2,3
16	S	2,6	46	Pd	2,1	80	Hg	1,8
17	Cl	3,1	47	Ag	1,9	81	Tl(1)	1,4
19	K	0,8	48	Cd	1,7	(81)	Tl(3)	1,9
20	Ca	1,0	49	In	1,7	82	Pb(2)	1,6
21	Sc	1,3	50	Sn(2)	1,7	(82)	Pb(4)	1,8
22	Ti (2) *	1,1	(50)	Sn(4)	1,9	83	Bi	1,8
(22)	Ti (4)	1,6	51	Sb(3)	1,8	84	Po	2,3
23	V (3)	1,4	(51)	Sb(5)	2,1	85	At	2,2
(23)	V (4)	1,7	52	Te	2,1	87	Fr	0,7
(23)	V (5)	1,9	53	I	2,6	88	Ra	0,9
24	Cr (2)	1,4	55	Cs	0,75	89	Ac	1,1
(24)	Cr (3)	1,6	56	Ba	0,9	90	Th(2)	1,0
(24)	Cr (6)	2,4	57	La	1,2	90	Th(4)	1,4
25	Mn (2)	1,4	58	Ce	1,2	91	Pa(3)	1,3
(25)	Mn (4)	2,1	59	Pr	1,2	(91)	Pa(5)	1,7
(25)	Mn (7)	2,5	60	Nd	1,3	92	U(4)	1,4
26	Fe (2)	1,7	61	Pm	1,3	(92)	U(6)	1,9
(26)	Fe (3)	1,8	62	Sm	1,3	93	Np(4)	1,4
27	Co	1,7	63	Eu	1,2	94	Pu	1,3
28	Ni	1,8	64	Gd	1,3	95	Am	1,3
29	Cu (1)	1,8	65	Tb	1,3	96	Cm	1,3
(29)	Cu (2)	2,0	66	Dy	1,3	97	Bk	1,3
30	Zn	1,5	67	Ho	1,3	98	Cf	1,3
31	Ga	1,6	68	Er	1,3	99	En	1,3
32	Ge	2,0	69	Tu	1,3	100	Fm	1,3
33	As	2,0	70	Yb	1,2	101	Md	1,3

* Mətorizədə elementin müsbət oksidləşmə dərəcəsi göstərilmişdir

dərəcəsi və ya polyarlığı düz xətdən ordinat oxuna müvafiq perpendikulyar çəkməklə təyin olunur.

Beləliklə, 33-cü şəkildən görünür ki, komponentlərin elektromənfilikləri arasında fərq nə qədər çox olarsa, kovalent rabitə bir o qədər polyar olar. Metalların halogenidləri və oksidləri üçün atomlararası rabitə daha polyardır, çünki halogenlər və oksigen yüksək elektromənfiyyətə malikdir. Lakin elektromənfilik konsepsiyasından istifadə edərkən aşağıdakılar nəzərə alınmalıdır:

1) elektromənfilik – bilavasitə təyin edilə bilən dəqiq fiziki kəmiyyət deyil;

2) elektromənfiyyətin qiyməti sabit olmayıb, verilmiş atomla kimyəvi əlaqədə olan digər atomun təbiətindən asılıdır;

3) verilmiş kimyəvi birləşmədə eyni bir element atomu həm elektromüsbət (donor), həm də elektromənfi (akseptor) ola bilər.

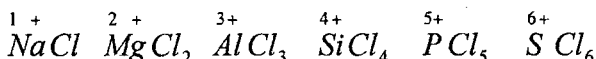
Adətən, polyar kovalent rabitə elektromənfilik haqqında təsəvvürlər əsasında izah edilir. İkinci komponentin elektromənfiyyəti nə qədər böyük olarsa, kovalent rabitə bir o qədər polyar olar və uyğun olaraq, rabitənin ion payı bir o qədər çox olar. Eyni zamanda birləşmələrdə rabitənin ion payı və polyarlığı məsələsinə tamamilə əks mövqedən – ionların polyarlaşması nöqtəyi nəzərindən yanaşmaq olar. Bu zaman qəbul edilir ki, birləşmələrin molekulları elektronların tam verilməsi ilə yaranır və müstəqil ionlardan ibarətdir. Sonra bu ionların yaratdığı elektrik sahəsinin təsirindən elektronların yerdəyişməsi – ionların polyarlaşması baş verir.

Polyarlaşma – *ionların polyarlaşdırıcı təsiri ilə onların polyarlaşma qabiliyyətinin yaratdığı yekun prosesdir*. Polyarlaşma qabiliyyəti – elektron buludunun başqa ionun elektrostatik sahəsinin təsiri altında deformasiya qabiliyyətidir. İonun elektrik sahəsinin gərginliyi isə onun polyarlaşdırıcı təsirinin göstəricisidir.

Kationların polyarlaşdırıcı təsiri, anionların isə polyarlaşma qabiliyyətləri daha yüksəkdir və onlar müvafiq olaraq polyarlaşdırıcı və polyarizasiya olunan hesab edilə bilərlər. Kationun polyarlaşdırıcı qabiliyyəti, ilk növbədə onun elektron quruluşundan, yükünün qiymətindən (oksidləşmə dərəcəsi) və radiusundan asılıdır. İonun radiusu və xarici elektron orbitallarının baş kvant ədədi nə qədər kiçik, yükü nə qədər böyük olarsa, onun polyarlaşdırıcı təsiri bir o qədər güclü olar. Buradan görünür ki, Dövri Sistemin ilk dövrlərinin kiçik ölçülü kationları (xüsusilə soldan sağa doğru) güclü polyarlaşdırıcı təsire malik-

dirler. Anionların polyarlaşması da kationların polyarlaşdırıcı təsirinin asılı olduğu faktorlardan asılıdır. Böyük radiusa (ölçüyə) və yükə malik anionlar daha çox polyarlaşırlar. Anionun xarici elektron orbitallarının baş kvant ədədi nə qədər böyük olarsa, onun polyarlaşma qabiliyyəti bir o qədər yüksək olar. Baş kvant ədədinin eyni qiymətində p – elektron buludu, s – buluduna nisbətən daha çox polyarlaşır. Kationun polyarlaşdırıcı təsiri onun elektron buludunu aniondan özünə tərəf cəzb etməsidir. Nəticədə kimyəvi rabitənin ion payı azalır, kovalentlik dərəcəsi isə artır, yeni rabitə polyar kovalent rabitə olur. Beləliklə, ionların polyarlaşması kimyəvi rabitənin ionluq dərəcəsinə azaldır və kovalent rabitənin polyarlaşmasına əks olan effektdir.

İonların polyarlaşma kosepsiyası əsasında Dövri Sistemin üçüncü dövr elementlərinin xloridlərinə baxaq:

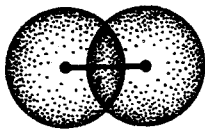


Soldan sağa getdikcə polyarlaşdırıcı agentin-kationun yükü artır, radiusu isə azalır. Nəticədə bu istiqamətdə kationların polyarlaşdırıcı təsiri artır və buna uyğun olaraq, atomlararası əlaqənin ionluğu qanunauyğun şəkildə azalır. Natrium-xlorid demək olar ki, ion birləşmədir, silisium tetraxlorid isə nisbətən kiçik polyarlığa malikdir, hipotetik SCl_6 birləşməsi isə demək olar ki, homeopolyar birləşmədir. Elektromənfiliyin kosepsiyasına əsaslanmaqla ilkin homeopolyar rabitənin polyarlaşması yolu ilə də bu nəticəyə gəlmək olar. Lakin homeopolyar rabitə real mövcud olduğu halda təmiz ion rabitəsi abstrakt anlayışdır və mövcud deyil. Ona görə də ionların polyarlaşması deyil, kovalent rabitənin polyarlaşmasını metodoloji olaraq daha düzgün və elmi əsaslandırılmış hesab etmək olar.

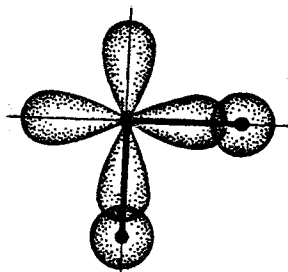
4.12. Kovalent rabitənin istiqamətliliyi

Kovalent rabitənin istiqamətliliyi molekulların və qeyri-molekulyar kimyəvi birləşmələrin quruluşunu müəyyən edən ən mühüm xassəsidir. Kovalent rabitənin fəza istiqamətliliyi maddələrin kimyəvi və kristallokimyəvi quruluşunu müəyyən edir. Ona görə də VRN bəzən *istiqamətlənmiş valentlik üsulu* adlandırılır.

VRN-ə görə kovalent rabitə qarşılıqlı təsirdə olan atomların elektron buludlarının maksimal örtülməsi istiqamətinə yönəlir. ns va-



Şəkil 34.- elektronlar vasitəsilə kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi



Şəkil 35. *s* və *p* elektronlar vasitəsilə kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsi

lent elektronlu atomlar istənilən istiqamətdə eyni davamlılığa malik rabitələr əmələ gətirə bilirlər və bu mənada bütün istiqamətlərdə eyni güclüdür (şək. 34). *np* –elektronları üçün əlaqələndirici elektron buludlarının maksimal örtülməsi 35-ci şəkildə göstərilən istiqamətdə baş verir. Ona görə də bir atomun *p* elektronları ilə digər iki atomun *s* və *p* elektronlarının yaratdığı rabitələr arasında bucaq 90° olmalıdır. Bu ona görə baş verir ki, verilmiş atomun iki *p* orbitalı mütləq bir-birinə perpendikulyar yerləşməlidir. Elektron buludlarının belə yerləşməsi energetik cəhətdən əlverişlidir, çünki cütlənməmiş elektronlar bir-birindən itələnilir. Uyğun olaraq, kimyəvi rabitələrin istiqamətliliyinin səbəbi, atomların dalğa funksiyalarının sferik θ və φ bucaqlarından asılılığıdır.

Bir çox hallarda kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edən elektronlar müxtəlif vəziyyətdə olur, məs., bir valent elektronu *s*, digəri isə *p* – orbitalında olur və *s*. Belə ki, həyəcanlanmış berillium atomunun bir cütlənməmiş elektronu *2s*, digər elektronu isə *2p* – orbitalında yerləşir. Onda berilliumun birvalentli elementlərlə birləşmələrində, məs., berillium xloriddə hər iki rabitə birqiymətli olmamalıdır. Bir *Be – Cl* rabitəsi *s-p*, digəri isə *p-p* rabitəsi olmalıdır. Sonuncu daha davamlıdır, çünki *p*-orbitalları *s*-orbitallarla müqayisədə nisbətən daha uzaqda yerləşirlər və ona görə də digər atom orbitalları ilə daha güclü örtülülrlər. Lakin *BeCl₂* molekulunun (berillium – xlorid buxarı) xassələrinin analizi göstərir ki, hər iki *Be – Cl* rabitəsi davamlılığına görə eynidir və bir-biri ilə 180° bucaq təşkil edir, başqa sözlə *BeCl₂* molekulu xəttidir.

Həyəcanlanmış bor atomunda bir elektron *2s* – orbitalında, iki

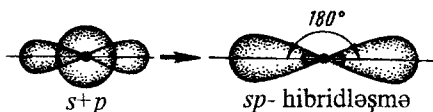
elektron isə $2p$ – orbitallarında yerləşmişdir. Həyəcanlanmış karbon atomu isə bir s və üç cütləşməmiş p elektronu ilə xarakterizə olunur. Lakin bor və karbonun birləşmələrində (məs., BCl_3 , CH_4 , CCl_4 və s.) uyğun olaraq, hər üç və ya dörd rabitə ekvivalentdir.

Belə faktları VRN çərçivəsində izah etmək üçün Polinq elektron orbitallarının hibridləşməsi təsəvvüründən istifadə etməyi təklif etmişdir. Bu zaman o, belə bir fakta əsaslanmışdır ki, s və p orbitalları üçün enerjinin qiyməti (E) ya eynidir¹, ya da az fərqlənir. Onda valent elektronlarının halı təmiz s , p , d funksiyaları ilə deyil, elektronların halını göstərən uyğun funksiyaların xətti kombinasiyası olan qarışıq və ya hibrid dalğa funksiyaları ilə təsvir edilir. Məs., həyəcanlanmış karbon atomu üçün bir $2s$ və üç $2p$ – halının əvəzinə hibridləşmə nəticəsində dörd yeni hibrid orbitalları yaranır ki, bunların enerjisi $2s$ və $2p$ –orbitallarının enerjiləri arasında yerləşir. Belə hibridləşmə tetraedrik və ya sp^3 *hibridləşmə* adlanır.

Beləliklə, hibrid orbitallarının sayı həmişə ilkin orbitalların sayına bərabər olur. Bundan başqa, hibrid orbitallarının yaranması zamanı aşağıdakı şərtlər ödənilməlidir:

- 1) hibridləşən elektron orbitallarının maksimal örtülməsi;
- 2) hibridləşmədə iştirak edən atom orbitallarının enerjilərinin bir-birinə çox yaxın olması.

Məs., $1s$ – orbitalları $2p$ – orbitalları ilə hibridləşə bilməzlər, çünki onların baş kvant ədədləri fərqlidir və ona görə də enerjiləri kəskin fərqlənir. Hibridləşmə həmişə elektron buludunun formasının dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Bu zaman hibrid elektron buludu simmetrikdir: elektron sıxlığı nüvədən bir istiqamətə daha çox yönəlmişdir. Ona görə də hibrid orbitalları hesabına yaranmış kimyəvi rabitə hibridləşməmiş elektron buludları hesabına yaranmış kimyəvi rabitəyə nisbətən daha davamlı olur. Bir s və bir p – orbitallarının hibridləşməsi



Şəkil 36. sp – hibridləşməsinin sxemi



Şəkil 37. Xətti $BeCl_2$ molekulu

¹ Hidrogen atomunda və hidrogenəbənzər ionlarda olduğu kimi

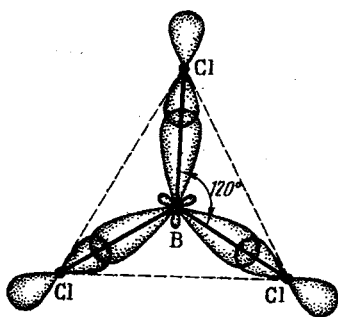
nəticəsində bir-birinə nəzərən 180° -li bucaq altında yerləşmiş iki hibrid orbitalı əmələ gəlir (şək. 36). Bu, hibrid orbitalarının düz xətt üzrə yerləşdiyi *sp* – *hibridləşməsidir*. Buradan BeCl_2 molekulunun xətti olmasını asanlıqla izah etmək olar: berillium atomunun *s* və *p*-orbital-ları *sp* – hibridləşməsinə məruz qalır və iki xlor atomu ilə iki hibrid rabitəsi əmələ gətirirlər (şək.37). Hər bir xlor atomunda cütləşməmiş bir *p*-elektronu vardır ki, onlar da valent elektronlarıdır.

Bir *s* və iki *p* – orbitalarının kombinasiyası 120° -li bucaq altında yerləşən üç asimmetrik hibrid orbitalının yaranmasına səbəb olur. Bu, *sp*² *hibridləşməsidir*. Məs., həyəcanlanmış bor atomu *sp*² – hibridləşməyə məruz qalır, nəticədə BCl_3 molekulu bərabərtərəfli üçbucaq formasında olur (şək. 38).

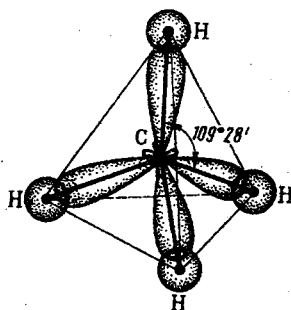
*sp*³ – hibridləşməsi zamanı dörd hibrid orbitalı tetraedrik bucaq – $109^\circ 28'$ altında yerləşir. Bu bucaq hibrid orbitaların bir-birindən maksimal uzaqlaşmasına uyğun gələn optimal bucaqdır və sistemin enerjisinin minimum qiymətini təmin edir. Ona görə də metan molekulu CH_4 mərkəzində karbon atomu yerləşən düzgün tetraedr şəklindədir. Dörd hidrogen atomu isə bu tetraedrin təpələrində yerləşir (şək. 39).

d-elektron orbitalı atomlarda hibridləşmə elektron buludlarının daha müəkkəb konfigurasiyasını əmələ gətirir. *f* – orbitalarının iştirakı ilə hibridləşmə hələ demək olar ki, çox zəif araşdırılmışdır.

11-ci cədvəldə mərkəzi atomun orbitalarının hibridləşmə tipindən asılı olaraq hibrid orbitalarının həndəsi quruluşu verilmişdir.



Şəkil 38. BCl_3 molekulu



Şəkil 39. CH_4 molekulu

Cədvəl 11

***s*-, *p*-, *d*- orbitalların müxtəlif tip hibridlərinin fəzada yerləşməsi**

Mərkəzi atomunun orbitallarının hibridləşmə tipi	Hibrid orbitallarının həndəsi modeli
sp və ya dp	Düz xətt
sp^2 , dp^2 və ya sd^2	Müstəvi üçbucaq
pd^2	Triqonal piramida
sp^3 və ya sd^3	Tetraedr
dsp^2	Kvadrat
$sp^3d_z^2$ və ya spd^3	Triqonal bipiramida
$sp^3d_{x^2-y^2}^2 (sp^3d)$	Kvadrat piramida
$sp^3d_{x^2-y^2}^2d_z^2 (sp^3d^2)$	Oktaedr
$sp^3d_{xy}d_{yz} (sp^3d^2)$	Triqonal prizma
$sp^3d_z^2d_{x^2-y^2}^2d_{xy} (sp^3d^3)$	Pentaqonal bipiramida
sp^3d^4	Dodekaedr

11-ci cədvəldən görünür ki, birləşmənin həndəsi modeli mərkəzi atomun hibridləşmədə iştirak edən d – orbitallarının halı ilə müəyyən olunur. Məs., sp^3d^2 – hibridləşməsi zamanı $d_{x^2-y^2}$ və d_{z^2} – orbitallarının iştirakı ilə oktaedr, d_{xy} və d_{yz} – orbitallarının iştirakı ilə triqonal prizma alınır.

Atomların elektron orbitallarının hibridləşmə konsepsiyası əsasında tipik qeyri-üzvi maddələrin kimyəvi və kristallokimyəvi quruluşuna aid real misallara baxaq.

Ammonyak molekulunda azot atomunun orbitalları sp^3 -hibridləşməyə¹ məruz qalır. Bu zaman hidrogen atomları tetraedrin üç təpə

¹ Hibridləşmə – orbitalların yerləşməsi olub, onlarda həm elektronlar olmadığı, həm də elektron cütü olduqda baş verə bilər.

nöqtəsini tutur və üç ədəd sp^3 hibrid rabitəsi əmələ gəlir. Tetraedrin dördüncü təpəsi isə kimyəvi rabitədə iştirak etməyən hibrid elektron buludundan ibarətdir. Lakin ammonyak molekulunun quruluşunun metandan fərqi ondadır ki, onda rabitə bucaqları düzgün tetraedrin-kindən kiçik olub, 107° -dir (şək. 40).

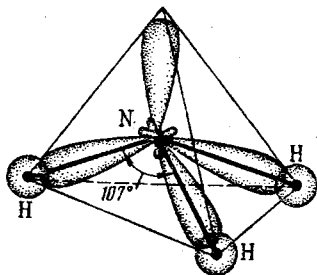
Beləliklə, ammonyak molekulunu bir qədər deformasiya olunmuş tetraedr formasındadır. Hibrid orbitalda s halın «xüsusi çəkisi» artdıqca rabitə bucağı artır, p halın payı artdıqda isə, əksinə rabitə bucağı azalır:

Hibridləşmə.....	sp	sp^2	sp^3	sp^4
Rabitə bucağı.....	180°	120°	$109^\circ28'$	90°

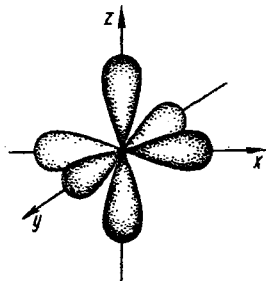
Üç təmiz p -orbitalı fəzada bir-birinə nəzərən 90° bucaq altında yerləşir. Bu zaman p -orbitalların elektron buludları müvafiq koordinat oxları boyunca yönərlər. p -orbitalların belə fəza orientasiyası sistemin enengisinin minimum qiymətinə uyğundur (şək. 41). Deməli, ammonyak molekulunda sp^3 -hibridləşmə 100%-ə çatmır: s halın payı metana nisbətən az olduğundan rabitə bucağı düzgün tetraedrdən bir qədər kiçikdir.

Ammonyakın homoloqları – fosfin PH_3 , arsin AsH_3 və stibin SbH_3 , üçün kimyəvi rabitələr arasındakı bucaq demək olar ki, düz bucaqdan fərqlənmir və uyğun olaraq, $93,5^\circ$; 92° və 91° -dir. Dövri Sistemdə yuxarıdan aşağıya doğru elementlərin orbitalları böyüyür, ona görə də ağır elementlərdə hibridləşmə demək olar ki, baş vermir.

Su molekulunda $O-H$ rabitələri arasındakı bucaq $104,5^\circ$ -dir, yəni tetraedrik bucağa yaxındır. Bu onunla izah olunur ki, oksigen atomu da natamam sp^3 -hibridləşməyə məruz qalır. Bu halda s orbitalın payı



Şəkil 40. NH_3 molekulunun deformasiya olunmuş tetraedri

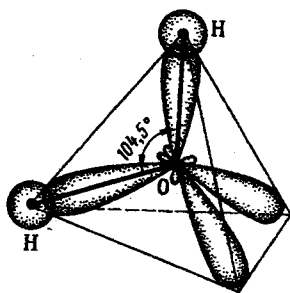


Şəkil 41. Üç p -orbitalın fəza orientasiyası

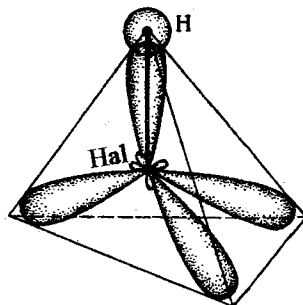
ammonyaka nisbətən daha az olur. Ona görə də su molekulunun həndəsi modeli, daha çox deformasiya olunmuş tetraedrdir. Bu tetraedrin təpə nöqtələrindən ikisi hidrogen atomları ilə, digər ikisi isə kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak etməyən qeyri-ekvivalent elektron buludları ilə tutulmuşdur (şək. 42).

Hazırda qəbul olunmuşdur ki, hidrogen-halogenidlərdə halogen atomlarının orbitalları sp^3 -hibrid halındadır. Tetraedrin yalnız bir təpəsi hidrogen atomu ilə tutulmuşdur, qalan üç təpəsi isə kimyəvi rabitə əmələ gətirməyən eyni elektron buludlarından ibarətdir (şək. 43). Hidrogen-halogenidlərin molekullarında sp^3 -hibridləşmənin postula edilməsi ilk baxışda gərəksiz görünə bilər. Lakin hibridləşmə nəticəsində əmələ gələn kovalent rabitə daha davamlı olur, ən əsası isə bu halda bölünməmiş elektron cütləri tamamilə identik olur. Əgər Hhal halogen atomunun təmiz p -orbitalı ilə (cütləşməmiş elektron) əmələ gələrsə, onda qalan bölünməmiş elektron cütləri müxtəlif simmetriyada olardı: bir cüt elektron s halda, iki cüt elektron isə p halda olardı. Bununla, belə hidrogen-halogenidlərin fiziki və kimyəvi xassələri bütün bölünməyən elektron cütlərinin eyni olduğunu göstərir. Bu hal su üçün də xarakterikdir, yəni mərkəzi atomun bölünməmiş iki elektron cütü eyni simmetriyaya (hibrid) malikdir.

Beləliklə, kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi zamanı atomların elektron orbitallarının hibridləşməsi haqqında toplanmış faktlar VRN-də hibridləşmə ideyasının böyük əhəmiyyətini göstərir. Hibridləşmə ilk növbədə maddənin kimyəvi və kristallokimyəvi quruluşu ilə müəyyən edilir. Maddələrin xassələri isə ilk növbədə onların kimyəvi



Şəkil 42. Su molekulunun deformasiya olunmuş tetraedri



Şəkil 43. Hidrogen-halogenid molekullarının quruluşu

və kristallokimyəvi quruluşundan asılıdır. Bundan əlavə, hibridləşmə atomların bölünməmiş elektron cütlərinin identikliyinə əsaslandırır. Nəhayət, hibrid rabitələr təmiz elektron buludlarından əmələ gəlmiş rabitələrlə müqayisədə daha davamlıdır (energetik cəhətdən daha əlverişlidir). Hibrid rabitələrin nisbi davamlılığı (s -əlaqələrinin davamlılığı vahid qəbul edilmişdir) aşağıdakı kimidir:

Rabitəni əmələ gətirən orbitalın tipi....	s	p	sp	sp^2	sp^3	sp^2d	sd^3	sp^3d^2
Nisbi davamlıq.....	1	1,73	1,93	1,99	2,00	2,69	2,95	2,93

4.13. Kimyəvi rabitənin çoxqatlılığı

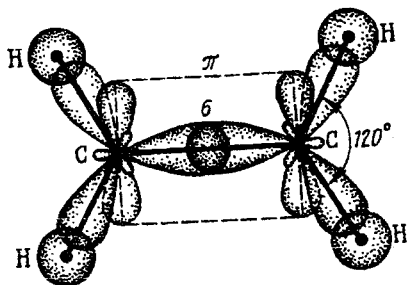
Çoxqat rabitələr – iki və ya daha çox elektron cütünün yaratdığı kovalent rabitələrdir. Etilen C_2H_4 molekulunda hər iki həyəcanlanmış karbon atomu sp^2 -hibrid halındadır. Hibrid orbitallarının ikisi hidrogen atomları ilə rabitə əmələ gəlməsində iştirak edir. Beləliklə, hər karbon atomunda bir cütləşməmiş $2p$ -elektronu artıq qalır. sp^2 -hibridləşmə zamanı elektron buludları bir müstəvidə bir-birinə nəzərən 120° bucaq altında yerləşirlər. Təcrübi nəticələrdən aydın olur ki, etilen molekulunu həqiqətən müstəvi quruluşudur (şək. 44).

σ -rabitə elə kovalent rabitədir ki, atomların nüvələrini birləşdirən düz xətt rabitə yaradan elektron buludlarının simmetriya oxudur.

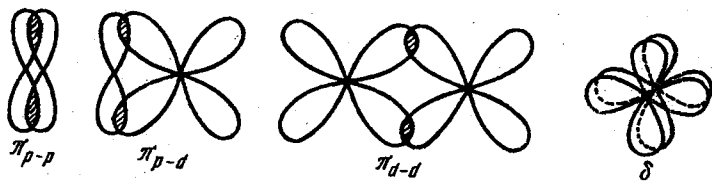
σ -rabitə atom orbitallarının "qarşı-qarşıya" örtülməsi ilə yaranır. Etilen molekulunda hər karbon atomu üç σ -rabitə əmələ gətirir: biri digər karbon atomu ilə, ikisi isə hidrogen atomları ilə. Karbon atomlarındakı hibridləşməmiş orbitallar π -rabitəsi əmələ gətirir.

Rabitə yaradan elektron buludlarının atom nüvələrindən keçən yalnız bir simmetriya müstəvisinə malik olduğu kimyəvi rabitə π rabitə adlanır.

44-cü şəkildə π -rabitəsi qırıq xətlərlə göstərilmişdir. π -rabitələr əmələ gələrkən atom orbitalları nüvələri birləşdirən düz xətt üzrə



Şəkil 44. Etilen molekulunun quruluşu



Şəkil 45. π - rabitələrin müxtəlif növləri və δ - rabitə

deyil, onun iki tərəfində yerləşir.

Beləliklə, etilendə karbon atomları arasındakı iki rabitədən biri σ , digəri isə π rabitəsidir. π -rabitəsi əmələ gəldikdə elektron buludları daha zəif örtülür. Bundan başqa, π - rabitəsi əmələ gəldikdə örtülmə oblastları (σ rabitəsinə nisbətən) nüvədən daha uzaqda yerləşir. Bu səbəblərdən π -rabitəsi σ -rabitəsinə nisbətən zəif olur. Ona görə də iqiqat rabitənin enerjisi təqəqat σ -rabitənin enerjisinin iki mislindən həmişə az olur. σ -rabitəsi nüvələri birləşdirən oxa nəzərən silindrik simmetriyaya malikdir. π -rabitəsi isə, əksinə, silindrik simmetriyaya malik deyil. Etilen molekulunda bir CH_2 - qrupunun digərinə nəzərən karbon atomlarını birləşdirən rabitə xətti üzrə sərbəst fırlana bilməməsinin əsas səbəbi də məhz budur. Beləliklə, iqiqat və üçqat rabitə ətrafında molekulun fraqmentlərinin fırlanması mümkün deyil.

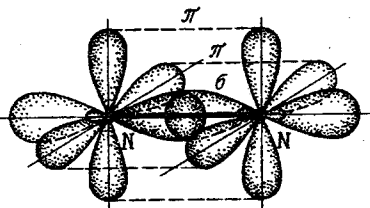
Etilen molekulunda 2 tip σ -rabitə vardır. Karbon atomları arasında σ -rabitənin əmələ gəlməsində karbon atomlarının sp^2 -, hidrogen atomlarının isə s-orbitalları iştirak edir. Ona görə də σ -rabitənin bu tipi $\sigma-sp^2$ kimi göstərilir. σ_{s-d} və s. kimi kimyəvi rabitələr də mövcuddur. 45-ci şəkildə π və σ -rabitələrin bəzi növləri göstərilmişdir. π -rabitəsinin π_{p-p} , π_{p-d} , π_{d-d} növləri vardır. σ -rabitələr d orbitallarının bütün "qanadlarının" örtülməsindən əmələ gəlir.

Atomlara dissosiasiya enerjisi 945 kC/mol olan azot molekuluna baxaq. Əvvəllər belə hesab edirdilər ki, azot atomunun normal halda üç cütləşməmiş elektronu olduğuna görə azot atomları arasında üçqat rabitə mövcuddur: bir σ_{p-p} və iki π_{p-p} . Təcrübi göstəricilərə görə σ -rabitənin dağılma enerjisi kifayət qədər böyükdür və 543,4 kC/mol-a bərabərdir. Adi (hibrid olmayan) σ_{p-p} -rabitəsi belə böyük enerjiyə malik ola bilməz. Azot molekulunun əmələ gəlməsi zamanı hər bir

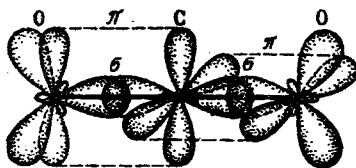
atom sp – hibrid halındadır və iki p – elektronu hibridləşməmiş qalır. Hibrid σ_{sp-sp} -rabitəsinin qırılması böyük enerji tələb edir. Bu, elektron buludunun daha çox örtülməsi ilə izah olunur. Beləliklə, azot molekuluunda atomların hibridləşməmiş p - orbitalları hesabına iki π_{p-p} rabitəsi və bir hibrid σ_{sp-sp} rabitəsi yaranır. Aydınır ki, iki π_{p-p} rabitəsi qarşılıqlı perpendikulyar yerləşmişdir. Bundan başqa, azot atomlarının hərəsinin bir qeyri-ekvivalent orbitalı vardır (şək. 46).

Göstərilən misallar təqəat rabitələrin həmişə təmiz və ya hibrid σ -rabitəsi olduğunu söyləməyə əsas verir. İkiqat rabitə bir σ -, bir π -rabitədən əmələ gəlir. Nəhayət, üçqat rabitə bir σ - və bir-birinə perpendikulyar yerləşmiş iki π -rabitəsindən ibarətdir.

Karbon dioksiddə də mərkəzi atom sp -hibrid halındadır. Oksigen atomlarında isə sp^2 -hibridləşməsi baş verir və nəticədə hər oksigen atomunda bir p -orbitalı hibridləşməmiş qalır ki, bu da π_{p-p} -rabitəsinin yaranmasına sərf olunur. Beləliklə, karbon və oksigen atomları arasında ikiqat rabitə yenə də bir hibrid σ_{sp^2-sp} -və bir təmiz π_{p-p} -rabitəsindən yaranmışdır. Karbon dioksiddə mərkəzi atom, ikisi hibrid olan dörd elektron buludundan ibarətdir. Bu hibrid orbitallar və oksigen atomunun təmiz p -orbitalı bir müstəvi üzərində, ikinci karbon atomunun hibridləşməmiş p -orbitalı isə şəkil müstəvisinə perpendikulyar yerləşmişdir (şək. 47). Ona görə də iki müxtəlif uzunluqlu rabitənin tərkib hissələri olan p -buludlarının simmetriya müstəviləri bir-birinə perpendikulyardır. Nəhayət, hər bir oksigen atomu bir-birinə nəzərən 120° bucaq altında yerləşmiş iki qeyri-ekvivalent sp^2 -orbitalı ilə xarakterizə olunur.



Şəkil 46. Azot molekuluunun quruluşu



Şəkil 47. Karbon dioksid molekuluunun quruluşu

4.14. Valent elektronlarının artıqlığı və ya çatışmazlığı ilə xarakterizə olunan rabitələr haqqında

Öz mahiyyətinə görə VRN ikielektronlu və ikimərkəzli rabitələrə tətbiq edilə bilər. Bu metodda mənşəyindən asılı olmayaraq, bir elektron cütünün iki atoma aid olduğu kimyəvi rabitələrə baxılır.

Eyni zamanda elə birləşmələrə də rast gəlinir ki, onlarda bir rabitənin əmələ gəlməsində ikidən çox və ya az sayda elektron iştirak edir.

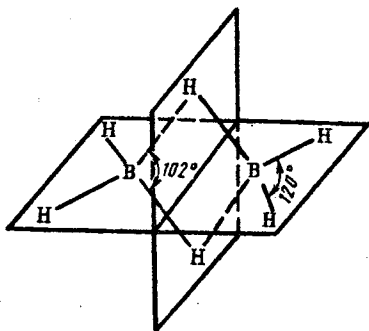
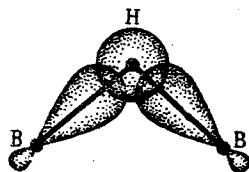
Elektronların artıqlığı ilə xarakterizə olunan rabitələrə baxaq. Əvəllər hesab edirdilər ki, oksigen molekulunda atomlar arasında ikiqat rabitə mövcuddur: bir σ_{p-p} və bir π_{p-p} . Bu tamamilə məntiqi idi, çünki hər bir oksigen atomu iki cütləşməmiş elektrona malikdir. Lakin oksigen paramaqnetizm xassəsinə malikdir ki, bu da maye və bərk oksigenin maqnitə cəzb olunması isə sübut olunur¹. Maddənin paramaqnetizmini isə onda ən azı bir cütləşməmiş elektronun olması ilə əlaqədardır. Oksigen molekulunda ikiqat rabitənin olması onun paramaqnit xassəsinə inkar edir, çünki bu quruluşda bir dənə belə cütləşməmiş elektron yoxdur.

Oksigenin paramaqnetizmini əsaslandırmaq üçün *üçelektronlu rabitə* təklif edildi: bir atomun bölünməmiş iki elektronu və digər atomun cütləşməmiş bir elektronu hesabına.

Hesab olunur ki, məhz sonuncu, maddənin paramaqnetizminə səbəb olur. Aşağıda üçelektronlu rabitəli oksigen molekulunun quruluşu verilmişdir. Burada asanlıq üçün x işarəsi ilə bir, nöqtələrlə isə digər oksigen atomunun elektronları göstərilmişdir:

Valent xətti oksigen atomlarının hərəsinin bir cütləşməmiş elektronu hesabına yaranmış sadə σ_{p-p} -rabitəsinə göstərir. Üçelektronlu rabitədəki digər cütləşməmiş elektron oxla göstərilmişdir:

¹ Müsbət maqnit nüfuzluğuna malik olan və maqnit sahəsi tərəfindən cəzb olunan maddələr paramaqnetiklər, mənfi maqnit nüfuzluğuna malik olan və maqnit sahəsi tərəfindən itələnen maddələr isə diamaqnetiklər adlanır.

Şəkil 48. Diboran B₂H₆ molekulunun quruluşu

Şəkil 49. Diboranda körpücük orbitalları

Qəbul olunur ki, üçelektronlu rabitə nisbətən davamsızdır: onun enerjisi π -rabitənin enerjisindən azdır.

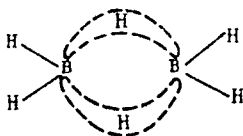
Elə birləşmələr də vardır ki, onlarda hər kimyəvi rabitəyə düşən elektronların sayı ikidən azdır. Molekulyar hidrogen ionunda H_2^+ rabitənin enerjisi 267 kC/mol, uzunluğu isə 0,106 nm-dir. Bu stabil mövcud ola bilən molekulyar iondur və iki proton arasındakı rabitəni bir elektron yaradır. Valent elektronlarının çatışmadığı maddələrə misal olaraq, diboran (boretan) molekulunu B_2H_6 göstərmək olar. Etandan C_2H_6 fərqli olaraq, diboran molekulunda cəmi 12 valent elektronu vardır (altısı iki bor atomundan, altısı da hidrogen atomlarından). Diboranın xassələrinin öyrənilməsi onun molekulunun quruluşunu müəyyən etməyə imkan vermişdir (şək. 48). Bor atomlarını birləşdirən hidrogen atomları *körpü atomları* adlanırlar. 48-ci şəkildə körpücük hidrogen atomlarının borla əlaqəsi qırıq-qırıq xətlərlə təsvir edilmişdir. Bundan başqa, körpü hidrogen atomları bor atomlarının və digər dörd hidrogen atomunun yerləşdiyi müstəviyə perpendikulyar müstəvidə yerləşir. Öz həndəsi quruluşuna görə diboran körpü hidrogen atomlarından ibarət ümumi tilə malik olan iki tetraedrdən ibarətdir. Hər körpü hidrogen atomu iki körpü rabitəsi¹ əmələ gətirir.

48-ci şəkildən görüldüyü kimi diboran molekulunda cəmi 12 elektronunun (tələb olunan 16 elektronun əvəzinə) iştirakı ilə yaranan

¹ Körpü rabitəsi – birvalentli atomun eyni zamanda iki rabitədə iştirak etməsidir.

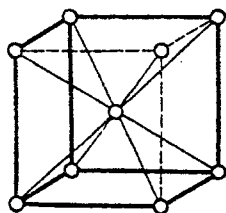
səkkiz atomlararası rabitə vardır. Bu ona görə mümkündür ki, hər körpü hidrogen atomu iki bor atomu ilə *ikielektronlu üçmərkəzli B-H-B* rabitəsi əmələ gətirir. Sonuncunun əmələ gəlməsi zamanı bor atomlarının sp^3 -hibrid orbitalları ilə hidrogen atomunun s – orbitalları örtülür (şək. 49).

B - H - B körpü əlaqələrinin ayrılıyını nəzərə alaraq onu bəzən "banan" rabitəsi adlandırırlar:



Bu rabitədə iki elektron (biri hidrogen atomundan, digəri isə – bor atomlarının birindən) üç mərkəzə xidmət edir: iki bor atomu və bir hidrogen atomuna. Elektron çatışmazlığı məhz banan rabitələrində müşahidə olunur: dörd rabitə dörd elektron hesabına yaranır.

Elektron çatışmazlığı ilə xarakterizə olunan ən geniş yayılmış maddələr metallar və metallik birləşmələr – metallidlərdir. Nəzərə almaq lazımdır ki, bu, metalların kondensə olunmuş hallarına aiddir. Qaz halında isə metallik molekulları kimyəvi rabitenin təbiətinə görə digər tipik molekullardan fərqlənirlər. Məs., qələvi metalların Li_2 , Na_2 , K_2 , Cs_2 molekulları və H_2 molekulu cüt elektronlu σ_{s-s} -rabitəsi ilə xarakterizə olunurlar. Lakin metallar və metallidlər bərk halda öz buxarlarından tamamilə fərqlənirlər. Məsəl üçün, həcməmərkəzləşmiş kubik qəfəsi 50-ci şəkildə təsvir olunan kristallik litiuma bəxə. Hər bir litium atomu səkkiz atomla əhatə olunmuşdur və litium atomunun



Şəkil 50. Metallik litiumun həcməmərkəzləşmiş qəfəsi

bir $2s$ -elektronu onun səkkiz qonşu atomla əlaqələrini təmin etməlidir. Deməli, metallik litiumda elektron cütləri ilə yaranan kovalent rabitəyə nəzərən valent elektronlarının kəskin çatışmazlığı mövcuddur. Bu o deməkdir ki, metal və metallidlərin VRN çərçivəsində şərhli mümkün deyil. Bundan başqa, lokallaşmış elektron cütləri metodu metal və metallidlərin yüksək elektrik keçiriciliyini izah edə bilmir.

Beləliklə, valent elektronlarının çatışmadığı maddələr, əslində, VRN-nin tətbiq sahələrindən kənara çıxır. A.M. Butlerov yazırdı ki, – "Mövcud

nəzəriyyələrlə izah edilə bilməyən faktlar elm üçün daha qiymətlidir, yaxın gələcəkdə elmin inkişafının onların işlənməsindən daha çox asılı olacağını gözləmək olar".

Molekulyar orbitallar nəzəriyyəsi (MON) daha universal üsul olub, həm kovalent maddələrdə, həm də valent elektronlarının çox və ya az olduğu birləşmələrdə kimyəvi rabitəni izah edir.

4.15. Molekulyar orbitallar nəzəriyyəsi haqqında anlayış

Kimyəvi rabitənin izahının daha universal kvant-kimyəvi metodu Lennard-Cons, Hund və xüsusilə Malliken tərəfindən inkişaf etdirilmiş molekulyar orbitallar nəzəriyyəsidir. Bu metoda görə, atomlarda elektronlar atom orbitalları ilə xarakterizə edildiyi kimi, çoxatomlu sistemdə müəyyən molekulyar orbitallar üzrə hərəkət edirlər. Bu zaman *atom orbitalları* (AO) və *molekulyar orbitallar* (MO) uyğun olaraq, atom və ya molekulun birelektronlu dalğa funksiyasını göstərir. Fərq ondadır ki, AO-birmərkəzli, MO-isə çoxmərkəzli orbitallardır. Beləliklə, *MON –kimyəvi rabitəni izah edən elə bir kvant-mexaniki metoddur ki, burada molekula və ya istənilən çoxatomlu sistemə "çoxnüvəli atom" kimi baxılır və onlarda elektronlar molekulyar orbitallarda yerləşirlər.*

MON-da, adətən MO AOXK (molekulyar orbital atom orbitalının xətti kombinasiyası kimi) üsulundan istifadə edilir. Hidrogen molekulunun misalında MO AOXK metodunun mahiyyətini araşdıraraq. Əvvəl olduğu kimi, ψ_a və $\psi_b - H_a$ və H_b hidrogen atomlarının elektronlarının dalğa funksiyasıdır. MO AOXK metodunun əsas ideyasına görə, hidrogen molekulunda elektronun dalğa funksiyaları aşağıdakı kimi yazılır:

$$\psi_{MO} = \lambda_1 \psi_a \pm \lambda_2 \psi_b \quad (IV.19)$$

λ_1 və λ_2 əmsalları MO yaranmasında uyğun atom orbitallarının iştirak payını göstərir. Əgər $\lambda_1 > \lambda_2$ olarsa, onda ψ_a atom orbitalı MO yaranmasında ψ_b atom orbitalı ilə müqayisədə daha çox iştirak edir. Müxtəlif atomların qarşılıqlı təsiri zamanı λ_1 və λ_2 rabitənin polyarlıq göstəricisi rolunu oynayır. Həqiqətən, $\lambda_1 > \lambda_2$ olduqda, elektronun 1 indeksli atomda olma ehtimalı, onun 2 indeksli atomda olma ehtimalına nisbətən çoxdur. Bu, ikinci atomla müqayisədə birincinin elek-

tromenfiliyinin böyük olduğunu göstərir. Bu yolla MO AOXK metodu kimyəvi rabitenin polyarlaşmasını avtomatik olaraq nəzərə alır.

Molekulyar orbitalların əmələgəlmə enerjisi (IV.6) formulu üzrə hesablanır. Sistemin potensial enerjisinin ifadəsi VRN-də olduğu kimidir. (IV.19) ifadəsini (IV.6)-da yerinə qoymaqla sistemin enerjisi E hesablanır ki, bu da aşağıdakı cəbri cəm kimi göstərilə bilər:

$$E = K \pm \beta \quad (\text{IV.20})$$

burada K – kulon inteqralı, β – mübadilə inteqralıdır.

VRN-də olduğu kimi, mübadilə inteqralı mənfi işarəlidir və $K \ll |\beta|$. Əgər $E = K + \beta$ olarsa, onda **bağlayıcı molekulyar orbital (BMO)** yaranır, yəni sistemin enerjisi azalır (şək. 51). BMO-ya simmetrik dalğa funksiyası uyğun gəlir (şək. 52):

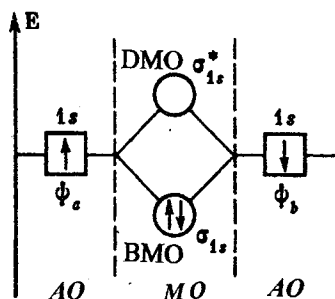
$$\psi_+ = \lambda_1 \psi_a + \lambda_2 \psi_b, \quad (\text{IV.21})$$

Bu funksiya üçün elektron buludlarının örtülməsi və elektron sıxlığının artması xarakterikdir.

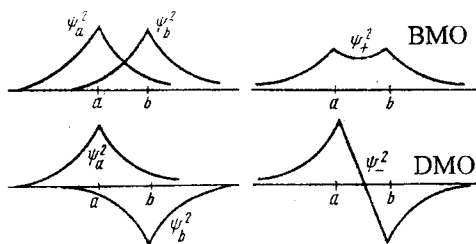
Asimmetrik dalğa funksiyası

$$\psi_- = \lambda_1 \psi_a - \lambda_2 \psi_b, \quad (\text{IV.22})$$

$E = K - \beta$ halını əks etdirir ki, bu da **dağıdıcı molekulyar orbitala (DMO)** uyğun gəlir. Sonuncunun enerjisi ilkin AO-ların enerjisindən



Şəkil 51. İki hidrogen atomundan ibarət sistemdə AO və MO-ların energetik sxemi



Şəkil 52. İki hidrogen atomundan ibarət sistemdə elektron sıxlığının paylanması

yüksəkdir (şək. 51). Bu halda nüvələrarası fəzada elektron sıxlığının azalması baş verir ki, atomların bir-birini itələməsi məhz bununla izah edilir (şək. 52). Ona görə də hidrogen molekulunda hər iki elektron energetik səviyyədə AO-dan aşağıda yerləşən BMO-da olur.

Atom orbitalları (s, p, d, f) ilə analogi olaraq, molekulyar orbitallar yunan əlifbasının uyğun hərfləri ilə $\sigma, \pi, \delta, \varphi$ və s. işarə olunurlar. DMO ulduz işarəsi ilə göstərilir (məs., σ^*). Onların elektronlarla dolması kimyəvi rabitənin enerjisini və davamlılığını azaldır. DMO-dakı elektronlar – dağıdıcı elektronlar adlanır. BMO-lara elektronların əlavə olunması rabitə enerjisi artırır. BMO-dakı elektronlar isə uyğun olaraq, bağlayıcı elektronlar adlanır. MO-nun sayı AO-nun sayının cəminə bərabərdir. Hidrogen molekulunun əmələ gəlməsi zamanı iki AO-dan iki MO alınmışdır ki, onlardan biri – BMO, digəri isə DMO-dur (şək. 51). Çoxatomlu sistemdə MO-ların hesablanması zamanı (üçatomlu molekuldan başlayaraq) BMO ilə DMO arasında yerləşən energetik səviyyələr meydana çıxı bilər. Belə molekulyar orbitallar – ***rabitə yaratmayan molekulyar orbitallar (RMO)*** adlanırlar. RMO, müəyyən mənada, elektronun AO-da enerjisini xarakterizə edir. Bütövlükdə molekulyar orbitalların 4 tipi vardır: BMO, DMO, daxili elektronların yaratdığı RMO və valent elektronlarının yaratdığı RMO¹.

MO AOXK üsulunda molekulyar orbitalların yaranması üçün aşağıdakı şərtlər tələb olunur:

1) atom orbitallarının enerjiləri bir-birindən çox fərqlənməməlidir, onlar qiymətlərinə görə müqayisə olunandılar;

2) qarşılıqlı təsirdə olan AO-ların elektron buludları maksimal örtülməlidir;

3) AO-lar molekulun oxuna nəzərən eyni simmetriyaya malik olmalıdır. (məs., p_x AO p_x ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilər, lakin p_x və p_y və ya p_x və p_z qarşılıqlı təsirdə ola bilməzlər). Bundan əlavə, AO-da olduğu kimi MO-nun elektronlarla dolması zamanı a) minimum enerji prinsipi; b) Pauli prinsipi; c) Hund qaydası ödənilir.

MO metodunda valentlik anlayışına ehtiyac yoxdur, lakin "rabitənin tərtibi" anlayışı daxil edilir. *Rabitənin tərtibi – BMO və DMO-da olan elektronların sayının fərqi qarşılıqlı təsirdə olan atomların sayına olan nisbətinə bərabərdir.* Rabitənin tərtibi yalnız

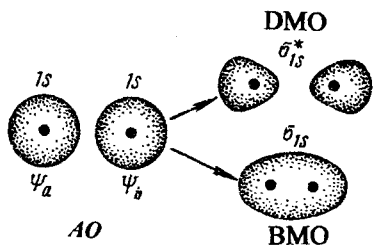
¹ BMO və DMO anlayışları yalnız valent elektronlarına aiddir.

müsbət olamaqla həm tam, həm də kəsr qiymətlər ala bilər. Əgər rabitənin tərtibi sıfır bərabədirsə, sistem davamsızdır və rabitə əmələ gəlmir. Bu o deməkdir ki, molekul və istənilən biratomlu sistemin yaranması üçün BMO-dakı elektronların sayı DMO-dakı elektronların sayından çox olmalıdır. Bu halda əmələ gələn sistem energetik cəhətdən əlverişlidir və stabil mövcud olur. MON-da rabitənin tərtibi, əslində klassik kimyada valentlik, VRN-də rabitənin çoxqatlılığı anlayışlarının dəyişdirilmiş formasıdır. Rabitə tərtibinin kəsr qiymətlər ala bilməsi isə MON-da rabitələrin çoxmərkəzli və delokal olmasının birbaşa nəticəsidir.

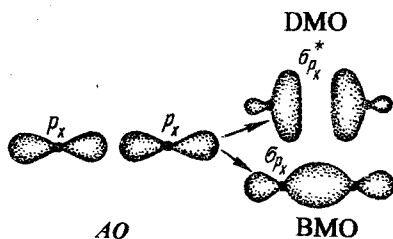
MON nöqtəyi nəzəridən bəzi kimyəvi birləşmələrə baxaq. Əvvəlcə VRN çərçivəsində izah edilə bilməyən, MON-da isə sadə və aydın şərh edilə bilən molekulyar H_2^+ ionuna baxaq. Molekulyar hidrogen ilə H_2^+ ionu arasında fərq σ_{1s} BMO-nın elektronlarla dolma dərəcəsidir. Molekulda bu orbitalda iki (şək. 51), ionda isə – bir elektron vardır. Hidrogen molekulunda rabitənin tərtibi- 1, molekulyar ionda isə- 0,5-dir.

BMO-dan elektronun qoparılması rabitə enerjisini azaltdığından H_2^+ ion molekulunun davamlılığı H_2 molekuluna nisbətən azdır. Molekulyar H_2^- ionu da məlumdur. Burada üçüncü (H_2 ilə müqayisədə) elektron yalnız dağıdıcı molekulyar orbitalda (σ_{1s}^*) yerləşə bilər (şək. 51). H_2^- ionunda da rabitənin tərtibi 0,5-ə bərabərdir. Lakin rabitə daha davamsızdır (16,7 kC/mol), çünki DMO-nun elektronla dolması rabitə enerjisini azaldır.

Aydındır ki, He_2 molekulunu yaranma bilməz, çünki bu hipotetik



Şəkil 53. Atom orbitallarından σ_{1s} – BMO və σ_{1s}^* - DMO-ların əmələ gəlmə sxemi

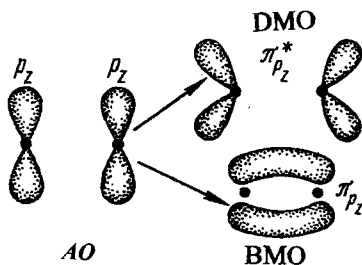


Şəkil 54. Atom orbitallarından σ_{px} - BMO və σ_{px}^* - DMO-ların əmələ gəlmə sxemi

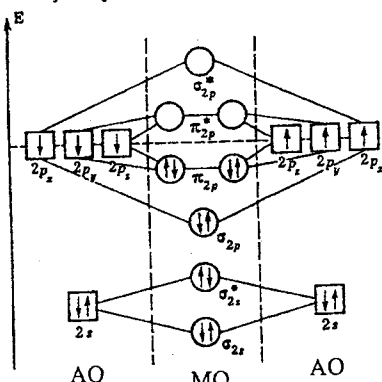
birdləşmədə iki elektron BMO-da, digər ikisi isə DMO-da olmalıdır. Beləliklə, rabitənin tertibi sıfıra bərabərdir. Eyni zamanda, dissosiasiya enerjisi H_2^- ionunun dissosiasiya enerjisinə bərabər olan molekulyar He_2^+ ionu da məlumdur. Molekulyar helium ionunda BMO-da iki, DMO-da bir elektron vardır ki, bu da onun stabil mövcudluğunu təmin edir. He_2 molekuluna oxşar olaraq, Be_2 , Ca_2 , Ba_2 , Mg_2 və s. tərkibli molekullar əmələ gələ bilməz. Molekulyar orbitalların əmələ gəlməsinin energetik diaqramı ilə yanaşı uyğun atom orbitallarının örtülməsi (BMO) və əksinə, itələnməsi ilə (DMO) yaranan molekulyar elektron buludlarının formasını göstərmək olar. 53-55-ci şəkillərdə müxtəlif simmetriyalı BMO və DMO-nın əmələ gəlmə sxemləri göstərilmişdir. 53-cü şəkildə hidrogen molekulunun bağlayıcı və dağıdıcı elektron buludlarının əmələ gəlməsi ilə hidrogen atomlarının elektron buludlarının qarşılıqlı təsiri göstərilmişdir. 54-cü şəkildən görünür ki, atomların p_x -buludlarının qarşılıqlı təsiri zamanı π_{px} -MO deyil, σ_{px} -MO yaranır. Əmələ gələn BMO xətti silindrik simmetriyaya malik olduğundan onu π_{px} -MO kimi işarə etmək olmaz. Bu fakt AO və MO arasında fərqi aydın əks etdirir.

Yalnız atomların p_y və p_z -orbitallarının qarşılıqlı təsiri zamanı uyğun olaraq π_{py} və π_{pz} -MO yaranır. Sonuncu iki MO energetik cırlaşmışdır.

MON və VRN-ni müqayisə etmək üçün yuxarıda VRN əsasında



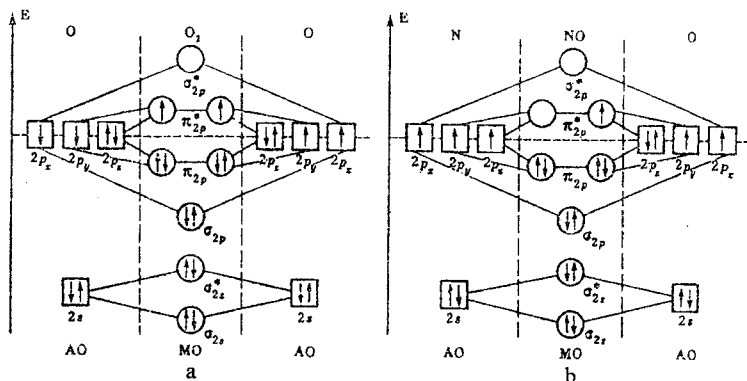
Şəkil 55. Atom orbitallarından π_{pz} -BMO və π_{pz}^* -DMO-ların əmələ gəlmə sxemi



Şəkil 56. Azot molekulunun orbitallarının dolması və energetik diaqramı

müzakirə edilmiş azot molekuluna baxaq. 56-cı şəkildə azot molekulunun energetik sxemi və molekulyar orbitalların elektronlarla tutulması göstərilmişdir. Azot atomlarının tam dolmuş $1s$ – orbitalları rabitə əmələ gəlməsində demək olar ki, iştirak etmirlər. Ona görə də $n=2$ ($2s^2 2p^3$) halında iki azot atomunda cəmi 10 valent elektronu olur. $2s$ – elektronları σ_{2s} və σ_{2s}^* - molekulyar orbitallarını tamamilə tuturlar. Onlar rabitə əmələ gəlməsinə pay vermirlər, çünki BMO-da olan elektronların sayı DMO-da olanlara bərabərdir. Altı p – elektronu MO-da belə yerləşir: iki elektron - σ_{2p} , dörd elektron isə iki cırlaşmış - π_{2p} MO-da. Deməli, azot molekulunda səkkiz bağlayıcı və iki rabitə dağıdıcı elektron vardır. Yəni rabitənin tərtibi üçə bərabərdir. Doğrudan, da azot atomunda valent elektronlarının sayı ($2p^3$) cəmi üçə bərabərdir, çünki $2s$ – elektronları əslində kimyəvi rabitə əmələ gəlməsində iştirak etmirlər. Ona görə də hesab etmək olar ki, azot molekulunun bağlayıcı molekulyar orbitallarında altı elektron yerləşir, DMO isə boşdur. Azot molekulunun atomlara dissosiasiya enerjisinin yüksək olması və diamagnetizmi məhz bununla izah olunur.

Heteroatomlu molekullar arasında öz quruluşuna və xassələrinə görə dəm qazı CO azot molekuluna daha çox oxşayır. CO molekulunda molekulyar orbitalların elektronlarla dolması tamamilə azot molekulunda olduğu kimidir (şək. 56). Fərq yalnız atom orbitallarının quruluşundadır: MO əmələ gəlməsində karbonun – 4, oksigenin isə 6 elektronu iştirak edir. Rabitənin tərtibi üçə bərabərdir, yəni VRN-ə görə həmin rabitənin çoxqatlılığına uyğundur.



Şəkil 57. O₂ (a) və NO (b) molekullarında orbitalların elektronlarla dolması və energetik diaqramlar

Azot molekuluna nisbətən oksigen molekulunda iki elektron çoxdur. Oksigen molekulunun energetik diaqramı və MO-ların dolması 57-ci şəkildə göstərilmişdir. Birincisi, oksigendə rabitənin tərtibi ikiye bərabərdir. İkincisi, π_{2p}^* - orbitalların hərəsində bir cütləşməmiş elektron yerləşir (Hund qaydasına görə). Məhz bu elektronlar hesabına oksigen molekulunu paramaqnetikdir. Beləliklə, oksigenin paramaqnetizmi MON çərçivəsində ciddi elmi izahını tapır və üçelektronlu rabitənin mövcudluğunun postula edilməsinə heç bir ehtiyac qalmır.

Oksigen molekulunu ilə müqayisədə molekulyar oksigen ionunun O_2^+ bir elektronu azdır. Bu o deməkdir ki, π_{2p}^* - orbitallarında cəmi bir elektron vardır (şək.57). O_2^+ ionunda rabitənin tərtibi 2,5-dir və bu, onun O_2 molekuluna nisbətən daha davamlı olmasına gətirib çıxarır. O_2 molekulunun atomlara dissosiasiya enerjisi 497 kC/mol olduğu halda O_2^+ üçün həmin qiymət 643 kC/mola çatır. O_2^+ ion molekulunu ilə NO molekulunu ($E_{dis} = 627$ kC/mol) eyni elektron quruluşuna malikdir. Beləliklə, NO molekulunun yüksək davamlılığı və paramaqnetizmi də MON əsasında izah edilir (şək.57). Bu misallar onu sübut edir ki, O_2 , NO və s. molekulaların VRN əsasında interpretasiyası prinsipə düzgün deyil və buna heç bir ehtiyac yoxdur. Onda, üçelektronlu rabitə haqqında formal təsəvvürlərə də ehtiyac qalmaz.

Beləliklə, MON-da izoelektronluq prinsipi aşkar şəkildə meydana çıxır. Bu prinsipə görə, elektronlarının sayı eyni olan molekulalar MON eyni dolma mənzərəsinə, deməli eyni elektron quruluşuna və ya fiziki-kimyəvi xarakteristikalara malikdirlər.

4.16. VRN və MON-nun müqayisəsi

VRN və MON kvant kimyəvi metodlardır. Kimyəvi rabitənin izahında onlar üçün aşağıdakı ümumi cəhətlər xarakterikdir:

- 1) hər iki metod təqribidir;
- 2) verilmiş molekul üçün onlar elektronların paylanması oxşar yekun mənzərəsinə gətirib çıxarırlar¹;
- 3) hər iki metodun mühüm cəhəti elektronların ümumiləşdirilməsi və nüvələr arasında elektron sıxlığının artmasıdır;

¹ Hər iki metodla şərh edilə bilən birləşmələr üçün

4) σ və π rabitələr bir-birindən həm elektron buludlarının örtülmə xarakterinə, həm də simmetriya xassələrinə görə fərqlənirlər.

Metodların bu ümumiliyi yalnız ikimərkəzli rabitələrdə müşahidə olunur, çünki MON-dan fərqli olaraq, VRN çoxmərkəzli rabitələri izah edə bilmir. Müzakirə olunan metodların hər birinin qüsurları və üstünlükləri vardır. MON daha ümumi və universal metoddur. Onun, sistemin bütün nüvələrini əhatə edən və tam delokallaşmış molekulyar orbitallar haqqında təsəvvürləri mütləq və fiziki adekvatdır. Lakin MO metodunun delokallaşmış orbitallar ideyası lokal kimyəvi rabitə haqqında formalaşmış kimyəvi təfəkkür üçün qeyri-adidir. Bundan əlavə, kimya üçün molekulun ayrı-ayrı atomlarının – valent rabitələri hesabına yaranmış funksional qrupların, molekul fraqmentlərinin xüsusiyyətləri daha vacib olduğu halda, MON molekul bütövlükdə izah edir. Eyni zamanda MON molekulun həyəcanlanmış halını avtomatik olaraq nəzərə alır ki, VRN haqqında bunu demək olmaz.

Qeyd etmək lazımdır ki, VRN və MON bir-birini istisna etmir, əksinə tamamlayır. MON-nun əsas ideyaları keçən əsrin 20-ci illərində VRN-nin konsepsiyaları ilə demək olar ki, eyni zamanda formalaşmışdır. Lakin MON uzun müddət kimyəvi struktur formulları "dilindən" uzaq olduğuna görə kölgədə qalmışdır.

Bütövlükdə VRN və MON A.M. Butlerovun kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin kvant-kimyəvi əsaslandırılması və daha da inkişaf etdirilməsidir.

4.17. Metal rabitəsi

Metallar özlərinin yüksək elektrik və istilik keçiricilikləri ilə digər maddələrdən fərqlənirlər, onların quruluşları isə yüksək koordinasiya ədədləri ilə səciyyələnir. Metalların yüksək atomlaşma energiləri onlarda güclü atomlararası əlaqənin olmasını göstərir. 12-ci cədvəldə bir sıra metalların atomlaşma energilərinin qiymətləri verilmişdir. Burada müqayisə üçün tipik kovalent kristalların –silisium və germaniumun da energiləri verilmişdir.

Qələvi metallar və sadə *sp* – metalları atomlaşma enerjisinin nisbətən kiçik qiymətləri ilə xarakterizə olunurlar. Bu metallarda Dövri Sistemdə yuxarıdan aşağıya doğru atomlaşma enerjilərinin qiy-

Cədvəl 12

Metalların 298 K-də atomlaşma enerjiləri

Metal	Atomlaşma enerjisi, kC/mol	Metal	Atomlaşma enerjisi, kC/mol	Metal	Atomlaşma enerjisi, kC/mol
<i>Li</i>	263,8	<i>Al</i>	514	<i>V</i>	510,8
<i>K</i>	225,7	<i>Ga</i>	418	<i>Nb</i>	719
<i>Na</i>	181	<i>In</i>	332	<i>Ta</i>	781,7
<i>Rb</i>	128,3	<i>Tl</i>	239	<i>Cr</i>	395
<i>Cs</i>	125	<i>Si</i>	763	<i>Mo</i>	654
<i>Cu</i>	539	<i>Ge</i>	643,3	<i>W</i>	855
<i>Ag</i>	458	<i>Sn</i>	493,7	<i>Ru</i>	654
<i>Au</i>	383,5	<i>Pb</i>	291,8	<i>Os</i>	788,3

mətləri qanunauyğun olaraq azalır. Keçid metallarının atomlaşma enerjiləri isə xeyli yüksək qiymətlərə malik olub, kovalent rabitələrin enerjisinə yaxındır.

Kovalent və metal rabitələri arasında böyük oxşarlıq vardır – onların hər ikisində kimyəvi əlaqə valent elektronlarının ümumiləşməsi hesabına yaranır. Lakin metallarda ümumiləşmiş elektronlar bütün kristala aiddir, yəni onlar tam delokallaşmışdır. Metal rabitəsinin fəza istiqamətliliyinə malik olmaması və metalik kristallarda koordinasiya ədədinin yüksək olması bununla izah olunur. Bu onu göstərir ki, metal rabitəsi kovalent rabitə üçün xarakterik olan doyarlıq xassəsinə malik deyildir. Valent elektronlarının delokallaşması metallarda rabitənin çoxmərkəzli xarakterinin göstəricisidir. Metal rabitəsinin çoxmərkəzliliyi metalların yüksək elektrik və istilik keçiriciliyini təmin edir.

Metal rabitəsi – bərk və ya maye maddələrdə atomların xarici elektronlarının ümumiləşməsinə əsaslanan və elektronların çatışmazlığı ilə xarakterizə olunan çoxmərkəzli kimyəvi rabitədir.

Beləliklə, metal rabitəsi yalnız maddənin kondensə olunmuş halı üçün xarakterikdir. Buxar və qaz halında bütün maddələrin, o cümlədən, metalların atomları bir-biri ilə yalnız kovalent rabitə ilə bağlanırlar və ya ümumiyyətlə əlaqədə olmurlar.

Kovalent və metal rabitələri arasında analogiya elektron sıxlığının atomlar arasında paylanması ilə təsdiq olunur. Rabitənin hər iki tipində atomlararası fəzada yüksək elektron sıxlığı mövcuddur və bu, kimyəvi rabitəni təmin edir (şək. 58). Fərq ondadır ki, kovalent rabitədə

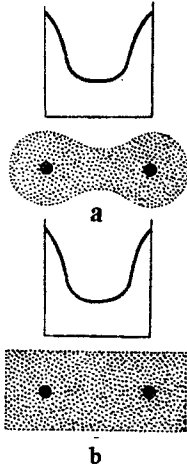
elektron körpüçükləri ciddi fəza istiqamətliliyinə malikdir, metal rabitəsində isə elektron sıxlığı bütün istiqamətlərdə bərabər paylanmışdır.

VRN metal rabitəsini izah edə bilmir. Yüksək koordinasiya ədədinə malik metallarda ikielektronlu və ikimərkəzli kovalent rabitələrlə müqayisədə kəskin elektron çatışmazlığı müşahidə olunur. MON baxımından metal rabitəsi adi kovalent rabitənin əksinə olaraq, elektronların çatışmazlığı ilə xarakterizə olunur. Ona görə də metallarda və həqiqi metallidlərdə rabitənin tərtibi ixtiyari kəsr qiymət ala bilər. Bu səbəbdən metallidlər, bir qayda olaraq, klassik valentlik, yəni kovalentlik qanunlarına tabe olmurlar. Buna görə də valentlik əsasında klassik təsəvvürlərə əsaslanmaqla həqiqi metallidlərin formul tərkibini əvvəlcədən söyləmək mümkün deyil, burada digər konsepsiyalar da istifadə edilməlidir.

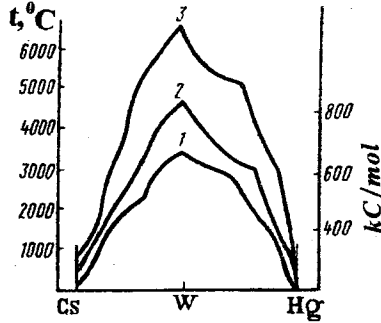
Metal rabitəsində müəyyən kovalentlik payının olması istisna edilmir. Təmiz metal rabitəsi yalnız qələvi və qələvi-torpaq metalları üçün xarakterikdir. Digər metalların, xüsusilə, keçid metallarının fiziki xassələri (ərimə və qaynama temperaturları, atomlaşma enerjisi, bərklik, atomlararası məsafə və s.) onlarda kimyəvi rabitənin yalnız metal təbiətli olmadığını göstərir. Müasir fiziki metodlar vasitəsilə müəyyən olunmuşdur ki, keçid metallarında valent elektronlarının yalnız kiçik bir hissəsi ümumiləşmişdir. Bütün kristala aid olan elektronların sayı 1 elektron/atomdan çox deyildir. Məs., niobium kimi tipik keçid metalında delokallaşmış elektronların qatılığı bir Nb atomu üçün cəmi 1,2-dir. Qalan elektronlar isə qonşu atomlar arasında kovalent rabitəni təmin edirlər. İstiqamətlənmiş elektron buludlarının örtülməsi artıq sadə sp – metallarında müşahidə olunur, keçid sd – metallarında isə ön yüksək səviyyəyə qalxır. Bu, d – elektron buludlarının böyük ölçüləri və mürəkkəb həndəsi formaları ilə izah olunur.

Ərimə və qaynama temperaturlarının, atomlaşma enerjisinin yüksək qiymətləri ilə xarakterizə olunan keçid metallarında rabitə enerjisinin qiymətinə əsas payı kovalent rabitənin əmələ gəlməsi ilə d – orbitallarının örtülməsi verir. Bu, atomlarında cütləşməmiş elektronların sayının maksimal olduğu d^4 - d^9 elementlərində daha çox nəzərə çarpır (şə. 59).

Hazırda belə hesab edilir ki, metalların bütün əsas xassələri metal rabitəsinin təbiəti ilə müəyyən olunur. Lakin metalları kondense



Şəkil 58. Kovalent (a) və metallik (b) rabitələrin əmələ gəlməsi zamanı elektron sıxlığının paylanması



Şəkil 59. Dövrü Sistemin 6-cı dövr metallarının ərimə (1), qaynama temperaturaları (2) və atomlaşma enerjiləri (3)

olunmuş halda digər maddələrdən keyfiyyətcə fərqləndirən ən spesifik xassə, onların elektrik keçiriciliyinin temperatur əmsalının mənfi olmasıdır. Bu o deməkdir ki, temperaturun artması ilə metalların elektrik keçiriciliyi azalır. Metallarda elektrik cərəyanının daşıyıcıları ümumiləşmiş elektronlardır.

XX əsrin başlanğıcında Drude və Lorens metalların elektrik keçiriciliyinə qazların kinetik nəzəriyyəsini tətbiq etdilər və elektron qazı haqqında təsəvvürlər daxil etdilər. Sərbəst elektronların bu nəzəriyyəsi Om qanununu və elektrik keçiriciliyi ilə istilik keçiriciliyi arasındakı əlaqəni yaxşı izah etdi (Videman – Frans qanunu), lakin metalların bərk maddələrdən əsas fərqi – elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığını izah edə bilmədi. Həqiqətən də, Drude və Lorensin sərbəst elektronlar nəzəriyyəsində elektronların kinetik enerjisi

$$m_0 v^2 / 2 = 3 / 2 kT, \quad (IV.23)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada, k – Bolsman sabitidir. (IV.23) ifadəsindən görünür ki, temperaturun artması ilə elektronların hərəkət sürəti v və keçiricilik artmalıdır. Lakin temperaturun artması ilə

elektrik keçiriciliyi azalır, metalların xarakterik xüsusiyyəti də məhz budur.

Keçiricilik elektronlarının özünü aparması metalların kvant nəzəriyyəsi ilə izah edilir. Bu nəzəriyyənin ilkin təsəvvürləri aşağıdakılardır:

- 1) sistemin elektronları bir-birindən fərqlənilirlər;
- 2) Pauli prinsipi ödənilməlidir, yəni istənilən sistemdə verilmiş halda eyni spinli yalnız bir elektron ola bilər;
- 3) elektronların halının dəyişməsi dörd kvant ədədindən heç olmasa birinin dəyişməsi ilə müəyyən edilir.

Metallar üçün kvant nəzəriyyəsi əsasında aparılan hesablamalar

$$E_0 = 36,1(n_0 / V_0)^{2/3}, \quad (\text{IV.24})$$

tənliyinə gətirib çıxarır. Burada E_0 –Fermi enerjisi¹, n_0 - bir atoma düşən delokallaşmış elektronların sayı, V_0 – metalın molyar həcmidir.

Aşağıda Dövri Sistemin I qrup metalları üçün ($n_0=1$) Fermi enerjisinin qiymətləri verilmişdir:

Metal	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>
E_0, eV	4,74	3,16	2,06	1,76	1,53	7,10	5,52	5,56

Kvant nəzəriyyəsinə görə hətta $T=0\ K$ olduqda metallarda elektronların enerjisi bir neçə elektron-volt tərtibində olur. Klassik elektron qazı nəzəriyyəsinə görə, otaq temperaturunda (293,2 K) elektronların orta enerjisi $-0,03\ eV$ olmalıdır. Beləliklə, əslində, metallarda elektronlar artıq $0\ K$ temperaturda qazların kinetik nəzəriyyəsinə əsasən otaq temperaturunda hesablanmış enerjiden iki tərtib yüksək qiymətə malikdirlər. Buradan aydın olur ki, temperaturun artması elektronların sürətinə demək olar ki, təsir etmir. Sistemin belə halı **cırılşmış hal** adlanır. Deməli, maddənin metallik halında keçiricilik elektronları energetik cəhətdən cırılşmışlar.

Elektronların cırılşması temperaturun artması ilə metalların keçiriciliyinin azalmasının əsas səbəbidir. Temperaturun artması ilə kristal qəfəsin düyünlərində atomların rəqsi hərəkət amplitudları artır, bu, elektronların daha intensiv səpilməsinə səbəb olur. Buna görə də elektronların sərbəst qaçış yolunun uzunluğu kiçilir və onların

¹ Fermi enerjisi $T = 0\ K$ -də metallarda elektronların maksimal enerjisidir.

mütəhərrikliyi zəifləyir. Atomların kristal qəfəsdə rəqsləri müasir fizikada durğun səs dalğalarına oxşadılır. Səs dalğalarının kvantları *fononlar* adlanırlar. Temperaturun artması ilə fononların enerjisi və onunla birgə fononlarda elektronların səpilməsi artır. Beləliklə, metallarda temperaturun artması ilə elektrik keçiriciliyinin azalması, keçiricilik elektronlarının qatılığı praktiki olaraq sabit qaldığı halda, onların mütəhərrikliyinin azalması ilə əlaqədardır.

4.18. Bərk qeyri-üzvi maddələrdə kimyəvi rabitə

Metallarda və metallidlərdə rabitənin kovalent hissəsinin payı az olmasa da onlarda metal rabitəsi həlledici rol oynayır. Eyni qeyri-metal atomlarından ibarət olan bərk qeyri-üzvi maddələrdə kovalent rabitə üstünlük təşkil edir. Müxtəlif növ atomlardan ibarət olan bərk maddələrdə isə kimyəvi rabitə daha mürekkəb xarakterli olur. Belə maddələrdə kimyəvi rabitənin fiziki-kimyəvi təbiətinin araşdırılması daha böyük əhəmiyyət kəsb edir, çünki qeyri-üzvi birləşmələrin böyük əksəriyyəti məhz müxtəlif növ atomlardan əmələ gəlir.

Bərk maddələrdə kimyəvi rabitənin fiziki və fiziki-kimyəvi metodlarla tədqiqi belə bir nəticəyə gətirib çıxarır ki, bərk qeyri-üzvi maddələrdə atomlararası rabitə bircinsli deyildir. Metalları və metallidləri istisna etməklə koordinasiya kristallarda kimyəvi rabitə kovalent xarakter daşıyır. Lakin kovalent rabitəni əmələ gətirən atomların elektromənfilikləri fərqli olduğundan, elektron buludu daha elektromənfi atoma tərəf yerdəyişir. Nəticədə kovalent rabitə polyarlaşır, yəni müəyyən ion payına malik olur. Polyarlaşma polyar kovalent rabitənin yaranmasına səbəb olur. Bundan başqa, hətta mütləq sıfıra yaxın temperaturlarda belə, kovalent rabitə yaradan elektron cütünün parçalanma ehtimalı var. Bu ehtimal temperatura mütənəsb olaraq artır. Elektron cütünün parçalanması isə rabitənin metallaşmasının başlanğıcı deməkdir, çünki bu elektronlar artıq bütün kristala aiddir. Beləliklə, əgər kovalent rabitənin əmələ gəlməsini birinci mərhələ hesab etsək, onda rabitənin metallaşması elektronların ümumiləşməsinin ikinci mərhələsidir.

Bütövlükdə bərk qeyri-üzvi maddələrdə müxtəlif atomlar arasında kimyəvi rabitə *kovalent-ion-metal* və ya *polyar-metal* təbiətlidir. Onda atomlararası rabitədə iştirak edən elektronların halı aşağıdakı funksiya

ilə yazıla bilər:

$$\psi = c_1\psi_{kov} + c_2\psi_{ion} + c_3\psi_{met}, \quad (IV.25)$$

burada c_1 , c_2 , c_3 əmsalları, uyğun olaraq, kimyəvi rabitənin kovalent, ion və metal payını müəyyən edir.

Real mövcud olan birləşmədə bu üç əmsaldan hansının nəzərə alınmamasının mümkünlüyündən asılı olaraq, kimyəvi rabitənin ikili xarakterindən danışılır. Məs., sink sulfidə (ZnS) c_3 əmsalı olduqca kiçik qiymətə malikdir, ona görə də rabitənin metal payı nəzərə alınmır və o, kovalent-ion tipli hesab edilir. İndium antimonidə ($InSb$) isə əksinə, rabitənin ion payı olduqca kiçikdir ($c_2 \rightarrow 0$), ona görə də kimyəvi rabitə, əsasən kovalent-metal təbiətlidir. Natrium antimonidə ($NaSb$) kimyəvi rabitə ion-metal xarakterlidir, yəni $c_1 \rightarrow 0$.

V FƏSİL

MOLEKULLARARASI QARŞILIQLI TƏSİR VƏ KOMPLEKSƏMƏLƏGƏLMƏ

Elektroneytral, yeni valent-doymuş atom və molekullar bir-biri ilə əlavə qarşılıqlı təsirdə ola bilirlər. Bu qarşılıqlı təsirin xarakteri və enerjisi çox geniş intervalda dəyişə bilər. Məs., kompleksmələgəlmə proseslərində koordinasiya rabitədə hissəciklərin elektron buludları iştirak edir və kifayət qədər davamlı müəkkəb məhsullar əmələ gəlir. Bu halda qarşılıqlı təsir effekti çox aydın şəkildə təzahür edir. Hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi daha kiçik enerji effekti ilə və elektron orbitallarının zəif örtülməsi ilə baş verir. Nəhayət, çox kiçik energetik effektə malik olan ən zəif rabitə Van-der-Vaals və ya molekullararası qarşılıqlı təsirdir. Bu qarşılıqlı təsir elektron orbitallarının qarşılıqlı örtülməsinin mümkün olmadığı məsafələrdə istənilən hissəciklər arasında yaranır.

5.1. Van-der-Vaals qüvvələri

Neytral atom və ya molekullar arasında onların ölçülərindən böyük məsafələrdə yaranan çox zəif cəzətmə qüvvələrinə molekullararası cazibə qüvvələri və ya Van-der-Vaals qüvvələri deyilir. Bu qüvvələr qaz və ya maye halda olan maddələrdə, eyni zamanda molekulyar kristallarda molekullar arasında təsir göstərir. Van-der-Vaals qüvvələri elektrik təbiətli və ona üç effektin – orientasiya, induksiya və dispersiya effektlərinin təsirinin nəticəsi kimi baxılır.

$$E = E_{or} + E_{ind} + E_{disp}$$

Orientasiya effekti yalnız molekulları elektrik dipolu olan polyar maddələrdə müşayiət olunur. Bu zaman maddənin molekulları əks yüklü qütblərlə bir-birinə doğru çevrilirlər və bu cür dipol-dipol qarşılıqlı təsiri nəticəsində fəzada müəyyən şəkildə istiqamətlənilirlər.

Molekulların dipollarının elektrik momenti nə qədər yüksək olarsa və onlar arasında məsafə nə qədər kiçik olarsa, orientasiya effektinin qiyməti bir o qədər yüksək olar. Temperatur artdıqca effekt azalır, çünki istilik hərəkətinin intesivləşməsi dipolların qarşılıqlı orienta-

siyasını pozur.

İnduksiya effekti molekulların ətraf mühitin dipolları ilə polyarlaşması prosesi ilə əlaqədardır. Bu effekt nəticəsində qeyri-polyar molekulun müsbət və mənfi yüklərinin üst-üstə düşən ağırlıq mərkəzləri sürüşür və nəticədə induksiya olunmuş dipol yaranır. Oxşar hadisə polyar hissəciklərdə də müşahidə oluna bilər. Onda induksiya effekti dipol-dipol qarşılıqlı təsirinə əlavə olunur və nəticədə qarşılıqlı cəzbə artır.

İnduksion qarşılıqlı təsir dipolun elektrik momentinin və polyarlaşma qabiliyyətinin artması ilə artır, məsafənin artması ilə kəskin azalır. Eyni zamanda E_{ind} temperaturdan asılı deyil, polyarlaşma molekulunun fəzada ixtiyari yerləşməsi zamanı baş verir. İnduksiya qarşılıqlı təsirinin qiyməti polyarlaşma qabiliyyəti yüksək olan hissəciklərdə daha böyük olur.

Dispersiya effekti quruluş və polyarlığından asılı olmaya-raq atom və molekulların qarşılıqlı təsiri zamanı meydana çıxır. Dispersiya qüvvələrinin xarakterik xüsusiyyəti onların universallığıdır. Dispersion effektin (Debay, 1930) təbiətini izah edən kvant-mexaniki nəzəriyyənin əsasını qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin ani dipollarının hərəkətinin sinxronlaşması haqqında təsəvvürlər təşkil edir.

Nüvə və onun ətrafında hərəkət edən elektronlardan ibarət olan sistemə baxaq. İstənilən zaman anında elektron buludunun və nüvənin ağırlıq mərkəzinin üst-üstə düşməməsi nəticəsində sistemdə ani dipol yaranır. Atom və molekulların ani dipollarının elektrik sahəsi qonşu hissəciklərdə ani dipolları induksiya edir. Hər bir dipol ona yaxın olan molekulların ani dipollarının istiqamətlənməsinə təsir göstərir. Sistemin bütün ani dipollarının hərəkəti qarşılıqlı asılı olur və sinxronlaşır. Müxtəlif molekularda onların yaranması və məhv olması qarşılıqlı asılı olur. Nəticədə qonşu hissəciklər bir-birini qarşılıqlı cəzb edir və sistemin enerjisi azalır.

Baxılan effektlər üçün ümumi olan cəhət odur ki, onların hər biri qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklər arasında məsafənin altıncı tərtib üstü ilə tərs mütənəsb olaraq azalır, yəni məsafənin artması ilə kəskin azalır. Qarşılıqlı təsir enerjisinin yekun qiymətində ayrı-ayrı effektlərin payı molekulların xassələrindən asılıdır. Molekulların polyarlığı və polyarlaşma qabiliyyəti bu xassələrin ən mühümləridir. Polyarlıq yüksək olduqca, orientasiya qüvvələri daha böyük rol oynayır. Molekulun polyarlaşma qabiliyyətinin artması ilə isə dispersiya effekti yüksəlir.

İnduksiya effekti hər iki faktordan asılıdır, lakin özü ümumi qarşılıqlı təsirdə ikinci dərəcəli əhəmiyyət kəsb edir (cədv. 13).

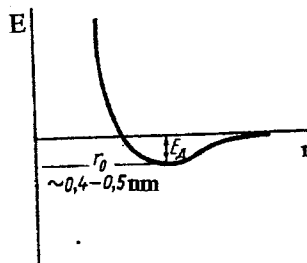
Cədvəl 13

**Molekullarası qarşılıqlı təsir enerjisi E və onun
ayrı-ayrı tərkib hissələrinin payı**

Maddə	Dipolun elektrik momenti, 10^{29} , Кл·м	Polarlaşma qabiliyyəti	Effekt, kC/mol			Yekun effekt, kC/mol	Ərimə temperaturu, K
			orientasiya	induksiya	dispersiya		
H_2	0	0,20	0	0	0,17	0,17	20,21
Ar	0	1,63	0	0	8,48	8,48	76
Xe	0	4,00	0	0	18,4	18,4	167
HCl	3,4	2,63	3,34	1,003	16,72	21,05	188
HBr	2,57	3,58	1,09	0,71	28,42	30,22	206
HI	1,25	5,4	0,58	0,295	60,47	61,36	238
NH_3	4,95	2,21	13,28	1,55	14,72	29,55	239,6
H_2O	6,07	1,48	36,32	1,92	8,98	47,22	373

Ayrı-ayrı molekullar arasında Van-der-Vaals qüvvələrinin təsir göstərdiyi çoxlu sayda molekulyar kristallar mövcuddur. Bu tip kristallara bərk hidrogen, oksigen, azot, halogenlər, hidrogen-halogenidlər, karbon qazı, ağ fosfor, rombik və monoklinik kükürd və s., həmçinin əksər üzvi birləşmələrin kristalları aiddir.

Bütün təsirsiz qazlar və əksər molekulyar maddələr sıx qablaşma prinsipi üzrə molekulyar qəfəslərdə kristallaşırlar. Bu onu göstərir ki, molekullarası rabitələr üçün istiqamətsizlik və doymazlıq xarakterikdir. Molekulyar kristalların quruluşu *heterodesmik* strukturlara aid edilir: onlarda 2 tip rabitə- molekul daxili və molekullarası rabitələr mövcuddur. Ona görə də maddələrin bir çox fiziki xassələri, ilk növbədə məhz molekullarası qarşılıqlı təsirlə (ərimə temperaturu, bərklik, sıxlıq,

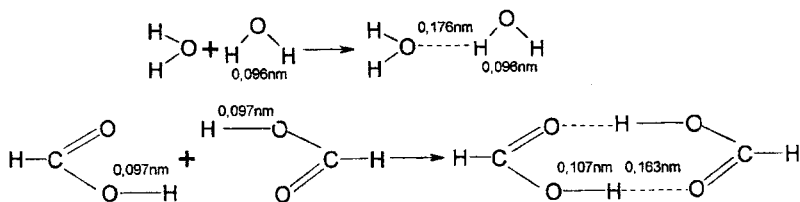


Şəkil 60. Qarşılıqlı təsir enerjisinin molekullarası məsafədən asılılığı

istilikdən genişlənmə və s.) müəyyən olunur. Molekulyar kristallarda ərimə temperaturunun aşağı, uçuculuğun yüksək, bərkliliyin, sıxlığın kiçik olması və istilikdən genişlənmə əmsalının yüksək olması - bütün bunlar Van-der-Vaals rabitələrinin zəif olmasını göstərir. 60-cı şəkildə molekullararası qarşılıqlı təsir üçün enerjinin dəyişməsinin tipik əyrisi verilmişdir. Həmin əyri koordinat başlanğıcından kifayət qədər aralıda çox da dərin olmayan minimumla xarakterizə olunur. Van-der-Vaals rabitəsinin uzunluğu kovalent rabitəyə nisbətən daha böyük, möhkəmliyi isə daha azdır.

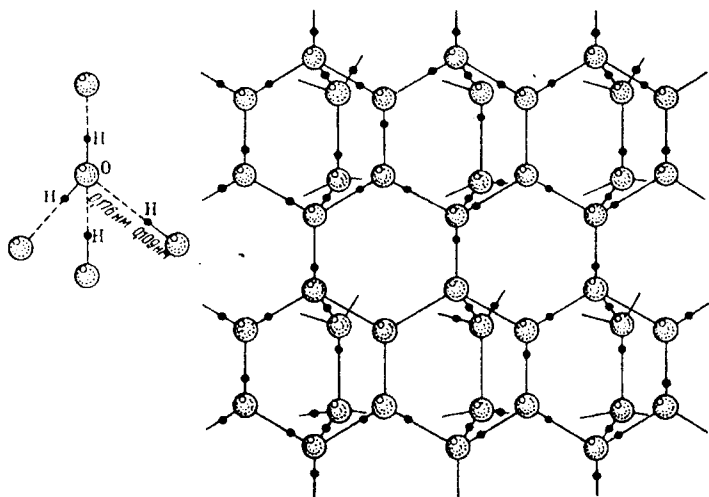
5.2. Hidrogen rabitəsi

Hidrogen rabitəsi valent rabitələri və molekullararası qarşılıqlı təsirlər arasında aralıq xarakterə malikdir. Bu rabitə bir molekulun müsbət polyarlaşmış hidrogen atomu ilə digər (və ya eyni) molekulun mənfi polyarlaşmış flüor, oksigen və azot (bəzən xlor, kükürd və s.) atomları arasında yaranır. Bu cür qarşılıqlı təsirin digər atomlarda müşahidə olunmaması polyarlaşmış hidrogen atomunun unikal xassələri ilə, ölçüsünün çox kiçik olması və daxili elektron təbəqələrinin olmaması ilə əlaqədardır. Hidrogen rabitəsinin (qırıq xətlər) əmələ gəlməsinə aid bəzi misallara baxaq:



Burada rabitə uzunluqlarının müqayisəsi göstərir ki, hidrogen rabitəsinin yaranması ilkin monomer molekulalarında olan kovalent rabitəni deformasiya etdirir. Məs., O-H rabitəsinin uzunluğu qarışqa turşusunun monomerində 0,097 nm olduğu halda, dimerdə 0,107 nm-dir.

Hidrogen rabitəsinin enerjisi yüksək olmayıb 8-80 kC/mol intervalındadır. Məs., *H...F*, *H...Cl* və *H...N* hidrogen rabitələrinin enerjiləri uyğun olaraq 82; 21 və 8 kC/mol-dur. Digər atomun nisbi elektromənfililiyi nə qədər yüksək, ölçüsü nə qədər kiçik olarsa, hidrogen rabitəsi daha davamlı olur. Ona görə də bu rabitə Dövri Sistemin ikinci döv-



Şəkil 61. Buzun quruluşu

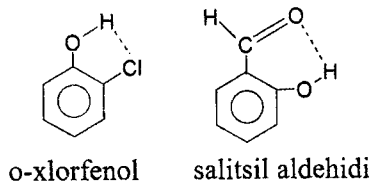
rünün qeyri-metalları üçün və nisbətən az dərəcədə, xlor və kükürd üçün xarakterikdir. Hidrogen rabitəsi hesabına molekullar birləşərək kifayət qədər aşağı temperaturlarda davamlı olan dimerlər və daha mürəkkəb assosiatlar əmələ gətirirlər. Bu assosiatlar birölcülü birləşmələr (zəncirlər, həlqələr), ikiölçülü müstəvi torlar və üçölçülü fəza strukturları şəklində ola bilərlər.

Buz kristalında su molekulları tetraedrik yerləşmişlər (şək. 61). Hər bir oksigen atomu dörd hidrogen atomu ilə tetraedrik əlaqədədir. Belə ki, bu rabitələrdən ikisi polyar kovalent ($d_{\text{H-O}} = 0,109 \text{ nm}$) rabitə, digər ikisi isə hidrogen rabitəsidir ($d_{\text{H...O}} = 0,176 \text{ nm}$). Öz növbəsində, hər bir hidrogen atomu eyni zamanda iki oksigen atomu ilə əlaqədədir: biri ilə kovalent, digəri ilə isə hidrogen rabitəsi vasitəsilə. Beləliklə, sıx qablaşmadan fərqlənən şəbəkəli, seyrək bir sistem yaranır.

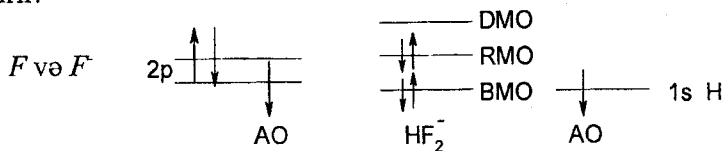
Buzun əriməsi zamanı hidrogen rabitələri qismən (təxminən 15%) qırılır. Bu, molekulları bir-birinə yaxınlaşdırır, ona görə də suyun sıxlığı buza nisbətən daha çoxdur. Strukturun belə sıxlaşması ilə paralel olaraq, suyun qızması zamanı istilikdən genişlənmə də baş verir. Hər iki prosesin təsiri nəticəsində suyun sıxlığı anomal dəyişir: 4°C -də sıxlıq maksimum olur. Su qaz halına keçdikdə artıq bütün hidrogen rabitələri qırılır. Hidrogen-flüoridin və bəzi karbon turşularının isə hətta buxarlarında da hidrogen rabitələri saxlanılır.

Ammonyak, spirtlər, hidrogen peroksid, hidrazin, sulfat turşusu və bir çox digər maddələr assosiasiya qabiliyyətinə malikdirlər. Hidrogen rabitəli maddələrin bir çox fiziki xassələri onların analoqlarının ümumi sırasında istisna təşkil edir – kənaraçıxmaya malik olur. Məs., assosiasiya olunmuş mayələrin uçuculuğu çox kiçikdir, dielektrik sabiti, buxarlanma istiliyi, qaynama temperaturları isə anomal yüksəkdir. Assosiasiya həllolma qabiliyyətinin dəyişməsinə səbəb olur. Maddənin həllolmasının mümkünlüyü, adətən, onun hidrogen rabitəsi əmələ gətirmə qabiliyyəti ilə əlaqələndirilir.

Molekullarası hidrogen rabitəsi ilə yanaşı, maddələrin fiziki və kimyəvi xassələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərən və geniş yayılmış *molekul daxili hidrogen rabitəsi* də mövcuddur. Molekul daxili hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsinə misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar:



Hidrogen rabitəsi, adətən, 6 və ya 5 üzvlü həlqələr əmələ gətirir. Hidrogen rabitəsinin kvant-mexaniki hesablanması çətinliyi onunla əlaqədardır ki, hesablamaların xətası rabitə enerjisinin qiymətindən xeyli böyükdür. Güman ki, daha dəqiq nəticələri MON əsasında almaq olar. HF_2^- ionu üçün hesablamalar üç ədəd üçmərkəzli MO verir: BMO, DMO və RMO. Hidrogen atomunun 1s elektronu, flüor atomu ilə flüor ionunun üç ədəd 2p elektronu BMO və RMO-da yerləşərək iki ədəd ekvivalent $H-F$ rabitəsi hesabına HF_2^- ion molekulu əmələ gətirir:

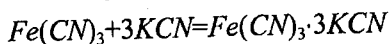
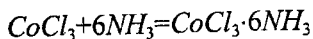


Hidrogen rabitəsi qeyri-üzvi kimyada vacib rol oynayır. Hidrogen rabitəsinin universallığı təbiətdə suyun və $O-H$ rabitəli birləşmələrin geniş yayılması ilə əlaqədardır. Bioloji sistemlərdə hidrogen rabi-

təsinin böyük əhəmiyyəti onun zəif rabitə enerjisinə malik olması və otaq temperaturunda asanlıqla parçalanıb bərpa olunması ilə bağlıdır. Zülalların strukturlarında polipeptid zəncirlərinin ardıcıl (nizamlı) yerləşməsi, sellüloza strukturunda eninə istiqamətdə rabitələrin olması, dezoksiribonuklein turşularında (DNT) ikiqat spiralın olması və s. hidrogen rabitəsi ilə əlaqədardır. Bundan başqa, demək olar ki, bütün biokimyəvi proseslərin bəzi mərhələlərində hidrogen rabitəsinin əmələ gəldiyi sübut olunmuşdur.

5.3. Kompleks birləşmələr. Vernerin koordinasiya nəzəriyyəsi

XIX əsrin sonlarına kimi tərkibi klassik valentlik nəzəriyyəsi baxımından izah oluna bilməyən xüsusi qrup maddələr haqqında xeyli material toplanmışdır. Elementin adi maksimal valentlik göstərdiyi BF_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O , CO_2 və s. tipli birləşmələr valent-doymuş birləşmələr və ya *birinci tərtib birləşmələr* adlanırlar. Birinci tərtib birləşmələrin bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri zamanı *yüksək tərtibli birləşmələr* əmələ gəlir. Yüksək tərtibli birləşmələrə hidratlar, ammiakatlar, turşuların birləşmə məhsulları, üzvi molekullar, ikiqat duzlar və bir çox digər maddələr aiddir. Yüksək tərtibli birləşmələrin əmələ gəlməsinə misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar:

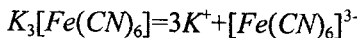
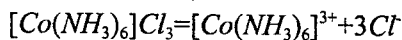


İsveçrə kimyaçısı Alfred Verner yüksək tərtibli birləşmələr haqqında təsəvvürləri kimyaya daxil etmiş və ilk dəfə olaraq *kompleks birləşmə* anlayışına tərif vermişdir. O, kompleks birləşmələrə sulu məhlullarda dissosiasiya etməyən və ya çox cüzi dissosiasiya edən davamlı yüksək tərtibli birləşmələri aid etmişdir. Sulu məhlullarında kompleks birləşmələrin öz tərkib hissələri üçün xarakterik olan reaksiyaları göstərməməsini o, bu birləşmələrin davamlı olması ilə izah edirdi. 1893-cü ildə Verner belə bir fikir irəli sürdü ki, istənilən element öz adi valentliyindən başqa əlavə valentlik də göstərə bilər. O, bunu *koordinasion valentlik* adlandırmışdır. Yüksək tərtibli birləşmələr məhz koordinasion valentlik hesabına yaranırlar.

Vernerin koordinasiya nəzəriyyəsinə görə hər bir kompleks

birleşmə daxili və xarici sferadan ibarətdir. Daxili sferanın daha sıx əlaqədə olan hissəcikləri kompleks ion və ya kompleks adlanırlar. Koordinasion formul yazılarkən kompleks birləşmənin bu hissəsi kvadrat mötərizəyə alınır. Yüksək tərtibli birləşmələrin koordinasion formulu belə yazıla bilər: $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ və ya $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $Fe(CN)_3 \cdot 3KCN$ və ya $K_3[Fe(CN)_6]$.

Kimyəvi reaksiyalarda, həllolma proseslərində kristalın strukturunda kompleks özünü müstəqil vahid kimi aparır. Komplekslə daha zəif əlaqədə olan xarici sfera hissəcikləri həllolma zamanı və ya dəyişmə reaksiyalarında birləşmədən ayrılaraq sərbəst ionlar əmələ gətirirlər:



Daxili sferanın ətrafında ion və ya molekullar qruplaşan mərkəzi atom *kompleksəmələgətirici* və ya kompleksin nüvəsi adlanır. Kompleksəmələgətirici kimi, əsasən metal kationları, bəzən isə neytral atomlar və ya anionlar iştirak edirlər. Daxili sferada mərkəzi atomun ətrafında koordinasiya olunan ion və ya molekullar *liqandlar* adlanırlar. Liqand rolunu anionlar I^- , OH^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$ və s., neytral molekullar H_2O , CO , NH_3 , NO , I_2 , N_2 , H_4 , etilendiamin

$NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, aminsirkə turşusu $NH_2-CH_2-C(=O)OH$ və s. oynaya bilər.

Koordinasiya ədədi və ya *koordinasion valentlik* (k.v.) – kompleksin daxili sferasında liqandlar tərəfindən tutula bilən yerlərin sayıdır. Koordinasion valentlik, adətən, kompleksəmələgətiricinin oksidləşmə dərəcəsi ilə eyni olur. Koordinasiya ədədinin 1,2,3,4, 5, 6,7,8,9,12 qiymətləri məlumdur. K.ə.-nin 4,6 və 2 qiymətinə malik kompleks birləşmələrə daha çox rast gəlinir. Bu rəqəmlər kompleksin ən simmetrik həndəsi konfigurasiyalarına oktaedrik (6), tetraedrik və ya kvadrat (4) və xətti (2) uyğun gəlirlər. Koordinasion valentlik kompleksəmələgətiricinin və liqandların təbiətindən asılıdır. Adətən, kompleksəmələgətiriciyə birləşən yüksüz liqandların sayı yüklülərdən çox olur: $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ və $[CoCl_4]^{2-}$. Koordinasion valentlik kompleksəmələgətiricinin və liqandların ölçülərindən də asılıdır. Məs., Cl^- , Br^- , I^- ionları ilə alüminiumun koordinasiya ədədi 4, daha kiçik ölçülü F^- ionu ilə isə 6 olur: $K[AlCl_4]$ və $K_3[AlF_6]$.

Liqandın koordinasion tutumu - kompleksin daxili sferasında bir

liqandın tutduğu yerlərin sayıdır. Əksər liqandlar üçün koordinasiya tutum vahidə, bəzən ikiyə bərabərdir. Halogen atomları, $CN^{\ominus}$, NH_3 komplekslərdə bir koordinasiya yer tutur və *monodentat liqandlar* adlanırlar. Hidrazin, aminsirkə turşusu, etilendiamin, eyni zamanda $C_2O^{2-}_4$, SO^{2-}_4 , CO^{2-}_3 ionları iki koordinasiya yer tuturlar və *bidentatdır-lar*. Daha yüksək tutumlu – 3,4,6 liqandlar da vardır, onlar *polidentat liqandlar* adlanırlar. Bu liqandlar kompleksmələgətirici ilə eyni zamanda bir neçə rabitə əmələ gətirə bilərlər. Ən vacib polidentat (altı-dentatlı) liqandlardan biri etilendiamintetraasetat (EDTA) anionudur.

Kompleksin yükü qiymətcə xarici sferanın yükünün yekun qiymətinə bərabər, işarəcə əksdir. $K_3[Fe(CN)_6]$ birləşməsinin xarici sferasında üç K^+ ionu vardır. Uyğun olaraq, kompleks ionun yükü mənfi üçdür. Kompleksmələgətiricinin oksidləşmə dərəcəsi digər bütün ionların yükünün cəbri cəminə qiymətcə bərabər, işarəcə əksdir. Məs., $K_3[Fe(CN)_6]$ birləşməsində dəmirin oksidləşmə dərəcəsi +3-dür, lakin $[Ca(NH_3)_6]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Xe(H_2O)_6]$ kompleksləri isə neytraldır. Onların xarici sferaları yoxdur, daxili sfera isə neytral molekullar – liqandlardan və oksidləşmə dərəcəsi sıfır olan kompleksmələgətiricidən ibarətdir.

5.4. Kompleks birləşmələrin adlandırılması (nomenklaturası)

Bir çox kompleks birləşmələr rəngləri və ya onları sintez edən alimlərin adları ilə bağlı olan tarixi adlarını hələ də saxlayırlar. Hazırda kompleks birləşmələrin adlandırılma prinsipləri İUPAC-ın nomenklatura komissiyası tərəfindən təsdiq edilmişdir. Aşağıda həmin qaydaların əsas bəndləri verilir:

İonların adlandırılma ardıcılığı

Əvvəlcə kation, sonra isə anion adlandırılır:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – gümüş (+1) diammin xlorid,

$K_2[CuCl_3]$ – kalium trixlorokuprat (+1)

Liqandların adlandırılma qaydası

Kompleksdə liqandlar aşağıdakı ardıcılıqla bir-birindən defislə ayrılmadan sadalanır: a) anion; b) neytral; c) kation. Anionları adlandırarkən əvvəlcə H , O^{2-} , $OH^{\ominus}$, sonra sadə anionlar, çoxatomlu anionlar və nəhayət üzvi anionlar (əlifba sırası ilə) qeyd edilir. Məs.,

$[Pt\ En\ (NH_3)_2\ (NO_2)\ Cl]\ SO_4^-$
 xloronitrodiamminetilendiaminplatini (+4) sulfat

Koordinasiya qruplarının sonluqları

Neytral qruplar müvafiq molekulların adı ilə adlanırlar. Yalnız H_2O və NH_3 istisna təşkil edir. Bu liqandlar müvafiq olaraq, *akvo* və *ammin* adlanırlar. Mənfi yüklü ionların adından sonra "o" hərfi əlavə olunur:

$[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ – heksaamminkobalt (+3) heksasianoferrat

Liqandların sayının göstərilməsi

Sadə liqandların sayı onların adları qarşısında di-, tri-, tetra-, penta-, hekso- və s. sözləri ilə göstərilir. Məs., dioxloro-, trioksalato-, heksahidroks- və s.:

$K_4[SnF_8]$ – kalium oktaflüorostannat (+4)

Adlarında yuxarıda göstərilən sözləri olan mürəkkəb liqandların sayı "bis", "tris" sözləri ilə göstərilir. Belə liqandların adları mötərizə daxilində yazılır:

$[Fe(En)_3]Cl_3$ – tris (etilendiamin)dəmir (+3) xlorid

Komplekslərin adlarının sonluğu

Anion kompleksləri üçün "at" sonluğu xarakterikdir. Kation və neytral komplekslərdə isə tipik sonluqlar yoxdur:

$K_3[Co(CN)_6]$ – kalium heksasianokobalt (+3)

$H_2[Pt(CN)_6]$ – hidrogen heksasianoplatinat (+4) və ya heksasianoplatinat (+4) turşusu.

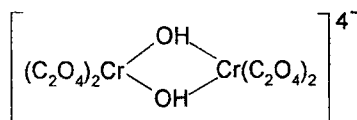
Oksidləşmə dərəcəsi

Kompleksmələğətiricinin oksidləşmə dərəcəsi onun adından sonra mötərizədə göstərilir:

$[Cu(NH_3)_2]OH$ – diamminmis (+1) hidroksid

Körpü qrupların adlandırılması

İki koordinasiya mərkəzi arasında körpü rolunu oynayan qrupların adları qarşısında yunan μ hərfi yazılır:



di- μ -hidroksotetraoksalatodixromat (+3)

5.5. Kompleks birləşmələrin təsnifatı

Kompleks birləşmələrin təsnifat sistemləri müxtəlif prinsiplərə əsaslanır.

Kompleks birləşmələri *kimyəvi birləşmələrin müəyyən bir sinfinə aid olmasına əsasən* aşağıdakı kimi fərqləndirirlər:

Kompleks turşular - $H_2[SiF_6]$, $H[AuCl_4]$;

Kompleks əsaslar - $[Ag(NH_3)_2]OH$, $[Co(En)_3](OH)_3$;

Kompleks duzlar - $K_2[HgJ_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

Liqandların təbiətinə əsasən. Əgər liqand su olarsa, belə komplekslər akvo kompleks adlanırlar: $[Co(H_2O)_6]SO_4$, $[Cu(H_2O)_4](NO_3)_2$. Ammonyakın əmələ gətirdiyi komplekslər - ammiakatlar adlanırlar: $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Co(NH_3)_6]Cl_2$. Liqand olaraq müxtəlif turşu anionları saxlayan oksalat, karbonat, sianid, halogenid və digər komplekslər asidokomplekslər adlanırlar. *OH-* qrupunun liqand olduğu birləşmələr hidrosokomplekslər adlanırlar, məs: $K_3[Al(OH)_6]$.

Kompleksin yükünün işarəsinə görə kompleks birləşmələr aşağıdakı kimi təsnif olunurlar:

Kation komplekslər - $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$;

Anion komplekslər - $Li[AlH_4]$, $K_2[Be(CO_3)_2]$;

Neytral komplekslər - $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.

Neytral komplekslərin xarici sferası olmur. Kompleks kation və anionlardan ibarət olan bikomplekslər daha mürəkkəbdir, məs., $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$.

Kompleks birləşmələrin daxili quruluşuna görə

a) Kompleksin nüvələrinin sayına əsasən mono- və polinüvəli kompleks birləşmələr fərqləndirilir. İkinüvəli kompleksə misal olaraq $[(NH_3)_5Cr-OH-Cr(NH_3)_5]Cl_5$ birləşməsini göstərmək olar. Burada iki xrom ionu (kompleksmələgətirici) körpü *OH* qrupu vasitəsilə əlaqələnməmişlər. Körpü funksiyasını bölünməmiş elektron cütünə malik olan hissəciklər yerinə yetirə bilər: F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , NH_2^- , NH_2 və s. . Körpücükləri hidrosil qrupları ilə yaradılmış polinüvəli komplekslər "*ol*" birləşmələr adlanırlar¹. Körpücük *OH* qrupu birnüvəli kompleks-

¹ Tərc. qeydi: spirtlərin *OH-* qruplarının adlarına müvafiq olaraq, metanol, etanol və s.

lərdəki hidroksil qrupundan quruluşca fərqlənir. "ol" körpücüyündə oksigenin koordinasiya ədədi dördə, birmüvəli komplekslərin OH-qrupunda isə ikiyə bərabərdir.

b) Kompleks birləşmələrin tərkibində tsikllərin olub-olmamasına əsasən sadə və tsiklik kompleks birləşmələr fərqləndirilir. Liqandın bir koordinasiya yer tutduğu komplekslər *sadə kompleks* adlanır. Eyni bir mərkəzi atomla bir neçə rabitə ilə əlaqədə olan polidentat liqandlar tsiklik komplekslər əmələ gətirirlər.

İfrat kompleks birləşmələr xüsusi qrup təşkil edirlər. Onlarda liqandların sayı kompleksəmələgətiricinin koordinasiya ədədindən yüksək olur. Məs., $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ birləşməsini göstərmək olar. Burada misin koordinasiya valentliyi dördə bərabərdir və daxili sferada dörd su molekulu koordinasiya olunmuşdur. Beşinci su molekulu kompleksə hidrogen rabitələrinin köməyi ilə birləşmişdir. O, daha zəif birləşmişdir və koordinasiya formulda daxili və xarici sferalardan sonra yazılır: $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

Körpücük oksigen atomlarına malik kompleks birləşmələr *oksol* adlanırlar. Oksol komplekslər qrupundan biri də politurşulardır. Əgər turşuda kompleksin nüvələri eyni növ elementlərdən ibarətdirsə o, izoturşulara aid edilir.

$H_2[-O-SiO_2...SiO_2-O-]$ – polimetasilikat turşusu

Heteropoliturşularda oksigen körpüsü müxtəlif element atomlarını birləşdirir:

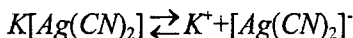
$H_3[O_3P-O-MoO_3]$ – fosfor-molibdenat turşusu

Heteropoliturşularda metallik və qeyri-metallik elementlərin turşu qalıqları birləşirlər. Dəqiq müəyyən olunmuşdur ki, onlar nüvələr arasında oksigen körpüçükləri mövcud olan çoxnüvəli komplekslərdir.

5.6. Kompleks birləşmələrin davamlılığı.

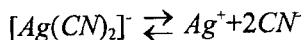
Davamsızlıq sabiti. İkiqat duzlar

Həllolma zamanı kompleks birləşmələr elə parçalanırlar ki, daxili sfera özünü müstəqil vahid kimi aparır:



Bu proseslə yanaşı, çox cüzi də olsa daxili sferanın dissosiasiyası baş

verir:



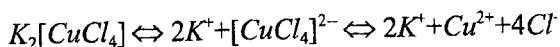
Sonuncu tarazlığa dissosiasiya sabitinin ifadəsini tətbiq etsək, *kompleksin davamsızlıq sabitini* alarıq:

$$K_{d, [Ag(CN)_2]^-} = \frac{c_{Ag^+} \cdot c_{CN^-}^2}{c_{[Ag(CN)_2]^-}} \approx 10^{-22}$$

Davamsızlıq sabiti kompleksin davamlılıq ölçüsüdür. Davamsızlıq sabiti əvəzinə bəzən, onun tərsi olan *davamlılıq sabiti* də istifadə olunur:

$$K'_d = \frac{1}{K_d}$$

Kompleks birləşmələr kimi baxılan bir sıra birləşmələrdə davamsızlıq sabitinin qiyməti o qədər yüksək olur ki, kompleksə daxil olan hissəciklərin qatılığı kompleks ionun qatılığından çox olur. Belə birləşmələrə ikiqat duzlar aid edilir. Onlar bərk halda koordinasiya quruluşlu olurlar, məhlulda isə xeyli dərəcədə ionlarına dissosiasiya edirlər, məs.:



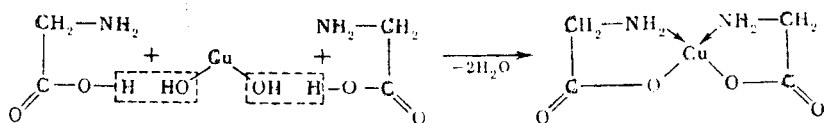
Bu duzların orta qatılıqlı məhlullarında həm kompleks, həm də sadə ionlar mövcud olur. Məhlulun sonrakı durulaşdırılması zamanı kompleks ionlar $[CuCl_4]^{2-}$ tam parçalanır.

Tipik ikiqat və tipik kompleks duzlar arasında aralıq mövqe tutan duzlar da vardır, məs., $KPbI_3$. Qatı sulu məhlulda bu duz sadə K^+ və $[PbI_3]^-$ kompleks ionu şəklində olur. Məhlulu durulaşdırdıqda kompleks ion I^- ionuna və PbI_2 birləşməsinə parçalanır və sonuncu çökür.

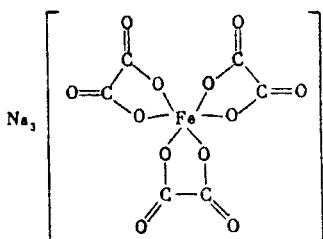
5.7. Xelatlar və daxilikompleks birləşmələr

Polidentat liqandların əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr *xelatlar* və ya *qısqaçabənzər birləşmələr* adlanır. Bu komplekslər çox mühüm tsiklik birləşmələr sırasına daxildir. Məs., mis hidroksidin aminsirkə turşusu (qlikol) ilə qarşılıqlı təsiri zamanı neytral kompleks

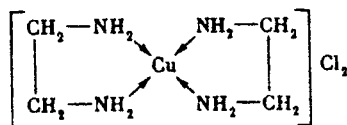
əmələ gəlir:



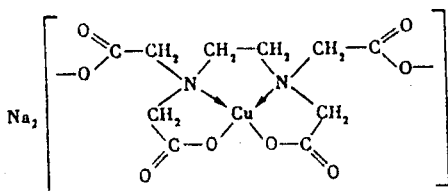
Hər bir qlikol molekulu mislə iki funksional qrupla birləşir. Onlardan biri donor-akseptor mexanizmi ilə birləşən amin qrupudur, digəri isə kovalent rabitə ilə birləşən karboksil qrupudur. Nəticədə, kompleksəmələgətirici sanki liqandın daxilinə doğru çəkilir və xərçəngin qısqaclarına oxşar şəkildə tutulur. Xelat adı da bununla əlaqədardır (xelat – xərçəng qısqaçı deməkdir). Xelatlarla digər misal olaraq, etilendiaminlə $\text{NH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH}_2$, etilendiamin tetrasirkə turşusu (EDTA) ilə, oksalat turşusu ilə kompleksləri göstərmək olar:



natrium trioksalatoferrat (3+)



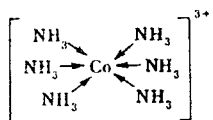
bis (etilendiamin) mis (2+) xlorid



natrium EDTA kuprat (2+)

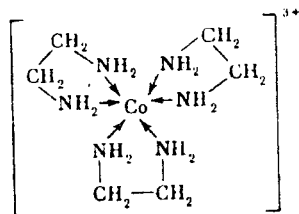
Xelatlarda tsiklik qruplaşmaların olması onların davamlılığını oxşar tərkibli tsikl saxlamayan birləşmələrlə müqayisədə kəskin artırır. Davamlılığın belə yüksəlməsi *xelat effekti* adlanır. Hətta 500°C temperaturda davamlı olan xelatlar məlumdur.

Kobaltın (sulu məhlulda) liqandların bir- biri ilə azot vasitəsilə koordinasiya olunduğu iki kompleks birləşməsinin davamsızlıq sabiti bir-birindən on tərtib fərqlənir:



heksaammin kobalt (+3)ionu

$$K_{\text{dav}} = 7 \cdot 10^{-39}$$

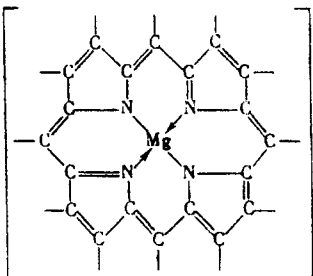


tris(etilendiamin) kobalt(+3) ionu

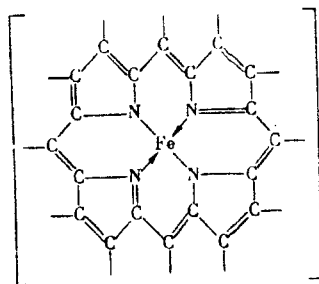
$$K_{\text{dav}} = 2 \cdot 10^{-49}$$

Xelatların xüsusi növü olan daxilikompleks birləşmələri fərqləndirmək lazımdır. Elə xelatlara *daxilikompleks birləşmələr* deyilir ki, eyni bir liqand kompleksəmələgətirici ilə həm elektron cütü vasitəsilə, həm də donor- akseptor rabitəsi ilə birləşsin. Məs., mis qlikolat, natrium etilendiamin tetraasetatokuprat, natrium triksalatoferrat (3+) və bis (etilendiamin) mis (2+) xlorid xelatlardır.

Həyat üçün vacib olan xlorofil və hemoqlobin də xelatlara aiddir:



xlorofil



hemoqlobin

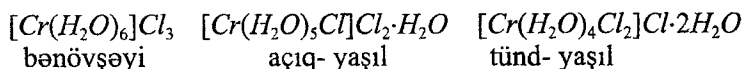
Kompleksəmələgətirici xlorofildə maqnezium, hemoqlobində isə – dəmir. Bu komplekslərdə metalla bir müstəvi üzərində üzvi liqandın dörd azot atomu yerləşir. Bu müstəvinin bir tərəfindən dəmirə zülal molekulu, digər tərəfindən isə oksigen molekulu birləşir. Belə molekul hemoqlobin adlanır. O, ağ ciyərlərdə hemoqlobinə havanın oksigeninin birləşməsi ilə əmələ gəlir və oksihemoqlobin şəklində bə-

tün orqanizmə daşınır. Xlorofil bütün yaşıl bitkilərdə gedən fotosintez proseslərində həlledici rol oynayır.

5.8. Kompleks birləşmələrin izomerliyi

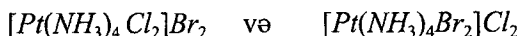
Kompleks birləşmələr kimyasında izomerlik geniş yayılmışdır. Onun aşağıdakı əsas növləri vardır:

Solvat (xüsusi halda hidrat) izomerliyi su molekulunun daxili və xarici sferalar arasında müxtəlif cür paylandığı ayrı-ayrı izomerlərdə müşahidə olunur. Məs., heksaakvaxrom (3+) xloridin üç izomeri vardır:



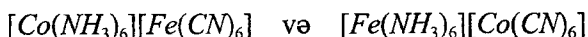
Bütün izomerlərin ümumi tərkibi eynidir. Lakin birinci halda daxili sferada altı, ikinci halda beş, üçüncü halda isə cəmi dörd su molekulu yerləşir. Komplekslərin quruluşu fərqli olduğuna görə onların xassələri də fərqlidir.

İonlaşma izomerliyi kompleksin daxili və xarici sferalarında ionların dissosiasiyasının müxtəlif olması ilə əlaqədardır. İonlaşma izomerləri olaraq,

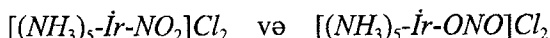


göstərmək olar. Birinci duz AgNO_3 məhlulu ilə sarı çöküntü verir. İkinci isə AgNO_3 məhlulu ilə reaksiyaya girərək ağ həlmeşik AgCl çöküntüsü əmələ gətirir.

Koordinasion izomerlik yalnız bikompleks birləşmələrdə rast gəlinir, məs.,



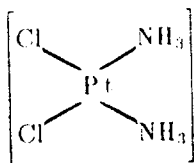
Rabitə izomerliyi monodentat liqandlar iki müxtəlif atom ilə koordinasiya olunduqda yaranır. Məs., NO_2^- ionu mərkəzi atoma azot və ya oksigen atomu ilə birləşə bilər. Bu iridium, kobalt və bəzi başqa metalların komplekslərinin iki izomerinin mövcudluğuna səbəb olur:



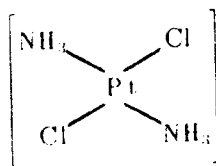
Beləliklə, rabitə izomerliyi bölünməmiş elektron cütlərinə malik iki müxtəlif atom saxlayan liqandlara (ambidentat liqandlara) malik

komplekslərdə müşahidə oluna bilər.

Fəza (həndəsi) izomerliyi onunla əlaqədardır ki, eyni növ liqandlar kompleksmələğətiricinin ətrafında həm yan-yanə (sis- vəziyyət), həm də qarşı-qarşıya (trans- vəziyyət) yerləşirlər. İzomerləşmənin bu tipi çox vaxt *sis - trans izomerlik* adlanır. Məsələn olaraq, dioxlor-diamin platini göstərmək olar:



sis-izomer
(cəhrayı kristallar)

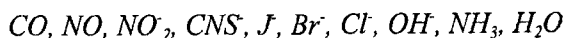


trans-izomer
(sarı, suda daha az həll olan kristallar)

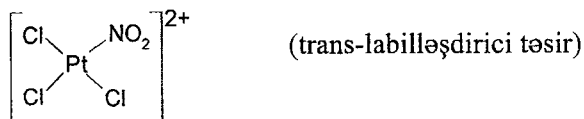
Sis- və trans- izomerlər bir-birindən fiziki və kimyəvi xassələrinə görə fərqlənirlər. Həndəsi izomerliyin öyrənilməsi kompleks birləşmələrin fəza quruluşunun tədqiqi üçün böyük əhəmiyyət kəsb etmişdir. MA_2B_2 və MA_4B_2 tipli bəzi komplekslər üçün iki izomer sintez etmək mümkün olduğundan, Verner onlara müvafiq olaraq, kvadrat və oktaedrik quruluş vermişdir. MA_2B_2 tipli kompleks birləşmələrin əksəriyyətinin izomeri yoxdur. Verner onların tetraedrik quruluşlu olduğunu postula etmişdir. Onun bütün bu fikirləri sonralar maddə quruluşunun müasir tədqiqat metodları ilə təsdiq olundu.

5.9. Trans təsir

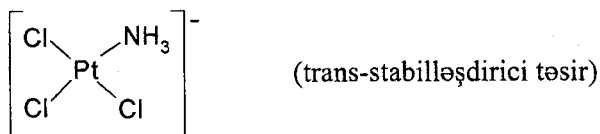
Kompleks birləşmələrin reaksiya qabiliyyətinin təbə olduğu ön mühüm qanunauyğunluq İ.İ.Çernyayev tərəfindən kəşf edilmiş (1926) və trans təsir adlandırılmışdır. Pt^{2+} kompleksləri ilə işləyərək o, müəyyən etmişdir ki, müxtəlif növ liqandlar trans-vəziyyətdə bir-birinə təsir edirlər və bu həmin liqandların dəyişmə reaksiyalarına girmə qabiliyyətinə müəyyən dərəcədə təsir edir. Sonralar müəyyən edilmişdir ki, trans təsir kvadrat və ya oktaedrik quruluşlu heteroliqandlı (müxtəlif növ liqandlara malik) komplekslər üçün ümumi qanunauyğunluqdur. Trans təsir qabiliyyətlərinə görə liqandları aşağıdakı sıraya düzmək olar:



Sıranın üzvlərinin aktivliyi soldan sağa doğru azalır. Hər bir əvvəlki nümayəndə özündən sonrakılarla müqayisədə daha aktivdir. Sıranın solunda yerləşən liqandlar sağda yerləşənləri sıxışdırıb çıxarır və əksinə, sıranın solunda yerləşən liqandlar sağdakıları daxili sferada daha da möhkəmləndirir. Məs.,

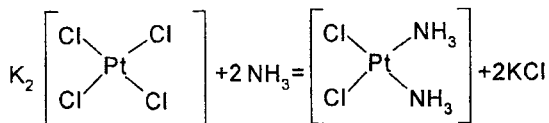


kompleksində üç xlor atomundan trans-aktiv NO_2 liqandına nəzərən trans-vəziyyətdə yerləşən xlor atomu daha asan əvəz olunur. Əksinə,

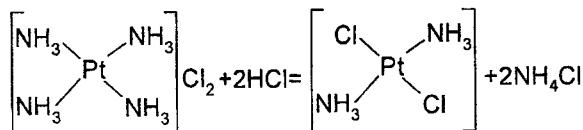


kompleksində zəif NH_3 liqandına nəzərən trans-vəziyyətdə yerləşən xlor atomu digər xlor atomlarına nisbətən daha davamlıdır və ona görə də əvəz olunma reaksiyalarına daha çətin daxil olur.

Trans təsir qanunauyğunluğu reaksiyalar zamanı nə üçün məhz müəyyən növ liqandların əvəz olunduğunu izah edir və maddələrin istiqamətlənmiş sintezinə imkan yaradır. Dirlordiaminplatinin $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ sis- və trans- izomerlərinin yaranması proseslərinə baxaq. Ammonyakla $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ birləşməsinə təsir etdikdə sis-izomer alınır. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



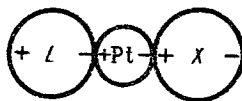
Digər tərəfdən, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ birləşməsinə xlorid turşusu ilə təsir etdikdə aşağıdakı reaksiya üzrə trans-izomer alınır:

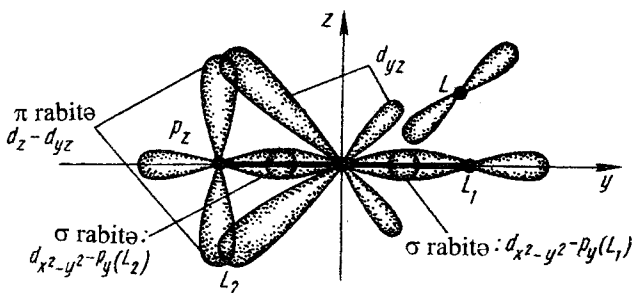


Beləliklə, $[PtCl_4]^{2-}$ ionundan yalnız sis-, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ionundan isə trans-izomer almaq olar. Trans təsir prinsipi baxımından bu nəticələrin izahı çox sadədir. $[PtCl_4]^{2-}$ -də Cl^- ionunun ammonyakla əvəz olunması trans-vəziyyətdə olan xlorun stabilləşməsinə səbəb olur. Ona görə də ikinci ammonyak molekulu birinciye nəzərən sis-vəziyyətdə yerləşən daha zəif əlaqələnmiş Cl^- ionunu əvəz edir. $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ionunda bir ammonyak molekulunun xlorla əvəz olunması trans-vəziyyətdə yerləşən ammonyak molekullarının əlaqələrini zəiflədir. Ona görə də ikinci xlor ionu onu asan əvəz edərək birinciye nəzərən trans-vəziyyəti alır.

Trans-təsinin polarizasiya nəzəriyyəsinə görə kompleksmələğətirici liqandları polarlaşdırır və onlarda induksiya dipolları yara-dır. Kompleksin nüvəsi eyni liqandlarla əhatə olunduqda o, simmetrik sahədə yerləşir və bütün induksiya olunmuş dipollar bir-birini kompensə edir. Liqand daha mənfəi və daha asan polarlaşan qrupla əvəz olunduqda kompleksmələğətirici ətrafındakı sahənin simmetriyası pozulur və onda kompensə olunmayan dipol induksiya olunur. Məsələn, Pt^{2+} ionunun ilkin yükü L liqandında dipolu induksiya edir və bu dipol, öz növbəsində metal ionunu polarlaşdırır. Kompleksmələğətiricinin elektron sisteminin polarlaşması isə X liqandının mənfəi yükünün itələnməsinə səbəb olur. Uyğun olaraq, $Pt-X$ rabitəsi zəifləyir və uzanır. Ona görə də reaksiyalarda X liqandı daha mütəhərrikdir (şək. 62). Beləliklə, polarizasiya modelində trans təsir kompleksmələğətirici ilə liqandlar arasındakı rabitələrin davamlılığının müqayisəsindən ibarətdir. Kompleksmələğətirici ilə ən zəif əlaqəli liqand daha yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olur. Lakin bəzən bu qayda ödənilmir. π -rabitələr nəzəriyyəsi trans təsiri trans-liqandın kompleksmələğətirici ilə ikiqat rabitələr əmələ gətirmə qabiliyyəti ilə izah edir. Şəkil 63-də kompleksdə ikiqat σ və π rabitələrin əmələ gəlməsi göstərilir. Sadəlik üçün yalnız yz müstəvisində yerləşən orbitallar verilir. π -rabitə o komplekslərdə yarana bilər ki, onlarda kompleksmələğətirici bölünmüş elektron cütünə, liqand isə boş orbitallara malik olsun. Bu halda donor-akseptor qarşılıqlı təsiri nəticəsində mərkəzi atomun d_{yz} -orbitalının elektron sıxlığı qismən liqandın orbitalına keçir. d_{yz} -orbitalında

Şəkil.62. Polarizasiya təsəvvürləri əsasında trans təsinin izahı





Şəkil 63. Liqandın p_z - və kompleksmələğətiricinin d_{yz} - orbitallarının qarşılıqlı örtülməsi ilə π -rabitələrin yaranması

yaranan asimetriya trans-liqandı labilləşdirir. Sol liqandla π rabitə nə qədər güclü olarsa, sağ liqand کنار təsirə bir o qədər asanlıqla məruz qalır. Yəni L_1 -in L ilə əvəz olunması daha asan baş verir (şək. 63). Beləliklə, bu konsepsiyaya görə liqandın reaksiyaya girmə qabiliyyəti onun kompleksmələğətirici ilə əlaqəsinin zəifləməsi ilə deyil, trans-liqandın kompleksmələğətirici ilə qarşılıqlı təsir qabiliyyəti ilə izah edilir. Ona görə heç də təəccüblü deyil ki, bir çox hallarda kompleksmələğətirici ilə daha möhkəm bağlanmış liqandların əvəz edilmə sürəti zəif əlaqədə olanlara nisbətən daha yüksək olur.

5.10. Kompleks birləşmələrdə kimyəvi rabitənin təbiəti

Elektrostatik təsəvvürlər

Sadə elektrostatik modelə görə (Kossel və Maqnus, 1916-1922) kompleksmələğətirici və ion (və ya polyar) liqandlar arasında qarşılıqlı təsir Kulon qanununa tabe olur. Bu zaman fərz edilir ki, əmələ gələn kompleks hissəciyi müəyyən yükə və radiusa malik deformasiya olunmayan kürədir. Davamlı kompleks o zaman yaranır ki, kompleksin nüvəsinə cazibə qüvvələri liqandlar arasındakı itələmə qüvvələri ilə tarazlaşsın. Kulon qanununa görə, kompleksin davamlılığı kompleksmələğətiricinin və liqandların yükünün artması və radiuslarının azalması ilə artır. Məs., alüminiumun halogenid komplekslərinin $[AlHal_4]^-$ davamlılığı flüordan yoda doğru azalır, çünki bu istiqamətdə uyğun

olaraq, liqandların ölçüləri artır. Eyni bir liqandla kompleksmələğətiricinin daha yüksək oksidləşmə dərəcələrində əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılığı həmişə yüksək olur, məs., $K_{[Cu^+(NH_3)_2]^+} = 10^{-11}$

və $K_{[Cu^{2+}(NH_3)_4]^{2+}} = 10^{-13}$. İonlar arasında itələmə qüvvələri neytral liqandlarla müqayisədə böyük olduğundan, ion liqandlı kompleksdə koordinasiya ədədi neytral liqandlı komplekslərə nisbətən aşağı olur. Co^{2+} ionu liqandlarla k.ə.=4 olan kompleks əmələ gətirir, dipol molekullarla əmələ gətirdiyi kompleksin koordinasiya ədədi isə 6-ya qədər yüksəlir: $[Co(C_2O_4)_2]^{2-}$ və $[Co(CNS)_4]^{2-}$, lakin $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ və $[Co(NH_3)_6]^{2+}$.

Elektrostatik nəzəriyyə çox əyanidir, ona görə də keyfiyyətcə izah üçün indi də geniş istifadə olunur. Lakin o, bir çox faktları izah edə bilmir:

1) nə üçün qeyri-polyar liqandlı və kompleksmələğətiricinin oksidləşmə dərəcəsinin sıfır olduğu kompleks birləşmələr mövcuddur, məsələn, $[Fe(CO)_5]$, $[Ca(NH_3)_6]$ və s.;

2) birləşmələrin maqnit və optiki xassələri nə ilə əlaqədardır.

Valent rabitələri nəzəriyyəsi (VRN)

Kompleks birləşmələrin təsvirinin ən əyani üsullarından biri 30-cu illərdə Polinq tərəfindən təklif edilmiş VRN-dir. Metodun əsasını aşağıdakı müddəalar təşkil edir:

1. Kompleksmələğətirici və liqandlar arasındakı rabitə donor-akseptor rabitəsidir. Liqandlar ümumi istifadə üçün elektron cütünü, kompleksin nüvəsi isə boş orbitallarını verir. Rabitələrin davamlılıq ölçüsü orbitalların örtülmə dərəcəsidir.

2. Mərkəzi atomun rabitə əmələ gəlməsində iştirak edən orbitalları hibridləşməyə məruz qalır. Hibridləşmənin tipi liqandların sayı, təbiəti və elektron quruluşu ilə müəyyən olunur. Kompleksmələğətiricinin elektron orbitallarının hibridləşməsi kompleksin həndəsi quruluşunu müəyyən edir.

3. Kompleksin davamlılığı onunla əlaqədardır ki, σ -rabitələrlə yanaşı π -rabitələr də yarana bilər. Bu, mərkəzi atomun elektronlarla tutulmuş orbitalı liqandın vakant orbitalı ilə örtüldükdə baş verir. σ - və π -rabitələri yarandıqda elektron sıxlığının yenidən paylanması əks isti-

qamətlərdə baş verir: σ -rabitəsi yarandıqda elektron qatılığı kompleks-
 əmələgətiriciyə doğru, π -əlaqəsi zamanı isə ondan liqandlara doğru
 yönəlir.

4. Kompleksin maqnit xassələri orbitalların elektronlarla dolması
 ilə izah olunur. Cütləşmiş elektronlara malik komplekslər paramaqnit
 xassələrə, yalnız cütləşmiş elektronlara malik olan komplekslər isə
 diamaqnit xassələrə malik olurlar.

VRN əsasında birinci keçid sırası metallarının – mis, sink, nikel
 və kobaltın əmələ gətirdiyi bəzi komplekslərin elektron quruluşunu və
 xassələrini araşdıraraq.

Cədvəl 14

VRN-də bəzi metal kompleksləri

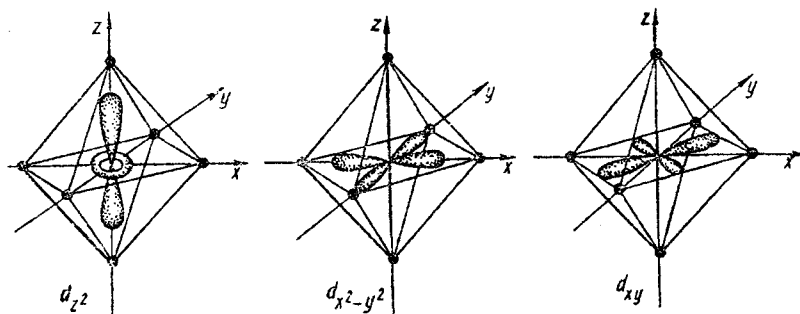
Kompleks	Kompleksəmələgətiricinin orbitallarının dolma dərəcəsi	Kompleks nüvəsinin orbitallarının hibrid halı	Kompleksin quruluşu
	3d 4s 4p 4d		
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑	sp	Xətti
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑	sp^3	Tetraedrik
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑	dsp^3	Kvadratik
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓ ↓ ↓ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑	sp^3	Tetraedrik
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑	d^2sp^3	Oktaedrik
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	↓↑ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓↑ ↓↑ ↓↑ ↓↑	sp^3d^2	Oktaedrik

Kompleks əmələ gəldikdə kompleksəmələgətiricinin d -orbital-
 larında elektronların paylanması izolə olunmuş ionda olduğu kimi qala
 bilər və ya dəyişə bilər (cədvəl 14). Göstərilən misallarda mis, nikel

$[NiCl_4]^{2-}$ və kobalt $[CoF_6]^{3-}$ ionunda kationların elektron quruluşunu saxlayırlar. Digər komplekslərdə isə elektronların cütləşməsi baş verir. Boşalmış elektron orbitalları liqandlarla σ -rabitələrin əmələ gəlməsində iştirak edirlər. 14-cü cədvəldən göründüyü kimi oktaedrik komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı hibridləşmə və ya daxili $(n-1)d$ -orbitallarının ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$), həm də xarici nd -orbitallarının ($[CoF_6]^{3-}$) iştirakı ilə baş verə bilər. 14-cü cədvəldə kompleksmələgətiricinin öz elektron cütləri bütöv oxlarla, liqandların donor-akseptor σ -rabitəsi əmələ gətirən elektronları isə punktirli oxlarla göstərilmişdir. sp^3d^2 tip-
li xarici orbital hibridləşməsi zamanı rabitələr daha iri ölçülü və sıxlığı az olan $4d$ -orbitalları vasitəsilə yaranır. Bu zaman elektron buludlarının örtülmə dərəcəsi azdır və liqandların kompleksmələgətirici ilə əlaqələri daxili hibridləşməyə nisbətən zəifdir. Ona görə də $[CoF_6]^{3-}$ kompleksində flüor ionlarının əvəz olunması asan baş verir və $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kompleksinə nisbətən daha reaksiyaqabiliyyətlidir. 14-cü cədvəldə komplekslərin elektron quruluşu onların maqnit xassələrini düzgün əks etdirir. Məsələn, $[Cu(NH_3)_2]^+$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kompleksləri diamagnetikdir, onlarda cütləşmiş elektronlar yoxdur. Onların əksinə olaraq, $[NiCl_4]^{2-}$ və $[CoF_6]^{3-}$ isə paramaqnit xassəlidir. Bu zaman birləşmələrin paramaqnetizmi cütləşmiş elektronların sayına mütənəsbidir.

VRN neytral liqand və oksidləşmə dərəcəsi sıfır olan mərkəzi atomdan əmələ gələn kompleksləri də izah etməyə imkan verir, məs., metalların karbonilləri.

VRN-nin çatışmayan cəhətləri: 1) bu üsul heç də bütün komp-



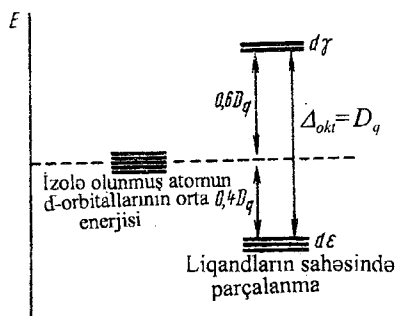
Şəkil 64. Liqandların oktaedrik sahəsində kompleksmələgətiricinin d -orbitallarının orientasiyası

leks birləşmələri izah edə bilmir. Məs., VRN-də çoxmərkəzli kompleks birləşmələrə ümumiyyətlə baxılır; 2) VRN kompleks birləşmələrin optiki xassələrini izah edə bilmir, çünki həyəcanlanmış halları nəzərə almır.

Kristallik sahə nəzəriyyəsi (KSN)

KSN Kossel və Maqнусun elektrostatik nəzəriyyəsinin kvant-mexanikası əsasında inkişafıdır. KSN-ə görə, kompleksin nüvəsi və liqandlar arasındakı rabitə ion¹ və ya ion-dipol xarakterlidir. Bu zaman kompleksmələğətiricinin elektron quruluşu dəqiq nəzərə alınır, liqandlara isə elektrostatik sahə yaradan struktursuz yüklü nöqtələr kimi baxılır. KSN-də liqandların sahəsinin təsiri altında kompleksmələğətiricidə baş verən dəyişikliklərə xüsusi diqqət yetirilir. İzolə olunmuş metal atom və ya ionları üçün xarakterik orbitalların cırılması liqandların qeyri-sferik sahəsində qismən aradan qalxır. Cırılmanın itməsinin səbəbi d-orbitallarının formasının fərqli olması və onların fəzada orientasiyasıdır. 64-cü şəkildə oktaedrik kompleksdə kompleksmələğətiricinin d- orbitallarının yerləşməsi göstərilmişdir.

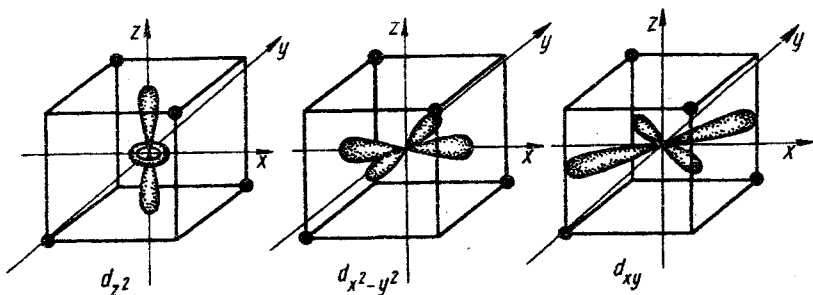
d_{z^2} və $d_{x^2-y^2}$ orbitallarının elektron qatılığı koordinat oxları boyunca yönəlmişdir. d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalları isə oxlar arası istiqamətdə yönəlmişlər. Ona görə də d_{z^2} və



Şəkil 65. Oktaedrik sahədə kompleksmələğətiricinin d-orbitallarının energetik səviyyələrinin parçalanma diaqramı

$d_{x^2-y^2}$ orbitallarının elektronları (d γ ilə işarə edilənlər) $d\epsilon$ adlanan digər üç orbitalın elektronlarına nisbətən mənfi yüklü liqandlar tərəfindən daha çox itələnilir. Nəticədə $d\gamma$ -orbitallarının enerjisi artır, $d\epsilon$ -orbitallarının isə azalır, yəni energetik parçalanma baş verir (şək.65). Bu halda $d\gamma$ -orbitalları ikiqat, $d\epsilon$ -orbitalları isə üçqat cırılırlar. $d\epsilon$ və $d\gamma$ orbitalları ara-

¹ İon rabitəsi dedikdə, kation-kompleksmələğətirici ilə anionlar-liqandlar arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsir başa düşülür.

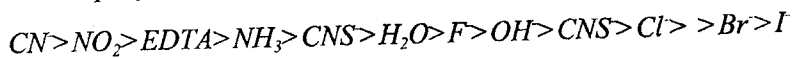


Şəkil 66. Liqandların tetraedrik sahəsində kompleksmələğətiricinin d-orbitallarının yerləşməsi

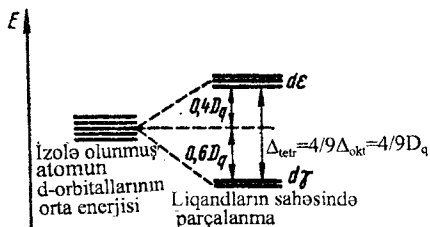
sındakı energetik fərq parçalanma enerjisi adlanır və $D_q = \Delta_{okt}$ kimi işarə olunur. Orbitalların orta enerjisi dəyişməz olduğundan üçqat cırılmış $d\varepsilon$ -orbitallarının enerjisinin azalması ikiqat cırılmış $d\gamma$ -orbitallarının enerjisinin yüksəlməsi ilə kompensə olunmalıdır. Ona görə də liqandların sahəsində $d\gamma$ -orbitalları cırılmış d -orbitalların orta enerjisindən $0,6D_q$ yuxarıda, $d\varepsilon$ -orbitalları isə $0,4D_q$ aşağıda yerləşirlər. Tetraedrik kompleksdə (şək. 66) d_{z^2} və $d_{x^2-y^2}$ orbitalları liqandlardan daha zəif itələnilirlər, ona görə də d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} orbitallarına nisbətən daha aşağı enerjiyə malik olurlar.

Liqandların tetraedrik sahəsi üçün energetik parçalanma 67-ci şəkildə verilmişdir.

Digər simmetriya sahələri daha müəkkəb parçalanma mənzərəsi verir. Kristallik sahənin güc ölçüsü olan energetik parçalanma kəmiyyəti Δ əmələ gələn kompleks hissəciklərin təbiətindən və sahənin simmetriyasından asılıdır. 3d-metallarının komplekslərindən 4d və 5d-metallarının komplekslərinə keçdikdə eyni liqandların iştirakında parçalanma enerjisi 30-80% yüksəlir – daha ağır ionlar böyük radiuslara və yüksək polyarlaşma qabiliyyətinə malik olurlar. Eyni bir kompleksmələğətiricinin müxtəlif liqandlarla əmələ gətirdiyi komplekslərdə parçalanma aşağıdakı ardıcılıqla zəifləyir:



Liqandların onların yaratdığı kristallik sahədə bu yerləşmə ardıcılığı *spektrokimyəvi sıra* adlanır, çünki o komplekslərin udma spektrlərinin göstəricilərinə əsasən alınmışdır.



Şəkil 67. Tetraedrik sahədə d-orbitalların energetik səviyyələrinin parçalanması

Kompleksəmələgətiricinin elektronlarının parçalanmış energetik səviyyələrdə paylanması zəif sahədə aşağıdakı ümumi qayda və prinsiplərə tabe olur:

a) enerjinin minimumluq prinsipi;

b) Hund qaydası;

c) Pauli prinsipi.

Lakin güclü sahələrdə elektronların sayı kifayət qədər olduqda aşağı enerjili orbitallar

əvvəlcə bir elektronla, sonra isə iki elektronla tutulur (cütləşmə). Yalnız bundan sonra yüksək enerjili elektron orbitalları dolmağa başlayır. Elektronların cütləşməsi müəyyən enerji ($E_{cüt}$) tələb edir, çünki o elektronları nüvəətrafı fəzanın eyni bir sahəsində olmağa məcbur edir, bu isə elektronlar arasında itələnməni gücləndirir. Cütləşmə enerjisinin qiyməti kvant-mexaniki metodlarla hesablanır və spektral nəticələrdən təcrübi olaraq təyin oluna bilər. Elektronların cütləşmə enerjisi qruplar üzrə kompleksəmələgətiricinin atom kütləsinin artması ilə azalır, çünki baş kvant ədədinin artması ilə orbitalların deformasiya qabiliyyəti artır və ona görə cütləşmiş elektronlar arasında qarşılıqlı itələnmə zəifləyir.

Hər bir konkret halda orbitalların elektronlarla dolması parçalanma və cütləşmə enerjilərinin qiymətlərinin nisbətindən asılıdır. $\Delta < E_{cüt}$ (zəif sahə) olduqda elektronlar müxtəlif orbitalları tuturlar və onların spinləri paralel olur. Bu halda kompleks *yüksəkspinli* kompleks adlanır. $\Delta > E_{cüt}$ olduqda isə (güclü sahə) elektronlar *dε-səviyyələrində*¹ cütləşirlər, nəticədə *aşağıspinli* komplekslər əmələ gəlir. Nəhayət, $\Delta = E_{cüt}$ olduqda hər iki hal (yüksək- və aşağıspinli) eyni ehtimallıdır. Akvokomplekslərdə birinci sıra keçid metallarının ionları üçün orta cütləşmə enerjisi parçalanma enerjisindən xeyli yüksəkdir və onlar yüksəkspinli, paramaqnit olmalıdırlar. Təcrübə göstərir ki, doğrudan da belədir.

Oktaedrik $[CoF_6]^{3-}$ və $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kompleksləri əmələ gəldikdə Co^{3+} ionunun d-elektronlarının paylanmasına baxaq. İzolə olunmuş

¹ Liqandların oktaedrik yerləşməsi üçün

Co^{3+} ionunda xarici elektronlar aşağıdakı kimi yerləşir:



F liqandlarının zəif sahəsində parçalanma enerjisi kiçik olur: $\Delta < E_{cüt}$ və Co^{3+} orbitallarında liqandlarla tutulma sərbəst ionda olduğu kimidir. Ammonyak molekulları tərəfindən yaradılan (spektrokimyəvi sıra) güclü sahədə $\Delta > E_{cüt}$ olur və Co^{3+} ionunun elektronlarının yalnız d -orbitallarında yerləşməsi energetik cəhətdən daha əlverişlidir. Buna uyğun olaraq $[CoF_6]^{3-}$ kompleksi yüksəkspinli, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ isə aşağıspinlidir. Bu halda birinci kompleksdə sp^3d^2 , ikincidə isə d^2sp^3 hibridləşməsi baş verir. Nəticədə $[CoF_6]^{3-}$ kompleksi paramaqnit, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ isə diamaqnitdir.

Kompleksmələğətiricinin energetik səviyyələrinin parçalanması maqnit xassələri ilə yanaşı kompleks birləşmələrin rənginin izahı üçün də istifadə oluna bilər. Fərz edək ki, kompleksmələğətirici əsasən $d\varepsilon$ -orbitallarında yerləşən (oktaedrik koordinasiya) elektronlara malikdir. Belə kompleksə $d\varepsilon$ və $d\gamma$ səviyyələri arasındakı enerji fərqi bərabər enerji kvantu verildikdə o udular, elektron isə $d\gamma$ səviyyəsinə keçər. Həyəcanlanma halı qısa müddət davam edir və sistem əvvəlki vəziyyətinə qaydır. Bu proses fasiləsiz baş verir. Lakin o, müəyyən enerjili kvantların udulması ilə əlaqədar olduğundan şüa seçici udulacaq. Deməli, kompleks birləşmə rəng alacaq.

Bu qanunauyğunluqlar, məs., titanın Ti^{3+} duzlarının sulu məhlullarında müşahidə olunur. Məs., $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ionunda yeganə d -elektronu $d\varepsilon$ orbitalından $d\gamma$ orbitalına (ışığı udaraq) keçir, bu isə kompleksin bənövşəyi rəngli olmasını şərtləndirir. Beləliklə, kompleksin rəngi parçalanma enerjisinin Δ qiyməti ilə əlaqədardır (şəkil 65). Parçalanma enerjisinin artması ilə kompleksin rəngi spektrin infraqırmızı sahəsindən ultrabənövşəyi sahəsinə doğru dəyişir.

KSN, VRN-də olduğu kimi kompleks birləşmələr kimyasının əsas faktlarını keyfiyyətcə izah edir: koordinasiya ədədi; fəza quruluşu; maqnit və optiki xassələr. Lakin KSN-nin bir sıra çatışmazlıqları vardır. KSN rabitələrin ion xarakterli olması fikrinə əsaslanmaqla deformasiya olunmayan və ya az polyarlaşan liqandlara malik komp-

lekslər üçün göstərilən xassələrin təcrübi qiymətlərinə yaxın nəticələr verir. Çünki belə komplekslərdə rabitənin kovalentlik payı yüksək olmur. Kovalentlik payı çox olan komplekslər üçün isə KSN əsasında hesablanmış qiymətlər təcrübi nəticələrə uyğun gəlmir.

KSN yalnız kompleksmələğətiricinin (*d*-element) sərbəst elektronlara malik olduğu kompleks birləşmələrə tətbiq edilə bilər. Ona görə də KSN nəinki qeyri-keçid elementlərinin, hətta keçid elementlərinin də bir çox komplekslərini (Sc^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} və s.) öyrənməyə imkan vermir. Bundan başqa, mərkəzi atomun elektron quruluşunun xüsusiyyətlərini ətraflı araşdırdığı halda KSN nə liqandların quruluş xüsusiyyətlərini, nə də onların bəzilərinin π -rabitələr əmələ gətirməyə meylliliyini nəzərə almır.

KSN-nin əsas çətinliyi ondadır ki, o, kompleksmələğətirici-liqand rabitələrinin qismən kovalent xarakterini nəzərə almır. Ona görə də rabitənin kovalent payı ilə əlaqədar olan bütün effektlər sadə KSN metodunda izahsız qalır.

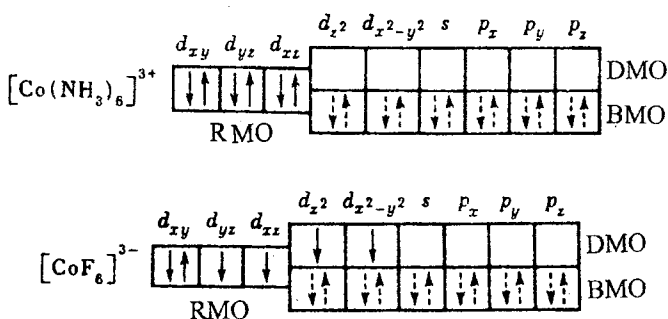
KSN-nin təkmilləşmiş modelində elektrostatik qarşılıqlı təsir orbitalların örtülməsi ideyası ilə tamamlanır və bu, liqandların sahə nəzəriyyəsi (LSN) adlanır. Bu nəzəriyyə (LSN) adi oksidləşmə dərəcələrində olan keçid metallarının elektron orbitallarının örtülməsinin çox yüksək olmadığı bir çox komplekslərinə müvəffəqiyyətlə tətbiq olunur. Örtülmənin yüksək olduğu bu cür komplekslər isə KSN və LSN ilə izah edilə bilmir. Belə komplekslərin təsviri üçün MO metodundan istifadə etmək lazımdır.

Molekulyar orbitallar nəzəriyyəsi (MON)

MON-da yalnız kompleksmələğətiricinin deyil, həm də liqandların elektron quruluşunun xüsusiyyətləri tam nəzərə alınır. Burada kompleksə, onu təşkil edən ayrı-ayrı atom və molekulaların fərdi xüsusiyyətlərini itirdiyi vahid kvant-mexaniki sistem kimi baxılır. Sistemin valent elektronları kompleksmələğətiricinin nüvəsini və kompleksin tərkibinə daxil olan bütün liqandları əhatə edən çoxmərkəzli molekulyar orbitallarda yerləşir. Hər bir elektronun hərəkəti nüvələrin vəziyyəti və bütün elektronların hərəkət xarakteri ilə müəyyən olunur. Ən mühüm nəticələr bielektronlu yaxınlaşma çərçivəsində alınmışdır.

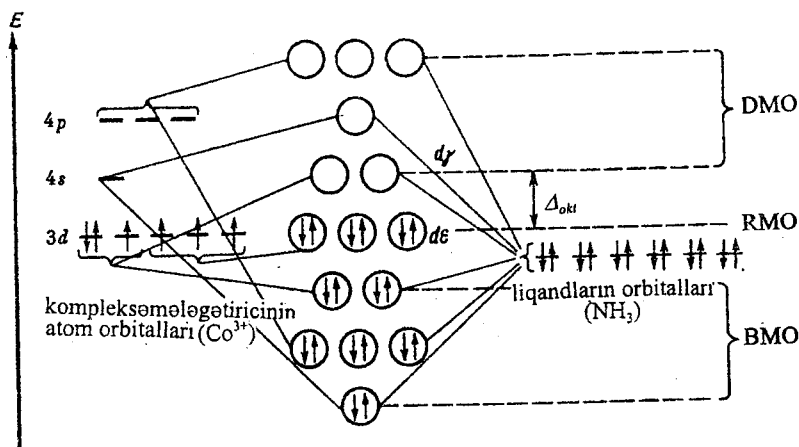
Keçid metallarının liqandları π -rabitələr əmələ gətirməyə meylli

olmayan oktaedrik komplekslərinə baxaq. Liqandların altı, kompleks-
mələğətiricinin doqquz atom orbitallarından on beş MO əmələ gəlir.
 σ -rabitələrin əmələ gəlməsi üçün altı orbital – d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_y , p_z
əlvərişlidir, çünki bu orbitalların qolları mərkəzi atomla liqandı birləş-
dirən düz xətt boyunca yerləşir. Qalan üç orbital (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) isə rabitə
yaratmayandır. Çünki onların elektron buludları liqandlar arasına
yönəliirlər və bu orbitalların enerjisi praktiki olaraq dəyişmir. Əgər
orbitalların VRN-də qəbul olunmuş təsvirlərindən istifadə edilərsə və
bu təsvirlərə dağıcı orbitalar da əlavə edilərsə, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ və
 $[CoF_6]^{3-}$ komplekslərinin sxemi aşağıdakı şəkildə olar:



Birinci kompleksdə altı elektron üç RMO-nu tutur. d^2sp^3 –hib-
ridləşməsinə uyğun olan altı BMO liqandların elektronları ilə
(hərəsindən 2) tutulur. Nəhayət, diamagnet xassəli $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ komp-
leksində altı DMO vakant qalır. VRN-də yüksəkspinli $[CoF_6]^{3-}$ komp-
leksi üçün sp^3d^2 - hibridləşməsi postulə edilmişdir, çünki bütün $3d$ -orbi-
talları tutulmuşdur. MON-da $4d$ – orbitallarını istifadə etmək vacib de-
yil, çünki kompleksmələğətiricinin elektronları DMO-da yerləşə
bilər.

68-ci şəkildə oktaedrik kompleksin energetik diaqramı verilmiş-
dir. Belə diaqram kompleks birləşmələrin maqnit və optiki xassələrini,
bir sıra başqa xassələrini izah edir. 68-ci şəkildən görünür ki, komplek-
sin təsviri MON-da KSN-ə nisbətən daha dolğundur. Məsələn, oktaed-
rik kompleks üçün MON 15 MO nəzərə aldığı halda, KSN yalnız beş
 d -orbitallarını nəzərə alır. KSN-in de -orbitallarına MON-un energetik
diaqramında üçqat cırılmış RMO, $d\gamma$ -orbitallarına isə ikiqat cırılmış
DMO uyğun gəlir. MON-da energetik parçalanma kovalent rabitələrin



Şəkil 68. Oktaedrik $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksinin energetik səviyyələrinin diaqramı

əmələ gəlməsi və mərkəzi atomla liqandların orbitallarının qarşılıqlı örtülməsi nəticəsində baş verir. Elektron buludlarının qarşılıqlı örtülməsi nə qədər çox olarsa, parçalanma enerjisinin Δ qiyməti bir o qədər yüksək olar. KSN-də olduğu kimi, MON-da elektronların $d\epsilon$ və dy - orbitalları üzrə paylanmasına parçalanma və cütləşmə enerjilərinin nisbətindən asılı olaraq baxılır. Rabitə enerjiləri elektronların uyğun BMO-dan qopma enerjiləri əsasında qiymətləndirilə bilər. Məsələn, energetik cəhətdən $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksi $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksinə nisbətən daha əlverişlidir, çünki birinci halda BMO-da 12, ikinci halda isə cəmi 10 kompensə olunmamış elektron yerləşir.

Əgər elektron işıq kvantı udaraq $d\epsilon$ -səviyyəsindən dy -ya keçərsə, KSN-də *d-d spektrləri* adlanan udma zolaqları yaranır. MON-da bu keçid spektrləri elektronların liqandlar yaxınlığında lokallaşmış BMO-dan kompleksəmələgətiricinin RMO və ya dağıdıcı molekulyar orbitallarına keçidləri ilə əlaqədar olaraq, işıq enerjisinin udulmasının nəticəsi kimi izah edilir.

Bu zolaqlar, adətən spektrin ultrabənövşəyi sahəsində yerləşirlər və böyük intensivliklə xarakterizə olunurlar. Dövri sisteminin *d*-yarımqruplarında kompleksəmələgətiricinin sıra nömrəsi artıqca udma zolaqlarının maksimumları qısadalğalı sahəyə doğru yönəlir. Bu, yuxa-

rıdan aşağıya doğru sistemin d -elementlərinin yüksək oksidləşmə dərəcələrinin davamlılığının artması ilə əlaqədardır.

π -əlaqələnməsinin nəzərə alınmasının mümkünlüyü və onun kompleksin davamlılığına müsbət təsiri MON-un mühüm xüsusiyyətlərindəndir. Liqadların σ -rabitələrdə iştirak etməyən π -orbitalları ilə kompleksəmələgətiricinin rabitə yaratmayan de -orbitallarının qarşılıqlı təsiri parçalanma parametrlərinin Δ artmasına gətirib çıxarır. Bir sıra hallarda π -əlaqələnmə Δ parametrinin qiymətini o qədər artırır ki, bu, aşağıspinli kompleks əmələ gəlməsinə səbəb olur. Beləliklə, MON-a görə parçalanma enerjisinin artması KSN-dən fərqli olaraq kristallik sahənin gücünün artması ilə deyil, əlavə π -əlaqələnmə hesabına kovalent rabitənin daha da güclənməsi ilə əlaqələndirilir.

VI FƏSİL

KİMYƏVİ PROSESLƏR HAQQINDA TƏLİM

Kimyəvi prosesin baş vermə xarakteri və dinamikasının öyrənilməsi kimyanın əsas məsələlərindən biri hesab edilməlidir. Çünki bu məsələnin həlli lazımi xassələr kompleksinə malik yeni materialların yaradılmasının optimal yollarını tapmağa imkan verir. Bu, yalnız kimyanın nəzəri əsaslarının inkişafı və dərinləşdirilməsi üçün deyil, həm də onun nailiyyətlərinin praktikada istifadə olunması üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

6.1. Kimyəvi termodinamika haqqında anlayış

Kimyəvi proseslərin öyrənilməsi bir sıra ardıcıl mərhələlərdən ibarətdir. Birinci mərhələdə prosesin yolunu və gedişinin zamandan asılılığını nəzərə almadan qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin yalnız başlanğıc və son hallarını araşdırmaq məqsəduyğundur. Proseslərə termodinamiki yanaşma məhz bundan ibarətdir. Kimyəvi termodinamika kimyəvi və fiziki-kimyəvi proseslərin öyrənilməsi üçün ümumi termodinamika qanunlarından istifadə edir. O, aşağıdakı bölmələrdən ibarətdir: termokimya; proseslərin öz-özünə getmə şərtləri; kimyəvi tarazlıq, məhlullar və faza keçidləri haqqında təlimlər.

Proseslərin öyrənilməsini asanlaşdırmaq üçün tədqiqat obyektlərini ətraf mühitdən izolə etmək lazımdır. Fəzadan ayrılmış belə cisimlər məcmusu *sistem* adlanır. Əgər sistemin tərkib hissələri arasında kütlə və istilik mübadiləsi mümkündürsə, belə sistem *termodinamik sistem* adlanır. Kimyəvi reaksiyanın baş verməsinin mümkün olduğu *kimyəvi sistem* termodinamik sistemin xüsusi halıdır. Əgər sistem və ətraf mühit arasında maddə və istilik mübadiləsi yoxdursa, belə sistemə *izolə edilmiş sistem* deyilir. Əgər maddə mübadiləsi yoxdursa, istilik mübadiləsi mümkündürsə, belə sistem *qapalı sistem* adlanır. Sistem və ətraf mühit arasında həm maddə, həm də istilik mübadiləsi varsa, buna *açıq sistem* deyilir. Bırfazalı sistem - *homogen*, bir neçə fazadan ibarət olan sistem isə - *heterogen* sistem adlanır. Homogen sistemdə baş verən reaksiyalar bütün həcm boyu yayılır və homogen reaksiya-

lar adlanır. Fazalar sərhəddində baş verən reaksiyalar isə heterogen reaksiyalar adlanır.

*Sistemin halı onun xassələri ilə müəyyən olunur. Bu xassələr *intensiv* və *ekstensiv* olmaqla iki yerə bölünür. İntensiv parametrlər (temperatur, təzyiq, qatılıq və s.) sistemin istənilən nöqtəsini xarakterizə edən parametrlərdir. Ekstensiv parametrlər isə maddənin miqdar və ya kütləsindən asılı olur. Məs., həcm, enerji. Bu parametrlərin qiyməti sistemin verilmiş nöqtəsində heç bir əhəmiyyət kəsb etmir. Həm intensiv, həm də ekstensiv xassələr üçün fiziki kəmiyyətlərin ölçü vahidlərinə zaman daxil deyil. Bu onunla izah olunur ki, termodinamika tarazlıq proseslərini öyrənir. Sistemin halını analitik olaraq onun bütün parametrlərini əlaqələndirən hal tənliyi ilə ifadə etmək olar:

$$f(p, V, T) = 0$$

tənliyinin konkret forması yalnız ən sadə obyektlər üçün məlumdur. Məs., Mendeleyev-Klapeyron tənliyi (II.1) ideal qazın hal tənliyidir.

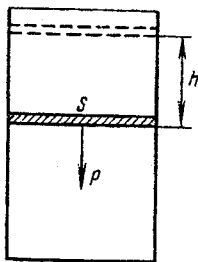
Əksər sistemlər üçün hal tənliyinin konkret forması məlum olmadığından onların öyrənilməsi üçün *hal funksiyalarından* istifadə olunur. **Hal funksiyası** dedikdə, *qiyməti sistemin termodinamik xassələri ilə birqiymətli təyin edilən istənilən fiziki kəmiyyət başa düşülür*. Hal funksiyaları arasında *xarakteristik funksiyalar* xüsusi yer tutur. Onlar vasitəsilə sistemin bütün termodinamik xassələrini aşkar şəkildə ifadə etmək mümkündür.

Sistemin ən mühüm fundamental hal funksiyalarından biri sistemin tam enerjisidir (E). Sistemin tam enerjisi onun hərəkətini xarakterizə edən kinetik enerjinin (E_{kin}), xarici sahələrin təsirini xarakterizə edən potensial enerjinin (E_{pot}) və daxili enerjinin (U) cəminə bərabərdir:

$$E = E_{kin} + E_{pot} + U$$

Termodinamikada hesab edilir ki, sistem nisbi sükunət halındadır ($E_{kin}=0$) və ona xarici sahələrin təsiri olduqca zəifdir ($E_{pot}=0$). Onda, sistemin tam enerjisi onun daxili enerjisi ehtiyatı ilə müəyyən olunur ($E=U$).

Daxili enerjinin bütün tərkib hissələrinin miqdarı hesablanması mümkün deyil, lakin sistemin termodinamik analizi üçün buna ehtiyac yoxdur. Çünki sistemin bir haldan digər hala keçidi zamanı daxili enerjinin dəyişməsinə bilmək kifayətdir. Enerjinin saxlanması qanununa görə, əgər sistem ətraf mühitlə istilik mübadiləsində olmazsa, onun



Şəkil 69. Həcmi genişlənmə işinə aid illüstrasiya

daxili enerji ehtiyatı dəyişməz qalır. İzolə edilmiş sistemdə proseslərin gedişi zamanı daxili enerjinin yalnız sistemin tərkib hissələri arasında paylanması baş verə bilər.

Sistemə verilən istilik miqdarı daxili enerjinin artmasına və xarici qüvvələrə qarşı iş görülməsinə sərf olunur:

$$Q = \Delta U + A \quad (VI.1)$$

(VI.1) tənliyi enerjinin saxlanma qanununun – termodinamikanın I qanununun riyazi ifadəsidir. Xarici qüvvələrə qarşı görülən işin fiziki mənasını əyani təsvir etmək üçün içərisində qaz olan, porşenlə təchiz edilmiş silindrdən ibarət olan sistemə baxaq (şek. 69). Fərz edək ki, porşen sürtünməsiz hərəkət edir. Əgər porşen hərəkətsiz olarsa ($V = \text{const}$), onda sistemə verilən istilik tamamilə daxili enerjinin artmasına sərf olunur:

$$Q_v = \Delta U, \quad (VI.2)$$

çünki $V = \text{const}$ olduqda, qazın həcmi genişlənmə işi sıfıra bərabər olur. Əgər porşen mütəhərrik olarsa, onda sistemə istilik verildikdə qaz genişlənərək müəyyən iş görür

$$A = Fh = pSh,$$

burada F -porşenə təsir edən qüvvə, h - porşenin yerdəyişmə hündürlüyü, p -təzyiq, S - porşenin sahəsidir. $Sh = \Delta V$ -həcm dəyişməsi olduğundan,

$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1).$$

Bu, təzyiqin sabit olduğu hala və ya izobar prosesə uyğundur ($p = \text{const}$). Onda,

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1) \quad \text{olar.}$$

Əgər sistemin başlanğıc və son hallarındakı daxili enerjini müvafiq olaraq U_1 və U_2 ilə işarə etsək, onda

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

yazmaq olar. Buradan,

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

və ya

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Yeni funksiya daxil edək:

$$U + pV = H \quad (\text{VI.3})$$

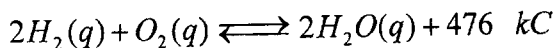
Bu funksiya (H) **entalpiya** adlanır. Entalpiya, daxili enerji kimi hal funksiyasıdır. Beləliklə, $p = \text{const}$ olduqda sistemə verilən istilik Q sistemin entalpiyasının artmasına sərf olunur:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (\text{VI.4})$$

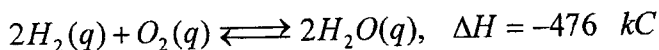
(VI.2) və (VI.4) ifadələrinin müqayisəsindən görünür ki, entalpiya hal funksiyası olub, sabit təzyiqdə baş verən proseslərin termodinamik təsviri zamanı daxili enerjiyə ekvivalentdir.

6.2. Ekzotermik və endotermik reaksiyalar. Termokimyayın əsasları

Kimyəvi qarşılıqlı təsir, bir qayda olaraq, istilik effekti ilə müşahidə olunur. Bu zaman istilik həm ayrılı, həm də udula bilər. *İstiliyin ayrılması ilə gedən reaksiyalar ekzotermik, udulması ilə gedən reaksiyalar - endotermik reaksiyalar adlanır.* İstilik effekti nəzərə alınan reaksiya tənliklərinə *termokimyəvi tənliklər* deyilir. Məs.,

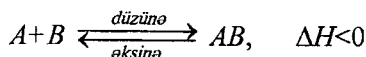


reaksiyasının istilik effektinin yalnız mütləq qiyməti deyil, işarəsi də göstərməlidir. Reaksiyanın istilik effektinin işarələnməsinin tarixən iki üsulu olmuşdur: termokimyəvi və termodinamik. Birincidə ekzotermik reaksiyanın istilik effekti müsbət, endotermik reaksiyanın istilik effekti isə mənfi qəbul edilir. Termodinamikada isə əks işarələr sistemi qəbul edilmişdir, yəni sistem tərəfindən udulan istilik müsbət, sistemin ətraf mühitə verdiyi istilik isə mənfi hesab edilir. İşarələnmənin termodinamik sisteminde reaksiyanın istilik effekti (proses $p = \text{const}$ şəraitində gedərsə) sistemin entalpiyasının dəyişməsinə bərabərdir. Bu halda yuxarıda göstərilən termokimyəvi reaksiya aşağıdakı kimi yazılır:



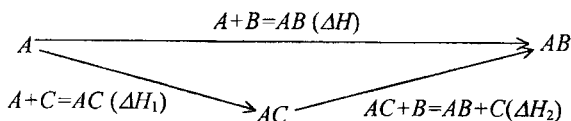
Hazırda istilik effektinin ifadə olunmasının termodinamik qaydası əsas götürülür və biz də bu qaydaya əsaslanacağıq: endotermik reak-

siyanın istilik effekti sistemin entalpiyasını artırır ($\Delta H > 0$), ekzotermik reaksiyada isə əksinə olur ($\Delta H < 0$). Adətən, kimyəvi reaksiyalar sabit təzyiqdə ($p = \text{const}$), açıq sistemlərdə aparılır. Lakin bəzən reaksiyanı qapalı germetik qurğularda aparmaq lazım gəlir ki, bu zaman $V = \text{const}$ şəraiti gözlənilir. İzobar şəraitdə ($p = \text{const}$) gedən döner reaksiyaya baxaq:



Düzünə reaksiya entalpiyanın azalması ilə gedir və ekzotermik prosesdir (şək. 70, a). Əks proses isə entalpiyanın artması ilə gedir və endotermik prosesdir (şək. 70, b). Maddənin əmələ gəlməsi zamanı ayrılan istilik, həmin maddənin eyni miqdarının ilkin tərkib hissələrinə parçalanması zamanı udulan istiliyə bərabərdir. Bu müddəyə materiya və enerjinin saxlanması qanununun xüsusi halı kimi baxıla bilər. Bu, *Lavuazye-Laplas qanunu* adlanır.

Hess (1840) tərəfindən verilmiş termokimyayın əsas qanunu termokimyəvi qanunauyğunluqların daha dərin ümumiləşdirilməsidir: *kimyəvi reaksiyaların istilik effektləri onların aralıq mərhələlərindən asılı olmayıb, başlangıç maddələrin və reaksiya məhsullarının təbiəti və halı ilə müəyyən olunur*. Yuxarıda (§6.1) göstəriləni kimi bu qanun (Hess qanunu) sabit həcmdə və ya sabit təzyiqdə gedən reaksiyalar üçün doğrudur. Hess qanununu aşağıdakı sxemlə göstərmək olar:



Burada AB birləşməsinin əmələ gəlməsi iki yolla təsvir edilir: a) komponentlərdən birbaşa sintez; b) mərhələli- əvvəlcə aralıq AC birləşməsi əmələ gəlir, sonra o, B maddəsi ilə reaksiyaya girərək eyni son məhsulu əmələ gətirir. Hess qanununa görə AB birləşməsinin birbaşa sintezinin istilik effekti aralıq məhsulun iştirak etdiyi reaksiyaların istilik effektlərinin cəminə bərabərdir:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Hess qanunundan belə çıxır ki, *temperatur və təzyiqin verilmiş qiymətlərində bəsit maddələrdən bir mol birləşmənin əmələ gəlmə reaksiyasının istilik effekti - əmələgəlmə istiliyi* onun alınma üsulundan

asılı deyil. Termodinamikada standart şərait olaraq $T = 298 \text{ K}$ və $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ qəbul edilir. Birləşmələrin standart şəraitdə əmələgəlmə istiliyi – standart əmələgəlmə istiliyi adlanır ($\Delta H_{f,298}^0$) və termodinamik kəmiyyətlər cədvəlinə daxil edilir. Məsələn olaraq, V qrupun p elementlərinin hidridlərinə baxaq. VA qrup elementlərinin hidridlərinin əmələgəlmə entalpiyası:

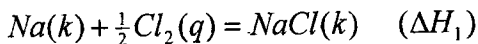
Birləşmə	$\text{NH}_3(g)$	$\text{PH}_3(g)$	$\text{AsH}_3(g)$	$\text{SbH}_3(g)$
$\Delta H_{f,298}^0$	-46,15	+12,96	+66,38	+145,0

Bu sırada ammonyakın əmələ gəlməsi ekzotermik prosesdir ($\Delta H < 0$). Sonrakı üç hidrid isə endotermik reaksiya ($\Delta H > 0$) nəticəsində əmələ gəlir və bu zaman ekzotermik effektin mütləq qiyməti qrup üzrə yuxarıdan aşağıya doğru artır. Beləliklə, qaz halında ammonyak davamlı birləşmədir, PH_3 və AsH_3 isə davamsız birləşmədir. SbH_3 isə əmələ gələn anda parçalanır, onun əmələgəlmə istiliyi yalnız dolayı yolla hesablanır.

Hess qanununun kristal qəfəs enerjisinin hesablanması üçün tətbiqinə baxaq.

Bir mol kristallik natrium-xloridin əmələ gəlməsi iki yolla göstərilə bilər:

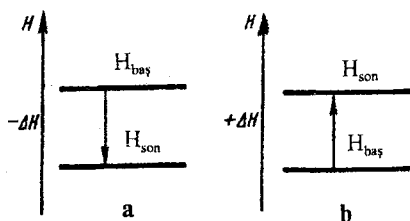
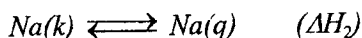
I. Elementlərdən birbaşa sintez:



$\Delta H_1 = -411,7 \text{ kC/mol}$ – natrium xloridin standart əmələgəlmə istiliyidir;

II. Qaz halında ionlardan kristalın əmələ gəlməsi ilə nəticələnən hipotetik çoxpilləli proses:

a) metallik natriumun atomlara parçalanması

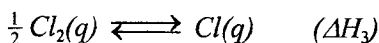


Şəkil 70. Sistemin entalpiyasının dəyişməsi:

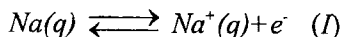
a- ekzotermik proses ($\Delta H < 0$);

b- endotermik proses ($\Delta H > 0$)

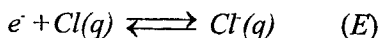
$\Delta H_2 = 107,8 \text{ kC/mol}$ –metallik natriumun standart sublimasiya istiliyidir;
b) xlor qazının atomlara dissosiasiyası:



$\Delta H_3 = 120,8 \text{ kC/mol}$ –xlorun standart atomlaşma istiliyidir;
c) qaz halında natriumun ionlaşması:

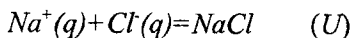


$I = 501,6 \text{ kC/mol}$ –qaz halında natriumun ionlaşma enerjisidir;
ç) atomar xlorun ionlaşması:



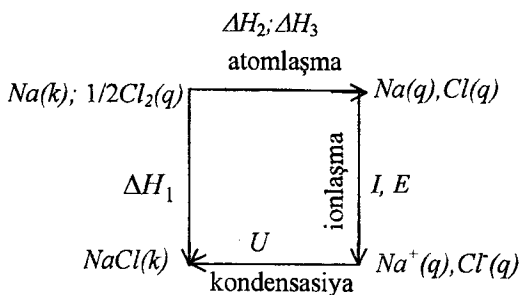
$E = -369,8 \text{ kC/mol}$ – xlorun elektronahərisliyidir.

d) qaz halında ionların qarşılıqlı təsirdə olub, kristallik NaCl əmələ gətirməsi:



U – natrium xloridin kristal qəfəs enerjisidir.

Bu dairəvi prosesi sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar (Born-Haber tsikli):



Hess qanunu əsasında yazmaq olar:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + I + E + U$$

$$-411,7 = 107,8 + 120,8 + 501,6 - 369,5 + U$$

Buradan $U = -772,4 \text{ kC/mol}$. Göründüyü kimi natrium xloridin qəfəs enerjisi çox böyük ekzotermik kəmiyyətdir. Bu, NaCl -in yüksək stabilliyinin göstəricisidir.

6.3. Kimyəvi proseslərin istiqaməti. Entropiya. Sərbəst enerji

Enerjinin saxlanması qanunu və ondan çıxan nəticələr reaksiyanın enerji balansını müəyyən etməyə imkan verir, lakin prosesin xarici qüvvələrin təsiri olmadan öz-özünə getmə istiqamətini göstərə bilmir. Hal funksiyaları ΔH və ΔU da prosesin istiqamətini təyin etməyə imkan vermir. Onlar yalnız izolə olunmuş sistemlərin enerjisinin sabit olduğunu göstərir.

Termodinamikanın I qanunu əsasında proseslərin istiqamətini təyin etmək cəhdlərindən biri Bertlo (1867) prinsipidir. Bu prinsipə görə, kimyəvi reaksiyalar öz-özünə istilik ayrılması istiqamətində gedə bilər (müasir terminologiyaya, əsasən, entalpiyanın azalması istiqamətində: $\Delta H < 0$).

Prosesin istiqamətini qabaqcadan təyin etmək üçün yeni hal funksiyası daxil etmək lazımdır. Yeni funksiyanın fiziki mənasını fərdi kristallik maddənin əriməsi misalında göstərmək olar. Ərimə sabit temperaturda baş verir və müəyyən miqdar istilik udulması (ΔH_{er} -ərimə entalpiyası) ilə müşayiət olunur. İstiliyin udulması sistemin daxili enerjisinin artırmalı və bu onun temperaturunun artmasında əks olunmalı idi. Lakin bu müşahidə olunmur. Beləliklə, ərimə prosesində temperaturun sabitliyini tənzimləyən faktor təsir göstərir. Bu vəziyyəti analitik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar

$$\Delta H_{\text{er}} = T_{\text{er}} \Delta S_{\text{er}},$$

burada ΔS_{er} -sistem tərəfindən udulan istiliyin (kC/mol·K) sərf olunması ilə gedən hansısa prosesi xarakterizə edən kəmiyyətdir. Ərimə entalpiyası hal funksiyası olduğu üçün ΔS_{er} də hal funksiyasıdır.

Kristalın əriməsi zamanı nizamlı kristal qəfəs dağılır və ərinti əmələ gəlir. Ərinti hissəciklərin nizamsız düzülüşü ilə xarakterizə olunur, yəni sistemdə nizamsızlığın artması müşahidə olunur. Eyni qayda nizamsızlığın artması dissosiasiya, buxarlanma, sublimasiya və başqa proseslərdə də baş verir. Beləliklə, proseslərin öz-özünə getmə kriteriyası rolunu sistemdə nizamsızlığın artması oynaya bilər. Nizamsızlıq ölçüsü S funksiyasıdır və *entropiya* adlanır.

S funksiyasının fiziki mənasına uyğun olaraq, aşağıdakı tərif vermək olar: *izolə edilmiş sistemdə proseslər öz-özünə entropiyanın artması istiqamətində gedirlər*. Beləliklə, əgər proses nəticəsində

$\Delta S > 0$ olarsa, prosesin gedişi termodinamiki olaraq mümkündür, əgər $\Delta S < 0$ olarsa, izolə edilmiş sistemdə prosesin öz-özünə getməsi mümkün deyil. Göstərilən müddəa izolə edilmiş sistemlər üçün termodinamikanın II qanununun mahiyyətini təşkil edir.

Izolə edilməmiş sistemlərdə entropiyanın azalması ilə müşahidə olunan proseslər də (məs., ərintinin kristallaşması, buxarın kondensləşməsi və s. prosesləri ətraf mühitə istiliyin verilməsi ilə baş verir) baş verə bilər. Entalpiya və entropiya faktorlarının qarşılıqlı təsirini nəzərə alan yeni hal funksiyası daxil edək. Bu funksiya aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{VI.5})$$

G -funksiyası -*Gibbs sərbəst enerjisi* adlanır və sərbəst dəyişənlər T və P olduqda xarakteristik funksiyadır. Bu funksiya sabit təzyiqdə sistemin davamlılıq ölçüsüdür. Sabit həcmdə sistemin halı analoji olaraq, *Helmhols sərbəst enerjisi* adlanan xarakteristik funksiya ilə ifadə oluna bilər:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (\text{VI.6})$$

ΔG və ΔF arasındakı münasibət ΔH və ΔU arasındakı münasibətə analojidir, yəni onlar bir-birindən həcmi genişlənmə işi qədər fərqlənirlər:

$$\Delta G - \Delta F = p\Delta V.$$

Sərbəst enerjinin dəyişməsinin işarəsinə əsasən prosesin öz-özünə getməsinin mümkünlüyü haqqında fikir söyləmək olar: əgər $\Delta G < 0$ olarsa, yəni qarşılıqlı təsir prosesində sərbəst enerjinin azalması baş verirsə, onda proses termodinamik olaraq mümkündür. Əgər $\Delta G > 0$ olarsa, onda prosesin baş verməsi mümkün deyil.

Beləliklə, bütün proseslər sərbəst enerjinin azalması istiqamətində öz-özünə gedə bilər. Bu müddəa həm izolə olunmuş, həm də açıq sistemlər üçün doğrudur. Reaksiyanın öz-özünə getməsi ($\Delta G < 0$) aşağıdakı şəraitlərdə mümkündür:

1) $\Delta H < 0$ (ekzotermik proses) və həm də $|\Delta H| > |T\Delta S|$, yəni ekzotermik proseslər zamanı ΔH və ΔG -nin işarələri (VI.5) ifadəsində üst-üstə düşür. Bu da prosesin getməsinin ΔS -in işarəsindən asılı olmadan mümkünlüyünü göstərir;

2) $\Delta H > 0$ (endotermik proses) və $|\Delta H| < T\Delta S$. Bu halda entalpiyanın artması entropiya faktorunun daha yüksək qiyməti ilə kompensə olunur. Bu hal yüksək temperaturlarda və ya qaz fazasında gedən pro-

seslərdə reallaşır, çünki bu hallarda entropiya kəskin dəyişir. Bertlo prinsipinin əksinə olaraq, endotermik proseslərin mümkünlüyü məhz bununla izah olunur. Bu prinsipə uyğun olaraq, entalpiyanın dəyişməsinin işarəsinə əsasən prosesin istiqaməti haqqında yalnız aşağıdakı hallarda fikir söyləmək olar:

a) $T \rightarrow 0$, $T\Delta S \rightarrow 0$ və $T\Delta S \ll \Delta H$ olduqda. Onda sərbəst enerji və entalpiya dəyişmələrinin işarəsi üst-üstə düşür;

b) Qarşılıqlı təsir zamanı entropiyanın cüzi dəyişdiyi kondensə olunmuş sistemlərdə. Belə sistemlərdə baş verən proseslərdə entropiya hiss olunacaq dərəcədə dəyişmir. Məs., bir kristallik maddə digər kristallik maddəyə çevrildikdə S kəskin arta bilməz. Ona görə də aşağı temperaturalarda kondensə olunmuş sistemlərdə yalnız ekzotermik reaksiyaların getməsi mümkündür ($\Delta H < 0$ olduqda $\Delta G < 0$).

Prosesin öz-özünə getməsi $\Delta H > 0$, $|\Delta H| > |T\Delta S|$ olduqda mümkün deyil. Onda $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$. ΔG -nin müsbət qiyməti prosesin öz-özünə getməsinin prinsipial olaraq qeyri-mümkünlüyünü göstərir. Çünki bu, termodinamikanın I və II qanunlarına zidd olardı.

Qeyd edilməlidir ki, ΔG -nin mənfi işarəsi prosesin öz-özünə getməsinin yalnız prinsipial mümkünlüyünü göstərir. Prosesin həqiqətən baş verməsi isə konkret şəraitdən və kinetik faktorlardan asılıdır.

6.4. Kimyəvi kinetika haqqında anlayış. Kimyəvi reaksiyaların sürəti

Termodinamik baxımdan proseslərin gedişinin zamandan asılılığını araşdırmaq mümkün deyil. Ona görə də kimyəvi proseslərin gedişinin zamandan asılılığı onların qanunauyğunluqlarının öyrənilməsinin ikinci mərhələsində araşdırılır və bu, *kimyəvi kinetikanın* əsas məsələsidir.

Real şəraitlərdə kimyəvi reaksiyaların getməsi energetik sədlərin - baryerlərin keçilməsi ilə əlaqədardır. Bu energetik baryerlər bəzən çox böyük qiymətlər ala bilər. Məhz buna görə də reaksiyanın həyata keçirilməsinin termodinamik mümkünlüyü ($\Delta G < 0$) onun reallaşdırılması üçün zəruridir, lakin kifayət deyil. Kimyəvi kinetika, proseslərin zamandan asılılığının xüsusiyyətlərini araşdırmaqdan başqa (formal kinetik yanaşma), həm də reagentlərin atom-molekulyar səviyyədə qarşılıqlı təsir mexanizmini öyrənir (molekulyar-kinetik yanaş-

ma). Kinetik qanunauyğunluqların öyrənilməsinin bu iki metodu birbirini qarşılıqlı tamamlayır.

Kimyəvi kinetikanın ən mühüm və ilkin anlayışı kimyəvi reaksiyanın sürətidir. **Kimyəvi reaksiyanın sürəti** - vahid zamanda baş verən elementar qarşılıqlı təsir aktlarının sayıdır. Qarşılıqlı təsir zamanı reaksiyaya giren maddələrin qatılığı dəyişdiyindən reaksiyanın sürəti vahid zaman ərzində reagentlərin və ya reaksiya məhsullarının qatılığının dəyişməsinə bərabərdir. Bu zaman reaksiyada iştirak edən bütün maddələrin qatılığının dəyişməsinə nəzərə almağa ehtiyac yoxdur. Çünki reaksiya gedişində reagentlərdən və ya məhsullardan birinin qatılığının dəyişməsi məlum olarsa, qalanlarının dəyişməsinə reaksiyanın stexiometrik tənliyi əsasında tapmaq olar.

$A+B=AB$ homogen reaksiyasına baxaq. Tutaq ki, bu reaksiya izobar izotermik şəraitdə baş verir ($p=const$, $T=const$). A maddəsinin t_0 anında qatılığı c_0 -a (mol/l) bərabərdir.

Zaman keçdikcə hər hansı t_1 anında ($t_1 > t_0$) A reagentinin qatılığı AB məhsulunun əmələ gəlməsi hesabına azalır və c_1 -ə bərabər olur ($c_1 < c_0$). $\Delta t = t_1 - t_0$ zaman intervalında A reagentinin qatılığının dəyişməsi $-\Delta c = c_1 - c_0$ olar. Onda A maddəsinin qatılığının dəyişməsinin orta sürəti aşağıdakı tənliklə verilə bilər:

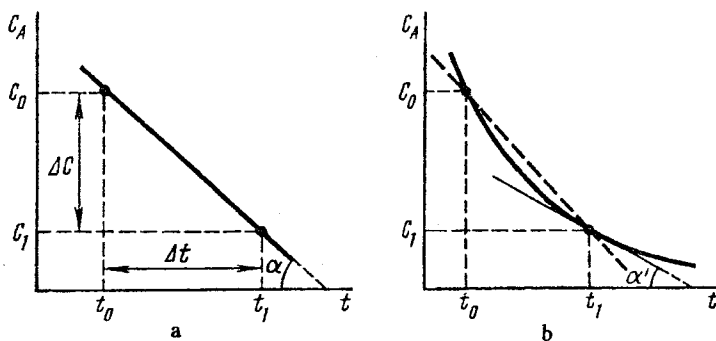
$$\bar{v}_A = \frac{c_1 - c_0}{t_1 - t_0} = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} \quad (\text{VI.7})$$

Bu ifadədə "mənfi" işarəsi reaksiyanın gedişində A maddəsinin qatılığının azaldığını göstərir. Reaksiya məhsulunun qatılığının dəyişməsinin orta sürəti üçün analogi olaraq yazı bilərik:

$$\bar{v}_{AB} = +(\Delta c_{AB} / \Delta t),$$

yəni, reaksiya məhsulunun qatılığı zaman keçdikcə artır.

Qarşılıqlı təsirin kimyəvi təbiətindən asılı olaraq, A maddəsinin qatılığının zamandan asılı olaraq dəyişməsi xətti və ya daha mürəkkəb qanunauyğunluqla baş verə bilər (məs, parabolik, hiperbolik, eksponensial və s.). Xətti asılılıq halında orta sürət prosesin gedişini birqiyəmətlili xarakterizə edir (şək. 71, a). Çünki o sabitdir və düz xəttin zaman oxu ilə əmələ gətirdiyi bucağın tangensi ilə təyin edilir: $\Delta c_A / \Delta t = \operatorname{tg} \alpha$. Qatılığın zamandan qeyri-xətti asılılığı halında (şək. 71, b) orta sürət kobud yaxınlaşmadır, çünki $t_1 - t_0$ intervalında o, sabit qalmır. Δt zaman intervalı nə qədər kiçik olarsa, müəyyən zaman anında orta sürətin



Şəkil 71. Xətti (a) və xətti olmayan (b) proseslər üçün reaksiyaya girən maddələrin qatılığının zamandan asılılığı

qiyməti reaksiyanın həqiqi sürətinə bir o qədər yaxın olar. $\Delta t \rightarrow 0$ olduqda alırıq:

$$v_A = \lim_{t \rightarrow 0} (-\Delta c_A / \Delta t) = -(dc_A / dt) \quad (\text{VI.8})$$

Beləliklə, reaksiyanın həqiqi sürəti v_A qatılığın zamana görə birinci tərtib törəməsinə bərabərdir və $c_A = f(t)$ ayrısına verilmiş zaman anında çəkilən toxunanın bucağının tangensi ilə təyin olunur: $dc_A / dt = \operatorname{tg} \alpha'$ (şək. 71, b).

6.5. Kimyəvi kinetikanın əsas qanunu

Hissəciklər arasında qarşılıqlı təsir yalnız onların toqquşması zamanı baş verə bilər. Ona görə də reaksiyanın sürəti toqquşmaların ehtimalına mütənasibdir. Hissəciklərin toqquşma ehtimalı isə onların qatılığı ilə müəyyən olunur. Fərz edək ki, A hissəciyinin fəzanın hər hansı bir nöqtəsində olma ehtimalı aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$\omega_A = \varphi_A c_A, \quad (\text{VI.9})$$

burada c_A – A maddəsinin qatılığı, φ_A – mütənasiblik əmsalıdır. B hissəciyinin fəzanın həmin nöqtəsində olma ehtimalı isə

$$\omega_B = \varphi_B c_B$$

kimi ifadə edilə bilər. Onda A və B hissəciklərinin fəzanın eyni bir

nöqtəsində olma ehtimalı, yeni toqquşma ehtimalı

$$\omega_{AB} = \omega_A \omega_B = \varphi_{AB} c_A c_B$$

olar¹, burada $\varphi_{AB} = \varphi_A \varphi_B$.

Reaksiyanın sürəti toqquşmaların ehtimalı ilə mütənasib olduğundan belə yazmaq olar:

$$v = \lambda \omega_{AB} = \lambda \varphi_{AB} c_A c_B,$$

burada λ -mütənasiblik əmsalıdır. Mütənasiblik əmsallarının hasilini $\lambda \varphi_{AB} = k$ ilə işarə etsək, alarıq:

$$v = k c_A c_B$$

Yəni, kimyəvi reaksiyanın həqiqi sürəti qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin qatılıqlarının hasililə düz mütənasibdir. Kimyəvi kinetikanın əsas qanunu olan bu ifadə kütlələrin təsiri qanunu adlanır.

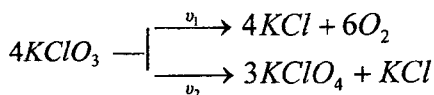
Mütənasiblik əmsalı k sürət sabiti adlanır. Əgər $c_A = c_B = 1$ mol/l olsa, $v = k$ olar. Deməli, **sürət sabiti** - reaksiyaya girən maddələrin qatılığı vahidə bərabər olduqda reaksiyanın sürətidir. Beləliklə, sürət sabitinə reaksiyanın xüsusi sürəti kimi baxmaq olar. Sürət sabiti qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin qatılığından asılı deyil.

6.6. Paralel, ardıcıl, qoşulmuş (əlaqəli) və zəncirvari reaksiyalar

Real kimyəvi proseslər çox nadir hallarda sadə mexanizmlə gedir və bir qayda olaraq, müəkkəb proseslərdir. Onlarda molekullarla yanaşı ionlar, sərbəst radikallar, aktiv komplekslər və s. kimi davamsız aralıq məhsullar iştirak edirlər. Müəkkəb reaksiyalar *paralel, ardıcıl* və *qoşulmuş* olmaqla üç yerə bölünür. Bu üç əsas tipin kombinasiyası olan zəncirvari reaksiyaları ayrıca qeyd etmək lazımdır.

Paralel reaksiyalar. *Eyni başlanğıc maddələrdən və müxtəlif son məhsullardan ibarət olan reaksiyalar sistemi paralel reaksiyalar adlanır.* Məs., kalium-xloratın $KClO_3$ termiki parçalanması eyni zamanda iki istiqamətdə gedə bilər:

¹ *Tərc. qeydi:* ehtimal nəzəriyyəsinə görə iki hadisənin eyni zamanda baş vermə ehtimalı onların ayrılıqda baş vermə ehtimallarının hasilinə bərabərdir.



Hər iki reaksiyada vahid parçalanma aktında bir $KClO_3$ formulu iştirak edir. Bu paralel reaksiyaların sürətləri aşağıdakı ifadələrdə təyin olunur:

$$v_1 = k_1 c_{KClO_3}, \quad v_2 = k_2 c_{KClO_3}.$$

Prosesin ümumi sürəti $v = v_1 + v_2 = (k_1 + k_2) c_{KClO_3}$, yəni paralel reaksiyalar sisteminin sürəti ayrı-ayrı reaksiyaların sürətləri cəminə bərabərdir.

Ardıcıl reaksiyalar. *Ardıcıl reaksiyalar elə reaksiyalar sistemi nə deyilir ki, əvvəlki mərhələlərin məhsulları sonrakı mərhələlər üçün başlanğıc maddələr olsun.* İki ardıcıl reaksiyanın aşağıdakı sxemlərlə göstərilən ən sadə halına baxaq:



Birinci mərhələdə əmələ gələn B məhsulu aralıq xarakter daşıyır. A maddəsinin sərf olunmasının sürəti (I) reaksiyasının sürəti ilə müəyyən olunur və onun miqdarı reaksiya zamanı arasıkəsilməz olaraq azalır:

$$v_A = -(dc_A / dt) = k_1 c_A$$

B maddəsinin əmələ gəlmə sürəti (I) reaksiyasına uyğun olaraq

$$v_{1B} = +(dc_B / dt) = k_1 c_A$$

olar. Lakin B maddəsi eyni zamanda (II) reaksiyası üzrə sərf olunur:

$$v_{2B} = -(dc_B / dt) = k_2 c_B$$

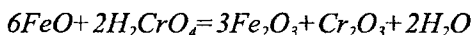
B maddəsi eyni zamanda iki reaksiyada - bir reaksiyada məhsul, digərində isə başlanğıc maddə kimi iştirak etdiyindən onun qatılığının ümumi dəyişməsi bu iki reaksiya sürətlərinin fərqi ilə müəyyən olunur:

$$v_B = v_{1B} - v_{2B} = (k_1 - k_2) c_B$$

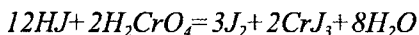
Son məhsul olan C maddəsinin miqdarı B maddəsinin qatılığı ilə müəyyən olunur və bu qatılığın zamandan asılılığı mürəkkəb xarakter daşıyır. Adətən, ardıcıl reaksiyalar seriyasının ayrı-ayrı mərhələləri müxtəlif sürətlə getdiyindən bu mürəkkəb reaksiyanın ümumi sürəti (A maddəsinin C -yə çevrilmə sürəti) ən kiçik sürətli mərhələ ilə müəyyən olunur. Prosesin bu mərhələsi *nəzarətedici* və ya *limitləyici*

mərhələ adlanır.

Qoşulmuş (əlaqəli) reaksiyalar. Mürəkkəb kimyəvi qarşılıqlı təsir həmçinin o halda mümkündür ki, bir kimyəvi reaksiyanın getməsi həmin sistemdə digər reaksiyanın getməsinə səbəb olur. Bu zaman ikinci reaksiya birinci olmadan baş verə bilməz. Bu hadisə *kimyəvi induksiya* adlanır. Məs., hidrogen-yodid və xromat turşuları birbaşa qarşılıqlı təsirdə olmurlar. Lakin sistemdə dəmir 2-oksidi FeO əlavə etdikdə onun



reaksiyası üzrə oksidləşməsi ilə yanaşı HJ turşusunun oksidləşməsi də baş verir:



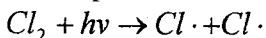
Reaksiyalardan biri digər reaksiyanın getməsinə təmin (induksiya) edirsə, belə iki reaksiya qoşulmuş və ya əlaqəli reaksiya adlanır. Formal olaraq, qoşulmuş reaksiyalar sisteminə paralel reaksiyaların xüsusi halı kimi baxmaq olar. Çünki sərf olunan komponentlərdən biri hər iki proses üçün ümumdür (yuxarıda göstərilən misalda H_2CrO_4). Lakin qoşulmuş reaksiyalar yalnız qarşılıqlı təsirin bir sıra ardıcıl mərhələlərdən keçdiyi mürəkkəb sistemlərdə baş verə bilər.

Zəncirvari reaksiyalar. Kimyəvi proseslərin molekulyar-kinetik analizi göstərir ki, bu reaksiyaların əksəriyyəti zəncirvari – radikal mexanizmlə gedir. Zəncirvari reaksiyaların mühüm xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, onların aralıq mərhələlərində aktiv hissəciklər – atomlar, radikallar və s. əmələ gəlir: $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H_5$, $Cl\cdot$, $HO_2\cdot$, $N\cdot$ və s.

Sərbəst radikalların iştirakı ilə baş verən ardıcıl, paralel və qoşulmuş mürəkkəb reaksiyalar sisteminə zəncirvari reaksiyalar deyilir. Zəncirvari reaksiyaların əsas mərhələləri aşağıdakılardır:

1. zəncirin əmələ gəlməsi;
2. zəncirin uzanması və ya şaxələnməsi;
3. zəncirin qırılması.

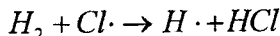
Zəncirin əmələ gəlməsi – zəncirvari reaksiyanın molekulardan sərbəst radikalların əmələ gəlməsi mərhələsidir. Bu mərhələ müxtəlif yollarla həyata keçirilir. Məs., hidrogen və xlorid hidrogen-xloridin sintezi zamanı sərbəst radikalların əmələ gəlməsi bir kvant işıq şüasının təsiri altında $Cl-Cl$ rabitəsinin qırılması nəticəsində baş verir:



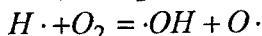
Sərbəst radikalların əmələ gəlməsini mühitə xüsusi maddələrin

– inisiatorların əlavə edilməsi ilə də tənzimləmək olar. Bir çox hallarda inisiator olaraq az stabil olan peroksid və hidroperoksidlərdən istifadə olunur.

Zəncirin uzanması – zəncirvari reaksiyalarda sərbəst rabitələrin ümumi sayının saxlanılması ilə gedən mərhələdir. Hidrogen - xloridin sintezi prosesində zəncirin davamı mərhələsi aşağıdakı elementar mərhələlərlə göstərilə bilər:

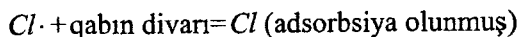
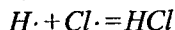


Zəncirin şaxələnməsi – aktiv hissəciklərin sayının artması ilə gedən elementar mərhələdir. Məs., hidrogenin oksidləşməsi prosesində



qarşılıqlı təsiri nəticəsində bir aktiv hissəcikdən iki yeni aktiv hissəcik əmələ gəlir.

Zəncirin qırılması – aktiv hissəciklərin məhv olmasına səbəb olan elementar mərhələdir. Məs.,



Zəncirvari reaksiyalar nəzəriyyəsində ən vacib anlayışlardan biri də zəncirin uzunluğudur. *Zəncirin uzunluğu dedikdə, sərbəst radikalların əmələ gəlməsindən məhv olmasına qədər baş verən elementar mərhələlərin orta sayı başa düşülür.* Tutaq ki, verilmiş aralıq elementar aktda zəncirin qırılma ehtimalı α ($\alpha < 1$)-dir. Onda zəncirin uzanması ehtimalı $(1-\alpha)$ -ya bərabər olar. Zəncirin uzunluğu onun uzanma və qırılma ehtimallarının nisbətinə bərabər olar:

$$n = (1 - \alpha) / \alpha$$

Zəncirin uzanma və qırılma ehtimallarının nisbəti uyğun mərhələlərin sürətlərinin nisbətində bərabərdir, yəni

$$n = v_{uz} / v_{qr}$$

Zəncirin uzunluğu onlarla elementar aktdan milyonlarla elementar akta qədər dəyişə bilər. Məs., HCl -in sintezində $n = 10^5 - 10^6$. Şaxələnməyən zəncirvari reaksiyalarda ümumi sürət (v) zəncirin əmələ gəlmə sürəti (v_0) ilə zəncirin uzunluğunun (n) hasilinə bərabərdir:

$$v = v_0 \cdot n = v_0 \cdot (v_{uz} / v_{qr})$$

6.7. Reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığı. Aktivləşmə enerjisi

Kimyəvi reaksiyaların sürəti temperaturdan kəskin asılıdır. Vant-Hoffun (1884) empirik qaydasına görə temperatur hər 10^0 artıqda əksər reaksiyaların sürəti 2-4 dəfə artır. $t+10^0$ temperaturda sürət sabitinin t temperaturdakı sürət sabitinə nisbəti *sürətin temperatur əmsalı* adlanır. Vant-Hoff qaydasına görə:

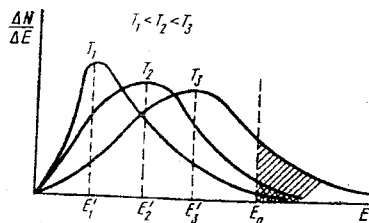
$$\gamma = k_{t+10^0} / k_t = 2 \sim 4$$

İlk baxışda elə görünə bilər ki, reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığı reaksiyaya giren hissəciklərin toqquşmalarının sayının artması ilə əlaqədardır. Lakin hesablamalar göstərir ki, temperatur 10^0 artdıqda toqquşmaların sayı cəmi 1-2% artır. Temperaturun artması ilə toqquşmaların sayı çox az dərəcədə artır və reaksiyanın temperatur əmsalının qiyməti ilə müqayisə oluna bilməz. Digər tərəfdən, normal şəraitdə 1/qaz qarışığında bir saniyədə hissəciklərin toqquşmalarının sayı 10^{28} tərtibində olur. Əgər hər toqquşma kimyəvi qarşılıqlı təsire səbəb olsaydı, onda reaksiyanın sürəti çox böyük qiymətlər alardı. Məs., hidrogen-yodidin sintezi reaksiyası 10^{-10} saniyəyə baş verərdi. Əslində isə, hidrogen və yod molekullarının qarşılıqlı təsir sürəti bundan 10^{14} dəfə kiçikdir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, heç də hər bir toqquşma kimyəvi qarşılıqlı təsire səbəb olmur. Kimyəvi qarşılıqlı təsirin baş verməsi üçün molekullar müəyyən enerji ehtiyatına malik olmalıdırlar. *Kimyəvi qarşılıqlı təsir aktının baş verməsi üçün lazım olan minimal enerjiyə aktivləşmə enerjisi E_A deyilir.* Bütün proseslərdə molekulların əksəriyyəti bu enerjiyə malik olmurlar.

Qazların kinetik nəzəriyyəsinə görə T temperaturunda molekulların orta enerjisi

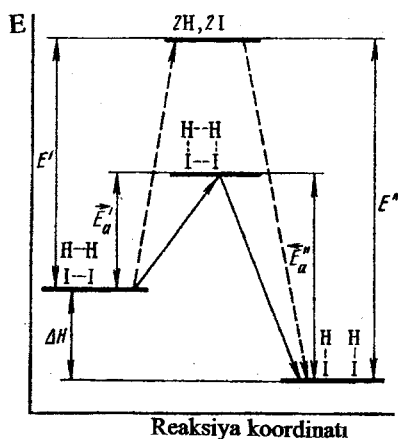
$$E_{or} = \frac{3}{2} kT$$

qədərdir. Lakin ayrı-ayrı molekullar arasında enerji qeyri bərabər paylanır. Bu, xaosik hərəkətdə olan molekulların toqquşması zamanı enerjinin bir molekuldan digərinə ötürülməsi ilə əlaqədardır. Verilmiş tempera-



Şəkil 72. Sistemdə molekulların müxtəlif temperaturalarda enerjiyə görə paylanması

turda sistemdə molekulların enerjilərinə görə paylanması Maksvel-Bolsman paylanması adlanan qanuna tabe olur. 72-ci şəkildə molekulların sistemdə müxtəlif temperaturalarda enerjiyə görə paylanması göstərilmişdir. Koordinatlar elə seçilmişdir ki, paylanma əyriləri altındakı fiqurların sahəsi sistemdəki hissəciklərin ümumi sayına mütənəşib olsun. T_1 , T_2 , T_3 temperaturlarında paylanma əyriləri altında qalan ümumi sahələr bir-birinə bərabərdir, çünki sistemdə hissəciklərin ümumi sayı sabitdir. Hər bir əyri üzərindəki maksimum verilmiş temperaturda hissəciklərin enerjisinin ən ehtimalı qiymətinə (E') uyğun gəlir. Hissəciklərin daha çox hissəsi bu tərtibdə enerjiyə malikdir. Lakin hissəciklərin enerjiyə görə paylanma əyrilərindən görünür ki, onların müəyyən hissəsi E' enerjisindən böyük enerjiyə malikdir



Şəkil 73. $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ reaksiyasının energetik sxemi:

$\bar{E}_a'$ - HI -in əmələ gəlməsinin aktivləşmə enerjisi; $\bar{E}_a''$ - HI -in dissosiasiyasının aktivləşmə enerjisi; E - hidrogen və yodun tam dissosiasiyası üçün tələb olunan aktivləşmə enerjisi; E' - HI -in H və I atomlarına dissosiasiyasının aktivləşmə enerjisi

(şək. 72). $E \geq E_a$ enerjisinə malik olan hissəciklərin sayı temperaturun artması ilə kəskin artır. Deyilənlərə 72-ci şəkildə müxtəlif temperaturlara uyğun əyrilərin altındakı ştrixlənmiş sahələr uyğun gəlir. Beləliklə, reaksiyanın sürəti hissəciklərin və toqquşmaların ümumi sayı ilə deyil, enerjisi $E \geq E_a$ olan hissəciklərin (aktiv hissəciklərin) sayı ilə müəyyən olunur. Temperaturun artması ilə məhz aktiv hissəciklərin sayı artır.

Qeyd etmək lazımdır ki, reaksiya sürətinin toqquşmaların sayından asılı olması fikri öz mənasını itirmir, çünki aktiv toqquşmaların sayı toqquşmaların ümumi sayı ilə düz mütənəşibdir. Aktiv hissəciklərin sayı və uyğun olaraq, reaksiyanın sürəti temperaturdan asılı olaraq eksponensial qanunla artır:

$$k = A \exp[-E_a / (RT)] \quad (VI.11)$$

və ya

$$\ln k = \ln A - E_a / (RT) \quad (\text{VI.12})$$

Sürət sabitinin temperaturdan asılılığını əks etdirən (VI.11) ifadəsi **Arrenius tənliyi** adlanır. Formal olaraq, A kəmiyyəti aktivləşmə enerjisi sıfır bərabər olduqda (sonsuz yüksək temperaturda) reaksiyanın sürət sabitini ifadə edir. (VI.12) asılılığı aşağıdakı şəkildə yazıla bilər:

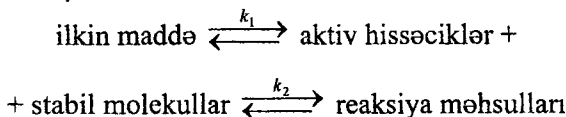
$$\ln k = B - c/T, \quad (\text{VI.13})$$

burada $c = E_a/R = \text{const}$, $B = \ln A = \text{const}$. (VI.13) ifadəsi $\ln k - 1/T$ koordinatlarında düz xətt tənliyidir. Bu xəttin absis oxu ilə əmələ gətirdiyi bucağın tangensi aktivləşmə enerjisi ilə əlaqədardır:

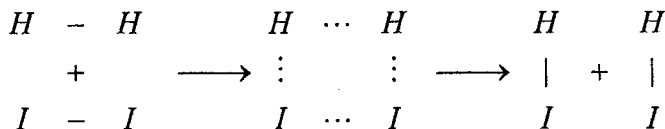
$$\text{tga} = E_a / R$$

Hal-hazırda müəyyən olunmuşdur ki, kimyəvi reaksiyaların aktivləşmə enerjisi 40-400 kC/mol intervalında qiymətlər ala bilər.

Elementar kimyəvi proseslər nəzəriyyəsinin fundamental təsvirlərindən biri *aktiv kompleks* anlayışıdır. Kimyəvi reaksiyanın sxemi aşağıdakı şəkildə verilə bilər:



Kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı məs., hidrogen və yodun qarşılıqlı təsiri zamanı $H-H$ və $I-I$ rabitələri qırılmalıdır və $H-I$ rabitəsi əmələ gəlməlidir. Elektron buludları arasında qarşılıqlı itələməni təmin edəcək qədər enerji ehtiyatına malik olan aktiv hidrogen və yod molekullarının bir-birinə yaxınlaşması zamanı müəyyən anda aralıq hal yaranır. Bu elə bir haldır ki, müəyyən növ rabitələr ($H-H$ və $I-I$ rabitələri) hələ tam qırılmamışdır, başqaları isə ($H-I$) artıq formalaşmağa başlamışdır. Belə qeyri-stabil, həyəcanlanmış assosiat *aktiv kompleks* adlanır. Aktiv kompleksin əmələ gəlməsini aşağıdakı sxemlə göstərmək olar:



73-cü şəkildə $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ reaksiyasının energetik diaqramı verilmişdir. Düzünə və əksinə reaksiyaların aktivləşmə enerjilərinin fərqi reaksiyanın entalpiyasının dəyişməsinə bərabərdir:

$$\bar{E}'_a - \bar{E}''_a = \Delta H$$

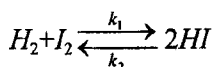
Sxemdən görünür ki, başlanğıc maddələrin və son məhsulların molekullarının dissosiasiya enerjilərinin fərqi də reaksiya zamanı entalpiyanın dəyişməsinə verir:

$$E' - E'' = \Delta H$$

Bu, belə də olmalıdır, çünki Hess qanununa görə reaksiyanın istilik effekti prosesin yolundan asılı deyil. Termodinamik baxımdan, kompleksin əmələ gəlməsi ilə gedən proses daha əlverişlidir. Çünki o, daha az enerji sərfi tələb edir.

6.8. Dönən kimyəvi reaksiyalar. Kimyəvi tarazlıq

Əksər kimyəvi reaksiyalar axıra qədər getmirlər. Eyni zamanda həm düzünə, həm də əks istiqamətdə gedə bilən reaksiyalara *dönən kimyəvi reaksiyalar* deyilir.



reaksiyasına baxaq. Reaksiyanın başlanğıcında hidrogen yodid qatılığı sıfıra bərabərdir. Hidrogen və yodun qatılığı isə maksimaldır. Bu şəraitdə reaksiya soldan sağa doğru gedir və onun sürəti

$$\bar{v} = \bar{k}_1 c_{H_2} c_{I_2}$$

ifadəsi ilə müəyyən olunur. Reaksiyanın gedişində, yəni düzünə reaksiyanın gedişində başlanğıc maddələrin qatılığı arıksəksilmədən azalır və buna uyğun olaraq, hidrogenlə yodun qarşılıqlı təsir sürəti azalır. Eyni zamanda düzünə reaksiyanın məhsulunun (HI) qatılığı artmağa başlayır və uyğun olaraq əks reaksiyanın (sağdan sola) getmə imkanı artır. Əks reaksiyanın sürəti

$$\bar{v} = \bar{k}_2 c_{HI}^2$$

ifadəsi ilə hesablanır. Hidrogen-yodid qatılığının artması ilə onun parçalanma sürəti də artır. Müəyyən bir zaman anında düzünə və əks reaksiyaların sürətləri bərabərleşir: $\bar{v} = \bar{v}$. *Sistemin belə halı – sistemdə*

eyni zamanda əks istiqamətli bərabər sürətli iki kimyəvi prosesin getməsi, kimyəvi tarazlıq halı adlanır.

Yuxarıda göstərilən reaksiya üçün düzünə və əks reaksiyaların sürətlərinin bərabərliyi şortini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\bar{k}_1 c_{H_2} c_{I_2} = \bar{k}_2 c_{HI}^2,$$

buradan

$$\bar{k}_1 / \bar{k}_2 = c_{HI}^2 / (c_{H_2} c_{I_2}).$$

Sürət sabitlərinin nisbəti də sabit kəmiyyətdir:

$$\bar{k}_1 / \bar{k}_2 = K = const$$

Onda

$$K = c_{HI}^2 / (c_{H_2} c_{I_2}) \quad (VI.14)$$

K sabiti kimyəvi tarazlıq halında döner reaksiyanın komponentlərinin qatılıqlarının nisbətini göstərir və *tarazlıq sabiti* adlanır.

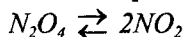
Tarazlıq sabiti kimyəvi qarşılıqlı təsirin ən mühüm xarakteristikalarından biridir. Bu kəmiyyətin qiymətinə əsasən reaksiyanın getməsinin tamlığı haqqında fikir söyləmək olar. Dönməyən reaksiyalar (axıra qədər gedən) üçün $K \rightarrow \infty$, çünki bu halda reaksiya məhsullarının tarazlıq qatılığı ilkin maddələrin qatılığından çox yüksək olur. Əgər $K \rightarrow 0$ olarsa, bu, düzünə istiqamətdə qarşılıqlı təsirin praktiki olaraq baş vermədiyini göstərir.

Kimyəvi tarazlığın yaranmasına daha çox, proseslərin kinetik xüsusiyyətləri ilə bağlı faktorlar mane olur. Energetik baryerin çox yüksək qiyməti kimyəvi tarazlığın yaranmasını qeyri-mümkün edə bilər və belə bir səhv nəticəyə gəlmək olar ki, sistem artıq tarazlıq halındadır. Məs., $H_2 + O_2$ qarışığı otaq temperaturunda uzun müddət dəyişməz qalır. Lakin bu hal sistemin tarazlıq halı deyil, çünki xarici təsir (məs., qızma) suyun əmələ gəlməsi ilə nəticələnən ani qarşılıqlı təsirə səbəb olur. Əgər bu sistem yenidən soyudulsa, o, əvvəlki vəziyyətinə qayıtmayacaq. Çünki sistemin yeni halı (H_2O) termodinamiki cəhətdən daha davamlıdır.

Əgər sistemin halı müəyyən vaxt ərzində dəyişməz qalırsa, lakin xarici şəraitin dəyişməsi zamanı sistemdə dönməyən proses gedirsə, belə hal psevdotarazlıq halı adlanır. Psevdotarazlıq halı bərk fazalı sistemlər üçün daha xarakterikdir. Çünki onlarda hissəciklərin mütəhərriqliyinin çox az, energetik baryerlərin isə çox yüksək olması nəticə-

sində kimyəvi proseslərin baş verməsi xeyli çətinləşir.

Psevdotarazlıqdan fərqli olaraq, həqiqi kimyəvi tarazlıq halında sistem kənar təsirlər olmadıqda zamandan asılı olmadan dəyişməz qalmaqla yanaşı, xarici təsirdən sonra da öz əvvəlki vəziyyətinə qayıda bilər. Həqiqi tarazlığa klassik misal olaraq



sistemindəki tarazlığı göstərmək olar. Qapalı qabda qızdırılma zamanı N_2O_4 dimeri iki NO_2 molekuluna dissosiasiya edir. Soyuma zamanı sistem əvvəlki vəziyyətinə qayıdır, yəni iki NO_2 molekulundan yenidən N_2O_4 molekulunu əmələ gəlir. Həqiqi kimyəvi tarazlıq halı sərbəst enerjinin sabit minimal qiyməti ilə xarakterizə olunur ($\Delta G = 0$). Psevdotarazlıq halında isə $\Delta G < 0$, yəni kimyəvi proseslərin baş verməsinin mümkünlüyü istisna olunmur.

6.9. Kimyəvi tarazlığın yerdəyişməsi. Le-Şatlye prinsipi

Kimyəvi tarazlıq halı bir sıra faktorlardan asılıdır. Onların ən mühümləri temperatur, təzyiq və reagentlərin qatılığıdır. Bu faktorlardan hər hansı birinin dəyişməsi sistemin tarazlığının yerdəyişməsinə səbəb olur.

Temperaturun kimyəvi tarazlığa təsirinə baxaq. (VI.14) və (VI.11) tənliklərinin müqayisəsindən

$$K = \frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_2} = \frac{A_1 \exp[-E'_a / (RT)]}{A_2 \exp[-E''_a / (RT)]} = A \exp[-(E'_a - E''_a) / (RT)]$$

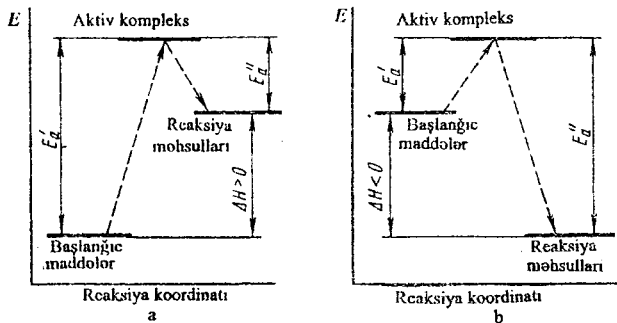
alınar. 74-cü şəkildən görüldüyü kimi düzünə və əksinə reaksiyaların aktivləşmə enerjilərinin fərqi qarşılıqlı təsir nəticəsində sistemin entalpiyasının dəyişməsinə bərabərdir: $E'_a - E''_a = \Delta H$. Onda

$$k = A \exp[-\Delta H / (RT)] \quad (\text{VI.15})$$

və ya

$$\ln k = \ln A - \Delta H / (RT) \quad (\text{VI.16})$$

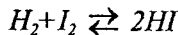
Beləliklə, temperaturun dəyişməsi tarazlıq sabitinin qiymətinə təsir edir. (VI.15) tənliyi formaca Arrhenius tənliyinə oxşardır, lakin sürət sabiti və aktivləşmə enerjisi əvəzinə bu tənlikdə tarazlıq xarakteristikaları – entalpiyanın dəyişməsi (ΔH) və tarazlıq sabiti (K) iştirak



Şəkil 74. Düzünə və əks reaksiyaların aktivləşmə enerjilərinin fərqi enerji diaqramı

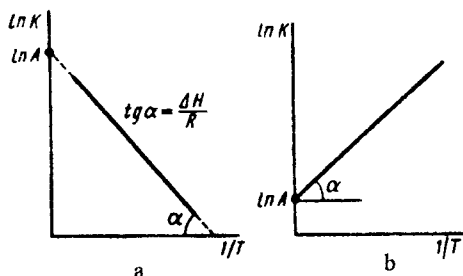
edir. (VI.15) tənliyi tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığını əks etdirir və Vant-Hoff tənliyi¹ adlanır.

Tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığının xarakteri ΔH -in işarəsi ilə müəyyən olunur. $\Delta H > 0$ olduqda (endotermik proses) temperaturun artması ilə tarazlıq sabitinin qiyməti də artır. $\Delta H < 0$ olduqda isə (ekzotermik proses) temperaturun artması ilə K azalır. Temperaturun artması ilə (VI.11) və (VI.12) tənliklərinə uyğun olaraq düzünə və əks reaksiyanın sürəti artır. Bu zaman tarazlıq sabiti həm arta, həm də azala bilər. Bu isə temperaturdan asılı olaraq hansı reaksiyanın sürətinin daha çox artması ilə əlaqədardır. Əgər düzünə reaksiyanın sürəti temperaturdan daha kəskin asılıdırsa (onun aktivləşmə enerjisi əks reaksiyadan daha böyükdürsə), onda 74,a şəkildən göründüyü kimi düzünə proses endotermikdir və tarazlıq sabiti temperaturdan asılı olaraq artır. Əgər əks reaksiyanın aktivləşmə enerjisi böyük olarsa ($E''_a > E'_a$, şəkil 74, b), onda düzünə proses ekzotermik olar və tarazlıq sabiti temperaturun artması ilə azalır. Məs., tarazlıqda olan



sistemində temperatur artdıqda düzünə reaksiyanın sürət sabiti $\vec{k}_1$ əks reaksiyanın sürət sabitinə $\vec{k}_2$ nisbətən daha az artır. Ona görə də qızma zamanı bu döner reaksiyanın tarazlıq sabitinin qiyməti azalır.

¹ (VI.15) tənliyində entalpiyadan istifadə edildiyindən, prosesə izobar şəraitdə baxılır. $V = \text{const}$ (izoxor) şəraitdə isə tənlikdə ΔH əvəzinə ΔU yazılmalıdır.



Şəkil 75. Reaksiyanın istilik effektinin qrafiki üsulla təyini: a- endotermik proses; b - ekzotermik proses

$\ln K - 1/T$ koordinatlarında qrafik qurmaqla (şək. 75), tarazlıq sabitinin temperaturdan asılılığının təcrübi öyrənilməsi əsasında reaksiyanın entalpiyasını hesablamaq olar [(VI.16)]. Düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça $\ln A$ -ya bərabərdir. İlk yaxınlaşmada A müənasiblik əmsalını sonsuz yük-

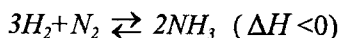
sək temperaturda tarazlıq sabiti hesab etmək olar.

Tarazlıqda olan kimyəvi sistemin komponentlərinin qatılığının dəyişməsi sabit temperaturda tarazlığı dəyişir, lakin bu zaman tarazlıq sabiti dəyişməz qalır. Əslində hidrogen, yod və hidrogen yodiddən ibarət kimyəvi tarazlıqda olan və $K = c_{HI}^2 / (c_{H_2} c_{I_2})$ tarazlıq sabiti ilə xarakterizə olunan sistemə hidrogen və ya yodun müəyyən miqdarını əlavə etsək, hidrogen yodidin əlavə miqdarı əmələ gəlməlidir, çünki tarazlıq sabiti K sabit temperaturda dəyişməyən kəmiyyətdir. Bu zaman tarazlıq reaksiya məhsulunun (HI) artması istiqamətinə yönəlir. Hidrogen yodidin qatılığının artması zamanı tarazlıq başlanğıc maddələrin qatılığının artması istiqamətində yönəlir. Beləliklə, komponentlərin qatılığını dəyişməklə tarazlığı lazımı istiqamətdə yönəltmək, reaksiya məhsulunun çıxımını artırmaq və az tapılan qiymətli reagentlərin daha tam istifadə olunmasını təmin etmək olar.

Müxtəlif faktorların kimyəvi tarazlıq halına təsiri keyfiyyətcə Le -Şatlyenin tarazlığın yerdəyişməsi (yönəlməsi) prinsipi ilə ifadə edilə bilər (1884). Bu prinsipə görə, *kimyəvi tarazlıq halında olan sistemə istənilən xarici təsir zamanı bu sistemdə həmin təsiri azaldan proseslər gedir*. Doğrudan da temperaturun artması endotermik reaksiyaların, yəni kənardan verilən istiliyin udulması ilə gedən reaksiyaların məhsullarının çıxımını artırır. İstiliyin ayrılması ilə gedən reaksiyalar isə soyuma zamanı daha tam gedirlər. Eyni ilə də təzyiqin artması zamanı həcmə azalması ilə müşayiət olunan reaksiya sürətlənir, çünki bu proses təzyiqin azalmasına səbəb olur. Tarazlıqda olan reaksiya qarışığına komponentlərdən birinin əlavə edilməsi həmin komponentin

sərf olduğu reaksiyanı sürətləndirir və tarazlıq həmin istiqamətə yönəlir.

Tarazlığın yerdəyişməsi prinsipini ammoniyakın sintezi misalında araşdıraraq. Bu reaksiya ekzotermikdir və həcmın azalması ilə gedir:



Temperatur nə qədər aşağı olarsa, ammoniyakın sintezi daha tam gedir ($\Delta H < 0$). Lakin aşağı temperaturlarda tarazlığın yaranması prosesi çox yavaş sürətlə gedir və onu sürətləndirmək üçün sistemi qızdırmaq vacibdir. Qızdırılma isə ammoniyakın çıxımını azaldır, çünki bu zaman ammoniyakın dissosasiya reaksiyası (endotermik proses) sürətlənir. Digər tərəfdən ammoniyakın əmələ gəlməsi həcmın azalması ilə baş verdiyindən qızma zamanı ammoniyakın çıxımının azalmasını sistemdə təzyiqin artması ilə kompensə etmək olar. Beləliklə, temperatur və təzyiqin qiymətlərini tənzim etməklə həm tarazlığın yaranmasını sürətləndirmək, həm də ammoniyakın çıxımını artırmaq olar (cədv. 15).

Cədvəl 15

Ammoniyakın çıxımının temperatur və təzyiqdən asılılığı

Temperatur, °C	Ammoniyakın həcmi tutumu (%-lə), MPa			
	0,1	10	30	80
400	0,405	25,37	48,18	79,34
450	0,214	16,10	35,87	62,70
500	0,1216	14,87	25,80	51,05
550	0,0736	6,82	18,23	40,19
600	0,0470	4,53	12,84	30,92

15-ci cədvəldən görünür ki, $p = \text{const}$ olduqda temperaturun artması ilə ammoniyakın çıxımı azalır, lakin $T = \text{const}$ olduqda təzyiqin artması ilə qaz qarışığında ammoniyakın miqdarı kəskin artır.

Tarazlığın yerdəyişməsi prinsipi yalnız həqiqi kimyəvi tarazlıq halında olan sistemlərə tətbiq oluna bilər. Ona görə də proseslərin tez-

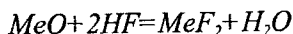
tez tormozlandığı kondensə olunmuş (xüsusən bərkfazlı) sistemlərdə bu prinsipin tətbiqi məhdudlaşır.

6.10. Kataliz haqqında anlayış. Homogen və heterogen kataliz

Reaksiya zamanı sərf olunmayan xüsusi maddənin az miqdarlarının təsiri ilə reaksiya sürətinin dəyişilməsi hadisəsi kataliz adlanır. Katalitik proseslərdə əsas reaksiyanın sürəti həm arta, həm də azala bilər. Bununla əlaqədar olaraq, katalitik təsir müsbət və ya mənfi ola bilər. Reaksiya sürətini artıran maddələrlə **katalizator**, azaldan maddələrə isə **ingibitor** deyilir.

Katalitik reaksiyalar bir sıra xüsusiyyətlərə malikdirlər. Bir qayda olaraq, katalizator sistemə reagentlərin kütləsi ilə müqayisədə çox az miqdarda əlavə olunur. Lakin bu kiçik miqdar əlavələrin effektivliyi olduqca yüksək olur. Reaksiyanın sonunda katalizator kimyəvi və miqdarı cəhətdən dəyişməz qalır, yəni reaksiyada katalizatorun iştirakı ümumi stexiometrik tənlikdə əks olunur. Lakin katalizator fiziki dəyişikliklərə məruz qalır. Məs., kalium xloratın $KClO_3$ katalitik parçalanması zamanı MnO_2 katalizatorunun dənəvər kristalları toz halına keçir. Bu dəyişiklik onu göstərir ki, reaksiyanın gedisinin müəyyən mərhələsində katalizator reagentlə qarşılıqlı təsirdə olur, reaksiyanın sonunda isə yenidən sərbəst şəkildə ayrılır.

Bir sıra hallarda reaksiya məhsullarından biri katalizator rolunu oynayaraq onu sürətləndirir. Məs., quru HF metal və oksidlərə praktiki olaraq təsir etmir. Lakin MeO tipli oksidlərlə



reaksiyası zamanı suyun əmələ gəlməsi (katalizator) reaksiyanı soldan sağa doğru kəskin sürətləndirir. Reaksiya məhsulunun katalizator rolunu oynadığı belə reaksiyalara *avtokatalitik reaksiyalar* deyilir. Reaksiya sürətinin dəyişməsinin və məhsulların alınmasının tipik əyriləri 76-cı şəkildə verilmişdir.

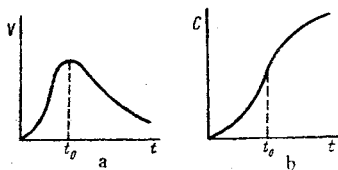
Katalizator döner reaksiyaların tarazlıq sabitinə və tarazlıq halına təsir etmir, o yalnız tarazlığın yaranma prosesini sürətləndirir. Başqa sözlə, katalizator düzünə və əks reaksiyaları eyni dərəcədə sürətləndirir. Katalizatorun təsiri davamsız aralıq assosiatların əmələ gəlməsi hesabına reaksiyanın aktivləşmə enerjisinin azaldılmasından ibar

rətdir. Bu davamsız assosiatlar (aralıq komplekslər) reaksiya məhsullarına və katalizatora ayrılmaqla parçalanırlar. 77-ci şəkildə katalizatorsuz ($A+B \rightleftharpoons AB$) və katalizatorun (K) iştirak etdiyi ($A+K \rightleftharpoons AK$, $AK+B \rightleftharpoons AB+K$) sistemində enerjinin dəyişməsi göstərilmişdir. 1 səviyyəsi ilkin maddələrin ($A+B$) enerjisinə, 1' səviyyəsi isə katalizatorsuz qarşılıqlı təsir zamanı aktiv kompleksin enerjisinə uyğun gəlir.

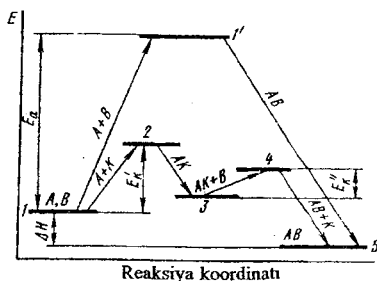
Bu səviyyələrin enerji fərqi düzünə qarşılıqlı təsirin aktivləşmə enerjisini göstərir. 2 səviyyəsi $A+K \rightleftharpoons AK$ qarşılıqlı təsiri zamanı aktiv kompleksin enerjisinə uyğun gəlir. 3 səviyyəsi aralıq AK birləşməsinin enerjisini əks etdirir. Aralıq kompleksin əmələgəlmə prosesinin aktivləşmə enerjisi $E'_k = 2-1$ kimi təyin olunur. Aralıq AK birləşməsi B komponenti ilə qarşılıqlı təsirdə olub son məhsulu əmələ gətirir və katalizator regenerasiya olunur. Bu proses $4-3 = E''_k$ aktivləşmə enerjisinə malik olur. Əgər E'_k və E''_k aktivləşmə enerjiləri E_a enerjisindən kiçik olarsa, onda reaksiyanın dolayı (katalitik) yolu birbaşa qarşılıqlı təsire nisbətən kinetik cəhətdən daha əlverişli olur.

Reaksiyanın istilik effekti prosesin yolundan asılı olmağından (VI.15) ifadəsində tarazlıq sabitinin qiyməti dəyişməz qalır. Buradan görünür ki, katalizator tarazlığı dəyişmir, yalnız onun yaranmasını sürətləndirir.

Katalizatorun aktivliyi kənar maddələrin iştirakından kəskin asılıdır. Belə ki, kənar maddələrin təsiri iki cür ola bilər – katalizatorun



Şəkil 76. Avtokatalitik reaksiyanın sürətinin dəyişməsinin (a) və məhsullarının toplanmasının (b) kinetik əyrləri

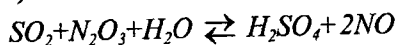


Şəkil 77. Katalizatorun təsirinin energetik diaqramı

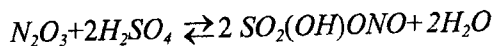
aktivliyini artırma və ya azalda bilər. Katalitik aktivliyə malik olmayan, lakin katalizatorun aktivliyini artırma bilən maddələrə *promotor* və ya *aktivator* deyilir. Məs., ammoniyakın sintezi prosesinin katalizatorları (*Fe*, *Mo*, *W*, *Ni*, *Co*) çətin əriyən Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 oksidləri iştirakında xeyli aktivləşir. Katalizatorun aktivliyini azaldan maddələr isə *katalitik zəhər* adlanır. Katalitik zəhərlərin katalizatorla qarşılıqlı təsiri zamanı katalitik təsirə malik olmayan az aktiv məhsullar əmələ gəlir. Bu hadisə katalizatorun zəhərlənməsi adlanır. Əmələ gələn məhsulun stabilliyindən asılı olaraq zəhərlənmə dönmə və dönməyən ola bilər. Dönmə zəhərlənmə zamanı katalizatorun aktivliyi bərpa oluna bilər. Bu zaman katalizatorun aktivliyi sistemə reaksiya qarışığının yeni miqdarlarını əlavə etməklə bərpa oluna bilər. Dönməyən zəhərlənmə zamanı isə katalizatorun tam regenerasiyası və ya onun dəyişdirilməsi tələb olunur.

Katalitik təsirin mexanizmi müəkkəb və rəngarəngdir, o, çox nadir hallarda dəqiq məlum olur. Homogen katalizdə aralıq mərhələlər də daxil olmaqla bütün qarşılıqlı təsirlər bircinsli mühitdə (qaz və ya maye fazada) baş verir. Heterogen katalizdə reaksiyaya giren maddələr və katalizator müxtəlif fazalarda olurlar, katalitik reaksiya fazalar sərhəddində baş verir. Bu zaman, adətən, katalizator bərk olur və bütün aralıq qarşılıqlı təsirlər onun səthində baş verir. Reaksiyaya giren maddələr isə maye və ya qaz fazada olur.

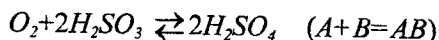
Kifayət qədər yaxşı öyrənilmiş homogen katalitik reaksiyalara misal olaraq, sulfat turşusunun nitroza üsulu ilə alınmasını göstərmək olar. Bu zaman kükürd qazı (SO_2) azot oksidlərinin qatı sulfat turşusunda məhlulu (nitroza) tərəfindən udulur və



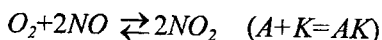
sxemi üzrə oksidləşir. Bu oksidləşmə prosesi kükürd qazının birbaşa oksidləşməsindən xeyli sürətlə gedir. Bu, nitrozanın katalitik aktivliyi ilə əlaqədardır. Sistemdə



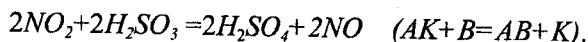
reaksiyası üzrə aktiv aralıq birləşmə – nitrozil-sulfat turşusu əmələ gəlir. Bu tarazlıq yüksək temperaturalarda sola, soyuma zamanı isə sağa yönəlir. Kükürd qazının nitroza ilə oksidləşməsi prosesində nitrozadan azot oksidi ayrılır və havanın oksigeni ilə qismən oksidləşir. Bu yolla regenerasiya olunmuş azot oksidləri qarışığı yenidən prosesə qaytarılır. Göstərilən misalda kiçik sürətlə gedən birbaşa oksidləşmə prosesi



katalizatorun iştirakı ilə gedən iki proseslə əvəz olunur:



və



Homogen kataliz üçün aralıq birləşmələrin miqdarı nəzəriyyəsi işlənib hazırlanmışdır. Onun əsas müddəaları aşağıdakılardır:

1) Katalitik qarşılıqlı təsir katalizatorla reagentlərin metastabil aralıq birləşmə əmələ gətirməsi ilə baş verir;

2) Aralıq birləşmə böyük sürətli döner reaksiya nəticəsində əmələ gəlir;

3) Aralıq birləşmənin parçalanması katalitik proseslərin limitləşdirici (ən kiçik sürətli) mərhələsidir.

Homogen katalizdən fərqli olaraq, heterogen katalizin xüsusiyyətlərini tam əhatə edən vahid bir nəzəriyyə yoxdur. Heterogen katalitik reaksiyaların əsas xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, katalizator bərk səthdə (aktiv mərkəzlərə) xemosorbsiya olunmuş komplekslər əmələ gətirir. Bu komplekslər fərdi şəkildə mövcud ola bilmirlər və onları aralıq birləşmə adlandırmaq düzgün deyil. Reagentlərdən birinin xemosorbsiya olunmuş kompleksi reaksiya komponentlərinin qarışığı ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu zaman reaksiya məhsulu əmələ gəlir və səthin aktiv mərkəzləri azad olunur. Qarşılıqlı təsirin xarakteri bərk katalizatorun elektron quruluşundan əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Bu baxımdan, aktiv metallar özlərinin sərbəst elektronları ilə, adətən, davamlı səthi komplekslər əmələ gətirməyə meylli olurlar, ona görə də katalitik cəhətdən az aktivdirlər. Delokallaşmış elektronların qatılığı cüzi olan dielektriklər səthi komplekslər əmələ gətirə bilmirlər və bu səbəbdən onlar da katalitik aktivlikləri ilə fərqlənmirlər.

Elektron sıxlığının aralıq qiyməti ilə xarakterizə olunan yarımkeçiricilər və az aktiv metallar səthdə metastabil assosiatlar əmələ gəlməyə meylli olurlar və ona görə də yüksək katalitik aktivliyə malikdirlər.

VII FƏSİL

MAYE HAL. MƏHLULLAR

Mayelərdə və bərk maddələrdə yaxın nizamlılıq müşahidə olunur. Bu anlayış hissəciklərin $\sim 0,1\text{nm}$ məsafədə nizamlı yerləşməsini göstərir (birinci koordinasion sfera). Birinci koordinasion sfera daxilində hissəciklərin daha güclü qarşılıqlı təsiri müşahidə olunur. Bundan əlavə, buxar halından kondensə olunmuş sistemlərə keçid zamanı çoxlu miqdarda hissəciklərin aqreqasiyası nəticəsində böyük ədədlər qanunları qüvvəyə minir. Ona görə də qaz halının kimyası üçün ciddi yerinə yetirilən bir çox qanunlar kondensə olunmuş halda təqribi olur və məhdud tətbiq oluna bilər. Məsələn, ən mühüm stexiometrik qanunlardan biri olan tərkibin sabitliyi qanunu kondensə olunmuş sistemlərə yalnız müəyyən məhdudiyyətlərlə tətbiq oluna bilər.

7.1. Maye hal. Mayələrin quruluşu

Maye hal bərk halla bir çox ümumi xüsusiyyətlərə malikdir. Hissəciklərin kompakt yerləşməsi qazlara nisbətən mayələrin sıxlığının yüksək olmasına və sıxılma qabiliyyətinin çox zəif olmasına gətirib çıxarır. Mayələrin daxili quruluşu bərk maddələrlə çox oxşardır və hissəciklərin nizamlı düzülüşü ilə xarakterizə olunur. Kristallik bərk maddələrdə nizamlılıq çoxlu sayda atomları əhatə edir, yəni yaxın nizamlılıq uzaq nizamlılığa keçir. Mayədə isə hissəciklərin daha yüksək mütəhərrikliyi nəticəsində nizamlılıq nisbətən kiçik adacıqlarla (aqreqat və ya klasterlərlə) məhdudlaşır və onlar bir-birinə nəzərən nizamsız yerləşirlər. Onlar arasındakı fəzanın bir hissəsi maddi hissəciklərlə doldurulmamış qalır. Belə strukturlar qeyri stabildir, onlarda rabitələr daim dağılır və yeniləri əmələ gəlir. Bu zaman qonşu klasterlər arasında hissəcik mübadiləsi baş verir.

Beləliklə, mayələr üçün quruluş baxımından, hissəciklərin nisbətən sərbəst yerdəyişməsi ilə şərtləndirilən ləbil (mütəhərrik) tarazlıq xarakterikdir. Mayelərdə qeyri-sabit aqreqatların əmələ gəlməsi hətta kristallaşma temperaturundan çox yüksək temperaturalarda da müşahidə olunur. Temperaturun azalması ilə belə aqreqatların

stabilliyi artır və kristallaşma temperaturuna yaxın maye kvazikristallik quruluşa malik olur, yeni aqreqatların miqdarı artır, ölçüləri böyüyür və onlar müəyyən şəkildə bir-birinə nisbətən istiqamətlənilir.

Bununla yanaşı, maye və bərk hallar arasında fərqlər də müşahidə olunur. Birincisi, mayələr kristallardan fərqli olaraq izotropdur, yəni onların fiziki xassələri müxtəlif istiqamətlərdə eynidir. Kristallik hal üçün isə anizotropiya-fiziki xassələrin istiqamətdən asılılığı xarakterikdir.

Mayələr və bərk cisimlər həm də deformasiya qüvvələrinə qarşı münasibətə görə fərqlənilir. Əgər bərk cisim qüvvənin təsiri ilə müəyyən həddə qədər elastiki deformasiya olunursa, maye istənilən kiçik qüvvənin təsirindən öz formasını asanlıqla dəyişir və bu, axıcılıq kimi təzahür edir. Təbii ki, axıcılıq (və ya onun tərsi olan özlülük) müxtəlif mayələr üçün geniş sərhədlərdə dəyişir. Yüksək özlülüyə malik elə mayələr məs., bəzi bitumlar vardır ki, onlar yükün kəskin təsirindən-zərbədən bərk cisimlərə oxşar olaraq hissələrə parçalanırlar. Eyni zamanda qüvvənin tədricən fasiləsiz artırılması zamanı onlarda axıcılıq müşahidə olunur.

Bu baxımdan, şüşə hala ifrat soyudulmuş və çox yüksək özlülüyə malik maye kimi baxmaq olar. Doğrudan da, mayələrdə olduğu kimi şüşə üçün də xassələrin izotropluğu və uzaq nizamlılıq olmadığı halda, yaxın nizamlılığın saxlanması xarakterikdir. Kristallik maddələrdən fərqli olaraq, şüşə müəyyən ərimə temperaturuna malik olmur, qızdırılma zamanı tədricən yumşalır. Uzun müddət saxlanıla bilməsinə baxmayaraq, termodinamiki baxımdan şüşə hal ifrat soyudulmuş olduğuna görə davamsız – metastabildir. Müəyyən şəraitlərdə (məs., qızma zamanı) şüşənin öz-özünə kristal hala keçməsi müşahidə olunur, lakin şüşənin özlülüyü yüksək olduğuna görə bu proses zəif sürətlə gedir.

Beləliklə, quruluş baxımından mayələr bərk cisimlər və qazlar arasında aralıq mövqe tutur. Mayələr bir tərəfdən ərimə temperaturu, digər tərəfdən isə kritik temperaturla sərhədlənən müəyyən temperatur intervalında mövcud olurlar. Ərimə temperaturuna yaxın temperaturlarda maye kvazikristallik quruluşa malik olur, yəni bərk maddələrlə daha çox oxşar olur. Kritik temperatura yaxın temperaturlarda isə mayələrin quruluş və xassələri qaz halını xatırladır. Maye halın aralıq xarakteri ilə əlaqədar olaraq, onların quruluş və xassələrinin nəzəri tədqiqi olduqca çətin məsələdir. Əgər bərk və qaz hallar üçün ilk yaxınlaşmada ideal

modellər (ideal kristal və ideal qaz) mövcuddursa, maye hal üçün belə sadə model yoxdur.

7.2. Dispers sistemlər. Məhlullar

Kimyanın inkişafının uzun bir dövrü ərzində əsas tədqiqat obyektləri komponentlərin bir neçə rəşəbətlərində və ciddi stexiometrikliyi şərti daxilində əmələ gələn sabit tərkibli maddələr olmuşdur. Bu, kimyada diskretliyin üstünlüyünün göstəricisidir.

Stexiometrik qanunlara tabe olmayan və dəyişən tərkibə malik olan fazalar (o cümlədən, məhlullar) klassik kimya çərçivəsində diqqətdən kənarda qalmışdır. 19-cu əsrin sonu 20-ci əsrin əvvəllərində kimyanın – xüsusiən kimyəvi tarazlıq haqqında nəzəriyyənin və məhlullar nəzəriyyəsinin (Gibbs, Le-Şatelye, Vant-Hoff, Mendeleyev, Konovalov, Kurnakov) sürətli inkişafı göstərdi ki, kimyəvi qarşılıqlı təsirin daha ümumi halı məhz maddələrin alınma üsulundan asılı olaraq, tərkiblərinin arasıksəsilmədən dəyişməsidir. Qarşılıqlı təsirin diskretliyi isə sabit tərkibli fazaların alınması halında müşahidə olunur və olduqca yayılmış olsa da, bu, xüsusi haldır. Bu baxımdan, müasir dövrdə məhlulların tədqiqi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir, çünki onların əmələ gəlməsinin və xassələrinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi müəyyən mənada kimyəvi qarşılıqlı təsirin daha ümumi şəkildə öyrənilməsi deməkdir.

Məhlullar – kimyəvi tarazlıq halında olan dəyişən tərkibli *homogen sistemlərdir*. Məhlullar bir maddə hissəciklərinin digərində bərabər paylandığı *dispers sistemlərdir*. Dispers sistemlər aqreqat hallarına görə qaz, maye və bərk, disperslik dərəcəsinə görə isə asılqanlar, kolloid və həqiqi məhlullar ola bilərlər. Asılqanların hissəciklərinin ölçüləri təqribən 1 mkm və ondan böyük olur. Belə hissəciklər fazanın bütün xassələrini daşıyır. Ona görə də asılqanlara heterogen sistem kimi baxmaq lazımdır. Asılqanların xarakterik cəhəti onların zamana görə qeyri-stabilliyidir. Onlar təbəqələrə ayrılırlar, bu zaman sıxlıqların nisbətindən asılı olaraq dispers faza (yəni mühitdə paylanan maddə) ya çöküntü şəklində qabın dibinə yığılır, ya da məhlulun səthinə çıxır. Asılqanlara misal olaraq duman (maye qazda paylanmışdır), tüstü (bərk+qaz), suspenziyalar (bərk+maye), emulsiyalar (maye+maye) və köpükləri (qaz+maye) göstərmək olar.

Həqiqi məhlulun əmələ gəlməsi zamanı mühitdə paylanan maddə atom və ya molekulyar səviyyəyə qədər dispersləşir. Belə sistemlərə misal çoxsaylıdır: hava (azot, oksigen və s.-dən ibarət olan qaz halında məhlul), maye duz-su sistemləri, bərk məhlullar – misin qızılla ərintisi və s. Həqiqi məhlullar – termodinamik tarazlıq halında olan sistemlərdir. Onlar üçün, asılqanların əksinə olaraq, zamana görə qeyri-məhdud sabitlik xarakterikdir. Maye məhlullar, son zamanlar isə elm və texnikanın ən müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunan bərk məhlullar daha böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Disperslik dərəcəsinə və xassələrinə görə aralıq vəziyyəti kolloid məhlullar tutur. Onlarda dispers maddə hissəcikləri ölçülərinə görə həqiqi məhlullar və asılqanlar arasında aralıq yer tutan nisbətən sadə aqreqatlardır. Bu baxımdan, kolloid məhlullara mikroheterogen sistemlər kimi baxmaq olar.

Məhlullar – ən sadə halda ikikomponentli sistemlərdir. Adətən, həlledici məhlulun verilmiş şəraitdə mövcud olduğu aqreqat halda olan komponent hesab olunur. Bu, həll olan maddə başqa aqreqat halda olduqda özünü doğruldur (məsələn, duz və qazların suda həll olmasından maye məhlul alınması). Əgər məhlulu əmələ gətirən komponentlər eyni bir aqreqat halda olarlarsa, onda həlledici və həll olan maddə anlayışları müəyyən dərəcədə şərti olur.

Məhlulların bir çox xassələri onların qatılığından asılıdır. Qatılıq vahid həcmdə olan hissəciklərin sayı ilə və ya verilmiş növ hissəciklərin sayının məhluldakı hissəciklərin ümumi sayına nisbəti kimi ifadə olunur. Məhlulların qatılığının bir neçə ifadə üsulu vardır.

Kimyəvi praktikada *molyar qatılıqdan* daha çox istifadə olunur.

Məhlulun molyarlığı *1 l məhlulda olan maddə mollarının miqdarıdır.*

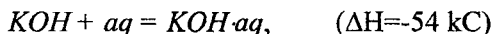
Ekvivalentlər qanununa əsasən hesablamalar zamanı (məs., analitik kimyada həcmi analiz zamanı) ekvivalent və ya normal qatılıqdan istifadə etmək əlverişlidir. ***Məhlulun normal qatılığı*** – *1 l məhlulda olan həllolan maddənin ekvivalentlərinin miqdarı ilə təyin olunur.*

Məhlulların fiziki-kimyəvi tədqiqi zamanı, o cümlədən krioskopik və ebulioskopik təcrübələrdə qatılığın molyal ifadəsindən istifadə olunur. ***Məhlulun molyallığı*** – *1 kq həlledicidə həll olan maddə mollarının sayı ilə müəyyən olunur, vahidi-mol/kq-dır.* Qatılığın ifadəsinin bu üsulunun əsas cəhəti odur ki, molyal qatılıq temperaturdan asılı deyil. Çünki molyallığın təyini üçün həcmdən istifadə olunmur.

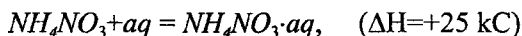
Bu xüsusiyyətlərə mol hissə ilə ifadə olunan qatılıq da malikdir. *Mol hissə* – verilmiş komponentin mollarının sayının məhlulda olan bütün komponentlərin mollarının sayına nisbəti ilə ifadə olunur.

7.3. Məhlulların əmələgəlmə prosesi

Həllolma, adətən istilik effekti ilə (endo- və ya ekzotermik), həcmnin dəyişməsi ilə (məhlulun ümumi həcmi komponentlərin həcmliəri cəminə bərabər olmur), bəzən rəngin dəyişməsi və s. ilə müşayiət olunur.



Lakin ammonium nitratın həll olması zamanı soyuma baş verir:



100 ml suyun eyni həcmli etil spirti ilə qarışdırılması zamanı 200 ml deyil, cəmi 180 ml məhlul alınır, yeni həllolma nəticəsində həcm azalması baş verir. Susuz, rəngsiz mis sulfatın həll olması tünd mavi rəngin meydana çıxmasına səbəb olur. Bütün bu hadisələr məhlulun əmələ gəlməsi zamanı onun komponentlərinin kimyəvi təbiətinin dəyişməsini göstərir. Bununla əlaqədar olaraq, D.İ.Mendeleyev 1887-ci ildə məhlulun əmələ gəlməsinin kimyəvi aspektini əks etdirən belə bir fikir irəli sürmüşdür: "Məhlullar – aralarında qarşılıqlı təsir baş verən həlledici, həllolan maddə hissəcikləri və onların müəyyən qeyri-sabit, lakin ekzotermiki birləşmələrindən əmələ gəlmiş, dissosiasiya olunmuş maye sistemlərdir". Məhlulların müasir kimyəvi nəzəriyyəsinin əsas məzmunu bu tərifi də əks olunur. Lakin yeni məlumatlar əsasında qeyd etmək olar ki, məhlullardakı aralıq birləşmələr yalnız müəyyən deyil, dəyişən tərkibli ola bilər.

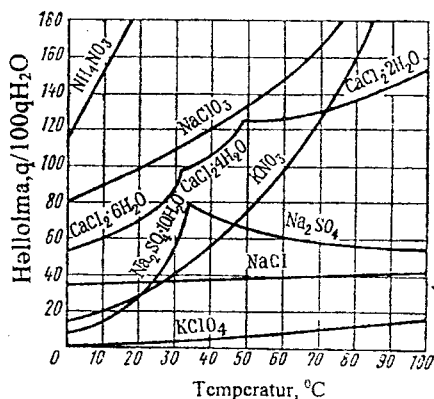
Məhlullarda həlledici molekulları və həll olan maddə hissəcikləri arasında əmələ gələn aralıq birləşmələr *solvatlar* adlanırlar. Sulu məhlullar üçün belə birləşmələr *hidratlar* adlanırlar. Bəzən hidratlar o qədər möhkəm olurlar ki, məhluldan həll olan maddənin ayrılması zamanı su alınan kristalın tərkibinə kimyəvi rabitə ilə bağlanmış şəkildə daxil olur. Belə kristallar-kristalhidratlar, onların tərkibinə daxil olan su isə – kristallaşma suyu adlanır. Kristalhidratlara çoxlu sayda misallar göstərmək olar: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ və s. Kristalhidratlar uyğun məhlullar üçün xarakterik olan

rəngləri saxlayırlar. Bu, analogi akvokomplekslərin məhlulda mövcud olmasını sübut edir.

Termodinamik baxımdan həllolma prosesi həmişə Gibbs enerjisinin azalması ilə müşayiət olunur. Bu zaman həllolmada entalpiyanın işarəsinin dəyişməsindən asılı olmayaraq, həmişə $\Delta G < 0$ olur. Çünki maddə məhlulda keçdikdə entropiyanın qiyməti artır (sistem nizamsızlığa meyl etdiyinə görə). *Verilmiş şəraitdə maddənin daha həll ola bilmədiyi məhlul bu maddəyə görə doymuş məhlul adlanır.* Beləliklə, doymuş məhlulda həll olan maddənin (və ya həll olan qazın) çöküntüsü ilə dinamik tarazlıqda olan sistem kimi baxmaq olar. Doymuş məhlulun qatılığı verilmiş temperaturda maddənin həll olma qabiliyyətini müəyyən edir.

Qatılığı daha az olan məhlullar doymamış məhlullar adlanırlar. Maddələrin həll olması temperaturdan kəskin asılıdır. Temperaturun artması ilə bərk maddələrin həll olması artır (şək. 78). Lakin temperaturun artması ilə həllolması azalan maddələr də məlumdur. Onların sırasına CaCO_3 , CaSO_4 , Mg(OH)_2 və s. daxildir. Həllolmanın temperaturun artması ilə azalması bəzən azhidratlaşmış formaya keçid ilə əlaqədar olur.

Əgər yüksək temperaturda hazırlanmış doymuş məhlul soyudularsa, onda həllolmanın azalması nəticəsində həll olan maddə çökür.



Şəkil 78. Müxtəlif maddələrin suda həll olmasının temperaturdan asılılığı

Bu hadisə maddələrin yenidən kristallaşma yolu ilə təmizlənməsi üçün geniş istifadə olunur. Ehtiyatla və yavaş-yavaş soyudulma zamanı, kristallaşma mərkəzi ola biləcək kənar hissəciklər olmadıqda, bəzən maddənin məhluldan ayrılmasının qarşısını almaq olur. Tərkibində həll olan maddənin miqdarı onun həllolmasından çox olan belə məhlullar *ifrat doymuş məhlullar* adlanırlar. İfrat doymuş məhlul-dayanıqsız, metastabil sistemdir. İstənilən xarici təsir zamanı (məs., çalxalanma, kristallaşma mərkəzi ola biləcək hissəcik daxil edilməsi və s.) sistemdə həll olan maddənin artıq miqdarının çökməsi ilə müşayiət olunan dönməyən dəyişikliklər baş verir.

7.4. İdeal məhlul. Duru məhlul qanunları

Məhlulların əmələ gəlməsi zamanı komponentlərin qarşılıqlı təsir xarakteri onların kimyəvi təbiəti ilə müəyyən olunur. Bu, ümumi qanunauyğunluqların aşkar edilməsini çətinləşdirir. Ona görə də bütün məhlulların ən ümumi xüsusiyyətlərini əks etdirən, lakin həllolma prosesinin konkret xüsusiyyətlərini nəzərə almayan müəyyən ideallaşdırılmış məhlul modelindən istifadə etmək əlverişlidir.

İlk yaxınlaşmada məhlulun əmələ gəlməsinə komponentlərin istilik effekti və həcm dəyişməsi ilə müşayiət olunmayan sadə fiziki qarışmasının nəticəsi kimi baxmaq olar. Bu zaman həllolma prosesi spesifik kimyəvi qarşılıqlı təsirlə müşayiət olunmur. Əmələ gəlməsi həcmə dəyişməsi və ya istilik effekti ilə əlaqədar olmayan belə məhlul *ideal məhlul* ($\Delta V_{\text{həl}}=0$; $\Delta H_{\text{həl}}=0$) adlanır. Bu anlayış böyük nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Baxmayaraq ki, əksər məhlullar ideal məhlulların xassələrini daşıyırlar, onların bir çoxunun, məsələn, *durulaşdırılmış məhlulların* özünü aparması bu modelə ifadə edilə bilər.

Uçucu olmayan (bərk) *A* maddəsinin uçucu *B* maye həlledicisində duru məhluluna baxaq. Məsələn, şəkərin suda məhlulu. Bu zaman məhlul üzərindəki doymuş ümumi buxar təzyiqi, həlledicinin parsial təzyiqinə bərabərdir. Çünki həllolan maddənin buxar təzyiqi nəzərə alınmaya bilər. 1886-cı ildə Raul göstərmişdir ki, həlledicinin məhlul üzərində doymuş buxar təzyiqi p_B , onun təmiz haldakı təzyiqindən p_B^0 azdır: $p_B < p_B^0$. Bu təzyiqlərin fərqi ($p_B - p_B^0 = \Delta p_B$)—məhlul üzərində *doymuş buxar təzyiqinin mütləq azalması* adlanır. Bu fərqlin

təmiz həlledicinin buxar təzyiqinə nisbəti, yəni

$$(p_B^0 - p_B) / p_B^0 = \Delta p_B / p_B^0$$

buxar təzyiqinin nisbi azalması adlanır.

Raul qanununa görə, *məhlul üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin nisbi azalması uçucu olmayan həllolan maddənin mol hissəsinə bərabərdir*:

$$(p_B^0 - p_B) / p_B^0 = x_A.$$

burada, $x_A = n_A / (n_A + n_B)$; x_A -həll olan maddənin mol hissəsidir. n_A -həll olan maddənin, n_B - həlledicinin mollarının sayıdır.

Uçucu olmayan maddənin məhlulu (məs., sulu məhlulu) üzərində buxar təzyiqinin azalmasını Le-Şatlyenin tarazlığın yerdəyişməsi prinsipi əsasında izah etmək olar. Doğrudan da, məhlulda uçucu olmayan komponentin qatılığının artması zamanı su-doymuş buxar sistemində tarazlıq buxarın bir hissəsinin kondensləşməsi istiqamətində yerdəyişir ki, (maddənin həllolması zamanı suyun qatılığının azalmasına sistemin reaksiyası) bu da buxar təzyiqinin azalmasına səbəb olur.

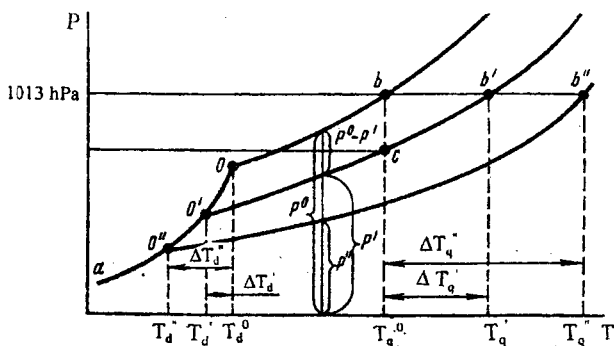
Məhlul üzərində buxar təzyiqinin azalması donma və qaynama temperaturuna təsir edir. 79-cu şəkildə təmiz həlledici və müxtəlif qatılıqlı iki məhlul üzərində buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı göstərilmişdir.

Bu şəkildə *ao*-əyrisi bərk həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını əks etdirir. *ob*-əyrisi isə təmiz maye həlledici üçün anoloji asılılığı göstərir. *o'b'* və *o''b''* əyriləri isə məhlullar üzərində həlledicinin buxar təzyiqinin temperatur asılılığını əks etdirir. Burada ikinci məhlulun qatılığı birincidən yüksəkdir. Maye və bərk həlledicilərin buxar təzyiqi əyrilərinin kəsişdiyi və deməli, həmin təzyiqlərin bərabər olduğu *o* nöqtəsi təmiz həlledicinin ərimə (donma) nöqtəsidir. Uyğun olaraq, *o'* və *o''* nöqtələri birinci və ikinci məhlulda həlledicinin donma nöqtələridir (əgər məhluldan təmiz həlledici kristallaşırsa). *b, b', b''* nöqtələri, müvafiq olaraq həlledicinin, birinci və ikinci məhlulun qaynama temperaturlarına uyğundur. Çünki bu temperaturlarda həlledicinin buxar təzyiqi xarici təzyiqə (atmosfer təzyiqinə) bərabər olur.

79-cu şəkildən görünür ki, məhlullar təmiz həllediciyə nisbətən (T_d^o , T_q^o) daha aşağı temperaturlarda (T_d' , T_q') donur, daha yüksək

temperaturalarda (T_q' , T_q'') qaynayırlar. Bu onunla izah olunur ki, məhlullar üçün p - T əyriləri həlledici üçün analogi əyridən aşağıda yerləşirlər (çünki Raul qanununa görə, $p^0 > p' > p''$) və bərk həlledicinin p - T əyrisi ilə (o nöqtəsinə nisbətən) daha aşağı temperaturalarda, $p = p_{xar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ izobar xətti ilə isə daha yüksək temperaturalarda kəsişirlər.

Təmiz həllediciyə nəzərən məhlulun qaynama temperaturunun yüksəlməsi və donma temperaturun azalması (ΔT) Raul qanununa görə həll olan maddənin (qeyri elektrolitin) molyal qatılığı ilə mütənəsibdir, yəni $\Delta T = K \cdot c_m$, K – mütənəsiblik əmsalı, qaynama temperaturunun artması üçün *ebullioskopiya sabiti* K_e , donma temperaturunun azalması üçün isə *krioskopiya sabiti* K_k adlanır. Verilmiş həlledici üçün K_e və K_k sabitləri bir-birindən fərqli müəyyən qiymətlərə malikdirlər. Onlar bir mol uçucu olmayan qeyri-elektrolitin 1000q həlledicidə məhlulun (bir molyal məhlulun) qaynama temperaturunun artması və donma temperaturunun azalmasını xarakterizə edirlər. Ona görə də bu sabitləri bəzən qaynama temperaturunun molyal yüksəlməsi və donma temperaturunun molyal azalması adlandırırlar. Krioskopik və ebullioskopik sabitlər həll olan maddənin qatılığından və təbiətindən asılı olmayıb, yalnız həlledicinin təbiətindən asılıdır və vahidi kq-dər/sandır. Aşağıda bəzi həlledicilər üçün krioskopiya və ebullioskopiya sabitlərinin qiymətləri verilmişdir:

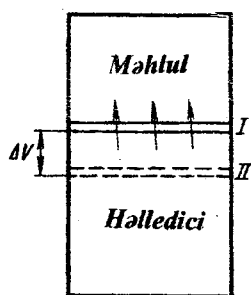


Şəkil 79. Müxtəlif qatılıqlı məhlullar, bərk və maye həlledicilər üçün buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığı

Həllədicisi.....	H_2O	C_6H_6	CCl_4	$CHCl_3$
T_{ar} °C.....	0	5,5	-22	-63,5
K_k	1,86	5,12	30,0	4,7
t_{qay} °C.....	100	80,1	76,5	61,7
K_e	0,52	2,53	5,03	3,63

Krioskopiya və ebulioskopiya həll olan maddələrin molyar kütlələrinin təyini metodlarıdır. Krioskopiya və ebulioskopiya metodları həll olma zamanı dissosiasiya etməyən maddələrin (adətən üzvi maddələrin) molyar kütləsini məlum qatılıqlı məhlulun qaynama temperaturunun artmasına və donma temperaturunun azalmasına əsasən təyin etməyə imkan verir. Tutaq ki, Q qram həllədicidə molekulyar kütləsi M olan H qram naməlum maddə həll olmuşdur. Onda, $\Delta T = K c_m = K \cdot H \cdot 1000 / (M - Q)$ olar. ΔT -ni təcrübi təyin edərək, bu formula əsasən M hesablanır.

Raul qanunu və ondan çıxan nəticələr yalnız ideal məhlulların xassələrini tam ifadə edir. Ona görə də təsadüfi deyil ki, krioskopiya və ebulioskopiya metodları yalnız həll olduqda dissosiasiya etməyən maddələrin duru məhlulları (hissəciklərin qarşılıqlı təsirinin nəzərə alınmaya biləcəyi məhlullar) üçün düzgün nəticələr verir. Aydın ki, məhlulun ideal olması onun qatılığı ilə müəyyən edilmir, bunun üçün yalnız komponentlər arasında qarşılıqlı təsirin olmaması kifayətdir. Lakin praktikada qatılıqları geniş intervalda ideal şəraiti təmin edən



Şəkil 80. Osmos hadisəsinin izahı

sistemlərə çox az rast gəlinir. Belə sistemlərə, xüsusən, aşağı tozyiqdə qaz qarışıqları, bəzi qeyri-elektrolit məhlulları və metal ərintiləri aid edilir. Eyni zamanda elə məhlullar vardır ki, onlar ideal məhlul qanunları ilə çox dəqiq ifadə olunurlar. Belə məhlullar *durulaşmış məhlullar* adlanır. Durulaşmış məhlullarda həll olan maddənin qatılığı azdır, ona görə də həll olan hissəciklər arasında qarşılıqlı təsiri nəzərə almamaq olar. Termodinamikada durulaşmış məhlullar üçün miqdarı kriteriya qoyulmur. Yeganə kriteriya verilmiş qatılıq intervalında ideal məhlul qanunlarının ödənilməsidir.

Məhlul üzərində buxar təzyiqinin məhlulun qatılığından asılılığı ilə bağlı olan hadisələrdən başqa, məhlulların ümumi xassələrinə həm də *osmos təzyiqi* aid edilir. Osmos hadisəsinin tədqiqi zamanı selektiv keçirici arakəsmələrdən (membranlar, diafraqmalar) istifadə olunur. Onların ən xarakterik cəhətləri həlledici molekullarını buraxıb, həll olan maddə hissəciklərini saxlamalarıdır. Selektiv keçirici arakəsmələr canlı orqanizmlərdə gedən proseslərdə çox mühüm rol oynayırlar.

Porşenlə iki hissəyə bölünmüş qapalı silindrə baxaq. Porşen yalnız həlledici hissəciklərini keçirən arakəsmədən ibarətdir (şək. 80). Aşağı hissədə həlledici yerləşir, yuxarıda isə məhlul. Arakəsmənin hər iki tərəfində həlledicinin qatılığı müxtəlif olduğuna görə o, öz-özünə (Le-Şatlye prinsipinə görə) arakəsmədən məhlula keçir və məhlulu durulaşdırır. Həlledicinin məhlula diffuziyasının əsas hərəkətverici qüvvəsi təmiz həlledici ilə məhluldakı həlledicinin sərbəst enerjilərinin fərqi. Həlledicinin öz-özünə diffuziyası hesabına məhlulun durulaşması zamanı onun həcmi artır və porşen birinci vəziyyətdən ikinci vəziyyətə keçir.

Məhlulda selektiv keçirici arakəsmədən müəyyən növ hissəciyin diffuziyası hadisəsi osmos adlanır. Selektiv keçirici membranın vahid səthinə düşən, osmosa səbəb olan qüvvə isə osmos təzyiqi adlanır.

Vant-Hoff göstərmişdir ki, qeyri-elektrolit məhlulunda osmos təzyiqi həll olan maddənin molyar qatılığı ilə mütənasibdir:

$$P = cRT, \quad (\text{VII.1})$$

burada $c = n/V$ -molyar qatılıqdır, mol/l.

(VII.1) ifadəsi formaca ideal qazlar üçün Mendeleyev-Klapeyron (II.1) tənliyinə analojidir. Lakin bu tənliklər müxtəlif prosesləri ifadə edirlər. Məhlulda osmos təzyiqi ona selektiv keçirici arakəsmədən həlledicinin əlavə miqdarının daxil olması ilə meydana çıxır. Bu təzyiq qatılıqların daha da yaxınlaşmasına mane olan qüvvəni xarakterizə edir.

1887-ci ildə Vant-Hoff *osmos təzyiqi qanununu* formulə etmişdir: *osmos təzyiqi, həll olan maddənin məhlulun həcmi qədər həcmdə həmin temperaturda ideal qaz halında yarada biləcəyi təzyiqə bərabər təzyiqdir.*

Bütün göstərilən qanunlar sonsuz durulaşdırılmış və ideal məhlullara aiddir. Onların real məhlullara tətbiqi məhlulun qatılığı çox olduqca daha da məhdudlaşır.

7.5. Elektrolitik ionlaşma. İonlaşma dərəcəsi və ionlaşma sabiti

Duru məhlulların öyrənilməsi göstərdi ki, onların bütün ümumi xassələri (buxar təzyiqinin azalması, donma və qaynama temperaturunun dəyişməsi, osmos təzyiqinin qiyməti) həll olan maddə hissəciklərinin sayına mütənasib olaraq dəyişir. Məhlulların belə xassələri *kolliqativ xassələr* adlanır. Bu ümumi qanunauyğunluq üzvi maddələrin suda məhlulları üçün və bəzi üzvi həlledicilərin məhlulları üçün özünü doğrultdu. Duz, turşu və əsasların sulu məhlullarının tədqiqi zamanı məlum oldu ki, məhlulun qatılığından asılı olaraq, uyğun xassənin dəyişməsi gözlənilən qiymətdən kəskin artıq olur. Məsələn, bir molyal NaCl məhlulunun donma temperaturunun aşağı düşməsi ($3,36^{\circ}\text{C}$) suyun krioskopik sabitindən ($1,86^{\circ}\text{C}$) demək olar ki, iki dəfə artıqdır. Bu onu göstərir ki, turşu, duz və əsasların sulu məhlullarında hissəciklərin sayı məhlulun molyal qatılığına uyğun gəlir.

Bundan əlavə, duru məhlulların qanunlarına tabe olmayan məhlullarda bəzi üzvi maddələrin suda məhlulundan fərqli olaraq, yüksək elektrik keçiriciliyi müşahidə olunur. Bunu məhlulda yüklü hissəciklərin olması ilə izah etmək olar. *Məhlulları (və ya ərintiləri) elektrik cərəyanı keçirən maddələr elektrolitlər adlanır.*

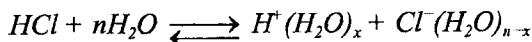
Elektrolit məhlullarının xassələri elektrolitik ionlaşma nəzəriyyəsinin yaradıcısı Arrhenius (1887) tərəfindən öyrənilmiş və ümumiləşdirilmişdir.

Elektrolitik ionlaşma nəzəriyyəsinin əsas müddəaları aşağıdakılardır:

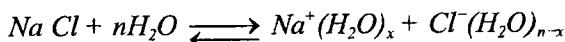
1) duz, turşu və əsasların suda həll olması zamanı bu maddələr yüklü hissəciklər – kation və anionlar əmələ gətirməklə dissosiasiya edirlər,

2) duz, turşu və əsasların sulu məhlullarının elektrik keçiriciliyi məhlulda olan ionların ümumi qatılığı ilə mütənasibdir.

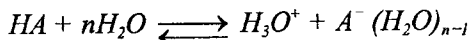
Elektrolitik ionlaşma həlledicinin polyar molekulları ilə həll olan maddə hissəciklərinin qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir. Bu qarşılıqlı təsir, hətta kovalentlik payı çox olan rabitələrin də, məs., hidrogen-xloriddə olduğu kimi, polyarlaşmasına səbəb olur. Bu qazın suda həll olması zamanı H-Cl rabitəsinin mühtin böyük dielektrik sabiti hesabına zəifləməsi nəticəsində H^+ və Cl^- ionları əmələ gəlir. İonların məhlula keçməsi onların hidratlaşması hesabına baş verir:



Belə bir proses ion kristallarının suda həll edilməsi zamanı da müşahidə olunur (məs., $NaCl$). Kristallik qəfəsdə Na^+ və Cl^- ionlarının olmamasına baxmayaraq, onun suyun polyar molekulları ilə qarşılıqlı təsiri kristalda rabitələrin daha da polyarlaşmasına və zəifləməsinə şərait yaradır, hissəciklərin hidratlaşmış ionlar əmələ gətirərək məhlula keçməsinə təmin edir:



Hidratlaşma prosesi kəskin ekzotermik proses olub entalpiyanın azalması ilə öz-özünə gedir. Adətən, hidratlaşma dərəcəsi, yəni hər bir ionu əhatə edən həlledici molekullarının sayı çox böyük olur. Turşuların ionlaşması zamanı isə $x = 1$ olur:



Bu onunla izah edilir ki, H^+ ionunun ölçüləri adi atomun ölçülərindən təxminən 10^4 dəfə kiçikdir. Hidratlaşma zamanı proton (H^+) su molekullarının sferasına nüfuz edərək hidroksonium ionu əmələ gətirir. Burada kovalent rabitə oksigenin sərbəst elektron cütü hesabına donor-akseptor mexanizmi üzrə yaranır və bu rabitə doymuşdur.

Elektrolitik ionlaşmanın ən mühüm miqdarı xarakteristikalarından biri ionlaşma dərəcəsidir. *İonlaşma dərəcəsi ionlaşmış molekulların¹ həll olan molekulların ümumi sayına nisbətində bərabərdir.* İonlaşma dərəcəsi, adətən, vahidin hissələri və ya faizlə ifadə olunur:

$$\alpha = (n/n_0) \cdot 100$$

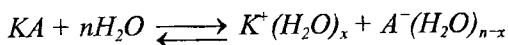
n -elektrolitik ionlaşmaya məruz qalmış hissəciklərin sayı; n_0 -həll olan hissəciklərin sayıdır.

İonlaşma dərəcəsinə görə elektrolitlər şərti olaraq zəif ($\alpha < 3\%$) və qüvvətli ($\alpha > 30\%$) elektrolitlərə bölünürlər. İonlaşma dərəcəsi həlledicinin təbiətindən asılıdır. Həlledici molekulu nə qədər polyar olarsa, həll olan maddənin ionlaşma dərəcəsi bir o qədər yüksək olar. Elektrolitik ionlaşma istilik effekti ilə müşayiət olunduğundan ionlaşma dərəcəsi temperaturdan asılıdır. Bu asılılığı Le-Şatelye prinsipinə əsasən müəyyən etmək olar: əgər elektrolitik ionlaşma endotermik proses-

¹ Qeyri-molekulyar quruluşlu birləşmələr üçün formul vahidlərinin

dirsə, onda temperaturun artması ilə ionlaşma dərəcəsi artır, temperaturun azalması ilə kiçilir.

Məhlulun qatılığı elektrolitik ionlaşma dərəcəsinə güclü təsir göstərir. Əgər elektrolitik ionlaşmaya dönər kimyəvi proses kimi baxılsa,



onda, tarazlığın yerdəyişmə prinsipinə uyğun olaraq, su ilə durulaşdırma zamanı dissosiasiya olunmuş¹ molekulların sayı artır, yəni durulaşdırma zamanı ionlaşma dərəcəsi artır.

Elektrolitik ionlaşma prosesini, ona kimyəvi tarazlıq qanunlarını tətbiq etməklə *ionlaşma sabiti* ilə xarakterizə etmək əlverişlidir. Məs.: $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$ reaksiyası üçün ionlaşma sabiti

$$K_i = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}$$

Burada və sonrakı ifadələrdə kvadratik mötərizələrdə komponentlərin molyar qatılıqları göstərilir. İonlaşma dərəcəsindən fərqli olaraq, ionlaşma sabiti yalnız elektrolitin təbiətindən və temperaturdan asılıdır. K_i kəmiyyəti nə qədər böyük qiymət alırsa, elektrolit bir o qədər qüvvətlidir. Elektrolitin ionlaşma sabiti və dərəcəsi arasında miqdarı əlaqə vardır. Əgər həll olan KA maddəsinin ümumi qatılığı c , ionlaşma dərəcəsi α olarsa, onda

$$[K^+] = [A^-] = \alpha c \quad \text{olar.}$$

Uyğun olaraq, dissosiasiya olunmamış hissəciklərin qatılığı

$$[KA] = (1 - \alpha)c \quad \text{olar.}$$

αc və $(1 - \alpha)c$ -nin qiymətini ionlaşma sabitinin yuxarıdakı ifadəsində yerinə yazsaq alarıq:

$$K_i = \frac{\alpha c \alpha c}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (\text{VII.3})$$

(VII.3) ifadəsi *Ostvaldın durulaşma qanunu* adlanır. Zəif elektrolitlər üçün $\alpha \ll 1$ olduğundan, $K_i = \alpha^2 c$ olur. Buradan

¹ Homolitik mexanizmlə gedən (məs.: $NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$) termiki dissosiasiya ilə elektrolitin dissosiasiyasını ($NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$) fərqləndirmək lazımdır.

$$\alpha = \sqrt{K_i(1/c)}$$

və ya

$$\alpha = \sqrt{K_i \cdot V}, \quad (\text{VII.4})$$

burada $V = 1/c$ – durulaşmadır. (VII.4) ifadəsindən alınır ki, məhlulu 100 dəfə durulaşdırdıqda α 10 dəfə artır.

Elektrolitik ionlaşma dərəcəsini nəzərə almaqla durulaşdırılmış məhlul qanunlarını elektrolit məhlullarına tətbiq etmək olar. Bunun üçün *Vant-Hoffun izotonik əmsalı* adlanan i kəmiyyətindən istifadə olunur. Onda eyni qatılıqlı elektrolit və qeyri-elektrolit məhlulları üçün kolliqativ xassələrin nisbəti izotonik əmsala bərabər olar, yəni

$$\Delta p' / \Delta p = \Delta T_d' / \Delta T_d = \Delta T_q' / \Delta T_q = p'_{osm} / p_{osm} = i \quad (\text{VII.5})$$

Ayındır ki, elektrolit məhlulları üçün həmişə $i > 1$, qeyri-elektrolitlər üçün isə $i = 1$ olur.

İzotonik əmsalı ionlaşma dərəcəsi ilə əlaqələndirmək olar. Tutaq ki, c qatılıqlı məhlulda hər hansı bir elektrolitin ionlaşma dərəcəsi α -dır və dissosiasiya zamanı bir elektrolit molekulu n sayda iona parçalanır. Onda ionlara parçalanmış elektrolit molekullarının sayı αc , məhluldakı ionların sayı $n\alpha c$, ionlara parçalanmamış molekulların sayı $(1-\alpha)c$ -yə bərabər olar. Məhluldakı hissəciklərin ümumi sayı $[(1-\alpha)c + n\alpha c]$ -yə bərabərdir.

Məhluldakı hissəciklərin ümumi sayının həll olan molekulların sayına nisbəti izotonik əmsala bərabər olduğundan

$$i = \frac{c(1-\alpha + n\alpha)}{c} = 1 - \alpha(1-n),$$

buradan

$$\alpha = (i-1)/(n-1) \quad (\text{VII.6})$$

(VII.6) ifadəsi elektrolitin ionlaşma dərəcəsini, onun xassələrinin duru məhlulların xassələrindən kənara çıxmasına əsasən təyin etməyə imkan verir.

7.6. Güclü elektrolitlər haqqında anlayış. Aktivlik

İonlaşma dərəcəsi yüksək olan güclü elektrolitlər üçün ionlaşma sabiti qatılıqdan asılı olur. Çünki məhlulda ionların qatılığının artması hissəciklər arasında qarşılıqlı təsiri artırır.

Müəyyən şəraitlərdə, məs., həlledicinin dielektrik nüfuzluğu kiçik olduqda solvatlaşmış əks yüklü ionların elektrostatik qarşılıqlı təsiri üçün imkan yaranır. Bu zaman əks yüklü ionlar birləşərək ion cütü adlanan mürəkkəb aqreqat əmələ gətirirlər. *İon cütü – elektrik yükləri qarşılıqlı kompensə olunmuş iki əks yüklü ionlardan və onları əhatə edən həlledici molekullarından ibarət mürəkkəb aqreqatdır.*

Güclü elektrolit məhlullarında ion cütünün əmələ gəlməsi haqqında təsəvvür Byerrum və Semçenko tərəfindən verilmişdir. Bu konsepsiyaya uyğun olaraq hər bir həlledici üçün müəyyən " q " parametri (Byerrum parametri) vardır. Bu parametr ion cütünün əmələ gəlmə prosesində ionların bir-birinə yaxınlaşdığı məsafəni göstərir və aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$q = |Z_+ \cdot Z_-| \cdot e^2 / (2DkT) \quad (\text{VII.7})$$

burada Z_+ və Z_- - uyğun olaraq kation və anionun yüküdür. e - elektronun yükü, D - həlledicinin dielektrik nüfuzluğu, k - Bolsman sabiti, T - mütləq temperaturdur.

(VII.7) ifadəsinə görə ionların yükü artdıqda onlar arasında qarşılıqlı təsirin başladığı məsafə artır. Əksinə, həlledicinin dielektrik nüfuzluğu artdıqda, ionlar arasında elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvəsi D dəfə azalır. Ona görə də dielektrik nüfuzluğu yüksək olan polyar həlledicilərin məhlullarında ion cütlərinin yaranması imkanı zəif olur. Belə məhlullarda hətta nisbətən kiçik məsafələrdə də ionların qarşılıqlı təsirinə nəzərə almamaq və onları praktiki olaraq izolə edilmiş hesab etmək olar. Byerrum parametri temperaturun və ionların yükünün verilmiş qiymətlərində hər bir həlledici üçün sabit kəmiyyətdir. Məs., yükü bir olan ionlar ($Z_+ = Z_- = 1$) üçün suda 298 K-də

$$q = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot (1,38 \cdot 10^{-16}) \cdot 298 \cdot 81} = 3,57 \cdot 10^{-8} \text{ sm} = 0,357 \text{ nm}.$$

Əgər ionlar arasındakı məsafə bu qiymətdən kiçikdirsə, onda həll olan hissəciyi dissosiasiya etməyən hesab etmək olar. Əgər

$q > 0,357$ nm olarsa, onda ionlara izolə edilmiş kimi baxmaq olar.

Məhlulun qatılığı artdıqda ionlar arasındakı məsafə qısalır və bu da ionlararası qarşılıqlı təsiri gücləndirir. Onda qüvvətli elektrolitlərin məhlulda hissəciklərin ümumi sayından asılı olan xassələrinin (Δp , ΔT_{qay} , ΔT_{don} və s.) təcrübi qiymətləri tam ionlaşma halı üçün hesablanmış qiymətlərdən aşağı olur.

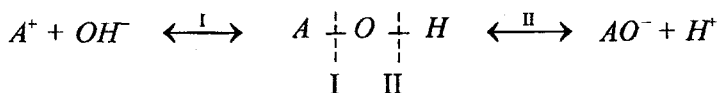
Real məhlulların xassələrini ideal məhlulların sadə düsturları ilə ifadə edə bilmək üçün Lyuis (1907) *effektiv qatılıq – aktivlik* anlayışını daxil etmişdir. Aktivlik formal anlayış olub, maddənin həqiqi qatılığı ilə aşağıdakı kimi əlaqəlidir:

$$a = \gamma c, \quad (\text{VII.8})$$

burada a – aktivlik, c – qatılıq, γ – aktivlik əmsalıdır. Aktivliyin vahidi qatılıqda olduğu kimidir. Çünki aktivlik əmsalı ölçüsüz kəmiyyətdir. Aktivlik əmsalı verilmiş məhlulun xassələrinin ideal məhlulun xassələrindən kənaraçıxma dərəcəsini göstərir. İonlar arasında qarşılıqlı təsirin çox zəif olduğu sonsuz durulaşdırılmış məhlullarda $a = c$ və $\gamma = 1$ olur. Aktivlik anlayışının tətbiq edilməsi real məhlullarda hissəciklərin qarşılıqlı təsirinə mürəkkəb mənzərəsini aşkar etmədən bu qarşılıqlı təsirin ümumi effektini qiymətləndirməyə və ideal məhlul qanunlarını real sistemlərə tətbiq etməyə imkan verir.

7.7. Turşu – əsas ionlaşması

AOH tipli hidroksidlərin elektrolitik ionlaşmasının xarakteri $A - O$ və $O - H$ rabitələrinin nisbi möhkəmliyindən və polyarlığından asılıdır. İonlaşma 2 cür gedə bilər:

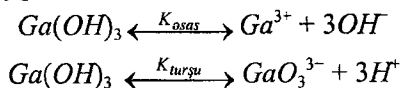


Məlumdur ki, rabitənin polyarlığı komponentlərin elektroməniliklərinin fərqi ilə, onların atomlarının ölçüləri və effektiv yükləri ilə təyin olunur. Qələvi və qələvi–torpaq metalları, eləcə də keçid elementləri aşağı oksidləşmə dərəcəsində kiçik effektiv yüklü və nisbətən böyük ölçülü ionlar əmələ gətirirlər. Ona görə də belə ionların ion

potensialı¹ böyük olmur və onların polyarlaşdırıcı təsiri zəif olur. Bu zaman $A-O$ rabitəsi nisbətən zəif olur və AOH -ın dissosiasiyası hidroksid ionlarının qopması hesabına, yəni əsasi tip üzrə baş verir.

Oksidləşmə dərəcəsinin artması ilə A -elementinin ion potensialı böyüyür və H^+ protonun ayrılması ilə turşu dissosiasiyasının getməsi üstünlük təşkil edir. Çünki bu zaman $A-O$ rabitəsi möhkəmlənir və oksigendə elektron sıxlığının yenidən paylanması hesabına $O-H$ rabitəsi zəifləyir. Beləliklə, əgər $E(O-H) < E(A-O)$ olarsa, əsasın dissosiasiyası turşu tipi üzrə, $E(O-H) > E(A-O)$ olarsa, əsasi tip üzrə gedər.

$O-H$ və $A-O$ rabitələrinin möhkəmliyi bir-birinə yaxın olduqda hidroksidin dissosiasiyası eyni zamanda həm birinci, həm də ikinci tip üzrə, yəni həm OH^- , həm də H^+ ionlarının alınması ilə gedə bilər. Məhlulda həm turşu, həm də əsas kimi dissosiasiya edən elektrolitlər *amfoter elektrolitlər* və ya *amfolitlər* adlanırlar. Məs.; $Ga(OH)_3$ üçün aşağıdakı tənliklərə uyğun olan ionlaşma sabitləri



təqribən eynidir ($K_{\text{əsas}} \approx K_{\text{turşu}} = 10^{-12}$). Ona görə də $Ga(OH)_3$ amfolitlərə ideal misaldır. Aydınır ki, turş mühitdə amfolit əsasi, qələvi mühitdə isə turşu xassəsi göstərir.

Elementin Dövrü Sistemdə vəziyyətindən asılı olaraq, məhlulda hidroksidlərin ionlaşma xarakterinin əsas qanunauyğunluqlarına baxaq. III dövr elementləri sırasında natirumdan xlorə doğru elementlərin oksidləşmə dərəcəsi artır, effektiv ion radiusları isə azalır. Aşağıda III dövr elementlərinin yüksək oksidləşmə dərəcəsinə ion radiusları göstərilmişdir:

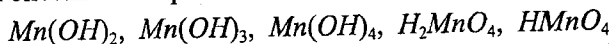
Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Oksidləşmə dərəcəsi	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
İon radiusu, nm	0,098	0,078	0,057	0,039	0,034	0,029	0,026

Soldan sağa doğru formal yükün həcmi sıxlığı kəskin artır. Ona

¹ İon potensialı ionun yükünün onun radiusuna olan nisbətidir.

görə də bu sırada elementlərin polyarlaşdırıcı təsiri və $O-H$ rabitəsini zəiflətmə qabiliyyəti artır. Baxılan sıranın kənar elementləri kəskin əsasi ($NaOH$) və kəskin turşu ($HClO_4$) xassəsinə malikdirlər. $NaOH$ yaxşı həll olan qüvvətli əsasdır. Perxlorat ($HClO_4$) turşusu HCl , H_2SO_4 , HNO_3 və s. kimi turşulardan daha qüvvətli turşudur. Na -dan Mg -a doğru əsasi xassələrin zəifləməsi müşahidə olunur və artıq $Mg(OH)_2$ orta qüvvətli əsas hesab olunur. $Al(OH)_3$ isə əsasi xassələri nisbətən üstün olan amfotitdir. $Si(OH)_4$ isə turşudur. Sıranın sonrakı üzvləri məhlulda mürekkəb ionlar əmələ gətirirlər və onların uyğun hidrok-sidləri turşudur. $H_3PO_4-H_2SO_4-HClO_4$ istiqamətində turşuluq xassəsi güclənir.

Keçid metallarının müxtəlif oksidləşmə dərəcələrində əmələ gətirdiyi hidrok-sidlərində də oxşar qanunauyğunluq müşahidə olunur. Metalın oksidləşmə dərəcəsi artdıqca və ionların effektiv radiusu azaldıqca əsasi xassələr zəifləyir, turşu xassələri güclənir. Məs, manqanın hidrok-sidləri sırasına baxaq:

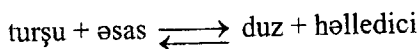


Bu sırada manqanın oksidləşmə dərəcəsi +2, +3, +4, +6, +7 kimi deyir. Birinci iki hidrok-sid əsasdır, sonuncu ikisi turşu, $Mn(OH)_4$ isə turşuluq xassəsi nisbətən üstün olan amfotitdir. Beləliklə, əgər element müxtəlif oksidləşmə dərəcələrində bir neçə hidrok-sid əmələ gətirirsə, onun hidrok-sidləri aşağı oksidləşmə dərəcəsinə daha çox əsasi, yuxarı oksidləşmə dərəcəsinə isə turşu (və ya zəif əsasi) xassəsinə malik olur.

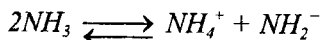
7.8. Turşu və əsas nəzəriyyələri

Arrenius nəzəriyyəsi qəbul edildikdən sonra turşu və əsasların – onların məhlulda dissosiasiya xarakterinə görə təsnifatı imkanı yarandı. Bu baxımdan, məhlulunda hidratlaşmamış H^+ ionu (H_3O^+) olan elektrolit turşu, məhlulda OH^- ionu əmələ gətirən elektrolit isə əsas hesab olunur.

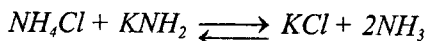
Susuz məhlullarda turşu-əsas tarazlığının özünəməxsus xüsusiyyətləri vardır. *Solvosistemlər nəzəriyyəsinə* görə bu tarazlıq aşağıdakı şerti ödəməlidir:



Məs., öz-özünə



sxemi üzrə zəif dissosiasiya edən maye ammoniakın həlledici olduğu məhlullarda NH_4Cl -lə KNH_2 -in qarşılıqlı təsiri aşağıdakı tənlik üzrə baş verir:



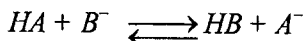
Bu reaksiyada NH_4Cl özünü turşu, KNH_2 isə əsas kimi aparır. Bu təsəvvürlər susuz məhlullarda qarşılıqlı təsirin təsnifatını verməyə imkan verdi, lakin belə yaxınlaşma formalı idi və solvasistem nəzəriyyəsi geniş yayılmadı.

Müasir turşu və əsas nəzəriyyələri Brensted və Lyuisin təsəvvürlərinə əsaslanır.

Brenstedin *turşu və əsasların proton nəzəriyyəsinə* görə turşu proton donorudur, əsas isə proton akseptorudur. Turşunun gücü (HA turşusunun) $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ tarazlığını ifadə edən turşuluq sabiti ilə müəyyən olunur:

$$K = [H^+] \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (\text{VII.9})$$

Lakin bu tarazlığın reallaşması üçün ikinci bir maddənin – proton akseptorunun olması vacibdir. Turşu-əsas tarazlığının mahiyyəti protonun turşudan əsasa və əksinə keçməsindən ibarətdir:



Burada HA – turşu, A^- - bu turşu ilə əlaqəli (qoşulmuş) əsasdır. Eyni ilə HB və B^- bir-biri ilə bağlı olan turşu – əsas cütüdür. Bu tip reaksiyalar *protolitik reaksiyalar* adlanır. Miqdarı cəhətdən protolitik reaksiyalar protoliz sabiti adlanan tarazlıq sabiti ilə xarakterizə olunurlar:

$$K_p = \frac{[HB^-] \cdot [A^-]}{[B^-] \cdot [HA]} \quad (\text{VII.10})$$

$$K_1 = [H^+][A^-]/[HA]; \quad K_2 = [H^+][B^-]/[HB] \quad \text{olduğundan}$$

$$K_p = K_1 / K_2.$$

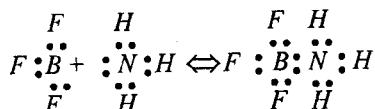
Məs. $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$ reaksiyasında protoliz sabiti

$$K_p = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-][H_2O]} = \frac{K_{SO_4^{2-}}^{HSO_4^-}}{K_{H_2O}^{H_3O^+}}.$$

Burada protoliz sabiti müvafiq Brensted turşularının turşuluq sabitləri ilə ifadə olunmuşdur. Əgər hər hansı turşunu etalon kimi götürsək, digər turşuların gücünü protoliz sabitinə əsasən hesablamaq olar. Sulu məhlullar üçün turşu etalonu kimi hidroksonium ionu H_3O^+ götürülmüşdür.

Brenstedin turşu və əsasın proton nəzəriyyəsi bu iki sinif maddəni tam, dəqiq ayırmağa və turşu-əsas tarazlığını xarakterizə edən bir sıra miqdarı nəticələr əldə etməyə imkan verdi. Lakin güclü turşu və əsası xassələr göstərən elə maddələr vardır ki, protona malik olmadıqlarına görə onları Brensted turşu və əsaslarına aid etmək olmur. Belə maddələrə, əsasən turşu xassəsinə malik olan bor, alüminium, silisium, qalay halogenidləri aid edilə bilər.

Lyuisin turşu və əsasların elektron nəzəriyyəsinə görə turşu-elektron cütünün akseptoru, əsas isə donorudur. Bu baxımdan turşu ilə əsas arasındakı qarşılıqlı təsir donor-akseptor mexanizmi üzrə kovalent rabitənin əmələ gəlməsi ilə gedir:



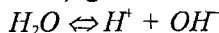
Burada elektron cütünün donoru, yəni Lyuisə görə əsas ammoniyadır, turşu isə elektron cütünün akseptorudur, yəni BF_3 -dir.

Brenstedin proton nəzəriyyəsi və Lyuisin elektron nəzəriyyəsi bir-birini tamamlayır və dərin daxili əlaqəyə malikdirlər. Brensted turşuları müəyyən mənada Lyuis turşularının xüsusi halıdır. Çünki proton güclü elektronahərisliklə xarakterizə olunur və Lyuisə görə ona güclü turşu kimi baxmaq olar.

Beləliklə, turşu və əsasın Lyuis və Brenstedə görə ümumi xassəsi hər ikisinin stabil kovalent doymuş birləşmə əmələ gətirməklə bir-birini neytrallaşdırma bilməsidir.

7.9. Hidrogen göstəricisi. İndikatorlar

Su bir çox elektrolitlər üçün geniş yayılmış həlledici olmaqla yanaşı, həm də ideal amfolitdir. Aşağıdakı tarazlığa əsasən,



suda ekvivalent nisbətdə hidrogen kationu H^+ və hidroksid anionu OH^- vardır. Suyun ionlaşma sabiti aşağıdakı kimi ifadə oluna bilər:

$$K_i = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

K_i , məs.; elektrik keçiriciliyinə əsasən hesablanı bilər: $22^\circ C$ -də $K_i = 1,8 \cdot 10^{-16}$, yəni su çox cüzi dissosiasiya edir. Su çox zəif elektrolit olduğundan, dissosiasiya etməyən molekulların qatılığı bir litr sudakı molların ümumi miqdarına bərabər götürülə bilər, yəni $[H_2O] = 1000/18 = 55,56 \text{ mol/l}$. Onda

$$K_i \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-]$$

və ya

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} \text{ olar.}$$

$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = K_w$ ifadəsi **suyun ion hasili** adlanır. Suda hidratlaşmış ionların qatılığı eyni olduğundan

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l olur.}$$

Mühitə turşu əlavə etdikdə H^+ ionlarının qatılığı artır və uyğun olaraq, OH^- ionlarının qatılığı azalır, çünki verilmiş temperaturda suyun ion hasili sabit kəmiyyətdir. Qələvi əlavə edildikdə isə əks mənərə müşahidə olunur. Beləliklə, məhlulda H^+ ionlarının qatılığı mühitin qələvi və ya turşuluq ölçüsü kimi qəbul edilə bilər. Turş məhlullarda $[H^+] > 10^{-7}$, qələvilərdə isə $[H^+] < 10^{-7}$ olur. Məhlulda H^+ ionlarının qatılığını ifadə etmək üçün **hidrogen göstəricisi** anlayışı (pH) daxil edilir:

$$pH = -\lg[H^+]^1 \quad (\text{VII.11})$$

Neytral mühitdə $pH = -\lg 10^{-7} = 7$, turş mühitdə $pH < 7$, əsasi mühitdə isə $pH > 7$ olur. Anoloji olaraq, reaksiyanın mühiti hidroksil göstəricisi ilə də ifadə oluna bilər:

¹ Daha dəqiq, $pH = -\lg a_{H^+}$, a – aktivlikdir.

$$pOH = -\lg[OH^-] \quad (VII.12)$$

Su üçün $pH = pOH = 7$. Lakin turş və qələvi məhlullarda pOH -ın dəyişməsi pH -ın dəyişməsinin əksinə baş verir.

Suyun ion hasilini loqarifmləsək, alarıq:

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$$

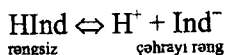
Loqarifmləri mənfi işarə ilə götürsək, aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$pH + pOH = 14 \quad (VII.13)$$

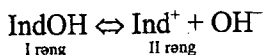
Məhlullarda pH geniş intervalda dəyişə bilər. Belə ki, $pH=1$ ($pOH=13$) olduqda $[H^+] = 10^{-1}$ mol/l, $[OH^-] = 10^{-13}$ mol/l olur. Göstərilənlər 0,1N turşu məhluluna uyğundur. 1M turşu məhlulu üçün $[H^+] = 1$ mol/l olarsa, $pH=0$, $pOH=14$ olur, yəni $[OH^-] = 10^{-14}$ mol/l. Lakin 10 N turşu məhlulu üçün $pH=-1$, $pOH=15$, yəni $[OH^-] = 10^{-15}$ mol/l-dir. Buradan belə bir nəticə çıxır ki, hətta turşunun qatı məhlullarında da həmişə çox kiçik miqdarda hidroksid ionları olur.

Anoloji olaraq, $pH=13$ olan qələvi məhlulları üçün 0,1N NaOH məhlulunda $pH=13$, $pOH=1$ və uyğun olaraq $[H^+] = 10^{-13}$ mol/l, $[OH^-] = 10^{-1}$ mol/l olur. 0,1N NaOH məhlulu üçün $pH=14$, $pOH=0$ olur, yəni $[H^+] = 10^{-14}$ mol/l, $[OH^-] = 1$ mol/l bərabərliyi ödəyir. 10N qələvi məhlulun hidrogen göstəricisi 15-ə bərabər olmalıdır, çünki $[OH^-] = 10$ mol/l. $pH < 0$ və $pH > 14$ olan məhlullara demək olar ki, rast gəlinmir.

Məhlulun pH -nı təyin etmək üçün turşu-əsas indiikatorundan istifadə edilir. İndikator olaraq, adətən molekulyar və dissosiasiya edilmiş formalarda müxtəlif rənglərə malik olan zəif üzvi turşu və əsaslar götürülür. Məs., fenolftalein indikatoru Hİnd zəif üzvi turşudur. Sulu məhlullarda fenolftalein aşağıdakı sxem üzrə zəif dissosiasiya edir:



Burada rəngli ionun qatılığı çox az olduğundan məhlul rəngsiz qalır. Qələvi əlavə edildikdə tarazlıq kəskin sağ tərəfə yönəlir, çünki qələvi H^+ ionları ilə əlaqədə olaraq az dissosiasiya edən su molekulu əmələ gətirir. Buna görə də qələvi mühitdə məhlul çəhrayı rəng alır. Turş mühitdə işləyən zaman indikator kimi zəif üzvi əsaslardan istifadə olunur. Onlar aşağıdakı sxem üzrə dissosiasiya edirlər:



H^+ - ionlarının qatılığı (mühitinin turşuluğunun) artması tarazlığı OH^- ionlarının azalması hesabına sağ tərəfə yönəldir. Nəticədə məhlulun rənginin dəyişməsi müşahidə olunur. 16-cı cədvəldə daha çox istifadə edilən turşu-əsas indikatorları verilmişdir və onların rənglərinin dəyişməsinə uyğun gələn pH intervalları göstərilmişdir.

Cədvəl 16

Turşu-əsas indikatorlarının xassələri

İndikator	pH intervalı	Rəng dəyişməsi
pikrin turşusu	0–2,2	rəngsiz-sarı
n – metil qırmızısı	1,0–3,0	qırmızı-sarı
metil-narıncısı	3,1–4,5	qırmızı-sarı
2,5 dinitrofenol	4,0–5,8	rəngsiz-sarı
metil qırmızısı	4,2–6,2	qırmızı-sarı
bromtimol mavisi	6,0–7,8	sarı-mavi
lakmus	5,8–8,0	qırmızı-mavi
fenol qırmızısı	6,9–8,5	sarı-qırmızı
timol mavisi	8,0–9,3	sarı-mavi
fenolftalein	8,3–10,0	rəngsiz-qırmızı
timolftalein	9,5–10,6	rəngsiz-mavi
alizarin sarısı	10,0–12,0	sarı-bənövşəyi

7.10. İonlar arasında dəyişmə reaksiyaları.

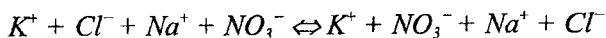
Həllolma hasilı

Qüvvətli elektrolitlər duru məhlullarda praktiki olaraq tam ionlaşmış halda olurlar. Ona görə də molekulyar formada yazılmış reaksiya tənlikləri, məsələn:

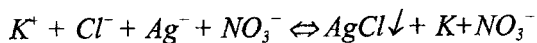


məhlullarda gedən reaksiyalara tətbiq edilə bilməz. Çünki onlar məh-

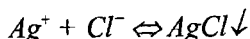
lulda maddənin həqiqi halını əks etdirmir (məhlulda dissosiasiya etməyən molekul yoxdur). Bunun nəticəsində belə tənliklər prosesin istiqaməti haqqında fikir söyləməyə imkan vermir. Baxılan sistemdə məhlulda K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- ionları vardır. Əgər reaksiya tənliyini ion şəklində yazsaq, onda



aydın olur ki, reaksiya tənliyinin sağında və solunda bərabər qatılıqda eyni ionlar iştirak etdiyindən verilmiş sistemdə heç bir kimyəvi qarşılıqlı təsir baş vermir. Əgər verilmiş reaksiyada $NaNO_3$ məhlulu əvəzinə $AgNO_3$ götürülsə, onda reaksiya tənliyi ion şəklində aşağıdakı kimi yazılar:



Yəni zəif həll olan $AgCl$ əmələ gəlir və nəticədə tarazlıq sağ tərəfə yönəlir. Reaksiyanın həm sağ, həm də sol tərəfində olan K^+ və NO_3^- - ionlarını ixtisar etsək, aşağıdakı qısa ion tənliyini alırıq:



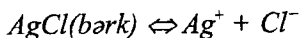
Məhlulda ionlar arasında baş verən reaksiyalar kimyəvi tarazlıq halını əks etdirdiyi üçün onlara Le-Şatlye prinsipi tətbiq edilə bilər. Bu prinsipə görə əgər reaksiya gedişində hansısa maddə mühitdən kənar edilərsə, tarazlığı müəyyən istiqamətdə dəyişmək olar. Maddənin reaksiya sferasından çıxarılması aşağıdakı yollarla həyata keçirilə bilər:

- 1) az həll olan çöküntünün əmələ gəlməsi;
- 2) qaz halında reaksiya məhsulunun əmələ gəlməsi;
- 3) az dissosiasiya edən birləşmənin əmələ gəlməsi;
- 4) davamlı kompleksin əmələ gəlməsi.

Məhlullarda çöküntü əmələ gəlməsi ilə gedən dəyişmə reaksiyaları praktiki baxımdan daha əhəmiyyətlidir. Kimyəvi reaksiya nəticəsində maddənin çökdürülməsi və reaksiyanın sona qədər getməsinin təmin edilməsi vəsfi və miqdarı kimyəvi analizdə ən mühüm əməliyyatlardan biridir.

Bərk maddələr olduqca müxtəlif həllolma qabiliyyəti ilə xarakterizə olunurlar. Suda yaxşı həll olan maddələrlə yanaşı, az həll olan və praktiki həll olmayan maddələr də mövcuddur. İstənilən maddə çox az da olsa, həll olur (mütləq həll olmayan maddə yoxdur).

Sulu məhlulda $AgCl$ duzunun çətin həll olan bərk çöküntüsü ilə onun ionları arasında tarazlığa baxaq:



Tarazlıq sabiti aşağıdakı şəkildə olar:

$$K = [Ag^+][Cl^-]$$

Bu zaman kondensə olunmuş fazanın $[AgCl(b\acute{e}rk)]$ qatılığı sabit kəmiyyət olduğundan K -nın qiymətinə daxil olur. Onda tarazlıq sabiti məhlulda olan ionların $[Ag^+]$ və $[Cl^-]$ hasilı kimi müəyyən olunur və **həllolma hasilı (HH)** adlanır:

$$HH = [Ag^+][Cl^-]$$

A_mB_n birləşməsi üçün $HH = [A^+]^m \cdot [B^-]^n$ olar. Həllolma hasilinin qiyməti sabit temperaturda çətin həll olan güclü elektrolitin həllolma qabiliyyətini xarakterizə edir. Həllolma hasilinin qiyməti geniş intervalda dəyişir, məs., $20^\circ C$ -də $HH_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, $HH_{Ba_2S_3} = 10^{-96}$ olur.

Baxılan misalda $HH_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$.

Sistemdə kənar maddələr olmadıqda həllolma hasilı çətin həll olan güclü elektrolitin doymuş məhlulunun qatılığını hesablamağa imkan verir. Doğrudan da, $[Ag^+] = [Cl^-]$ olduğuna görə

$$[Ag^+] = \sqrt{HH} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,27 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \quad \text{olar.}$$

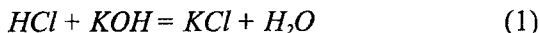
Yəni argentium xloridin həllolması $1,27 \cdot 10^{-5}$ mol/l-ə bərabərdir. Məhlulda kənar elektrolitlərin iştirakı *duz effektinin* yaranmasına səbəb olur. Bu effekt çətin həll olan çöküntünün həllolmasını artırır. Bu effektin səbəbi ionlar arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsirin güclənməsidir. Nəticədə həll olan maddənin ionlarının effektiv qatılığı azalır və onların yeni miqdarları çöküntüdən məhlula keçir.

Məhlula az həll olan birləşmənin ionları ilə komplekslər əmələ gətirə bilən maddənin daxil edilməsi də onun həll olmasını artırır. Məs., ammonyaklı məhlulda $AgCl$ çöküntüsü asanlıqla həll olur. Çünki bu zaman gümüşün ammin kompleksi $[Ag(NH_3)_2]Cl$ əmələ gəlir.

Beləliklə, həllolma hasilı çətin həll olan qüvvətli elektrolitlər üçün çöküntü $\leftrightarrow$ məhlul heterogen tarazlığını xarakterizə edir. Verilmiş termodinamik şəraitlərdə həllolma hasilinin qiymətləri sabit olub, məhlulda kənar maddələrin iştirakından asılı deyil. Bununla yanaşı, maddənin həllolma qabiliyyəti xeyli dərəcədə eyni adlı ionların, duz effekti ilə və kompleksəmələgətiricilərin iştirakı ilə müəyyən olunur.

7.11. Neytrallaşma və hidroliz reaksiyaları

Məhlulda baş verən dəyişmə reaksiyalarına neytrallaşma reaksiyaları da aid edilir. *Turşularla əsasların qarşılıqlı təsirindən duz və suyun əmələ gəlməsi ilə baş verən reaksiyalar neytrallaşma reaksiyaları adlanır.* İon reaksiyalarının getmə qanunauyğunluqlarına müvafiq olaraq, neytrallaşma reaksiyaları yalnız o vaxt sona qədər gedir ki, sistemdə az dissosiasiya edən yeganə maddə su H_2O olsun. Məs.:



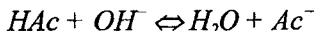
Bu sistemdə dörd maddədən yalnız biri (H_2O) az dissosiasiya edən maddədir, qalanları isə qüvvətli elektrolitlərdir. Bu reaksiyanın qısa ion tənliyi,



göstərir ki, tarazlıq tamamilə suyun əmələ gəlməsi istiqamətinə yönəlmişdir. Qüvvətli turşuların qüvvətli əsaslarla neytrallaşma reaksiyalarının, əslində, hidroksonium və hidroksid ionlarının qarşılıqlı təsiri ilə suyun əmələ gəlməsindən ibarət olması, bu reaksiyaların eyni istilik effektinə malik olması ilə sübut edilir: 1 mol su üçün $\Delta H_{neyr} = -55,71$ kC/mol-dur. Qüvvələrinə görə fərqlənən turşu və əsas arasında neytrallaşma axıra kimi getmir. Belə ki, zəif sirkə turşusu ilə CH_3COOH (*HAc*) *KOH* arasında qarşılıqlı təsir zamanı sistemdə mövcud olan dörd maddədən ikisi az dissosiasiya edəndir:

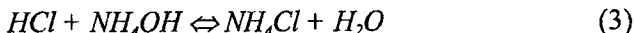


və ya qısa ion şəklində

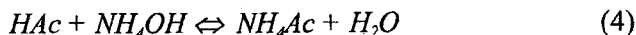


Bu neytrallaşma reaksiyası dönərdir. Neytrallaşmanın əksi olan proses *duzun hidrolizi* reaksiyası adlanır.

Neytrallaşma reaksiyası qüvvətli turşu və zəif əsasın qarşılıqlı təsiri zamanı da dönər olur:



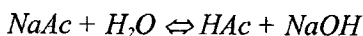
Həmçinin zəif turşu ilə zəif əsasın neytrallaşma reaksiyası da dönər olur:



Qüvvələrinə görə bir-birindən fərqlənən turşu və əsaslar arasında neytrallaşma reaksiyalarının baş verməsi daha ümumi haldır. Bu zaman reaksiya axıra qədər getmir. Çünki əmələ gələn duzun hidrolizi

baş verir. Əgər duz güclü əsas və güclü turşunun qarşılıqlı təsirindən əmələ gəlmişdirsə, o, hidroliz etmir [(1) reaksiyası]. Çünki sistemdə üç qüvvətli və yalnız bir zəif elektrolit (H_2O) iştirak edir. Buna görə də, tarazlığın yerdəyişmə prinsipinə uyğun olaraq, bu tarazlıq tamamilə sağa yönəlmiş olur. (2), (3) və (4) reaksiyalarında hidroliz əhəmiyyətli dərəcədə gedir və neytrallaşma reaksiyaları dönərdir. Çünki zəif elektrolitlər reaksiya tənliyinin həm sol, həm də sağında iştirak edirlər. Beləliklə, hidrolizin səbəbi yalnız reaksiyada zəif turşu və ya əsasın iştirakı deyil, həm də suyun özünün dissosiasiyasıdır. Bu baxımdan, hidrolizin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, duzun kationu (zəif əsas) və ya anionu (zəif turşu) OH^- və ya H^+ ionlarını zəif elektrolit əmələ gətirməklə daha güclü bağlayır.

Qüvvətli əsas və zəif turşunun qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn duzun hidrolizinə baxaq. Belə duzlara $NaAc$, KCN və s. aiddir. Natrium-asetatın hidrolizi aşağıdakı kimi baş verir:



və ya qısa ion şəklində



(zəif elektrolitlər dissosiasiya etməmiş formada göstərilmişdir). Burada hidroliz nəticəsində əmələ gələn əsas qüvvətli elektrolit olduğundan məhlulda hidroksid ionlarının qatılığı daha çox olur və mühit əsasi olur. Beləliklə, *qüvvətli əsas və zəif turşunun duzu məhlulda hidroksid ionlarının qatılığının artması ilə hidroliz edir.*

Əgər duz zəif əsas və qüvvətli turşudan əmələ gəlibsə (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $AlCl_3$ və s.) hidroliz prosesində əsas rolu duzun kationu oynayır. Bu kation suyun OH^- ionu ilə zəif əsas əmələ gətirir. Bu zaman məhlulda H^+ kationlarının qatılığı artır və reaksiya mühiti turş olur:



və ya qısa ion şəklində



Deməli, *zəif əsas və qüvvətli turşunun duzu məhlulda H^+ ionlarının qatılığının artması ilə hidroliz edir.* Göstərilən misallardan aydın olur ki, hidroliz nəticəsində mühitin turş və ya əsasi olması hidrolizin qüvvətli elektrolit olan məhsulu ilə müəyyən olunur.

Zəif əsas və zəif turşunun duzunun hidrolizi daha mürəkkəbdir (NH_4CN , $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Ac və s.). Bu zaman hidroliz reaksiyalarında

uyğun olaraq suyun OH^- və H^+ ionları ilə əlaqələnen həm kation, həm də anion iştirak edir. Ona görə də hidroliz nəticəsində mühitin reaksiyası əmələ gələn zəif turşu və zəif əsasın nisbi qüvvəsi ilə müəyyən olunur. Bir çox hallarda hidrolizin praktiki olaraq tam getməsinə baxmayaraq, mühit neytrala yaxın olur. Məs.; ammonium-asetatın hidrolizi aşağıdakı kimi gedir:

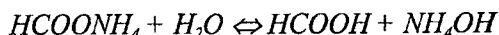


Sirkə turşusunun və ammonium hidroksidin ionlaşma sabitləri eynidir: $K(HAc) = 1,76 \cdot 10^{-5}$ və $K(NH_4OH) = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

Natrium-asetatın hidrolizi zamanı mühitin reaksiyasının neytral olması məhz bununla izah olunur. Ammonium-sianidin (NH_4CN) hidrolizi zamanı



əsas və turşunun [$K(HCN) = 7,2 \cdot 10^{-10}$] ionlaşma sabitlərinin müqayisəsi mühitin reaksiyasının qələvi olduğunu göstərir. Əksinə, ammonium-formiatın hidrolizi



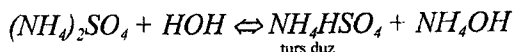
zəif turşu mühtlə xarakterizə olunur ki, bu da qarışıq turşusu ilə ($K=1,8 \cdot 10^{-4}$) ammonium hidroksidin ionlaşma sabitlərinin müqayisəsi ilə təsdiq olunur.

Beləliklə, bircəsaslı turşu və birturşulu əsasların duzlarının hidrolizi zamanı reaksiya məhsulları yalnız turşu və əsas olur. Çoxəsaslı turşu və çoxturşulu əsasların duzları pilləli hidrolizə məruz qalır və reaksiya məhsulları sırasında müvafiq olaraq turş və əsasi duzlar ola bilər

I. Çoxəsaslı turşu və birturşulu əsasların duzlarının hidrolizində aşağıda göstərilmiş dörd variant mümkündür:

1) qüvvətli turşu və qüvvətli əsasların duzları (Na_2SO_4) hidroliz etmir;

2) qüvvətli turşu və zəif əsasların duzları turşu duz əmələ gəlməklə pilləli hidroliz edirlər:



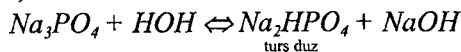
və ya



Məhlulda toplanan H^+ ionları hidrolizin ikinci pilləsinin getməsi-

nə (turşuya qədər) mane olur;

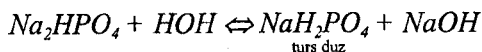
3) zəif turşu və qüvvətli əsasların duzlarının hidrolizi zamanı turş duz əmələ gəlir, lakin məhlulda sərbəst OH^- ionları toplanır:



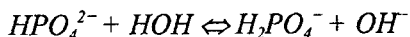
və ya qısa ion şəklində



Suyun artıq miqdarında (kəskin durulaşdırılmış məhlulda) hidroliz daha dərin gedir:

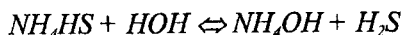
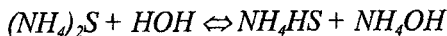


və ya



Bu halda da hidroliz axıra kimi getmir, çünki məhlulda OH^- ionlarının toplanması ortofosfat turşusunun H_3PO_4 əmələ gəlməsinə mane olur;

4) zəif əsas və zəif turşuların duzlarının hidrolizi praktiki olaraq axıra qədər gedir. Bu zaman aralıq mərhələlərdə turş duzlar əmələ gəlir:

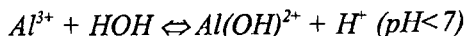
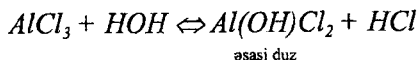


Beləliklə, çoxəsaslı turşularla birturşulu əsasların duzlarının pilləli hidrolizi zamanı həmişə turş duzlar əmələ gəlir. Hidrolizin axıra qədər getməsi isə turşu ilə əsasın nisbi qüvvəsi ilə təyin olunur.

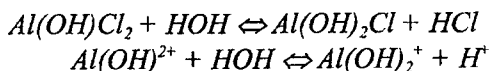
II. Çoxturşulu əsasların və birəsaslı turşuların duzlarının hidrolizi də pilləli gedir. Lakin bu zaman əsasi duzlar alınır:

1) qüvvətli turşu və qüvvətli əsasların duzları ($BaCl_2$) demək olar ki, hidroliz etmir. Lakin qüvvətli çoxturşulu əsaslar nisbətən azdır (qələvi torpaq metallarının hidroksidləri)

2) qüvvətli turşularla zəif əsasların duzları, məs., $AlCl_3$ aşağıdakı sxem üzrə dissosiasiya edir:

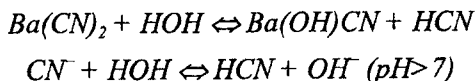


və sonra

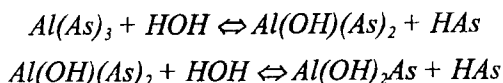


Hidroliz axıra qədər getmir, çünki məhlulda toplanan H^+ ionları $Al(OH)_3$ əmələ gəlməsinə mane olur;

3) qüvvətli əsas və zəif turşuların duzları çoxsaylı deyil. Bari-um-sianidin $Ba(CN)_2$ hidrolizi yalnız əsasi duzun əmələ gəlməsinə qədər gedir. Məhlulda hidroksid ionları toplanır ki, bu da mühitin reaksiyasını qələvi edir:



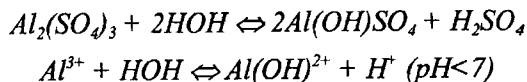
4) zəif turşu və zəif əsasların duzlarının hidrolizi zamanı əsasi duzlar əmələ gəlir. Mühitin reaksiyası isə turşu və əsasın nisbi qüvvəsindən asılıdır:



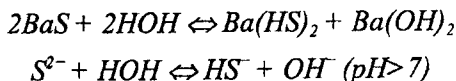
III. Çoxəsaslı turşu və çoxturşulu əsasların duzlarının hidrolizində də dörd variant müşahidə edilir:

1) qüvvətli turşu və qüvvətli əsasların duzlarına çox az rast gəlinir və bir qayda olaraq onlar suda həll olurlar ($BaSO_4$);

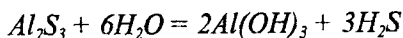
2) qüvvətli turşu ilə zəif əsasların duzlarının hidrolizi zamanı əsasi duz və sərbəst turşu əmələ gəlir. Bu zaman hidroliz axıra qədər getmir:



3) zəif turşu və qüvvətli əsasların duzları da azsaylıdır və onların hidrolizi turş duz və sərbəst əsas əmələ gəlməsi ilə gedir:



4) zəif turşu və zəif əsasların duzları məhlulda sərbəst turşu və əsasa kimi tam hidroliz edirlər:



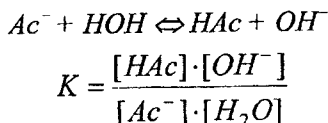
Belə duzlar sulu məhlullarda mövcud ola bilmirlər.

Hidroliz reaksiyalarının gətməsinin qanunauyğunluqları 17-ci cədvəldə göstərilmişdir.

Duzların hidrolizi

Əsas	Turşu			
	birəsaslı		çoxəsaslı	
	güclü (HCl)	zəif (HCN)	güclü (H ₂ SO ₄)	zəif (H ₂ S)
Çoxturşulu zəif [Al(OH) ₃]	AlCl ₃ Məhsullar: əsaslı duzlar Al(OH)Cl ₂ , Al(OH) ₂ Cl. Hidroliz axıra qədər getmir, pH<7	Al(CN) ₃ Məhsullar: əsaslı duzlar Al(OH) ₂ CN, Al(OH)CN ₂ , Al(OH) ₃ , HCN Hidroliz axıra qədər gedir. pH turşu və əsasın gücün- dən asılıdır.	Al ₂ (SO ₄) ₃ Məhsullar: əsaslı duz Al(OH)SO ₄ , H ₂ SO ₄ . Hidroliz axıra qədər getmir. pH<7	Al ₂ S ₃ Məhsullar: Al(OH)S, Al(OH) ₃ , H ₂ S. Hidroliz axıra qədər gedir. pH turşu və əsasın gücün- dən asılıdır.
Çoxturşulu güclü [Ba(OH) ₂]	BaCl ₂ Hidroliz demək olar ki, getmir.	Ba(CN) ₂ Məhsullar: Ba(OH)CN, HCN. Hidroliz axıra qədər getmir. pH>7 (nadir hal)	BaSO ₄ Suda həll olmayan duz- lar	BaS Məhsullar: Ba(OH) ₂ , Ba(HS) ₂ . Hidroliz axıra qədər getmir. pH>7 (nadir hal)
Birturşulu zəif (NH ₄ OH)	NH ₄ Cl Məhsullar: NH ₄ OH, HCl. Hidroliz sərbəst əsas və turşuya qədər gedir, pH<7	NH ₄ CN Məhsullar: NH ₄ OH, HCN. Hidroliz axıra qədər gedir. pH turşu və əsasın gücün- dən asılıdır.	NH ₄ CN Məhsullar: turş duz NH ₄ HSO ₄ , H ₂ SO ₄ . Hidroliz axıra qədər getmir, pH<7	(NH ₄) ₂ S Məhsullar: NH ₄ OH, H ₂ S. Hidroliz axıra qədər gedir. pH turşu və əsasın gücün- dən asılıdır.
Birturşulu güclü (NaOH)	NaCl Hidroliz getmir.	NaCN Məhsullar: NaOH, HCN. Hidroliz sərbəst turşu və əsas qədər getmir, pH>7	Na ₂ SO ₄ Hidroliz get- mir.	Na ₂ S Məhsullar: NaOH, NaHS. Hidroliz axıra qədər getmir, pH>7

Miqdari baxımdan duru məhlullarda hidroliz prosesi hidroliz sabiti ilə xarakterizə edilə bilər. Məs.; asetat Ac^- ionunun hidrolizi prosesinin tarazlıq sabiti



Dissosiasiya etməyən su molekullarının qatılığı sabitdir. Onda,

$$K \cdot [H_2O] = \frac{[HAc] \cdot [OH^-]}{[Ac^-]} = K_h \quad (VII.15)$$

ifadəsi də sabitdir və *hidroliz sabiti* adlanır. Hidroliz zəif turşunun və suyun dissosiasiyası ilə müəyyən olunduğundan hidroliz sabitini turşuların ionlaşma sabiti və suyun ion hasili ilə əlaqələndirmək əlverişlidir.

Doğrudan da (VII.15) ifadəsinin sürət və məxrəcini $[H^+]$ -a vur-saq, alırıq:

$$K_h = \frac{[HAc][OH^-][H^+]}{[Ac^-][H^+]}$$

Burada $[H^+][OH^-] = K_w$; $[Ac^-][H^+]/[HAc] = K_a$ olduğundan

$$K_h = K_w/K_a \quad (VII.16)$$

Analoji olaraq, zəif əsas və zəif turşunun duzunun hidroliz sabiti suyun ion hasili və uyğun əsasın ionlaşma sabitinin nisbəti ilə ifadə olunur. Məs., ammonium xloridin hidrolizi üçün

$$K_h = K_w/K_b \quad (VII.17)$$

Burada K_b -ammonium hidroksidin ionlaşma sabitidir. Zəif əsas və zəif turşunun duzunun (NH_4Ac) hidroliz sabiti aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$K_h = K_w/K_a \cdot K_b \quad (VII.18)$$

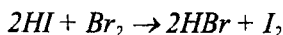
Le – Şatelye prinsipindən istifadə edərək hidrolitik tarazlığa müxtəlif faktorların təsirinə baxaq. Duz məhlulunun durulaşdırılması (bu, reagentlərdən birinin qatılığının artırılması deməkdir) hidrolizi gücləndirir. Əksinə, duzların qatı məhlulları daha zəif hidroliz edir. Suyun dissosiasiya dərəcəsi temperaturdan kəskin asılı olduğundan temperaturun artması hidrolizə təsir edir. Buna görə də temperatur art-dıqda H^+ və OH^- ionlarının qatılığı məhlulda kəskin artır. Bu da zəif

dissosiasiya edən turşu və ya əsasın əmələ gəlməsinin ehtimalını artırır və yüksək temperaturlarda hidroliz tam gedir.

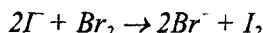
Qüvvətli turşu və zəif əsasın duzunun dönər hidrolizi nəticəsində mühitin turşuluğu artdığından turşu əlavə edilməsi hidrolizi zəiflədir. Əgər hidroliz nəticəsində sərbəst güclü əsas əmələ gələrsə, onda məhlula qələvinin artıq miqdarını əlavə etməklə hidrolizi zəiflətmək olar.

7.12. Oksidləşmə – reduksiya reaksiyaları

Məhlullarda gedən ion reaksiyalarını iki tipə ayırmaq olar. Birinci tip reaksiyalar ionların yükünün dəyişməsi ilə əlaqədar deyil və ion dəyişmə reaksiyalarıdır. İkinci növ reaksiyalarda ionların yükləri dəyişir. Bu, elektronların bir iondan digər iona keçməsi ilə əlaqədardır. Belə ki, aşağıdakı qarşılıqlı təsir zamanı



və ya



yodun formal yükü -1 -dən sıfıra, bromun yükü isə 0 -dan -1 -ə qədər dəyişir.

Elektronların bir atomdan digər atomə keçməsi ilə baş verən qarşılıqlı təsir oksidləşmə – reduksiya reaksiyası adlanır. Bu ad tarixən formalaşmışdır, çünki metalların oksidləşməsi ($Cu + 1/2O_2 \rightarrow CuO$) və onların oksidlərdən reduksiya edilməsi ($CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$) prosesləri qədimdən məlum idi. Hazırkı dövrdə yalnız oksigenin iştirakı ilə gedən reaksiyalar deyil, həm də elektron keçidi ilə əlaqədar olan bütün reaksiyalar oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına aid edilir. *Qarşılıqlı təsir zamanı elektron qəbul edən ion¹ oksidləşdirici, elektron verən isə reduksiyaedici adlanır.*

Oksidləşmə və reduksiya, reaksiya gedişində oksidləşdiricinin reduksiya olunduğu və reduksiyaedicinin oksidləşdiyi vahid prosesidir. Oksidləşdirici öz funksiyasını o vaxt yerinə yetirə bilər ki, məhlulda eyni zamanda reduksiyaedici olsun və əksinə. Belə ki, $FeCl_3$ güclü oksidləşdiricidir, lakin ona elektronun birləşməsi yalnız o vaxt baş verə

¹ Xüsusi halda neytral atom və ya molekul

bilər ki, məhlulda bu elektronu verə bilən hər hansı bir reduksiyaedici iştirak etsin, məs., SnCl_2 :

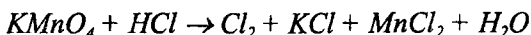


və ya

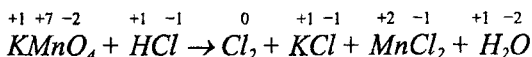


Oksidləşmə dərəcəsi anlayışından istifadə etməklə, oksidləşmə və reduksiya proseslərinə daha ümumi tərif vermək olar. *Oksidləşmə zamanı oksidləşmə dərəcəsi artır, reduksiya zamanı isə azalır.*

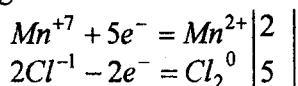
Oksidləşmə – reduksiya reaksiyalarında tənliyin əmsalları iki üsulla təyin olunur: *elektron balans üsulu və yarımmreaksiyalar üsulu*. Birinci metoda qatı hidrogen xlorid turşusu ilə kalium permanqanatın oksidləşməsi misalında baxmaq olar. Bu reaksiya laboratoriyada xlorun alınması üçün istifadə olunur:



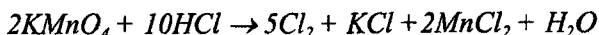
Verilmiş qaydalara əsasən stexiometrik əmsalların təyini üçün hər bir atomun oksidləşmə dərəcəsini bilmək vacibdir:



Qarşılıqlı təsir zamanı yalnız manqan və xlorun oksidləşmə dərəcəsi dəyişir. Bu zaman manqanın oksidləşmə dərəcəsi azalır (Mn^{7+} –oksidləşdirici), xlorunki isə artır (Cl^- – reduksiyaedici). Sonra isə elektronların keçidini göstərən sxemlər tərtib olunur:

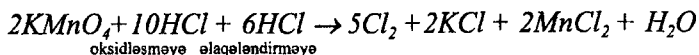


Alınan və verilən elektronların sayının bərabər olması üçün ən kiçik ortaq bölən üsulu ilə əlavə vuruqlar daxil edilir və onlar oksidləşdirici və reduksiyaedici stexiometrik əmsallarıdır:

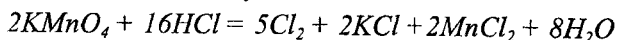


Sonra isə oksidləşmə-reduksiyada iştirak etməyən atomların sayı bərabərləşdirilir. Bərabərləşdirmə aşağıdakı ardıcılıqla aparılır:

1. Oksidləşmə dərəcəsi dəyişməyən metal atomlarının sayı (K)
2. Oksidləşmə dərəcəsini dəyişməyən turşu qalıqlarının sayı (Cl).



3. Hidrogen atomlarının sayı

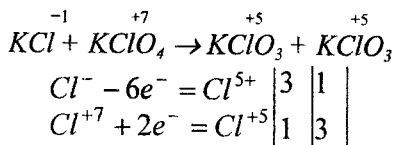


4. Əmsalların tərtibinin dəqiqliyini yoxlamaq üçün reaksiya tənliyinin sağında və solunda oksigen atomlarının sayının müqayisə edilməsi.

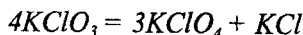
Disproporsionlaşma reaksiyaları adlandırılan öz-özünə oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına da baxaq. Məs.,



Belə proseslərdə eyni bir element (Cl^{+5}) həm oksidləşdirici (Cl^{+1} -ionuna reduksiya olunur), həm də reduksiyaedici kimi (Cl^{+7} -ionuna oksidləşir) çıxış edir. Əmsalların təyini asanlaşdırmaq üçün əks reaksiyaya baxılır:



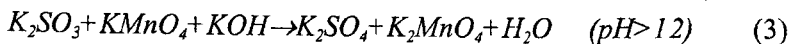
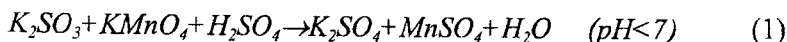
Onda, $KCl + 3KClO_4 \rightleftharpoons 3KClO_3 + KClO_3$
və ya



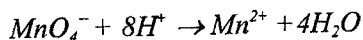
tənliyini alırıq.

Yarımreaksiya metodunda (ion-elektron balans) oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları tənliyində əmsallar qarşılıqlı təsirdə olan ionların konkret formalarını nəzərə almaqla müəyyən olunur. Metodun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, formal oksidləşmə dərəcəsindən istifadə etmək vacib deyil. Bundan başqa, bu metod reaksiya mühitinin oksidləşmə-reduksiya prosesinə təsirini öyrənməyə imkan verir.

Reaksiyanın mühitindən asılı olaraq permanınat MnO_4^{-} ionunun reduksiyası Mn^{2+} (turs mühitdə), MnO_2 (neytral mühit) və MnO_4^{2-} (qələvi mühit) ionuna qədər gedə bilər. Bu qarşılıqlı təsirlər aşağıdakı sxemlərlə göstərilə bilər:

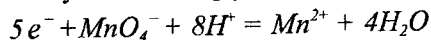


(1) sxeminə uyğun olaraq, qarşılıqlı təsir zamanı reduksiya baş verir:

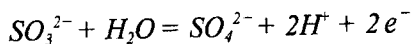


(oksidləşdiricinin reduksiya yarımreaksiyası)

Elektroneytrallıq şərtinin ödənməsi üçün ifadənin sol tərəfinə 5 elektron əlavə etmək lazımdır (bu, reaksiya tənliyinin sol və sağ tərəfindəki müsbət və mənfi yüklərin müqayisəsindən alınır).

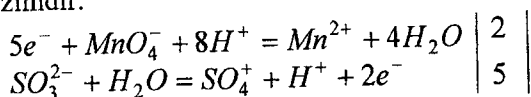


Eyni zamanda sulfid ionunun SO_3^{2-} sulfat ionuna SO_4^{2-} oksidləşməsi baş verir:

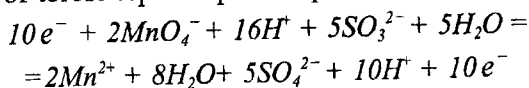


(reduksiyaedicinin oksidləşmə yarımreaksiyası)

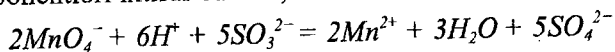
Beləliklə, birinci yarımreaksiyaya uyğun olaraq beş elektron sərf olunur, ikinci reaksiyaya əsasən isə iki elektron sərbəst ayrılır. Ona görə də qarşılıqlı təsirdə iştirak edən elektronların ümumi sayını bərabərləşdirmək lazımdır:



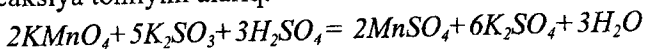
Bu tənlikləri tərəf-tərəfə toplamaqla alırıq:



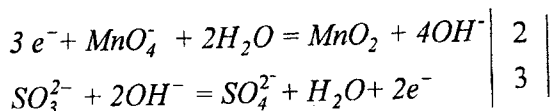
Uyğun komponentləri ixtisar edərək,



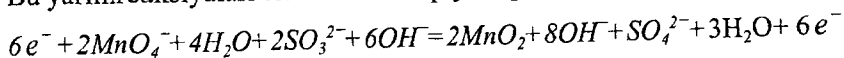
və ya əlavə formul vahidini K_2SO_4 nəzərə alaraq molekulyar formada aşağıdakı reaksiya tənliyini alırıq:



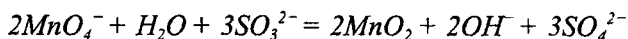
Neytral mühitdə qarşılıqlı təsir zamanı stexiometrik əmsalların tərtib edilməsi üçün eyni üsuldən istifadə etsək, [(2) sxemi üzrə] yazıb bəzək:



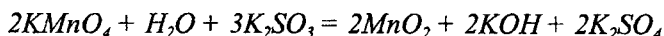
Bu yarımreaksiyaları tərəf-tərəfə toplayaraq,



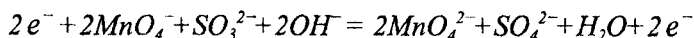
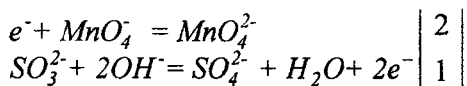
və ya ixtisar apardıqdan sonra



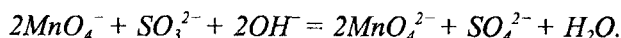
tənliklərini alırıq. Bu qarşılıqlı təsir molekulyar formada aşağıdakı kimi ifadə olunur:



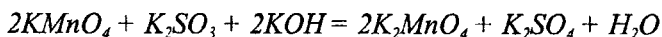
Oxşar qayda ilə yarımreaksiyalar üsulunu qələvi mühitdə baş verən (3) reaksiyasına tətbiq etmək olar. Bu zaman aşağıdakı ion-elektron balansı tənliyi alınır:



və ya



Molekulyar formada



Beləliklə, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tərtibi üçün yarımreaksiya metodundan istifadə olunması birincisi, oksidləşmə dərəcəsi haqqında formal anlayışdan istifadə etməməyə, ikincisi oksidləşmə reduksiya reaksiyalarının qısa ion tənliyinin yazılmasına və üçüncüsü, reaksiya mühitinin prosesin xarakterinə təsirini öyrənməyə imkan verir. Baxılan misallardan aydın olur ki, $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ reduksiya-sı prosesində hidrogen ionları iştirak edir (turş mühitin olması vacibdir), $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ prosesi isə neytral mühitdə su molekullarının iştirakı ilə gedir. $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ çevrilməsi isə yalnız qələvi mühitdə gedir (qarşılıqlı təsirdə OH^- ionları iştirak edir).

Yarımreaksiyalar metodu yalnız məhlullarda gedən oksidləşmə-reduksiya proseslərində əmsalların düzəldilməsi üçün istifadə olunur. Elektron balansı üsulu daha universaldır. Çünki bu metod istənilən homogen və heterogen sistemlərdə gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının stexiometrik əmsallarını təyin etməyə imkan verir.

7.13. Məhlullarda heterogen reaksiyalar

Sistemin bütün həcmində gedən homogen reaksiyalardan fərqli olaraq, heterogen qarşılıqlı təsir fazalar sərhəddində baş verir.

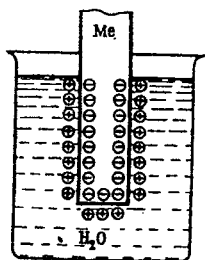
Suya salınmış metal çubuğa baxaq (şək. 81). Tamamilə həll olmayan maddə olmadığına görə istənilən metal suda çox cüzi də olsa həll olur. Bu, həllolma zamanı entropiyanın artması ilə əlaqədardır. Bu zaman məhlula neytral atomlar deyil, müsbət yüklü metal ionları keçir. Metalda isə izafi sərbəst elektronlar qalır. Nəticədə iki fazanın sərhəddində *ikiqat elektrik təbəqəsi* əmələ gəlir ki, bu da metalın suda sonrakı həll olmasına mane olur. Elektroneytrallıq şərti pozulduğuna görə və fazalar sərhəddində potensiallar fərqi yarandığına görə həll olmuş metal ionları diffuziya edərək məhlulun həcmində yayıla bilmir, onun metalla təmasda olan nazik səth təbəqəsində toplanır. Hidratlaşmış metal kationlarından ibarət olan belə məhlul (səthi məhlul) praktiki olaraq ikiölcülüdür və bütövlükdə metal suda çox cüzi həll olsa da bu məhlulun qatılığı kifayət qədər yüksək ola bilər.

Suya salınmış bütün metallar üçün ikiqat elektrik təbəqəsinin əmələ gəlmə mexanizmi eynidir: metal elektrod mənfi yüklənir, səthi məhlulda isə hidratlaşmış müsbət yüklü metal ionları toplanır. Bütün metallar üçün ikiqat elektrik təbəqəsinin əmələ gəlmə mənzərəsinin keyfiyyətə eyni olmasına baxmayaraq, səthi məhlulun qatılığı (c) müxtəlif metallar üçün kəskin fərqlənə bilər.

Əgər metal elektrodu onun düzuna salsaq, onda metal-məhlul sərhəddində baş verən proseslər yuxarıda baxılanlara analoji olacaqdır. Fərq yalnız ondan ibarətdir ki, bu halda ikiqat elektrik təbəqəsinin əmələ gəlməsi zamanı tarazlığın yaranması üçün metalın daha az həll olması tələb olunur. Çünki metal ionları əvvəlcədən onun düzunun məhlulunda müəyyən qədər vardır.

Aydındır ki, məhlulda uzun qatılığı nə qədər çox olarsa, metal-məhlul sərhəddində potensial sıçrayışı bir o qədər az olmalıdır. Beləliklə, o, məhlulun qatılığından asılıdır. Bundan başqa, potensial sıçrayışının qiyməti temperaturdan və digər faktorlardan da asılıdır. Lakin o, ilk növbədə metalın təbiəti ilə müəyyən olunur.

Müxtəlif metalların elektrod potensiallarını müqayisə etmək üçün müəyyən standart şərait seçmək lazımdır. Müqayisə, adətən, standart temperaturda 25°C (298K), standart təzyiqdə $1,013 \cdot 10^5 \text{Pa}$ və eyniadlı ionların aktivliyinin vahid olduğu (1M) məhlulda aparılır.



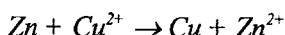
Şəkil 81. Metallik elektrodu suya saldıqda ikiqat elektrik təbəqəsinin əmələ gəlməsi

Elektrod potensialının mütləq qiymətini təyin etmək mümkün deyil, çünki istənilən ölçü zondlarının daxil edilməsi yeni kontakt potensialları fərqi yaradır. Bununla əlaqədar olaraq verilmiş elektrodla potensialı şərti olaraq sıfır qəbul edilən müəyyən elektrod arasında *potensiallar fərqi*ni ölçürlər. Standart müqayisə elektrodu olaraq, *standart hidrogen elektrodu* adlanan elektrodan istifadə edilir. Elektrod böyük xüsusi səthə malik platin lövhədən (platin qarası) hazırlanır və o, hidrogen ionlarının aktivliyi 1 mol/l olan turşu məhluluna salınır. Məhluldan $1,013 \cdot 10^5$ Pa təzyiq altında hidrogen qazı buraxılır və o, platin¹ tərəfindən adsorbsiya olunur.

Standart şəraitdə hidrogen elektroduna nəzərən ölçülən elektrod potensialına *standart elektrod potensialı* deyilir. Metalları standart elektrod potensiallarının qiymətinin və işarəsinin dəyişməsi ardıcılığı ilə müəyyən sıraya düzmək olar (cədv.18). Bu sıra Beketov tərəfindən verilmiş metalların aktivliyi sırası ilə faktiki olaraq eynidir.

Standart elektrod potensialları sırası əsasında iki mühüm nəticəyə gəlmək olar:

1) daha mənfi elektrod potensialına malik olan metallar az aktiv metalları (daha müsbət potensiallı) onların duzlarının sulu məhlullarından sıxışdırıb çıxara bilər. Məs.,



qarşılıqlı təsiri yalnız soldan sağa doğru gedir. Əks reaksiya praktiki olaraq mümkün deyil;

2) mənfi elektrod potensialına malik olan metallar (cədvəl 18) hidrogeni turşulardan sıxışdırıb çıxarır. Müsbət elektrod potensialına malik metallar isə bu xüsusiyyətə malik olmurlar.

Elektrod potensialını ölçmək üçün 82-ci şəkildə verilən qurğu elektrokimyəvi (qalvanik) elementlərə ən sadə misal ola bilər. Bu elementlərdə də elektrodlar arasında potensiallar fərqi (elektrik hərəkət qüvvəsi – e.h.q.) oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının getməsi hesabına

¹ Analoji olaraq, digər qaz elektrodları da yaradıla bilər. Məs., O_2 , Cl_2 elektrodları və s.

yanır. Kimyəvi reaksiyanın hərəkətverici qüvvəsi Gibbs sərbəst enerjisinin (ΔG) azalmasıdır. Digər tərəfdən, Gibbs sərbəst enerjisinin azalması kimyəvi reaksiyanın maksimal işinə bərabərdir. Qalvanik elementdə həyata keçirilən reaksiyalarda sistemin gördüyü iş

$$A = UIt = QU$$

olar, burada I —cərəyan şiddəti, U —gərginlik, t —zaman,

Q —elektrik miqdarıdır. Əgər sistemdən elektrik keçirsə, onda sistemin enerjisinin bir hissəsi istilik ayrılmasına sərf olunur və proses dönməyən olur. Əgər reaksiya tarazlıq halında baş verirsə və dönərdirsə, onda qalvanik elementin işi maksimal olur. Bu, $I=0$ olduqda, yeni elementin elektrik hərəkət qüvvəsi qiymətcə eyni, istiqamətcə əks olan xarici elektrik hərəkət qüvvəsi ilə kompensə edildikdə (və ya dövrəyə sonsuz böyük müqavimət qoşularsa) mümkündür.

Bu şəraitdə $U=E$ (gərginlik elementin e.h.q-nə bərabərdir) və maksimal iş

$$A_{maks} = QE \quad (VII.19).$$

Reaksiyada iştirak edən bir mol maddə üçün

$$Q = nF,$$

burada n — maddənin qəbul etdiyi və ya verdiyi elektronların sayı (elektronun yükü), $F = 96485 \text{ Kl/mol}$ - Faradey sabitidir, yəni maddənin bir ekvivalentinin ayrılması üçün tələb olunan elektrik miqdarıdır. Onda kimyəvi reaksiyanın maksimal işi Gibbs enerjisinin azalmasına bərabər olduğundan

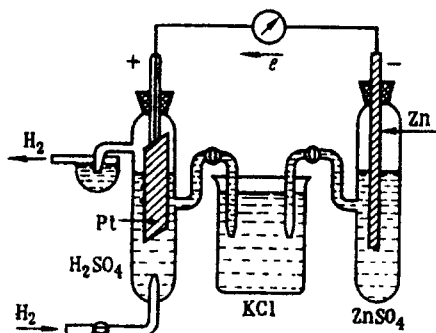
$$A_{maks} = -\Delta G = nFE \quad (VII.20)$$

Standart şəraitdə

$$-\Delta G^0 = nFE^0 \quad (VII.21)$$

Burada, E^0 -standart şəraitdə qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsidir.

Qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsi və Gibbs sərbəst



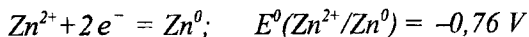
Şəkil 82. Hidrogen elektroduna nəzərən standart elektrod potensialının ölçülmə sxemi

Metalların standart elektrod potensialları

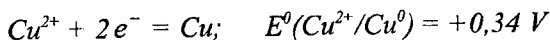
Metal	Elektrod reaksiyası	Standart potensial, V	Metal	Elektrod reaksiyası	Standart potensial, V
Sezium	$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-3,08	Xrom	$\text{Sr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,71
Litium	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,02	Dəmir	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Rubidium	$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,99	Kadmium	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Kalium	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92	Kobalt	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Barium	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90	Nikel	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
Stronsium	$\text{Sr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89	Qalay	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Kalsium	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87	Qurğuşun	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
Natrium	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71	Hidrogen	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
Lantan	$\text{La}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{La}$	-2,37	Mis	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Maqnezium	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,34	Gümüş	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Berillium	$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,70	Poladium	$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,83
Alüminium	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,67	Civə	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
Manqan	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,05	Platin	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,20
Zink	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76	Qızıl	$\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,68

enerjisinin dəyişməsi arasında qarşılıqlı əlaqə ΔG -nin qiymətini birbaşa təyin etməyə imkan verir. Bu metod ən həssas metodlardan biri hesab olunur. Çünki qalvanik elementdə reaksiya yalnız tarazlıq halına maksimum yaxın şəraitdə baş verir, e.h.q. isə yüksək dəqiqliklə ölçülür.

(VII.20) və (VII.21) ifadələrindən görünür ki, proses öz-özünə o zaman gedir ki, qalvanik elementin e.h.q.-si müsbət qiymətə malik olsun. Misal olaraq, öz duzlarına salınmış mis və sink elektrodlarından ibarət olan qalvanik elementə baxaq (Daniel Yakobi elementi) (şək. 83). Bu elementin e.h.q.-ni təyin etmək üçün sink və mis yarımelementlərinin standart elektrod potensiallarını müqayisə edirlər. Qəbul edilmiş qaydaya görə elektrod reaksiyaları elə yazılır ki, oksidləşmiş forma tənliyin sağ, reduksiya olunmuş forma isə sol tərəfində yerləşir:



və



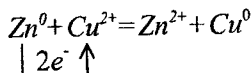
$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0)$ ifadəsinin qarşısında mənfi işarəsi onu göstərir ki, sinkin oksidləşmiş formadan (Zn^{2+}) reduksiya olunmuş (Zn^0) formaya keçidi hidrogen yarımelementi ilə qoşulduqda öz-özünə gedə bilməz. Əks proses $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ termodinamiki mümkündür. Çünki onun elektrod potensialı müsbətdir [$E^0(\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}) = +0,76 \text{ V}$].

Mis yarımelementinin hidrogen elektrodu ilə kombinasiyası zamanı misin reduksiya prosesi öz-özünə gedə bilər. Çünki elektrod potensialı müsbətdir. Daniel-Yakobi elementində aşağıdakı yarımreaksiyalar baş verir:

anod prosesi: $\text{Zn}^0 = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ (sinkin oksidləşməsi); $E^0 = +0,76 \text{ V}$

katod prosesi: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$ (misin reduksiya); $E^0 = +0,34 \text{ V}$.

Bu ifadələri toplasaq alırıq:



Elementin e.h.q-si $+0,76 + 0,34 = 1,10 \text{ V}$ -a bərabərdir. E.h.q.-nin müsbət işarəyə malik olması reaksiyanın soldan sağa öz-özünə getdiyini göstərir. (VII.21) ifadəsinə uyğun olaraq Gibbs enerjisinin dəyişməsi aşağıdakı kimi ifadə olunur:

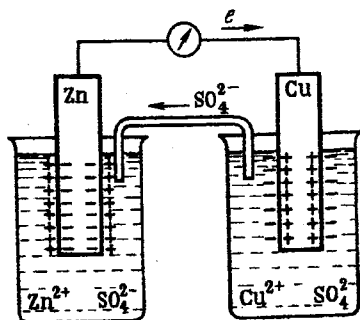
$$\Delta G^0 = -96485 n E^0$$

Daniel-Yakobi elementi üçün

$$\Delta G^0 = -96485 \cdot 2 \cdot 1,1 = -212267 \text{ C/mol} \approx -212 \text{ kC/mol}$$

ΔG^0 -nin çox böyük mənfi qiymət alması onu göstərir ki, mis sinklə öz-özünə reduksiya olunur.

Standart elektrod potensiallarının əsasında qalvanik elementlərin standart e.h.q.-ni hesablamaq üçün daha az aktiv (daha müsbət potensialı) komponentin potensialından daha aktiv komponentin potensialını çıxmaq lazımdır. Məs.; *Na* və *Zn* yarımelementlərindən təşkil olunmuş qalvanik element



Şəkil 83. Daniel-Yakobi elementinin sxemi

üçün

$$E^0(\text{Na}-\text{Zn}) = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -0,76 - (-2,71) = +1,95 \text{ V}$$

Mis və qızıl yarımelementlərindən təşkil olunmuş qalvanik element üçün isə

$$E^0(\text{Cu}-\text{Au}) = E^0(\text{Au}^+/\text{Au}) - E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 1,68 - 0,34 = +1,34 \text{ V},$$

yəni birinci halda anod kimi natrium yarımelementi ($\text{Na}^0 \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$), katod kimi isə sink yarımelementi ($\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}^0$) iştirak edir. İkinci halda misin oksidləşməsi, qızılın isə reduksiya baş verir (anodda $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$; katodda $\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}^0$).

Yuxarıda baxılan hesablamalarda standart elektrod potensialları istifadə edilirdi. Lakin elektrod potensialının qiyməti temperaturdan və duz məhlununun qatılığından kəskin asılı olduğu üçün ümumi halda Nernst tənliyindən istifadə edilir:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{c_0} \quad (\text{VII.22})$$

(VII.22) tənliyindən görünür ki, $c=c_0$ olduqda $E = E^0$ olur, yəni standart şəraitdə ($c=c_0 = 1 \text{ mol/l}$) elektrod potensialı standart elektrod potensialına bərabər olur. Qatılığın standart nəzərən artması zamanı ($c > c_0$) elektrod potensialı da artır. Temperaturun artması da analogi olaraq təsir edir. $c < c_0$ olduqda isə $E < E^0$ olur.

Göstərilən səbəbdən öz duzlarının müxtəlif qatılıqlı məhlullarına salınmış eyni elektrodlardan ibarət qalvanik element tərtib etməklə *qatılıq elementi* adlanan yeni növ qalvanik element alırıq. Qatılıq elementinin e.h.q-si (VII.22) tənliyi ilə ifadə oluna bilər, çünki hər iki yarımelement üçün E^0 eyni qiymətə malikdir.

Hər bir oksidləşmə-reduksiya elementar aktı elektron keçidi ilə əlaqədardır və aşağıdakı kimi yazıla bilər:

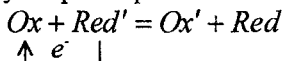


burada *Ox*—oksidləşmiş, *Red* – reduksiya olunmuş formadır. Oksidləşmə-reduksiya prosesi (və ya redoks–proses) iki yarımreaksiyadan ibarətdir: katod prosesi (reduksiya olunma) və anod prosesi (oksidləşmə). Katod prosesi (a), anod prosesi isə



tənliyi ilə göstərilir. Redoks reaksiyalarının ümumi tənliyini (a) və (b)

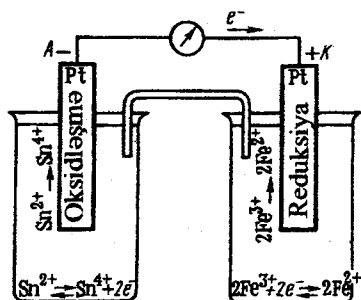
yarımreaksiyalarını toplayaraq alırıq:



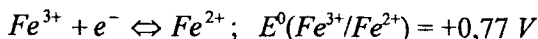
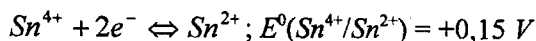
Əgər oksidləşmə-reduksiya qarşılıqlı təsiri bir məhlulda baş versə, onda sistem iş görmür. Çünki elektronların reduksiyaediciyə oksidləşdiriciyə keçidi nəticəsində elektrik cərəyanı yaranmır. Bu, ion və elektronların nizamsız hərəkəti ilə əlaqədardır. Əgər qalvanik elementdə olduğu kimi katod və anod proseslərini ayırsaq, onda xarici dövrənin qapanması zamanı elektronların anoddan katoda doğru hərəkəti baş verir (şək. 83).

Qalvanik elementlərdə elektrokimyəvi redoks qarşılıqlı təsirin iki prinsipial fərqli növü reallaşa bilər. Birinci halda elektrodların özləri oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında iştirak edirlər, məs., Daniel–Yakobi elementində olduğu kimi. Qalvanik zəncirin bu növünü aktiv və ya sərf olunan elektrodlu redoks zənciri adlandırmaq olar. İkinci halda elektrodların maddəsi məhlulda baş verən reaksiyaya qarşı inerti. Sxemi 84-cü şəkildə verilən elementə baxaq. Daniel Yakobi elementindən fərqli olaraq, burada elektrodlar qarşılıqlı təsirdə iştirak etmir, yalnız məhlulda olan ionlar arasında elektron ötürücüsü rolunu oynayır. Sol yarımelement içərisinə platin elektrodu salınmış Sn^{2+} və Sn^{4+} duzlarının qarışığından ibarət məhluldur. Elektrodun səthində $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$ tarazlığı yaranır. Elektrod potensialını məhz bu proses yaradır. Sağ yarımelementdə isə platin elektrodu Fe^{2+} və Fe^{3+} duzları qarışığının məhluluna salınmışdır. Bu elektrodun səthində elektrod potensialını $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ tarazlığı təyin edir.

Standart hidrogen elektrodu-na nəzərən ölçülən bu potensiallar standart redoks-potensialları adlanır (məhlulda oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formaların aktivliyi vahidə bərabər olduqda, 1 mol/l). Metalların standart elektrod potensialları sırasına oxşar olaraq, oksidləşmə-reduksiya cütləri üçün də redoks-potensialları sırası vardır. Baxılan yarımreaksiyalar üçün standart redoks-potensiallarının qiyməti aşağıdakı kimidir:



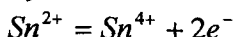
Şəkil 84. İnert elektrodlu redoks element



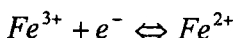
Onda elementin e.h.q-si

$$E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,77 - 0,15 = 0,62 V$$

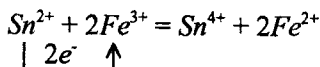
Beləliklə, elementdə (a) yarımreaksiyası oks istiqamətə yönəlmişdir (oksidləşmə) və uyğun yarımelement anoddur:



Fe^{3+}/Fe^{2+} yarımelementi isə



reduksiya prosesi gedən katoddur. Onda ümumi reaksiya aşağıdakı kimi olar:



Elektrik hərəkət qüvvəsi tənliyinin stexiometrik əmsallarından asılı deyil. Ona görə də standart redoks potensiallarının istifadə olunduğu hesablamalar zamanı onlar nəzərə alınmır. Lakin Gibbs sərbəst enerjisinin dəyişməsi ΔG (VII.21) prosesdə iştirak edən elektronların sayından və deməli, reaksiya tənliyinin stexiometrik əmsallarından asılıdır. Bu tip qalvanik zəncirlər (şək. 84) inert elektrodlu redoks zəncirlər adlanır.

Redoks potensialların qiymətləri məhlulun təbiəti, oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formaların qatılıqları və temperaturla müəyyən olunur. Bu asılılıq miqdarı olaraq, Nernst tənliyi ilə ifadə olunur. Bu tənlik redoks sistemi üçün aşağıdakı formadadır:

$$E = E^0 + [RT / (nF)] \ln[Ox] / [Red] \quad (VII.23)$$

$[Red] = [Ox] = 1 \text{ mol/l}$ olduqda, $E = E^0$ olur. Əgər $[Ox] > [Red]$ olarsa, $E > E^0$, əks halda isə $E < E^0$ olar.

Redoks-potensialları sırasında (cədvəl 19) aşağıdakı qanunauyğunluqlar qeyd edilə bilər:

1) əgər standart redoks-potensialı mənfidirsə, onda yarımelement hidrogen elektroduna nəzərən reduksiyaedici (oksidləşmiş forma davamlıdır). Redoks potensialın mənfi qiyməti nə qədər çox olarsa, yarımelementin reduksiyaedici aktivliyi bir o qədər yüksək olar;

2) əgər standart redoks-potensialı müsbətdirsə, onda yarımele-

ment hidrogen elektrodu ilə müqayisədə oksidləşdirici olar (reduksiya olunmuş forma davamlıdır). Redoks potensialın müsbət qiyməti nə qədər böyük olarsa, yarımelementin oksidləşdirici aktivliyi bir o qədər yüksək olar;

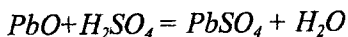
3) redoks–zəncirin e.h.q-si artdıqca oksidləşmə–reduksiya reaksiyaları daha intensiv gedir.

Beləliklə, redoks–potensiallar sırası oksidləşdirici və reduksiyaediciyin aktivliyini miqdarı qiymətləndirməyə, oksidləşmə–reduksiya reaksiyalarının intensivliyini və istiqamətini təyin etməyə imkan verir.

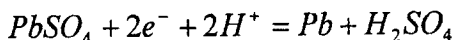
7.14. Elektrik cərəyanının kimyəvi mənbələri. Elektroliz

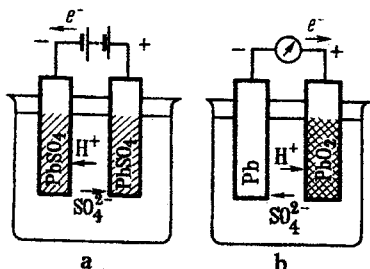
Aktiv və ya inert elektrodlu redoks–elementlər elektrik cərəyanının kimyəvi mənbəyi rolunu oynaya bilər. Bu mənbələrin işi zamanı kimyəvi reaksiyanın enerjisi (VII.23) ifadəsinə uyğun olaraq bilavasitə elektrik enerjisinə çevrilir. Elektrik cərəyanının kimyəvi mənbələri iki növə – akkumulyatorlara və qalvanik elementlərə ayrılır. Sonuncular yalnız bir dəfə istifadə olunur, çünki elektrodlardan biri (məs.; Daniel–Yakobi elementində sink) döner olmadan sərf olunur. Akkumulyatorlar isə çoxlu sayda təkrar istifadə oluna bilər, çünki onların işləmə qabiliyyəti xarici mənbədən əks istiqamətdə elektrik cərəyanı buraxılması isə bərpə oluna bilər.

Elektrik cərəyanının döner kimyəvi mənbəyinə misal kimi turşu akkumulyatorlarının iş prinsipinə baxaq. Qurğuşun –turşu akkumulyatorunun elektrodlarını qurğuşun torun məsələlərini PbO pastası ilə doldurmaqla hazırlayırlar. Elektrolit 30%-li ($d = 1,2 \text{ q/sm}^3$) sulfat turşusudur. Elektrodları sulfat turşusuna saldıqda lövhələrin səthində



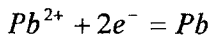
reaksiyası hesabına çətin həll olan duz– $PbSO_4$ əmələ gəlir. Bu halda hər iki elektrod eyni tərkibə malik olur, oksidləşmə–reduksiya qarşılıqlı təsiri mümkün deyil və akkumulyator yüklənməmişdir (şək. 85). Yüklənmə zamanı elektroddan sabit elektrik cərəyanı keçir. Bu zaman mənfi elektrodla reduksiya prosesi gedir:



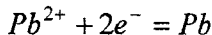
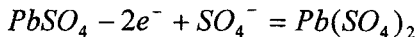


Şəkil 85. Yüklənmə (a) və boşalma (b) zamanı qurğuşunlu turşu akkumulyatorunun iş sxemi

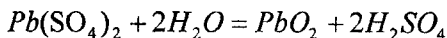
və ya



Müsbət elektrodada isə

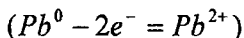
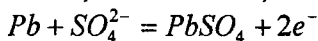


və sonra

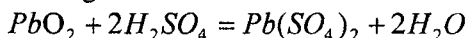


Beləliklə, yüklənmədən sonra akkumulyatorun bir elektrodu məsələli metallik qurğuşun, digəri isə PbO_2 olur (şək 85, b). Akkumulyatorun işi zamanı elektrodalarda

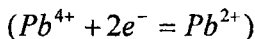
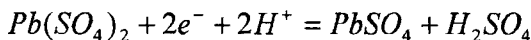
proseslər əks istiqamətdə baş verir. Oksidləşmə anodda,



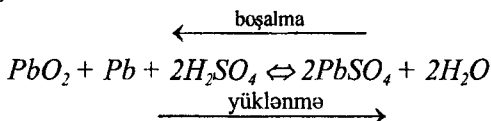
reduksiya isə katodda gedir:



və



Qurğuşunlu akkumulyatorun işini əks etdirən ümumi reaksiya tənliyi aşağıdakı şəkildədir:



Tənlikdən görünür ki, yüklənmə prosesində sulfat turşusunun qatılığı artır. Boşalma zamanı isə elektrolitin qatılığı azalır, çünki əmələ gələn su elektroliti durulaşdırır.

Qurğuşunlu akkumulyatorun təmsalında sistemə xaricdən e.h.q-si verməklə kimyəvi proseslərin istiqamətini dəyişməyin mümkünlüyü göstərilir. Prinsipcə qalvanik elementdə baş verən istənilən elektrokimyəvi reaksiya elementin e.h.q-dən yüksək qiymətli əks işarəli xarici e.h.q-si verməklə əks istiqamətə yönəldilə bilər.

Cədvəl 19

Oksidləşmə-reduksiya potensialları (inert elektrod-platindir)

Elektrod sistemi	Elektrod reaksiyası	E^0, V
1	2	3
H_2, H^+	$H_2 + 2e^- \leftrightarrow 2H^+$	-2,23
H_2, OH^-	$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,82
Cr^{3+}, Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e^- \leftrightarrow Cr^{2+}$	-0,41
V^{3+}, V^{2+}	$V^{3+} + e^- \leftrightarrow V^{2+}$	-0,23
$H^+, SO_4^{2-}, S_2O_6^{2-}$	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	-0,22
Sn^{4+}, Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- \leftrightarrow Sn^{2+}$	+0,15
Cu^{2+}, Cu^+	$Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$	+0,15
ClO_3^-, ClO_2^-, OH^-	$ClO_3^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow ClO_2^- + 2OH^-$	+0,33
$Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36
I_3^-, I^-	$I_3^- + 2e^- \leftrightarrow I^-$	+0,54
H^+, H_2O_2, O_2	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O_2$	+0,68
Fe^{3+}, Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,77
H^+, NO_3^-, HNO_2	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow HNO_2 + H_2O$	+0,94
H^+, NO_3^-, NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow NO + 2H_2O$	+0,95
H^+, N_2O_4, HNO_2	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2HNO_2$	+1,07
H^+, ClO_4^-, ClO_3^-	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,20
H^+, IO_3^-, I_2	$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \leftrightarrow 1/2 I_2 + 3H_2O$	+1,22
H^+, O_2	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	+1,23
O_3, O_2, OH^-	$O_3 + H_2O + 2e^- \leftrightarrow O_2 + 2OH^-$	+1,24
Tl^{3+}, Fe^+	$Tl^{3+} + 2e^- \leftrightarrow Fe^+$	+1,25
$H^+, Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
H^+, PbO_2, Pb^{3+}	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,50
H^+, MnO_4^-, Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
Ce^{4+}, Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e^- \leftrightarrow Ce^{3+}$	+1,61

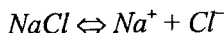
1	2	3
$H^+, HClO, Cl_2$	$HClO + H^+ + e^- \leftrightarrow 1/2 Cl_2 + H_2O$	+1,63
H^+, MnO_4^-, MnO_2	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,70
H^+, H_2O_2	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	+1,78
Co^{3+}, Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- \leftrightarrow Co^{2+}$	+1,81
$S_2O_8^{2-}, SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,01
H^+, O_3, O_2	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
H^+, O	$O + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O$	+2,42

Xarici cərəyan mənbəyi hesabına elektrodlarda gedən oksidləşmə və reduksiya prosesləri elektroliz adlanır. Yuxarıda göstərdiyimiz kimi qalvanik elementdə kimyəvi reaksiyanın enerjisi elektrik cərəyanına çevrilir.

Elektroliz zamanı isə əks proses gedir. Elektroliz zamanı, qalvanik elementdə olduğu kimi anodda oksidləşmə prosesi, katodda isə reduksiya prosesi gedir. Lakin bu zaman anod rolunu müsbət elektrod, katod rolunu isə mənfi elektrod oynayır.

Qalvanik elementdə olduğu kimi, elektroliz zamanı aktiv (sərf olunan) və inert (sərf olunmayan) anodlar istifadə oluna bilər. Aktiv anod oksidləşərək məhlula öz ionlarını verir. İnert anod isə sadəcə olaraq elektrod ötürücüsü rolunu oynayır, özü isə kimyəvi cəhətdən dəyişmir.

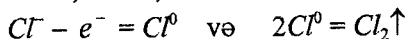
İnert elektrodlar kimi, adətən, qrafit və platindən istifadə olunur. Natrium xlorid erintisinin qrafit elektrodlardan istifadə etməklə elektrolizinə baxaq. $NaCl$ əridildikdə Na^+ və Cl^- ionlarına dissosiasiya edir:



Katodda reduksiya

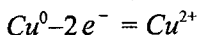


qrafit anodunda isə oksidləşmə baş verir:

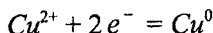


Bu proses sənayedə aktiv metalların (qələvi və qələvi-torpaq metalları, Be , Mg , Al) alınması üçün istifadə olunur. Bu metallar çox fəal reduksiyaedicilərdir və onların təmiz halda ayrılması üçün fəal (sərf olunan) katod seçmək mümkün deyil. Bu rolu, məs., baxılan prosesdə inert qrafit elektrodu oynayır.

Aktiv anodlu elektrolizə misal olaraq, misin elektrokimyəvi alınmasını göstərmək olar. Bu zaman anod rolunu texniki (təmizlənməli) mis lövhə, katod rolunu isə kimyəvi təmiz mis lövhə oynayır. Elektrolit olaraq, mis sulfatın suda məhlulu götürülür. Elektroliz prosesində anodda mis Cu oksidləşərək Cu^{2+} ionları şəklində məhlula keçir:



Katodda isə təmiz mis reduksiya olunaraq məhluldan ayrılır:



Mis anodunda qalan qarışıqlar anod şlamı şəklində çökürlər (qeyri-metallar) və ya məhlulda qalırlar (metallar).

Elektroliz miqdarı olaraq Faradey qanunları ilə ifadə olunur:

1. Elektrodda ayrılan maddənin kütləsi sistemdən keçən elektrik miqdarı ilə düz mütənasibdir:

$$m = kIt = kQ$$

Burada I – cərəyan şiddəti, t – elektrik cərəyanının keçmə müddəti; $Q = It$ – elektrik miqdarı, k – mütənasiblik əmsəlidir. Əgər $Q = 1 \text{ Kl}$ olarsa, $m = k$ olar.

Sistemdən 1 Kl elektrik cərəyanının keçməsi zamanı ayrılan maddə miqdarı elektrokimyəvi ekvivalent adlanır.

2. Elektrodda ixtiyari maddənin bir ekvivalentinin ayrılması üçün Faradey sabitinə bərabər olan $F = 96485 \text{ Kl/mol}$ elektrik miqdarı sərf etmək lazımdır. Maddənin bir ekvivalenti $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ sayda hissəcikdən ibarətdir. Bu sayda vahid yüklü ionları katodda reduksiya etmək üçün

$$F = N_A \cdot e = 6,02322 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ Kl} = 96485 \text{ Kl/mol}$$

qədər elektrik miqdarı sərf edilməlidir. Burada, $e = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ Kl}$.

Faradeyin hər iki qanununu ümumiləşdirməklə

$$m = E(It / F) = E(It / 96485) \quad (\text{VII.24})$$

yazmaq olar. Burada m – maddənin kütləsi (q), E – maddənin ekvivalenti (q/mol), I – cərəyan şiddəti (A), t – elektroliz müddəti (san), F – Faradey ədədidir (Kl/mol).

VIII FƏSİL

MADDƏNİN BƏRK HALI. BƏRK MƏHLULLAR

Bəsit və mürekkəb maddələrin böyük əksəriyyəti adi şəraitdə bərk haldadır. Müasir qeyri-üzvi kimyanın ən vacib məsələlərindən biri bərk maddələrin xassələrinin onların tərkib və quruluşundan asılılığını öyrənməkdir. Son onilliklərdə yeni texnikanın müxtəlif sahələrinin tələbləri ilə əlaqədar olaraq bərk maddələrin tədqiqi intensiv inkişaf edir. Bu, ümumi kimyanın fundamental qanunlarına (valentlik haqqında təsəvvürlər, stexiometrik qanunlar və s.) yeni mövqelərdən baxmağı tələb edir. Metalların, yarımcıların və ümumiyyətlə bərk maddələr kimyasının nailiyyətləri qeyri-üzvi kimyanın, bütövlükdə kimya elminin inkişafına əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir.

8.1. Bərk faza anlayışı

Fazanın termodinamik tərfi aşağıdakı əsas məsələləri əhatə edir: *birincisi*, nəzərdə tutulur ki, sistem termodinamik tarazlıq halındadır.

İkincisi, sistemi təşkil edən hər bir faza onun fiziki bircinsli hissəsi olmalıdır. Bu halda fazanın kimyəvi bircinsliliyi vacib deyil. Fiziki bircins olan (bircinsli), lakin kimyəvi bircins olmayan sistemlərə misal olaraq havanı (qazların molekulyar məhlulu), qeyri-elektrolitlərin molekulyar məhlulları və s. göstərilə bilər.

Üçüncüsü, faza anlayışının termodinamik tərfi fazalararası sərhəddin mövcud olmasını nəzərdə tutur, yəni verilən fazanı ətraf mühitdən və sistemin digər fazalarından ayıran səthin olmasını nəzərdə tutur.

Fazanın səthi təbəqəsi həcmə müqayisədə fərqli şəraitdədir və əlavə sərbət enerjiyə malikdir. Bununla əlaqədar olaraq, səthin xassələri bütövlükdə maddələrin xassələrindən fərqlənir. Ona görə də faza anlayışı həcmi xassələrin həlledici olduğu makroskopik sistemlərə tətbiq edilə bilər. Fazanın səthi xassələrini həcmi xassələrlə müqayisədə nəzərə almamaq olmazsa (məs.: nazik təbəqədə), onda klassik faza

anlayışı tətbiq edilə bilməz. Bu zaman verilmiş fazanın həcmində maddənin ümumi miqdarı deyil, səthlə həcm arasındakı nisbət mühüm rol oynayır. Məs., termodinamik baxımından suyun səthindəki nazik yağ təbəqəsini faza hesab etmək olmaz, baxmayaraq ki, bu təbəqənin kütləsi böyük ola bilər.

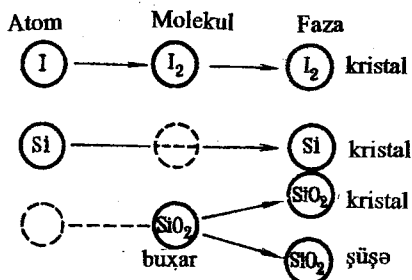
Faza anlayışının bərk hala tətbiqinin əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, bərk maddənin bütün xassələrinin daşıyıcısı fazadır (molekulyar kristallar istisna olmaqla). Maye və qaz hallarda, həmçinin molekulyar kristallarda kimyəvi xassələrin daşıyıcısı molekullardır, baxmayaraq ki, faza anlayışı onlara da tətbiq edilə bilər. Bununla əlaqədar olaraq, bərk faza maddənin kimyəvi təşkilinin ən yüksək pilləsidir.

Yod, silisium və silisium-dioksidin misalında maddənin təşkilinin müxtəlif formalarının xarakterik əlamətlərinə və onlar arasında qarşılıqlı əlaqəyə baxaq (şək. 86).

Adi şəraitlərdə izolə edilmiş atom maddənin kimyəvi xassələrinin daşıyıcısı deyil, lakin silisium-dioksiddə atom səviyyəsində təşkil olunma ümumiyyətlə yoxdur. Yod üçün kimyəvi xassələrin ilkin daşıyıcısı molekuldur. Molekulları bir-biri ilə zəif Van-der-Vaals qüvvələri ilə əlaqələnən molekulyar yod kristallarının əmələ gəlməsi zamanı yaranan bərk faza yodun xassələrinin spesifik daşıyıcısı olmayacaq. Çünki yodun xassələri bütövlükdə I_2 molekulları ilə müəyyən edilir.

Koordinasion kristal qəfəyə malik olan Si və SiO_2 üçün isə başqa mənzərə müşahidə edilir. Burada maddənin molekulyar təşkili yoxdur və bütün xassələrin daşıyıcısı fazadır. SiO_2 həm koordinasion kristallar (kvars, tridimit, kristobalit və s.), həm də şüşə şəklində mövcuddur. Hər iki halda onun xassələrini xarakterizə etmək üçün faza anlayışından istifadə olunur. Lakin şüşə hala bu anlayışın tətbiqi şərtidir, çünki fazanın termodinamik tərifinin mühüm bir şərti-sistemin tarazlıq halında olması ödənmir (şüşəvari hal – metastabildir).

Bərk hal üçün, ümumiyyətlə proseslərin tormozlanması və metastabil tarazlığın reallaşması xarakterikdir. Buna



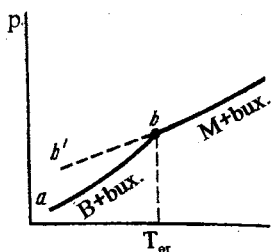
Şəkil 86. Atom-molekul –faza qarşılıqlı əlaqəsi

göre də faza anlayışının bərk hala tətbiqi bəzən çətinlik törədir. Buradan görünür ki, bərk maddələrin xassələrinin daşıyıcısı olan faza anlayışı termodinamik tarazlıqdakı sistemin homogen hissəsi olan faza anlayışından fərqləndirilməlidir.

8.2. Maddənin kristallik, şüşəvari və amorf halları

Əksər bərk maddələr kristal quruluşa malikdir. Mayelər—onları təşkil edən hissəciklərin yaxın nizamlılığının olması ilə xarakterizə olduğu halda, kristallik maddələrdə yaxın nizamlılıq uzaq nizamlılığa keçir. Yəni hissəciklərin nizamlı düzülüşü bərk fazanın bütün həcminə yayılır. Termodinamik baxımdan nizamlı kristal quruluşun əmələ gəlməsi energetik cəhətdən əlverişlidir (ərimə temperaturundan aşağıda). Yəni bu şəraitdə kristal hala Gibbs sərbəst enerjisinin minimum qiyməti uyğun gəlir. Temperaturun azalması ilə entropiyanın da azalmasına baxmayaraq (nizamlılıq artır), bu zaman sistemin daxili enerjisi (və ya entalpiyası) daha kəskin azalır. Nəticədə (VI.5) tənliyinə əsasən, kristalın əmələ gəlməsi zamanı sərbəst enerji azalır ($\Delta G < 0$).

Termodinamik baxımdan, kristallik maddələrin xüsusiyyətlərindən biri odur ki, *onları ərimə temperaturundan yuxarı qızdırmaq (ifrat qızma) mümkün deyil*. Mayeləri kristallaşma temperaturundan onlarla, hətta yüzlərlə dərəcə aşağı temperaturlara qədər soyutmaq (*ifrat soyuma*) mümkün olduğu halda, kristallar ərimə temperaturuna çatan anda əriyirlər. Ərimə (kristallaşma) bərk və maye fazalar üzərində buxar təzyiqi bərabər olduqda baş verir. Yəni ərimə temperaturu maye və bərk maddənin buxar təzyiqləri ayrılmasının kəsişmə nöqtəsi kimi



Şəkil 87. Sublimasiya-buxarlanma diaqramı

təyin edilir (şək. 87). Maye üçün ifrat soyuma xarakterik olduğundan *bc* əyrisi ərimə temperaturundan aşağıya-metastabil hallar sahəsinə uzadıla bilər (*bb'*). *ab* əyrisi isə *b* nöqtəsindən yuxarıya uzadıla bilməz, çünki kristalın ifrat qızması mümkün deyil. Deməli, maddənin ərimə temperaturu onun sublimasiya əyrisinin ən son nöqtəsidir və yalnız bu əyriyə məxsusdur.

Maye üçün onun mövcudluğunun aşağı sərhəddi şərtidir (ifrat soyumaya meylli olduğuna görə), lakin yuxarı sərhəddi – *kritik temperaturu* bərk halda olduğu kimi həqiqidir. Bərk cismin və mayenin ərimə temperaturu yaxınlığında özünü aparmasının belə fərqli olması ərimə zamanı fazalararası sərhəddin yox olması, kristallaşma zamanı isə meydana çıxması ilə bağlıdır. Səth həcmə nəzərən izafi sərbəst enerjiyə malik olduğuna görə kristalın dağılması məhz səthdən başlayır. Beləliklə, faza sərhəddinin itməsi öz-özünə baş verir və əlavə enerji sərfi tələb etmir. Məhz buna görə də ərimə temperaturundan yüksək temperaturlarda bərk maddənin mövcud olması – ifrat qızması praktiki olaraq mümkün deyil.

Mayenin kristallaşma prosesi bərk fazanın rüşeyminin yaranması ilə başlayır. Bu zaman heç də hər bir əmələ gələn rüşeyim öz-özünə mövcud olma və sonrakı inkişaf qabiliyyətinə malik olmur. Fazalararası sərhəddin əmələ gəlməsi əlavə enerji fərqi ilə¹ əlaqədardır. Buna görə də rüşeyim o vaxt stabil olar ki, onun həcmnin sərbəst enerjisi səthi enerji ehtiyatından yüksək olsun. Rüşeymin müəyyən bir ölçüsündə onun həcmi və səthi sərbəst enerjiləri bir-birinə bərabər olur və bu halda sistem dayanıqsız tarazlıq halında olur. Kristallaşma prosesinin hiss ediləcək sürətlə getməsi üçün, ərintini mütləq ifrat soyutmaq lazımdır ki, fazalararası sərhəddin əmələ gəlməsinə sərf olunan enerjini kompensə etmək mümkün olsun. Ərintinin yalnız tarazlıq temperaturuna qədər soyudulması zamanı kristalların əmələ gəlməsi prosesi sonsuz kiçik sürətlə gedəcək.

Faza sərhəddinin əmələ gəlməsi zamanı energetik baryerin olması mayələrin ifrat soyumasının əsas səbəbidir. Bəzən ifrat soyumanı elə şəraitlərdə aparmaq olar ki, kristallaşmanı müşayiət edən hissəciklərin nizamlanması prosesi mayenin özlülüyünün kəskin artması nəticəsində çətinləşsin.

Bu yolla faktiki olaraq, ifrat yüksək özlülüyə malik mayedən ibarət metastabil qeyri-kristal bərk faza almaq olar. Bu, *maddənin*

¹ Termodinamiki baxımdan, ərimə temperaturunda tarazlıq dönər olmalıdır, yəni əriməyə sərf olunan enerji (ərimə istiliyi) kristallaşma istiliyinə bərabər olmalıdır. Lakin kristallaşma o zaman müəyyən sonlu sürətlə gedər ki, faza sərhəddinin yaranmasına sərf olunan enerjini kompensə etmək üçün maye – ifrat soyudulsun. Beləliklə, ərimədən fərqli olaraq, kristallaşma prinsip etibarən ilə qeyri - tarazlıq prosesidir.

şüşəvari halı adlanır.

Şüşəmələgəlmə şəraiti ifrat soyudulmuş maye üzərində buxar təzyiqi əyrisi ilə (şək.87, *bb'* əyrisi) xarakterizə olunur. Lakin mayenin hətta dərin ifrat soyudulması da heç də həmişə şüşə əmələ gəlməsinə səbəb olmur.

Mayenin bərkiməsi zamanı şüşənin əmələ gəlməsinin mümkünlüyü bərk və maye fazaların quruluş xüsusiyyətləri və onlarda kimyəvi rabitənin təbiəti ilə müəyyən olunur. Metal və ya ion rabitəli mayələr, bir qayda olaraq, şüşə əmələ gətirməyə meylli olmurlar. Çünki bu rabitə tipləri doyarlıq, fəza istiqamətliliyi xassələrinə malik deyillər. Ona görə də bərkimə zamanı uzaq nizamlılıq o halda asanlıqla və sürətlə yaranır ki, bu prosesin gəlməsinə mane olan xüsusi şərait yaradılmasın. Kovalent rabitənin üstünlük təşkil etdiyi mayələrin bərkiməsi zamanı həmin tip rabitəyə malik kristallar əmələ gəlir. Kovalent rabitəli kristalların əmələ gəlməsi zamanı nizamlanma prosesləri bu rabitənin istiqamətliliyi və doyarlılığı ilə əlaqədar olaraq, nisbətən zəif sürətlə gedir. Belə mayələr kifayət qədər ifrat soyudulduqda özlüklüyün kəskin artması nəticəsində nizamlı (kristallik) fazanın əmələ gəlməsi baş vermir. Məs., bu, şüşə əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Şüşə halı maddənin amorf halının tipik nümunəsidir. Amorf hal kristallik haldan iki xüsusiyyəti ilə fərqlənir: *xassələrin izotropluğu və ərimə temperaturunun olmaması*. Amorf maddələrə, əsasən, iki halda rast gəlinir: *kompakt və dispers amorf maddələr*.

Amorf hal üçün struktur vahidlərinin düzülüşünün yalnız yaxın nizamlılığı xarakterikdir. Burada kristallara xas olan uzaq nizamlılıq yoxdur. Kompakt amorf hal əslində, kəskin ifrat soyudulmuş mayedir və sonuncudan yalnız hissəciklərin istilik hərəkətinin məhdud olması ilə fərqlənir. Nizamlı quruluşa malik olmayan aqreqatlardan təşkil olunmuş və narin tozdan ibarət olan dispers amorf halda isə ayrı-ayrı hissəciklər arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir olmur. Şüşədə ayrı-ayrı assosiatlar bir-biri ilə kimyəvi qarşılıqlı əlaqədədirlər, lakin bu əlaqələr kristalda olduğu kimi fəza nizamlılığı xarakteri daşımır. Maddənin amorf halının hər iki forması termodinamik baxımdan metastabildir və əlverişli şəraitlərdə istiliyin ayrılması ilə kristallaşa bilər.

8.3. Zona nəzəriyyəsi haqqında anlayış. Metallar, yarımkəçiricilər, dielektriklər

Koordinasion quruluşlu¹ bərk maddələrdə valent nisbətləri molekullardan fərqli qanunlarla müəyyən olunur. Bərk cisimlərdə valentlik haqqında klassik təsəvvürlər (atomun özünə müəyyən sayda başqa atomlar birləşdirmək qabiliyyəti) öz mənasını itirir, çünki burada kollektiv qarşılıqlı təsir imkanı reallaşır. Məs: *NaCl* molekulunda natrium və xlorun valentliyi vahidə bərabərdir, lakin bərk halda hər bir natrium atomu altı xlor atomu ilə əhatə olunmuşdur və əksinə.

Koordinasion quruluşlu bərk maddədə kovalent rabitə MON ilə aydın izah edilə bilər. Sadə molekulların təsviri zamanı VR və MO metodlarının hər ikisi geniş istifadə oluna bildiyi halda, bərk maddələrin əmələ gəlməsini VR metodu ilə şərh etmək mümkün deyil. Burada MON-un üstünlükləri daha aşkardır. Bu metoda görə kimyəvi rabitə yalnız cüt elektronlu (valent) qarşılıqlı təsiri ilə deyil, həm də "qeyri-valent" orbital rabitələrinin əmələ gəlməsi ilə baş verə bilər. Belə rabitələrin iştirakı ilə yaranan kristallarda elektronlar ya sistemin bir neçə atomu əhatə edən hissəsində, ya da bütün sistemdə delokallaşır.

Məsələn, metallik kristalların əmələ gəlməsi zamanı yüksək koordinasiya ədədi (bir qayda olaraq, 8 və 12) müşahidə olunur. Eyni zamanda metallarda valent elektronlarının miqdarı bu sayda elektron cütlərinin əmələ gəlməsi üçün kəskin çatışmır. Bu zaman kimyəvi rabitə elektronun çoxlu sayda struktur vahidlərinə (atomlara) aid olması hesabına yaranır və elektron çatışmazlığı ilə xarakterizə olunan çoxmərkəzli rabitə olur. Beləliklə, valent birləşmələrindən fərqli olaraq, burada yalnız qonşu atomlara aid olan elektron cütlərinin yaratdığı ayrı-ayrı rabitələr olmur. Atomların əlaqədə olaraq, davamlı sistem əmələ gətirməsinə baxmayaraq, onlar arasında klassik mənada kimyəvi rabitələr mövcud deyil.

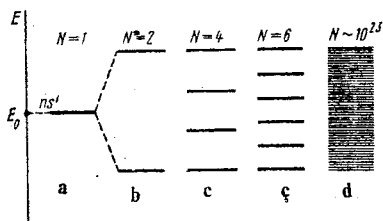
Çoxlu sayda hissəciklərin qarşılıqlı təsirinin spesifikliyi ondan ibarətdir ki, ansambl əmələ gəldikdə hissəciklərin yaxınlaşması və bir-birilə qarşılıqlı təsiri zamanı atom orbitallarının "parçalanması" baş verir. 88 –ci şəkildə valent elektronu *ns*-səviyyəsində olan qələvi metal orbitallarının parçalanması göstərilmişdir.

¹ Söhbət metallardan və üstün ion rabitəli quruluşlardan gedir.

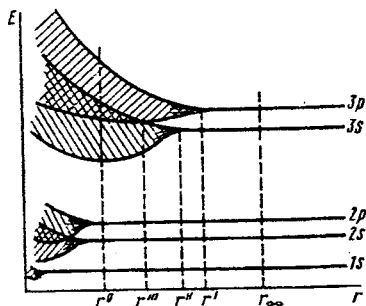
İzolə olunmuş atomda ($N_0=1$) valent səviyyəsinin enerjisi E_0 -a bərabərdir (şək.88,a). İki atomun yaxınlaşması zamanı valent elektron orbitalları arasında kvant-mexaniki qarşılıqlı təsir baş verir və nəticədə eyni enerjili iki atom orbitalından iki molekulyar orbital əmələ gəlir. Onlardan birinin (DMO) enerjisi izolə olunmuş atoma nisbətən böyük, digərininki isə (BMO) kiçikdir (şək. 88, b). Dörd, altı və s. sayda atomun qarşılıqlı təsiri valent atom orbitallarının eyni sayda molekulyar orbitala parçalanmasına gətirib çıxarır (şək. 88, c, ç). Bu zaman (qarşılıqlı təsirdə olan atomların sayı çox olduqda) BMO və DMO-dan başqa enerjisi izolə olunmuş atom orbitallarının enerjisinə təqribən yaxın olan molekulyar orbitallar (RMO) da meydana çıxır. Bu, metallarda elektronunu ümumi istifadəyə verməyən ionlaşmamış atomların mövcud ola bilməsi (statistik) fikri ilə eynigüclüdür. Çoxlu sayda atomların ($N_A \sim 10^{23}$ tərtibində) qarşılıqlı təsiri nəticəsində kristalın əmələ gəlməsi molekulyar orbitalın praktiki olaraq arasıkəsilməz enerji spektrinin yaranmasına səbəb olur (şək. 88,d). Bu orbitalların sayı qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin sayına bərabərdir. Bu cür yolla alınmış *energetik zonanın* ümumi eni, yəni ən aşağı və ən yüksək səviyyələr arasındakı enerji fərqi qarşılıqlı təsirdə iştirak edən atomların sayından (onların miqdarı kifayət qədər çox olduqda) asılı deyildir. Əgər zonanın enini $1eM$ qəbul etsək, onda 10^{23} sayda diskret təbəqə olduqda qonşu səviyyələrin energetik fərqi $10^{-23} eV^1$ olar. Ayrı-ayrı səviyyələrin enerjiləri arasındakı fərqlin belə cüzi olması zona daxilində enerjinin praktiki olaraq arasıkəsilməz dəyişməsinə iddia etməyə imkan verir. Əslində isə, bu arasıkəsilməzlik bir-birinə çox yaxın yerləşmiş ayrı-ayrı diskret energetik səviyyələrdən yaranır.

Beləliklə, MON-un çoxlu sayda hissəciklərdən ibarət sistemlərə tətbiqi kristallik bərk maddədə valent elektronlarının halını xarakterizə edən energetik zonanın olması fikrinə gətirib çıxarır. Energetik zona haqqında anlayış bərk maddələrin zona nəzəriyyəsində həlledici rol oynayır. İzolə olunmuş atomda enerjinin icazə verilən və qadağan olunmuş səviyyələrinin olmasına oxşar olaraq, kristalda icazə verilmiş və qadağan olunmuş enerji zonaları vardır. 89-cu şəkildə natrium kristalında atomlararası məsafədən r asılı olaraq energetik zonanın yaranma sxemi göstərilmişdir.

¹ Müqayisə üçün göstərek ki, 300K temperaturda elektronların orta istilik enerjisi $10^{-2} eV$ tərtibində qiymət alır.



Şəkil 88. Qarşılıqlı təsirdə olan atomların müxtəlif saylarında (N) qələvi metalın valent energetik səviyyəsinin parçalanması



Şəkil 89. Natrium kristalında atomlararası məsafədən asılı olaraq energetik zonaların yaranması və qarşılıqlı örtülməsi

İzolə olunmuş Na atomunda (r_∞) bütün icazə verilən enerji səviyyələri ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) diskretdir. Belə hal biratomlu natrium buxarı üçün xarakterikdir. Atomların kristal əmələ gətirməklə kimyəvi qarşılıqlı təsiri zamanı onların bir - birinə yaxınlaşması ilə enerji səviyyələrinin energetik zonalara parçalanması baş verir. İlk növbədə xarici səviyyələr parçalanır. ($3p$ vakant səviyyəsi r' məsafəsində parçalanmağa başlayır, sonra r'' məsafəsində birelektronlu $3s$ - səviyyəsi parçalanır). Atomların sonrakı yaxınlaşması ilə r''' məsafəsində $3s$ və $3p$ zonalarının bir-birini örtməsi başlayır. r^0 məsafəsində (natriumun kristalında atomlararası məsafə) atomların yaxınlaşması sona çatır və bu halda valent $3s$ və vakant $3p$ -zonaları örtülmüş olur. Beləliklə, natriumun valent $3s$ - elektronları örtülmə nəticəsində yaranan ümumi zonada istənilən energetik səviyyəni tuta bilər. Daxili $1s$, $2s$, $2p$ energetik səviyyələri isə yalnız r^0 məsafəsindən kiçik məsafələrdə zonalara parçalana bilər. Ona görə də real natrium kristalında bu hallar kimyəvi rabitədə iştirak etmir. Rabitə, energetik halı örtülmə nəticəsində yaranan ümumi zona ilə xarakterizə olunan valent elektronları qrupu hesabına əmələ gəlir.

Silisiyum kristalında zonada energetik səviyyələrin parçalanma xüsusiyyətləri və qarşılıqlı örtülməsi metalların zona quruluşundan fərqlənir (şək. 90). Kristal əmələ gəldikdə müəyyən atomlararası məsafədən $r' > r_0$ başlayaraq, sistemdə sp^3 -hibridləşməsi müşahidə

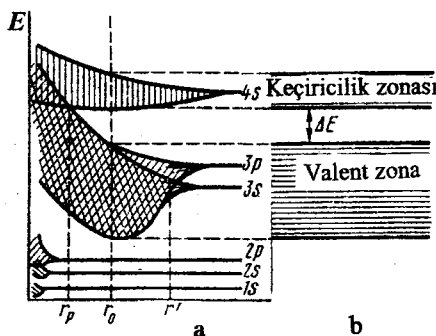
olunur ki, bu, $3s$ və $3p$ -zonalarının yalnız sadə qarşılıqlı örtülməsinə deyil, onların vahid sp^3 -hibrid valent zonası əmələ gətirməsinə səbəb olur. Kristallik silisiumda hər atom öz valent təbəqəsini oktetə çatdıraraq doymuş tetraedrik kovalent rabitə əmələ gətirir. Beləliklə, valent zonasında bütün $8N$ halları elektronlarla tutulmuş olur.

Silisiumun zona quruluşunun digər xarakterik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, vakant $4s$ -zonası $r = r_0$ atomlararası məsafəsində valent zonası ilə qarşılıqlı örtülmür və ondan ΔE qadağan olunmuş enerji zonası ilə ayrılır. Valent zonasında yerləşən elektronlar elektrik keçiriciliyində iştirak edə bilmirlər, çünki bu zonada bütün vəziyyətlər tutulmuşdur. Elektronları həyəcanlandıraraq elektrik keçiriciliyi zonasına keçirtmək üçün onlara müəyyən yolla (qızdırılma, şüalanma) ΔE -yə bərabər enerji vermək lazımdır (şək. 90, b). Onda həyəcanlanmış elektronlar keçiricilik zonası adlanan boş $4s$ -zonasına keçirlər və elektrik keçiriciliyində iştirak edirlər.

Valent zonasının yuxarı sərhəddi (tavanı) ilə aşağı sərhəddi (dibi) arasındakı energetik fərq (ΔE) qadağan olunmuş zonanın eni adlanır. Bu kəmiyyət kristallik maddənin ən vacib xarakteristikasıdır. Qadağan olunmuş zonanın enindən asılı olaraq, bütün kristallik maddələr 3 sinfə bölünürlər: *metallar, yarımkəçiricilər və izolyatorlar (dielektriklər)*.

Metallarda qadağan olunmuş zonanın eni sıfıra bərabərdir, çünki dolmuş və vakant zonalar qarşılıqlı örtülür, valent zonası həm də keçiricilik zonası olur. Metallarda valent elektronlarının kristalın bütün həcmində sərbəst yerdəyişmə qabiliyyəti onların yüksək elektrik və istilik keçiriciliyini təmin edir.

Əgər qadağan olunmuş zonanın eni çox böyük (~ 4 eV-dan böyük) olarsa, onda məs., qızdırma və ya şüalandırma ilə maddədə elektrik keçiriciliyi həyəcanlandırmaq praktiki olaraq mümkün ol-



Şəkil 90. Silisiumda energetik zonanın yaranması (a) və zona quruluşu (b)

mur. Bu onunla izah olunur ki, hətta ərimə temperaturuna qədər qızdırıldıqda ($E = 3/2 kT_{\text{ər}}$) belə elektronların həyəcanlanmasının istilik effekti qadağan olunmuş zonanı keçməyə kifayət etmir. Buna görə də kristal qızdırıldıqda elektron keçiriciliyinə malik olmadan əriyir. Belə maddələr izolyatorlar adlanırlar. Onlara misal olaraq almazı ($\Delta E = 5,1 \text{ eV}$), kvarsı ($\Delta E = 5,2 \text{ eV}$), bir çox tipik duzları və s. göstərmək olar.

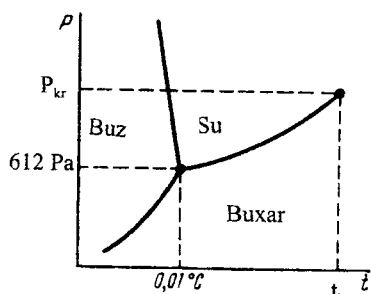
ΔE -nin aralıq qiyməti ($\sim 0,1 - 4 \text{ eV}$) yarımkəçiricilər üçün xarakterikdir. Yarımkəçirici xassələrə malik maddələrə tipik misal kimi germaniumu ($\Delta E = 0,78 \text{ eV}$), silisiumu ($\Delta E = 1,14 \text{ eV}$), III və V qrupun ($A^{III} B^V$), II və IV qrupun ($A^{II} B^{IV}$) binar birləşmələrini və s. göstərmək olar.

Otaq temperaturunda bu kristalların elektrik keçiriciliyi bir qayda olaraq yüksək olmur, 0 K -də isə onlar özlərini izolyator kimi aparırlar. Lakin temperatur artdıqda elektronların bir hissəsinin enerjisi qadağan olunmuş zonanın eninin qiymətindən yüksək olur və nəticədə elektrik keçiriciliyi kəskin artır. Beləliklə, yarımkəçiricilərin metallardan əsas fərqi elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığının keyfiyyətə fərqli olmasıdır. Metallarda temperaturun artması ilə elektrik keçiriciliyi zəiflədiyi halda, yarımkəçiricilərdə kəskin yüksəlir.

8.4. Fiziki-kimyəvi analizin əsasları

XIX əsrin sonu XX əsrin əvvəllərində kimyanın yeni bölməsi—*fiziki-kimyəvi analiz* formalaşdı. Bu yeni istiqamətin əsasını qoyanlar Gibbs, Van-der-Vaals, Tamman, Rozeboom, Mendeleyev, Konovalov, Kurnakov olmuşdur. Akademik Kurnakovun əsas rolu ondan ibarət olmuşdur ki, o, hal diaqramlarının həndəsi analizinin əsaslarını işləyib hazırlamış və dünyada ən böyük fiziki-kimyəvi analiz məktəbi yaratmışdır.

Kimyanın bu bölməsinin əsas mahiyyəti tarazlıq halında olan sistemdə tərkibin dəyişməsi ilə fiziki xassələrin ölçülməsidir. Belə yanaşma nəticəsində sistemdə gedən proseslərin həndəsi əksi olan tərkib-xassə diaqramları qurulur. Tərkib-xassə diaqramının həndəsi analizi sistemdə əmələ gələn fazaların sayını, onların təbiətini, mövcudluq



Şəkil 91. Suyun hal diaqramı

sahələrini və bir-biri ilə qarşılıqlı təsir xüsusiyyətlərini müəyyən etməyə imkan verir. Bu üsulun üstünlüyü ondadır ki, sistemdə baş verən prosesləri əmələ gələn fazaları təmiz şəkildə ayırmadan izləmək mümkün olur. Beləliklə, kimya prosesləri birbaşa öyrənən yeni metod əldə etmişdir və bu metod maddənin təbiətini dərk etməyin keyfiyyətə yeni pilləsidir.

Tərkibin funksiyası kimi təcrübi ölçülən xassə olaraq faza çevrilmələrinin temperaturu, bərklik, qatılıq, sıxlıq, elektrik keçiriciliyi və s. istifadə oluna bilər. Əgər tərkibin funksiyası kimi sistemin halını əks etdirən termodinamik xassə, məs., temperatur götürülsə, alınmış həndəsi fiqur *hal diaqramı* və ya *faza diaqramı* adlanır. Qeyri-termodinamik fiziki xassələrin (elektrik, maqnit və s.) tərkibdən asılılığını əks etdirən diaqramlar isə *tərkib-xassə diaqramları* adlanır.

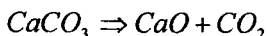
Hal diaqramlarının qurulmasının ən mühüm prinsipi Gibbsin fazalar qaydasıdır. Fazalar qaydasını araşdırmaq üçün bəzi anlayışlarla tanış olaq. **Asılı olmayan komponentlər** – sistemdə bütün fazaların əmələ gəlməsi üçün lazım olan fərdi maddələrin minimal sayıdır.

Asılı olmayan komponent anlayışı ilə praktikada daha çox istifadə olunan və sistemin tərkib hissələrini göstərən adi komponent anlayışını fərqləndirmək lazımdır. Əgər sistem fizikdirsə, yəni onda kimyəvi qarşılıqlı təsir baş vermirsə, hər iki anlayış eyni mənə daşıyır. Məs; su, buz və su buxarından ibarət olan sistem $0,01^{\circ} \text{C}$ temperaturda və 612 Pa təzyiqdə birkomponentlidir. Çünki sistemdə hər üçü fazanın formalaşması üçün yalnız bir fərdi maddə – su kifayətdir. Şəkərin suda doymuş məhlulundan və məhlul üzərində su buxarından ibarət olan sistem üç faza əmələ getirir (şəkər kristalları, məhlul və buxar), lakin sistem ikikomponentlidir (şəkər+su).

Kimyəvi reaksiyaların getməsi mümkün olduğu sistemlərdə (kimyəvi sistemlərdə) asılı olmayan komponent və sistemin tərkib hissəsi anlayışları eyni deyil. Belə sistemlərdə asılı olmayan komponentlərin sayı sistemlə olan fərdi maddələrin sayı ilə onlar arasında döner qarşılıqlı təsir proseslərinin sayının fərqi ilə təyin olunur. Məsələn, üç

fərdi maddədən (CaO , CO_2 , CaCO_3) ibarət olan sistem ikikomponentli olacaq, çünki bütün fazaların əmələ gəlməsi üçün maddələrdən hər hansı ikisi kifayətdir.

Bu maddələr aşağıdakı reaksiya tənliyi ilə bir-biri ilə əlaqədərdir:



Başqa bir mühüm anlayış sistemin sərbəstlik dərəcəsidir. **Sərbəstlik dərəcəsi** – sistemdə fazaların sayını dəyişmədən sərbəst dəyişməsi mümkün olan xarici parametrlərin (T, P) sayıdır.

Birkomponentli sistemin – suyun hal diaqramına baxaq (şek. 91). Üçlü nöqtənin koordinatları hər üç fazanın (su, buz, buxar) eyni zamanda mövcud olduğu şəraiti göstərir. Bu nöqtəyə sistemin sərbəstlik dərəcəsinin sıfır olduğu halı əks etdirən həndəsi obraz kimi baxmaq olar. Həqiqətən də, əgər parametrlərdən hər hansı birinin qiymətini cüzi dəyişsək, bu nöqtədən kənara çıxarıq və fazaların sayı dəyişər – onlardan biri və ya ikisi itər. İkifazalı tarazlığı ($\text{su} \Leftrightarrow \text{buz}$, $\text{su} \Leftrightarrow \text{buxar}$, $\text{buz} \Leftrightarrow \text{buxar}$) əks etdirən əyrilər birölçülü həndəsi obrazlardır və onlar üzərində sərbəstlik dərəcəsi vahidə bərabərdir.

Doğrudan da, ikifazalı tarazlığı saxlamaqla parametrlərdən istənilən birini sərbəst dəyişmək olar. Lakin bu zaman ikinci parametr birincinin funksiyası kimi dəyişməlidir. Beləliklə, ikifazalı tarazlıq əyrisi bir fazanın digərindən funksional asılılığını ifadə edir:

$$P = f(T); \quad T = \varphi(P).$$

Hal diaqramı üzərində buzun, suyun və su buxarının mövcudluq sahələri bir-biri ilə ikifazalı tarazlıq əyriləri ilə sərhədlənən ikiölçülü həndəsi komplekslərdir. Bu sahələrin sərhədləri daxilində hər iki parametri (həm temperaturu, həm də təzyiqi) sərbəst dəyişmək olar və bu zaman sistem birfazlı olaraq qalacaqdır. Beləliklə, birkomponentli sistemdə üç fazanın birgə mövcud olduğu üçlü nöqtə sərbəstlik dərəcəsi sıfır olan tarazlığı – nonvariant tarazlığı əks etdirir. Anoloji olaraq, iki- və birfazlı tarazlıqlara hal diaqramı üzərində əyrilər və sahələr uyğun gəlir. Bu tarazlıqların sərbəstlik dərəcələri, uyğun olaraq vahidə (monovariant tarazlıq) və ikiyə (bivariant tarazlıq) bərabərdir. Gibbsin fazalar qaydası tarazlıqda olan fazaların sayı ilə daxili və xarici tarazlıq faktorlarının (hal parametrləri) sayı arasında əlaqəni müəyyən edir. Kimyəvi sistemlər üçün xarici parametrlərdən təzyiq və temperatur daha mühümdür. Digər faktorların (qravitasiya və elektro-

maqnit sahələri, kapilyar qüvvələri, səthi gərilmə və s.) təsirini nəzərə almamaq olar. Tarazlığın daxili faktorları dedikdə, sistemin asılı olmayan komponentlərinin sayı K nəzərdə tutulur. Onda faza tarazlığını müəyyən edən parametrlərin ümumi sayı $(K+2)$ -yə bərabər olar. Burada, 2–tarazlığa təsir edən xarici parametrlərin sayıdır. Sərbəstlik dərəcəsi f fazaların sayının maksimal mümkün qiyməti ilə $(K+2)$ həqiqi qiymətinin φ fərqi kimi təyin edilir:

$$f = K + 2 - \varphi$$

və ya

$$\varphi + f = K + 2 \quad (\text{VIII.1})$$

Yəni fazaların sayı + sərbəstlik dərəcəsi = komponentlərin sayı + 2. Əgər xarici parametrlərdən birinin qiyməti sabit qalarsa, onda fazalar qaydası aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\varphi + f = K + 1 \quad (\text{VIII.2})$$

Fazalar qaydasının bu ifadəsi $P = \text{const}$ halını əks etdirir və buxar təzyiqi çox kiçik olan sistemlərə (metallik və duz sistemlərinə) tətbiq edilir.

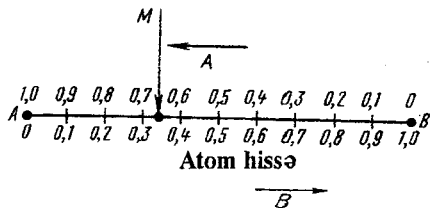
8.5. Hal diaqramlarının əsas tipləri

Fiziki-kimyəvi analizin əsas vəzifəsi sistemdə kimyəvi çevrilmələrin öyrənilməsi üçün hal diaqramlarının qurulması və həndəsi analizidir. Birkomponentli sistemin halının qrafiki təsviri üçün iki – p və T koordinatları kifayətdir. İkkikomponentli sistemin halı

$$f(p, T, x_1, x_2) = 0$$

tənliyinə müvafiq olaraq, dörd parametrdən asılıdır. Komponentlərin mol hissələrinin əlaqəsini ($x_1 + x_2 = 1$) nəzərə alaraq sistemin tərkibini uzunluğu vahid qəbul edilən düz xətt parçası kimi götürmək əlverişlidir. Bu zaman həmin düz xətt parçasının bir ucu təmiz A ($x_1 = 1$; $x_2 = 0$) komponentinə, digər ucu isə təmiz B ($x_1 = 0$; $x_2 = 1$) komponentinə uyğun gəlir. Onda istənilən aralıq tərkib bu parça üzərində nöqtə ilə xarakterizə olunur. Məs., 92-ci şəkildə M nöqtəsində B komponentinin miqdarı - 0,35, A -nınkı isə -0,65-dir (yəni 65% A

və 35% B). $x_1 + x_2 = 1$ şərtindən görünür ki, qatılıqlardan yalnız biri asılı olmayan kəmiyyətdir və onu bilmək kifayətdir. Bu koordinat sistemində xarici parametrlərin (p və T) qiymətini iki qarşılıqlı perpendikulyar istiqamət ilə göstərmək əlverişlidir. Beləliklə, ümumi halda ikikomponentli sistemin hal diaqramı həcmi diaqram olub, p - T - x koordinatlarında qurulur.



Şəkil 92. Binar sistemdə tərkibin ifadə olunma üsulu

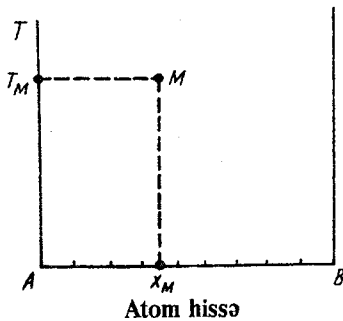
Kondensə olunmuş sistemlərin təsviri zamanı təzyiqin tarazlığa təsirini nəzərə almamaq olar. Onda, $p = \text{const}$ qəbul edərək, binar sistemin halını T - x koordinat müstəvisində təsvir etmək mümkün olar. Bu koordinat sistemində istənilən M' fiqurativ nöqtəsi, $p = \text{const}$ olduqda sistemin halını birqiymətli xarakterizə edir.

T - x diaqramları qurmaq üçün müxtəlif tərkibli ərintilərin temperaturunun soyudulma müddətindən asılılığı öyrənilir (şək. 93). Bu yolla alınmış temperatur-zaman əyriləri *soyuma əyriləri* adlanır. Bu əyrilərin formasına əsasən müəyyən temperaturlarda və ya temperatur intervalında faza çevrilməsinin olub-olmaması müəyyən olunur (şək. 94).

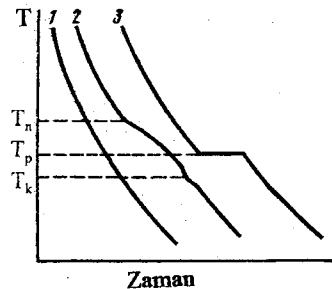
Tarazlığın üç tipinə (di-, mono- və bivarint) müvafiq olaraq üç növ soyuma əyrisi müşahidə olunur: 1-əyrisi faza çevrilməsinin baş vermədiyi soyuma prosesini əks etdirir; 2-əyrisi $T_{\text{baş}} - T_{\text{son}}$ temperatur intervalında baş verən monovariant prosesi əks etdirir; 3-əyrisi temperaturun sabit qaldığı nonvariant prosese uyğundur.

Kristallaşma prosesində temperaturun sabit qalması (3 əyrisi) təmiz komponentin kristallaşması və yaxud sabit tərkibli davamlı birləşmənin stexiometrik tərkibli ərintidən kristallaşması zamanı müşahidə olunur. Belə birləşmələrin stexiometrik tərkibində binar sistem fazalar qaydası nöqtəyi nəzərindən birkomponentlidir və ona görə də $f = 1 - 2 + 1 = 0$, yəni kristallaşma prosesi nonvariant (izotermik) prosesdir. Bundan başqa, binar sistemdə iki komponentin eyni vaxtda kristallaşması zamanı sistemin sərbəstlik dərəcəsi sıfıra bərabər olur:

¹ Sistemin halını əks etdirən nöqtə fiqurativ nöqtə adlanır və onun koordinatları parametrlərin qiymətinə bərabər olur.



Şəkil 93. Sabit təzyiqdə
hal diaqramının koordinatları

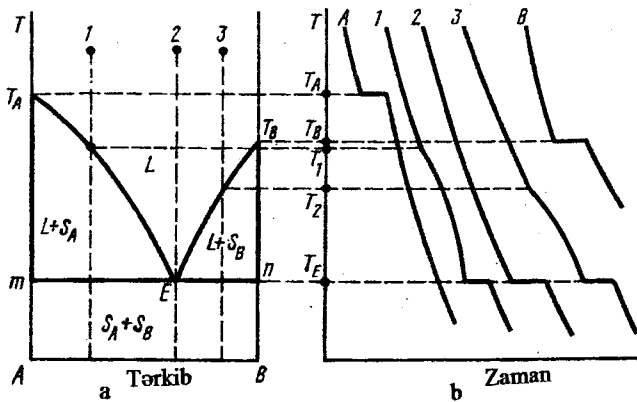


Şəkil 94. Soyuma ayrılırları

$K=2$, $\varphi=3$ (iki bərk və bir maye faza) olduğundan $f = 2 - 3 + 1 = 0$ olur. Binar sistemlərdə üç fazanın iştirak etdiyi istənilən digər tarazlıqlar da nonvariant olmalıdır. Müxtəlif tərkibli qarışıqların soyuma ayrılırlarında xarakterik sınıma və dayanma nöqtələrinə əsasən $T-x$ hal diaqramları qurulur. Komponentlərin qarşılıqlı təsir xarakterindən asılı olaraq hal diaqramlarının müxtəlif tipləri mövcuddur.

Praktikada, komponentləri maye halda tam qarşılıqlı həll olan binar sistemlərə daha çox rast gəlinir. Əgər bu zaman komponentlər bir-birində bərk halda praktiki olaraq həll olmurlarsa və kimyəvi birləşmə əmələ gətirmirlərsə, onda *evtektik tipli hal diaqramı* müşahidə olunur (şək.95).

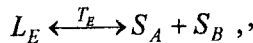
İdeal məhlul qanunlarından göründüyü kimi (krioskopiya) ikinci komponentin əlavə edilməsi birincinin ərimə temperaturunu azaldır. Tərkibi 95-ci şəkildə 1 fiqurativ nöqtəsinə uyğun olan ərintinin kristallaşmasının gedişinə baxaq. Fiqurativ nöqtə L-maye faza sahəsində olduqda sistemdə heç bir faza çevrilməsi baş vermir. Bu halda tarazlıq bivariantdır ($f = 2 - 1 + 1 = 2$) və ərintinin fiziki soyuması monoton əyri formasında olur. Fiqurativ nöqtə t_1 temperaturunda T_1E nöqtəsinə çatdıqda ərinti A komponenti ilə doymur və soyutmanı davam etdirdikdə həmin komponentin kristalları çökməyə başlayır. Bu zaman kristallaşma istiliyi ayrıldığından soyuma əyrisində sınıma başlayır. Ərintidən hələ yalnız A komponenti ayrıldığından maye faza tədricən B komponenti ilə zənginləşir. Temperatur azaldıqca A kristalları ilə taraz-



Şəkil 95. Evtetik tipli hal diaqramı (a) və soyuma əyriləri (b)

lıqda olan mayenin tərkibi $T_A E$ əyrisi üzrə E nöqtəsinə doğru sürüşür. Bu prosesdə sərbəstlik dərəcəsi ($f = 2 - 2 + 1 = 1$) vahidə bərabərdir.

Sistemin temperaturu T_E temperaturuna çatanda ərinti B komponenti ilə də doymuş olur. Ona görə də mayedən hər iki komponent eyni zamanda kristallaşır:

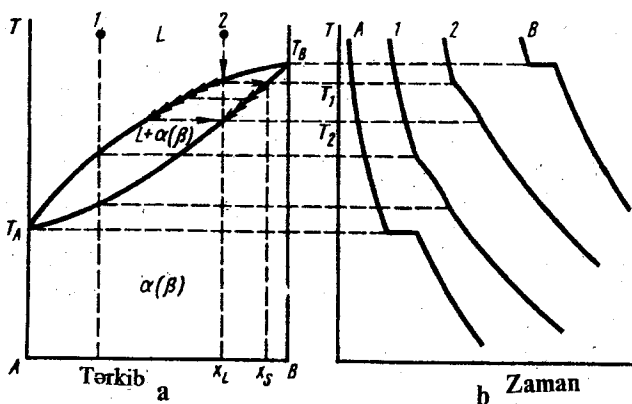


burada L -maye, S_A və S_B -isə uyğun komponentlərin kristallarıdır. Bu zaman ərintinin tərkibi dəyişmir və diaqramda E nöqtəsinə uyğun gəlir. Tarazlıqda olan fazaların sayı maksimal (3) olduğuna görə ($f = 2 - 3 + 1 = 0$) tarazlıq nonvariantdır. Ona görə də soyuma əyrisində bu prosesə üfüqi düz xətt parçası uyğun gəlir. Kristallaşma başa çatdıqdan sonra soyuma əyrisi yenidən monoton olaraq aşağı düşəcək. Tərkibi hal diaqramında E nöqtəsindən solda yerləşən bütün ərintilərin kristallaşması analogi qaydada baş verəcək.

Tərkibi E nöqtəsindən sağda yerləşən (3 nöqtəsi) ərintilərin bərkiməsi B komponentinin kristallarının ayrılması ilə başlayır. Bu zaman maye faza A komponenti ilə zənginləşir. Bu proses də hər iki komponentin birgə kristallaşması ilə başa çatır. 2 soyuma əyrisində T_E temperaturunda yalnız bir üfüqi düz xətt parçası vardır. Bu temperaturda ərinti eyni zamanda hər iki komponentə nəzərən doymuş olur və onlar nonvariant olaraq ərintidən birgə kristallaşırlar.

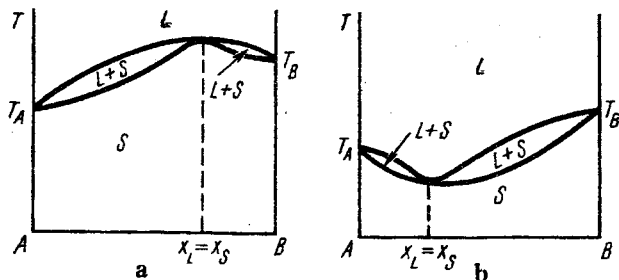
Hal diaqramında $T_A E$ və $T_B E$ əyriləri *likvidus əyriləri* adlanırlar. Onlar kristallaşmanın başlanma temperaturunu göstərən nöqtənin həndəsi yeridir. Hər iki əyri *evtektik nöqtə* adlanan E nöqtəsində kəşir. Tərkibi bu nöqtəyə uyğun gələn nümunə sabit və verilmiş sistem üçün ən aşağı temperaturda kristallaşır (əriyir) və *evtektika*¹ adlanır. T_E temperaturuna uyğun olan üfüqi *mn* xətti *evtektika üfüqi xətti* adlanır. O, sistemdə bütün aralıq ərintilərin kristallaşmasının sonunu göstərir. Hal diaqramı üzərində kristallaşmanın sonuna uyğun gələn xətt *solidus xətti* adlanır. Baxdığımız diaqramda evtektika üfüqi xətti solidus xətti-dir (təmiz komponentlər istisna olmaqla).

Komponentlərin həm maye, həm də bərk halda bir-birində qeyri-məhdud həll olduğu hala baxaq. 96, a -şəklində belə sistemin hal diaqramı verilmişdir. Soyuma zamanı yalnız bir dəyişən tərkibli bərk faza əmələ gəldiyindən, hal diaqramı iki arasıkəsilməz xətdən (likvidus və solidus) ibarətdir. Bu xətlər müxtəlif tərkibli ərintilərin kristallaşmasının başlanğıc (likvidus) və son (solidus) temperaturunu göstərir. Bu diaqramda heç bir nöqtədə (təmiz komponentlər istisna olmaqla) sistem nonvariant ola bilməz, çünki ikifazlı tarazlıq üçün $f=1$ olur. Deməli, bütün aralıq ərintilərin kristallaşması hər hansı bir sabit temperaturda deyil, müəyyən temperatur intervalında baş verir. Soyuma əyrisində iki sınıma müşahidə olunur, bunlar çevrilmənin başlanğıc və



Şəkil 96. Qeyri məhdud bərk məhlullara malik hal diaqramı(a) və soyuma əyriləri(b)

¹ Yunan dilində evtektika "asan əriyən" deməkdir.



Şəkil 97. Arasıkəsilməz həllolmaya malik ekstremumlu sistemlər:
a-maksimumlu; b-minimumlu

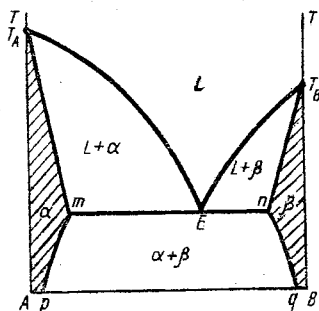
sonunu göstərir (şək.96,b).

Arasıkəsilməz bərk məhlula malik olan elə sistemlərə də rast gəlinir ki, burada likvidus və solidus əyriləri ümumi kəsişmə nöqtəsinə malik olur və ekstremum (minimum və ya maksimum) nöqtəsindən keçir (şək.97, a, b). Ekstremum nöqtəsinə uyğun gələn tərkiblər soyuma əyrisində üfüqi düz xətt parçası verir ki, bu da fazalar qaydasına ziddir¹. Əslində isə ekstremum nöqtələri üçün fazalar qaydası tənzimində $x_1 = x_2$ əlavə şərtini nəzərə almaq və ona görə də komponentlərin sayını şərti olaraq vahidə bərabər götürmək lazımdır. Beləliklə, bu nöqtələrdə sistemi birkomponentli hesab etmək olar: $f = 1 - 2 + 1 = 0$.

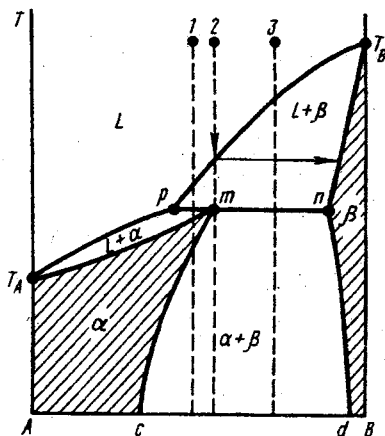
Baxılan tip diaqramlar kənar sərhəd halları əks etdirir. Məs., 95-ci şəkildə verilən diaqram ideal variantı əks etdirir, çünki təbiətdə mütləq həllolmayan maddə yoxdur.

Komponentlərin bir-birində məhdud həllolması nəzərə alınarsa, evtektik tipli hal diaqramının şəkli bir qədər dəyişər (şək. 98). Onun 95-ci şəkildən fərqi soyuma zamanı mayedən təmiz A və B komponentlərinin deyil, α (A-da B-nin bərk məhlulu) və β (B-də A-nın bərk məhlulu) fazaların kristallaşmasıdır. α və β fazaların homogenlik sahələri ştrixlənmişdir və müvafiq olaraq T_{Amp} və T_{Bnq} əyriləri ilə sərhədlənir. T_{AE} və T_{BE} likvidus əyriləri α və β bərk məhlulun ilkin kristallaşmasının başlanğıc temperaturunu göstərir. Onlar evtektika E nöqtəsində kəsişirlər. Evtektika xətti ilə yanaşı T_{Am} və T_{Bn} əyriləri sis-

¹ Çünki ikifazlı tarazlıq nonvariantdır: $f=2-2+1=1$.



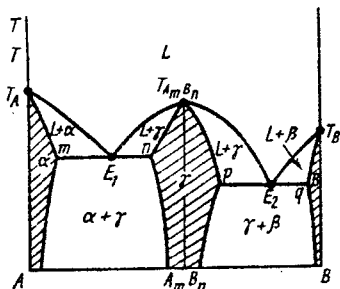
Şəkil 98. Bərk halda məhdud bərk məhlullar əmələ gətirən evtektik tipli hal diaqramı



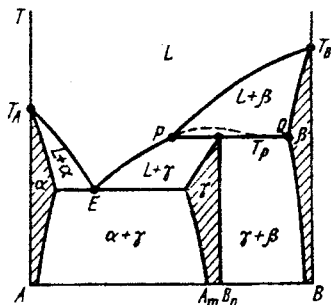
Şəkil 99. Bərk halda məhdud bərk məhlullar əmələ gətirən peritektik tipli hal diaqramı

temin solidus əyriləridir və onlar maye faza ilə tarazlıqda olan α və β bərk məhlulların tərkibinin temperaturdan asılılığını göstərir. Hər iki xətt m və n nöqtələrində pm və qn əyrilərini kəsir. pm və qn əyriləri bərk halda komponentlərin qarşılıqlı həllolmasının temperaturdan asılılığını göstərir. m və n nöqtələri evtektika temperaturunda qarşılıqlı doymuş α və β bərk məhlullarının tərkibinə uyğundur. Evtektika temperaturundan aşağıda mp və nq əyriləri arasındakı sahə ikifazlı $\alpha+\beta$ qarışığından ibarətdir. Tərkibləri m və n nöqtələri arasında olan ərintilərin soyuma əyriləri sadə evtektik tipli diaqramda olduğu kimidir (şək. 95). Tərkibi m nöqtəsindən solda və n nöqtəsindən sağda olan ərintilərin soyuma əyrisində evtektikanın kristallaşmasını göstərən üfüqi xətt parçası olmur.

Nonvariant çevrilməyə uyğun gələn evtektika üfüqi xətti (tə-miz) A və B komponentlərinin kristallaşma temperaturundan aşağıda yerləşir. Lakin elə sistemlərə də rast gəlinir ki, onlarda nonvariant üfüqi xətt komponentlərin kristallaşma temperaturlarının arasında yerləşir. Belə üfüqi xətt *peritektika xətti* adlanır. Hal diaqramının bu növü 99-cu şəkildə verilmişdir. Bu diaqramda evtektika əvəzinə nonvariant

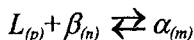


Şəkil 100. Məhdud bərk məhlullara malik olan distektik tipli hal diaqramı



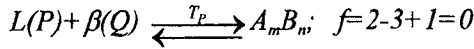
Şəkil 101. İnkonqruent əriyən kimyəvi birləşməyə və məhdud bərk məhlullara malik sistemin hal diaqramı

peritektik çevrilmə baş verir. Bu çevrilmə əvvəlcədən çökmüş β faza kristallarının p tərkibli maye ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq α bərk məhlul əmələ gətirməsindən ibarətdir:



Tərkibi p və n nöqtələri arasında yerləşən bütün nümunələr bu çevirməyə məruz qalırlar.

Əgər sistemdə A_mB_n kimyəvi birləşməsi əmələ gələrsə, onda bu, hal diaqramında əks olunur (şək.100). Bu diaqram formal olaraq, iki eutektik tipli $A - A_mB_n$ və $A_mB_n - B$ hal diaqramlarının cəmi hesab oluna bilər (şək. 98). Likvidus əyrisi komponentlərin və birləşmələrin kristallaşmasının başlanğıcını göstərən üç hissədən ibarətdir. Solidus əyrisi $T_A m n T_{A_mB_n} p q T_B$ qırıq xəttindən ibarətdir. Əgər hal diaqramında birləşməyə kəskin maksimum uyğun gələrsə, onda birləşmə ərimə temperaturuna qədər davamlı olur. Bu halda ərimə nöqtəsində bərk və maye fazaların tərkibi üst-üstə düşür. Belə ərimə *konqruent ərimə* (latınca congruens - "üst-üstə düşən" deməkdir), likvidus əyrisi üzərində temperatur maksimumu isə *distektika* (yunanca "çətin əriyən" deməkdir) adlanır. Əgər birləşmə ərimə temperaturuna çatmadan parçalanırsa, onda hal diaqramında açıq maksimum olmur (şək. 101). Bu halda nonvariant tarazlığa uyğun gələn yeni PQ xətti əmələ gəlir. PQ - *peritektika üfüqi xəttidir* və aşağıdakı tarazlıqla xarakterizə olunur:



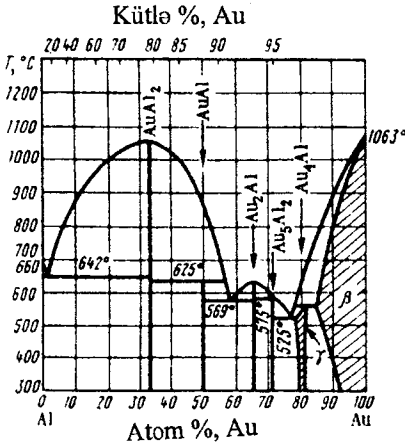
Öz mahiyyətinə görə PQ üfqi xətti 99-cu şəkildəki pn xəttinə analoji-
dir. $A_m B_n$ kristalları qızdırıldıqda T_p temperaturunda P tərkibli maye
fazaya və Q tərkibli β bərk məhluluna parçalanır. Bu zaman bərk və
maye fazaların tərkibləri eyni olmadığından belə ərimə *inkonqruent*
(incongruens - "üst-üstə düşməyən" deməkdir) ərimə adlanır. Likvidus
üç qoldan ibarətdir: $T_p P - \beta$ məhlulun, $PE - A_m B_n$ birləşməsi əsasında γ
bərk məhlulun və $T_A E - \alpha$ bərk məhlulun kristallaşmasına uyğun gəlir.
 P nöqtəsi keçid və ya peritektika nöqtəsi adlanır. EP əyrisinin qırıq
xətlərlə çəkilmiş hissəsi $A_m B_n$ birləşməsinin xəyali ərimə maksimumu-
na (gizli maksimum) uyğun gəlir.

Diagramın baxılan tipləri ən sadə halları əks etdirir. Real
sistemlərdə qarşılıqlı təsir bu tiplərin kombinasiyalarından ibarət olan
daha müəkkəb həndəsi komplekslərlə təsvir olunur. Buna misal
olaraq, $Al - Au$ sisteminin hal diagramına (şək. 102) baxaq. Bu sistemdə
beş birləşmə - $AuAl_2$, $AuAl$, Au_2Al , Au_3Al_2 və Au_4Al əmələ gəlir. Onla-
rın ikisi ($AuAl_2$ və Au_2Al) konqruent əriyir, qalanları isə peritektik reak-
siya üzrə əmələ gəlir. bundan əlavə, birləşmələrdən biri (Au_4Al) γ
bərk məhlul sahəsi əmələ gətirir. Sistemdə qızıl əsasında məhdud

β bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir. Bərk alüminiumda qızıl prak-
tiki olaraq həll olmur. Bu, dia-
qramda Al əsasında bərk məhlul
sahəsinin olmamasından görünür.
Sistemdə üç evtektika əmələ gəlir:
 $Al + AuAl_2$, $AuAl + Au_2Al$,
 $Au_3Al_2 + Au_4Al$.

Hal diagramının həndəsi
analizi N.S.Kurnakov tərəfindən
formulə edilmiş iki prinsipə- *arası-
kəsilməzlik* və *uyğunluq prinsip-
lərinə* əsaslanır.

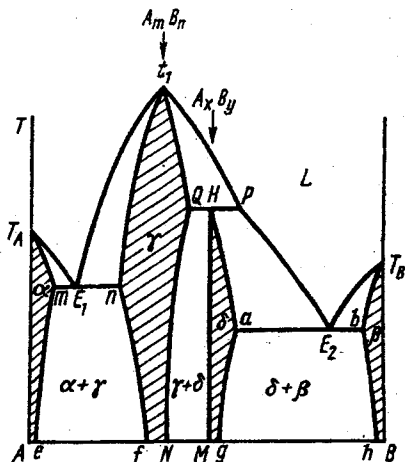
Birinci prinsipə görə, sis-
temin halını təyin edən parametrlərin
arasıkəsilməz dəyişməsi
zamanı ayrı-ayrı fazaların və
bütöv sistemin xassələri də arası-



Şəkil 102. $Al - Au$ sisteminin
hal diagramı

kəsilməz dəyişir, bu şərtlə ki, yeni fazalar əmələ gəlmir və mövcud fazalar yox olmur. Arasıkəsilməzlik prinsipi əsasında tərkib-xassə diaqramlarını analiz etməklə sistemdə fazaların sayını, xarakterini, mövcudluq sahələrini və onlar arasında qarşılıqlı təsirin xüsusiyyətlərini müəyyən etmək olar.

Uyğunluq prinsipinə görə hal diaqramında hər fazaya, faza tarazlığına və fazalar kompleksinə müəyyən həndəsi obraz uyğun gəlir. Həqiqətən də, hal diaqramında (şək. 103) birincisi maye fazanın mövcudluğuna



Şəkil 103. Konqruent və inkonqruent əriyən birləşmələrə və məhdud bərk məhlullara malik sisteminin hal diaqramı

komponentlərin ordinatları və likvidus əyrisi ilə sərhədlənən sahə uyğundur. A, B komponentləri və $A_m B_n$, $A_x B_y$ birləşmələri əsasında bərk məhlullar müvafiq monovariant tarazlıq əyriləri və koordinat oxları ilə sərhədlənən α , β , γ , δ qapalı həndəsi kompleksləri uyğun gəlir. Hər bir kimyəvi individin kristallaşmasına likvidus əyrisinin müəyyən parçası uyğun gəlir (A komponentinə - $T_4 E_1$, $A_m B_n$ birləşməsinə $E_1 t_1 p$ və s.). Likvidus və solidus əyriləri arasında qalan sahələr ($T_4 m E_1$, $E_1 n t_1$, $t_1 Q P$ və s.) mayenin və müvafiq bərk fazanın tarazlıqda olan komplekslərinə uyğun gəlir. $emnf$, $MNQH$ və $gab h$ sahələri bərk məhlulların müvafiq ikifazalı qarışığına uyğun gəlir.

8.6. Bərk məhlullar

Termodinamik baxımdan maye və bərk məhlullar tam analogdurlar. Hər iki sistemə məhlulların əsas qanunları tətbiq edilə bilər. Buradan görünür ki, maye məhlullarda olduğu kimi bərk məhlula da kimyəvi (termodinamiki) tarazlıq halında olan dəyişən tərkibli faza tərifini vermək olar. Bərk halda qarşılıqlı təsirin spesifikliyi ilə əlaqədar

olaraq, maye və bərk məhlullar arasında müəyyən fərqlər də vardır. Bu fərqlər bərk məhlullarda uzaq nizamlılıq və hissəciklər arasında daha güclü qarşılıqlı təsirin olması ilə əlaqədardır. Buna görə də bərk məhlullar üçün ideallıqdan kənaraçıxma daha xarakterikdir. Bundan başqa, həmin səbəblərdən bərk məhlullarda tarazlığın yaranması kinetik çətinliklərlə bağlıdır və daha yavaş baş verir.

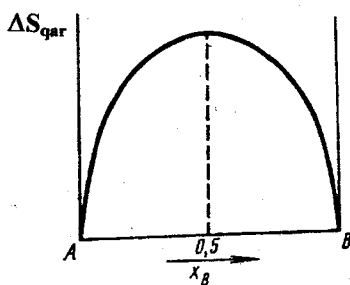
Bərk məhlulların əmələ gəlməsi zamanı, adətən, həlledicinin və həll olan maddənin atom ölçülərindəki fərqlə əlaqədar olaraq, kristallik qəfəsin deformasiyası baş verir. Bu, sistemin daxili enerjisinin U (və ya entalpiyasının H) artmasına gətirib çıxarır, yəni bərk məhlulların əmələ gəlməsi endotermik ($\Delta H_{def} > 0$) olmalıdır. Digər tərəfdən, bərk məhlulların əmələ gəlməsi zamanı komponentlərin elektron orbitallarının örtülməsi onlar arasında kimyəvi rabitənin yaranmasına səbəb olur ki, bu da entalpiyanın azalması ilə əlaqədardır ($\Delta H_{rab} < 0$). Sonuncu, müəyyən dərəcədə maye məhlullarda entalpiyanın solvatlaşma hesabına azalmasına oxşardır. Nəticədə, bərk məhlulların əmələ gəlməsi zamanı entalpiyanın dəyişməsinin yekun qiyməti $\Delta H = -\Delta H_{rab} + \Delta H_{def}$ həm müsbət, həm də mənfi ola bilər.

Termodinamik olaraq bərk məhlulun əmələ gəlməsi sərbəst enerjinin azalması ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) ilə mümkündür. Əgər $\Delta H < 0$ olarsa, yəni kimyəvi qarşılıqlı təsir enerjisi qəfəsin deformasiya enerjisinə üstün gələrsə, həmişə $\Delta G < 0$ olar (çünki bərk məhlulun əmələ gəlməsi zamanı nizamsızlıq artdığından həmişə $\Delta S > 0$ olur). $\Delta H > 0$ olduqda (deformasiya effekti kimyəvi qarşılıqlı təsire üstün gəlir) bərk məhlulun əmələ gəlməsinin mümkünlüyü ΔH və $T\Delta S$ -in mütləq qiymətinin nisbəti ilə müəyyən edilir. Yalnız $T\Delta S > \Delta H$ olduda, $\Delta G < 0$ olur.

AB sistemində komponentlər əsasında bərk məhlullar əmələ gəldikdə çox kiçik qatılıqlarda qarışma entropiyası kəskin artır: $\Delta S >> 0$ (şek. 104). Beləliklə, həll olan maddənin çox kiçik qatılıqlarında bərk məhlulun əmələ gəlməsi həmişə termodinamiki cəhətdən əlverişli olur. Çünki bu halda $T\Delta S >> \Delta H$ olur. Buradan görünür ki, təbiətdə bərk halda həll olmayan maddə ola bilməz.

Maddələrin bərk halda həllolma qabiliyyəti ilk növbədə kimyəvi rabitənin xarakteri ilə müəyyən olunur. Bu zaman əsas rolu qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin kristallokimyəvi quruluşlarının yaxınlığı və ölçü faktoru—atom radiusları oynayır. Empirik *Ruayye qaydasına* görə qeyri-məhdud bərk məhlulların əmələ gəlməsi zamanı

komponentlərin atomlarının ölçüləri arasındakı fərq 8-15%-i keçməməlidir. Sonuncu əlamət arasıkəsilməz bərk məhlulun əmələ gəlməsi üçün zəruridir, lakin kafi deyildir. Həqiqətən də, *Cu* və *Fe* demək olar ki, eyni atom radiusuna malikdir (k.ə.=12 olduqda): $r(\text{Cu})=0,127 \text{ nm}$, $r(\text{Fe})=0,126 \text{ nm}$. Lakin bərk halda onların qarşılıqlı həllolması cüzidir (0,35% *Fe* *Cu*-da; 1% *Cu* *Fe*-da). Digər tərəfdən, atom radiuslarının xeyli fərqlənməsinə baxmayaraq, ($r(\text{Au})=0,144 \text{ nm}$; yeni fərq 11%-dir) *Cu* və *Au* arasıkəsilməz bərk məhlullar əmələ gətirir. Bu da bərk məhlulun əmələ gəlməsi zamanı komponentlərin fiziki-kimyəvi xassələrinin yaxın olmasının həlledici rol oynadığını göstərir.



Şəkil 104. Tərkibdən asılı olaraq qarışma entropiyasının dəyişməsi

Əmələgəlmə mexanizminə görə bərk məhlulları aşağıdakı əsas tiplərə ayırmaq olar: *əvəzətmə*, *nüfuzətmə* və *çıxılma bərk məhlullar*.

1. **Əvəzətmə bərk məhlulları** həlledicinin kristal qəfəsinin düyünlərində müəyyən növ hissəciklərin digərləri ilə statistik əvəz olunması nəticəsində əmələ gəlir. Bərk məhlulların əmələ gəlməsinin bütün ümumi qanunauyğunluqları məhz bu tiپə aiddir. Bu, bərk məhlulların əmələ gəlməsi zamanı tam qarşılıqlı həllolmanın mümkün olduğu yeganə haldır. Məs., *NaCl* kristal qəfəsində *Na* atomlarının *K* atomları ilə tədricən əvəz olunması nəticəsində bir təmiz komponentdən (*NaCl*) digərinə (*KCl*) arasıkəsilmədən keçmək olar. Arasıkəsilməz əvəzətmə bərk məhlulları komponentlərin fiziki-kimyəvi xassələrinin çox yaxın olduğu sistemlərdə müşahidə olunur.

Əgər həllolmanı təyin edən faktorlar çox da əlverişli olmazsa, məhdud qarşılıqlı həllolma müşahidə olunur. Adətən, bərk məhlullarda *kation* ($\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$) və *anion* ($\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$) əvəzətməni fərqləndirirlər. Bundan başqa, *izovalent* və *heterovalent əvəzətməni* də fərqləndirmək lazımdır. İzovalent əvəzətmədə həll olan maddə və həlledici atomları eyni valentli olurlar¹ (*AlSb–GaSb*, *KCl–KBr*). Heterovalent əvəzətmə isə həll olan maddə və həlledici atomları müxtəlif valentliyə malik

¹ Yadda saxlamaq lazımdır ki, valentlik anlayışı bərk hal üçün formaldır.

olduqda müşahidə olunur. Məs., Ga_2Se_3 - $GaAs$ heterogen anion əvəzetmə bərk məhluluna misal ola bilər. Eyni zamanda həm kation-anion, həm də heterovalent əvəz olunma baş verdikdə əvəzetmə bərk məhlulların daha mürəkkəb variantları müşahidə olunur. Məs., $KMnO_4$ - $BaSO_4$ sistemində kation və anion altqəfəslərində heterovalent yerdəyişmə baş verir.

2. Nüfuzetmə bərk məhlulları həll olan maddə atomlarının həlledicinin kristal qəfəsinin düyünləri arasındakı boşluqlarda yerləşməsi nəticəsində əmələ gəlir. Bu tip məhlullar yalnız məhdud ola bilərlər, çünki həlledicinin kristal qəfəsində boşluqların ümumi həcmi heç də çox deyil və həll olan maddənin müəyyən qatılığında qəfəsin deformasiyası (ΔH_{def}) o qədər artır ki, bərk məhlulun özünün mövcudluğu az ehtimallı olur. Nüfuz edən atomun ölçüsü kiçik olub, həlledicinin kristal qəfəsindəki düyünlərarası boşluğun həcminə uyğun gəlməlidir. Empirik *Heqq qaydasına* görə $r(El)$: $r(Me) \leq 0,59$ olmalıdır. Burada $r(El)$ - nüfuz edən atomun, $r(Me)$ - həlledici metalın radiusudur.

Sıx qablaşmış tildə mərkəzləşmiş kubik (TMK) və sıx qablaşmış heksaqonal (SQH) kristal qəfəsə malik metallarda iki tip düyünlərarası boşluqlar olur: tetraedrik və oktaedrik. Birincilər -4, ikincilər -6 atomla əhatə olunmuşdur. Boşluqların və daxil olan atomların ölçülərinin nisbəti onların kristal qəfəsdə vəziyyətini və koordinasiyasını müəyyən edir.

Metallik nüfuzetmə bərk məhlullarının əmələ gəlməsində nüfuz edən atom rolunu, adətən kiçik radiusa malik yüngül qeyri-metallar - H , B , O , C , N oynayır. Bu zaman onların qəfəs boşluqlarında yerləşməsi metal atomlarının qarşılıqlı təsirinə ciddi təsir etmir və kristal qəfəsin tipini dəyişmir (ΔH_{def} -çox kiçikdir). Məs., hidrogenin titan və palladiumda, borun keçid metallarında bərk məhlulları metallik xassəyə malikdir, çünki birincisi, H və B atomlarının uyğun metalın kristal qəfəsinə nüfuz etməsi zamanı atomların qarşılıqlı təsirinin ümumi metallik xarakter pozulmur, ikincisi nüfuz edən atomların elektronları da ümumiləşir.

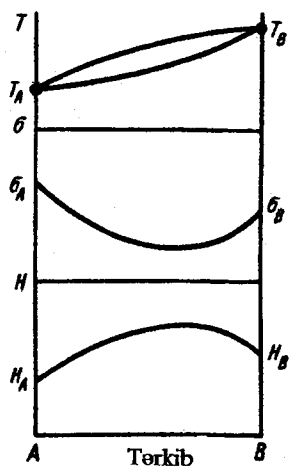
3. Çıxılma bərk məhlulları yalnız kimyəvi birləşmələr əsasında, müvafiq alt qəfəsdə komponentlərdən birinin çatışmadığı halda əmələ gəlir. Çıxılma bərk məhluluna tipik misal TiO fazasıdır ki, onun tərkibi $Ti_{0,75-1,00}O_{1,00-0,58}$ formuluna uyğun gəlir. Real olaraq bu faza həm titana görə çıxılma bərk məhlulu şəklində ($Ti_{0,75-1,00}O$, titanın alt qəfəsində yerlərin bir hissəsi vakantdır), həm də oksigenə görə ($TiO_{1,00-0,58}$, titanın

alt qəfəsində bütün yerlər tutulmuşdur, oksigenin yerlərinin bir hissəsi vakantdır) mövcuddur.

Komponentlərdən birinin stexiometriyadan artıq olub, düyünlər arasına nüfuz etdiyi fazaları (nüfuzetmə bərk məhlulları) digər komponentin kristal qəfəs düyünlərində vakansiyalara malik olduğu bərk məhlullardan fərqləndirmək lazımdır. Bu iki halda fazanın ümumi tərkibi eyni ola bilər (məs., $AB_{1,12}$ formulu formal olaraq $A_{1,00}/_{1,12}B$ yazılışı ilə eynidir), lakin birinci halda söhbət B komponentinə görə nüfuzetmə bərk məhlulundan, ikincidə isə A komponentinə görə çıxılma bərk məhlulundan gedir. Çıxılma bərk məhlulları (nüfuzetmə bərk məhlulları kimi) yalnız məhdud ola bilər.

Bərk məhlulların əmələ gəlməsinin obyektiv kriteriyalarından biri də sistemin fiziki xassələrinin tərkibindən asılı olaraq dəyişməsidir. Onu öyrənməklə tərkib-xassə diaqramları qurulur. Kurnakova görə bərk məhlulun xassələrinin arasıkəsilməz dəyişməsi zamanı sistemin xassələri də arasıkəsilməz dəyişməlidir və bu, qrafiki olaraq müəyyən əyrilərlə ifadə olunur. Bəzən bu əyrilər ekstremuma malik olurlar, bəzi hallarda isə düz xəttə keçirlər.

Bərk məhlulların əmələ gəlməsini təsdiq edən ən xarakterik tərkib-xassə diaqramları elektrik keçiriciliyi və bərqliyin tərkibdən asılılıq izotermələridir. Bu diaqramlar metallik məhlullar üçün ilk dəfə Kurnakov tərəfindən qurulmuşdur. 105-ci şəkildə bərk məhlulların tipik tərkib-xassə diaqramları verilmişdir. Elektrik keçiriciliyinin tərkibdən asılılığı minimum nöqtəsindən keçən yaygın əyri ilə, bərqliyin müvafiq asılılığı isə təqribən həmin tərkibdə maksimumdan keçən əyri ilə xarakterizə olunur. Bu qanunauyğunluqlar məhlulun qatılığı artdıqca həlledicinin kristal qəfəsinin deformasiyasının güclənməsi ilə izah edilir. Metalların elektrik keçiriciliyi, əsasən yükdaşıyıcıların mütəhərrikliyi ilə əlaqədar olduğundan, qəfəsin deformasiyası yükdaşıyıcıların



Şəkil 105. Arasıkəsilməz bərk məhlullar üçün elektrik keçiriciliyinin σ və bərqliyin H izotermələri

səpilməsinə, onların mütəhərriqliyinin azalmasına və beləliklə də, elektrik keçiriciliyinin azalmasına səbəb olur. Bərklik əyrisi üzərində maksimum hər iki komponent əsasında bərk məhlul əmələ gələrkən qəfəsdə elastik deformasiyanın artması nəticəsində yaranan gərginliklə əlaqədardır. Bu qanunları bəzən Kurnakov qanunları adlandırırlar və onlar yalnız metallik bərk məhlullar üçün ödənilir. Kovalent rabitənin üstünlük təşkil etdiyi bərk məhlullar (yarımkeçiricilər) bu qanunlara tabe olmaya bilərlər. Bu, həmçinin, onunla əlaqədardır ki, yarımkeçiricilərin elektrik keçiriciliyi yalnız elektrik daşıyıcılarının mütəhərriklindən deyil, daha çox onların qatılığından asılıdır.

8.7. Sabit və dəyişən tərkibli birləşmələr. Daltonidlər və bertollidlər

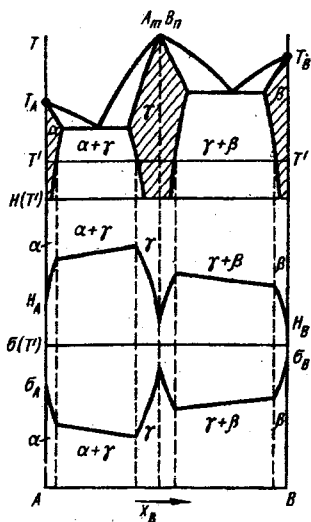
Birləşmə əmələ gətirən komponentlərin stexiometrik nisbəti yalnız buxar halında, molekulyar kristallarda və mayələrdə müşahidə olunur. Koordinasion quruluşlu bərk məhlulların əmələ gəlməsi zamanı bu nisbət ödənilmir. Hazırda sübut edilmişdir ki, qeyri-molekulyar quruluşlu əksər bərk maddələr öz komponentləri ilə bərk məhlullar əmələ gətirə bilər, yəni tərkibin müəyyən intervalında mövcud ola bilərlər. Belə ki, (şək. 103) hal diaqramında A_mB_n aralıq fazası hər iki komponent ilə bərk məhlullar əmələ gətirir. Buna analogi olaraq, A və B komponentləri əsasında homogenlik sahələri də (α və β) mövcuddur. Termodinamik baxımdan, məhdud bərk məhlulların əmələ gəlməsi energetik cəhətdən həmişə əlverişlidir. Ona görə də koordinasion quruluşlu bir sıra birləşmələrin homogenlik sahələrinin təcrübi təyin edilə bilməməsi müasir fiziki-kimyəvi tədqiqat üsullarının həssaslığının kifayət qədər olmaması ilə əlaqədardır. Aydındır ki, yalnız molekulyar quruluşlu bərk fazalar sabit tərkibli ola bilərlər.

Kimyəvi birləşmə əsasında homogenlik sahəsinin əmələ gəlməsi bərk məhlulların yuxarıda (§ 8.6) baxılan üç tipindən birinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Birləşmənin kristal qəfəsində onun komponentlərindən birinin atomlarının digər komponentin atomları ilə əvəz olunması mümkündür. Həmçinin, komponentlərdən birinin izafi atomlarının digər komponentin kristal qəfəsinə nüfuz etməsi ilə nüfuzetmə bərk məhlulları da alına bilər. Bundan başqa, bir çox birləşmələr üçün komponentlərdən birinə görə çıxılma bərk məhlulların əmələ gəlməsi

xarakterikdir. Bütün bu hallarda kristal qəfəsdə nöqtəvi defektlər əmələ gəlir.

Nöqtəvi defekt dedikdə, komponentlərdən birinin alt qəfəsində kənar atomun olması (əvəzətmə bərk məhlulu), düyünlərarası boşluqda atom olması (nüfuzətmə bərk məhlulu) və ya qəfəs düyünlərində vakansiya olması halları (çıxılma bərk məhlulu) nəzərdə tutulur. Bu tip defektlərə həm ayrı-ayrılıqda, həm də bir-biri ilə kombinasiyalarda rast gəlinir. Məs., atom kristal qəfəsin düyünündən düyünlərarası boşluğa keçdikdə eyni zamanda həm qəfəs düyünündə, həm də düyünlərarası boşluqda defekt meydana çıxır ki, bu da eyni zamanda həm nüfuzətmə, həm də çıxılma bərk məhlulunun əmələ gəlməsi deməkdir. Bu cür defektlər *Frenkel defekti* adlanır. Real kristallar həmişə defektlərin müəyyən termodinamik tarazlıq miqdarına malik olur ki, onların da qatılığı xarici parametrlərlə (temperatur və təzyiq) birqıymətli təyin edilir.

Aralıq fazaların homogenlik sahəsini təcrübi olaraq, tərkib-xassə diaqramlarını öyrənməklə təyin etmək olar. Şəkil 106-da dəyişən tərkibli bir aralıq birləşmə və komponentlər əsasında məhdud bərk məhlullar əmələ gətirən sistem üçün elektrik keçiriciliyinin və bərkliyin izotermi verilməmişdir. Heterogen sahələrdə xassələrin izotermi additiv düz xətlər şəklindədir, lakin bərk məhlul sahəsində onlar tərkibin funksiyasıdır. Belə tərkib-xassə diaqramlarının xarakterik xüsusiyyəti-xassələrin izotermi üzərində aralıq fazaların homogenlik sahəsi daxilində müəyyən tərkibdə xüsusi nöqtələrin olmasıdır. Bu xüsusi nöqtələr müxtəlif xassələrin izotermində eyni tərkibə uyğun gəlir. Kurnakova görə, tərkib-xassə izotermi üzərindəki belə xüsusi nöqtələr *sinqulyar nöqtələr* adlanır. Bu anlayış həndəsi topologiyadan götürülmüşdür və koordinatların çevrilməsinə nəzərən invariant nöqtələri xarakterizə edir.



Şəkil 106. Daltonid fazaya malik olan hal diaqramı, elektrik keçiriciliyi σ və bərklik H izotermi-nin xarakteri

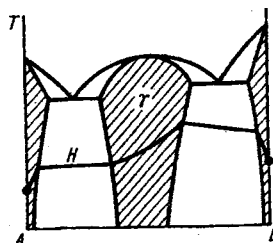
Fiziki-kimyəvi analiz çərçivəsində bu o deməkdir ki, tərkib-xassə diaqramında fiziki xassələrin koordinatlarının dəyişməsi zamanı [məs: $\sigma=f(x_B)$ $H=f(x_B)$]-yə dəyişir] sinqulyar nöqtənin vəziyyəti tərkibə görə sabit qalır. Bu təsəvvürlər əsasında *daltonid* anlayışı formulə edilmişdir. *Tərkib-xassə diaqramında sinqulyar nöqtə ilə xarakterizə olunan aralıq faza daltonid adlanır.*

Müasir təsəvvürlərə görə daltonidlər sinfi sabit tərkibli birləşmələrlə məhdudlaşmayıb, çoxlu sayda dəyişən tərkibli fazalardan ibarətdir. Daltonid fazanın mövcudluğunun zəruri şərti onun homogenlik sahəsi daxilində tərkib-xassə diaqramları üzərində sinqulyar nöqtəyə uyğun gələn müəyyən xüsusi tərkibin olmasıdır. Verilmiş temperatur və təzyiqdə sinqulyar nöqtəyə uyğun gələn tərkib *dalton nöqtəsi* adlanır və bu adlandırma kimyada diskretliyin mühümlüyünə işarədir. Xarici şəraitin dəyişməsi ilə dalton nöqtəsinin tərkibi dəyişə bilər.

Beləliklə, Kurnakova görə diskret kimyəvi birləşməni müvafiq bərk fazanın tərkibi deyil, tərkib-xassə diaqramları üzərindəki dalton nöqtəsi xarakterizə edir. Çünki ümumi halda aralıq bərk fazalar dəyişən tərkibli olurlar. Bu baxımdan, *daltonidlərə geniş mənada elə dəyişən tərkibli fazalar aid edilir ki, onların homogenlik sahələri daxilində verilmiş şəraitdə xassələrin invariantlılığına uyğun gələn müəyyən tərkib olsun* (sadə nisbətələr qanununa tabe olması vacib deyil).

Hal diaqramlarının və müxtəlif tərkib-xassə diaqramlarının tədqiqinə aid çoxsaylı təcrübə materialları göstərir ki, homogenlik sahəsi daxilində xassələrin dəyişməsinin başqa xarakterinə malik olan dəyişən tərkibli aralıq fazalar da geniş yayılmışdır. Belə sistemlərin tərkib-xassə diaqramlarının fərqli əlaməti onlarda invariant dalton nöqtəsinin olmamasıdır. Məs., bərklik- H aralıq fazanın homogenlik sahəsi daxilində monoton dəyişir (şək. 107). Aydın ki, belə aralıq fazanın homogenlik sahəsi daxilində heç bir tərkib digərlərindən keyfiyyətə fərqlənmir və hər hansı bir birləşməni xarakterizə etmir. Yeni belə dəyişən tərkibli fazaya onun homogenlik sahəsi daxilində mövcud olan hər hansı bir real kimyəvi birləşmə əsasında bərk məhlul kimi baxıla bilməz. Dəyişən tərkibli belə fazalar Kurnakov tərəfindən *bertollidlər* adlandırılmışdır. Öz təbiətinə görə bertollidlər bərk məhlullar və daltonid tipli birləşmələr arasında aralıq mövqe tutur. Bu fazaların kimyəvi birləşmələrlə oxşarlığı ondadır ki, onlar özünəməxsus, ilkin komponentlərdən fərqli kristal quruluşa malikdir. Bertollidləri bərk məhlullarla yaxınlaşdıran xüsusiyyət isə onların homogenlik sahəsi daxilində dalton nöqtəsinin olmamasıdır.

Hazırda bertollid tipli fazaların təbiəti haqqında təsəvvürlər xeyli inkişaf etmişdir. Bir çox hallarda Daltonun sadə nisbətər qanununa uyğun gələn rəşional tərkib bertollidin homogenlik sahəsi daxilində olur. Lakin bu tərkib heç bir üstünlüyə malik deyil və xassə izotermələrində ona sinqulyar ekstremum uyğun gəlmir. Bu tipə klassik misal olaraq, $TiO_{0,53-1,33}$ qatılıq intervalında mövcud olan TiO birləşməsini göstərmək olar. Bu birləşmənin rəşional tərkibi TiO homogenlik sahəsi daxilində yerləşir. Lakin bu faza bertollidlər üçün tipik olan tərkib-xassə izotermələrinə malikdir və stexiometrik tərkibli bütün digər tərkiblərdən fərqlənir. Bu tip birləşmələr çox geniş yayılmışdır ($VO_{0,90-1,30}$, $UO_{2,4-3,0}$ və s.). Bu baxımdan, **bertollidlərə geniş mənada homogenlik sahəsi daxilində xassə izotermələri üzərində dalton nöqtələrinə malik olmayan aralıq fazalar aid edilir.** Bu rəşional tərkibin homogenlik sahəsinin daxilində və ya xaricində olmasının heç bir əhəmiyyəti yoxdur. Beləliklə, dalton tipli kimyəvi birləşmə əsasında bərk məhlul olan dəyişən tərkibli fazalarla, homogenlik sahəsi daxilində sinqulyar nöqtəyə malik olmayan dəyişən tərkibli fazaları— bertollidləri fərqləndirmək lazımdır.

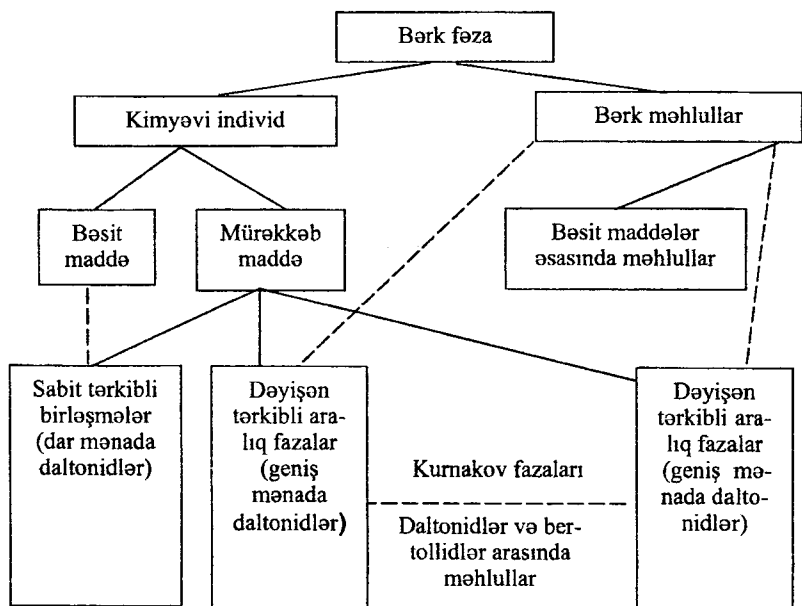


Şəkil 107. Bertollidə malik hal diaqramı və bərklik H izotermənin xarakteri

Müxtəlif bərk fazalar arasında qarşılıqlı əlaqəyə baxaq. Təklif olunan təsnifatın əsasını iki əlamət təşkil edir: kristallokimyəvi fərdilik, faza tərkibinin sabitliyi və ya dəyişkənliyi. Verilmiş təsnifatda ən ümumi anlayış bərk faza anlayışıdır. Bərk fazalar iki qrupa bölünür (sxemə bax):

1. Özünəməxsus kristal quruluşa malik, sabit və ya dəyişən tərkibli fazalar— *kimyəvi individlər*;

2. Quruluşu həlledici komponentin quruluşuna identik olan, xassələri keyfiyyətə ilkin komponentlərin xassələrindən fərqlənməyən dəyişən tərkibli fazalar— *bərk məhlullar*. Kimyəvi individlər həm bəsit, həm də mürəkkəb maddələr ola bilərlər. Bəsit maddələrə dar mənada daltonidlər adlanan sabit tərkibli birləşmələr kimi baxmaq olar. Bu sinfə həmçinin, molekulyar quruluşa malik mürəkkəb maddələri də (məs., bərk CO) aid etmək olar. Molekulyar kristalların xarakterik



xüsusiyyəti onların sabit tərkibli fəza əmələ gətirməsidir. Hal diaqramlarında bu birləşmələrə homogenlik sahəsinə malik olmayan xətti fazalar uyğun gəlir.

Berk məhlullar dəyişən tərkibli fazalar olub, bəsit maddələr və ya real kimyəvi birləşmələr əsasında əmələ gəlirlər və kristallokimyəvi cəhətdən fərdi deyillər. Kimyəvi birləşmələr əsasında berk məhlullar homogenlik sahəsi daxilində tərkib-xassə ayrılıqları üzərində dalton nöqtələrinin olması ilə xarakterizə olunan dəyişən tərkibli fazalardır. Bu dalton nöqtəsi birləşmənin tərkibinə uyğun gəlir və belə berk məhlulları geniş mənada daltonidlər adlandırmaq və onlara yalnız məhlul kimi deyil, həm də kimyəvi individ kimi baxmaq məqsədəuyğundur. Qeyd edilməlidir ki, onlarda kimyəvi individlik əlaməti daha üstündür. Dəyişən tərkibli birləşmələr–bertollidlər özünəməxsus kimyəvi quruluşa malik olsalar da xassə izotermiləri üzərində sinqulyar nöqtə ilə xarakterizə edilmirlər və bu onları berk məhlullara yaxınlaşdırır.

Kimyəvi individlərin daltonid və bertollidlərə ayrılması nisbi-dir, çünki daltonidlər və bertollidlər arasında *Kurnakov fazaları* adlanan berk məhlulların olması müəyyən edilmişdir. Kurnakov fazaları bəzi üçlü sistemlərdə müşahidə olunurlar və daltonidlərlə bertollidlər arasında aralıq mövqe tuturlar.

IX FƏSİL

METALLOKİMYA

Metallar və onların xəlitələri çox qədim zamanlardan bəri cəmiyyətin inkişafında böyük rol oynayır. Lakin metalların bir-biri ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirinin təbiətinin sistematik elmi tədqiqinə nisbətən gec – XIX və XX əsrlərdə başlanmışdır. Bu onunla əlaqədar olmuşdur ki, maddələrin tədqiqinin klassik qeyri-üzvi kimyada istifadə olunan preparativ metodu özünəməxsus xassələrə malik olan metal xəlitələrinin öyrənilməsi üçün o qədər əlverişli deyildi.

Belə sistemlərdə əmələ gələn fazaların təbiətini, tərkibini və sayını onları fərdi şəkildə almadan və analiz etmədən öyrənməyə imkan verən yeni tədqiqat üsulu tələb olunurdu. 1889-cu ildə Kurnakovun "Metalların qarşılıqlı birləşmələri haqqında" məqaləsi nəşr edildi. Alim natriumun bəzi ərintilərinin ərimə temperaturunu və mikroquruluşunu tədqiq etməklə xassələrin tərkibdən asılılıq ayrılalarında sinqulyar və ya dalton nöqtələri adlanan xarakterik nöqtələrin olmasına əsasən metallik birləşmələrin mövcud olması nəticəsinə gəlmişdir.

Beləliklə, əsasını ərintilərin xassələrinin onların tərkibindən asılı olaraq öyrənilməsi təşkil edən yeni tədqiqat üsulu – fiziki-kimyəvi analiz meydana çıxdı. Metallik ərintilərin tədqiqi sahəsində təcrübə materialların toplanması ilə ümumi və qeyri-üzvi kimyanın yeni sahəsi – metallik ərintilər (xəlitələr) kimyası inkişaf etdi. Bu sahə fiziki kimya, fizika və bərk cisimlər kimyası, kristallokimya, metalşünaslıq ilə sıx əlaqədardır.

9.1. Element kimyası

Ümumi və qeyri-üzvi kimyanın Dövri sistemin elementlərinin bir-biri ilə qarşılıqlı təsirini araşdıran bölməsini *element kimyası* adlandırmaq məqsədəuyğundur. Bu anlayış *elementlər kimyası* ifadəsi ilə eyni mənalı deyildir. Sonuncu termin daha genişdir və baxılan elementin müxtəlif birləşmələrini, o cümlədən kompleks birləşmələrini əhatə edir. Element kimyasının əsas vəzifəsi bəsit maddələrin bir-biri ilə

qarşılıqlı təsiri zamanı fazaların əmələ gəlməsinin ümumi qanunauyğunluqlarını araşdırmaq, bu fazaların kristallokimyəvi çevrilmələrini öyrənməkdir (bərk məhlulların parçalanması, bərk məhlullarda nizamlanma prosesləri və s.). Bundan əlavə, element kimyası kimyəvi rabitənin təbiətini, sistemin kimyəvi, fiziki-kimyəvi, elektrofiziki və digər xassələrinin tərkibdən və xarici şəraitdən (təzyiq və temperaturdan) asılılığını öyrənir.

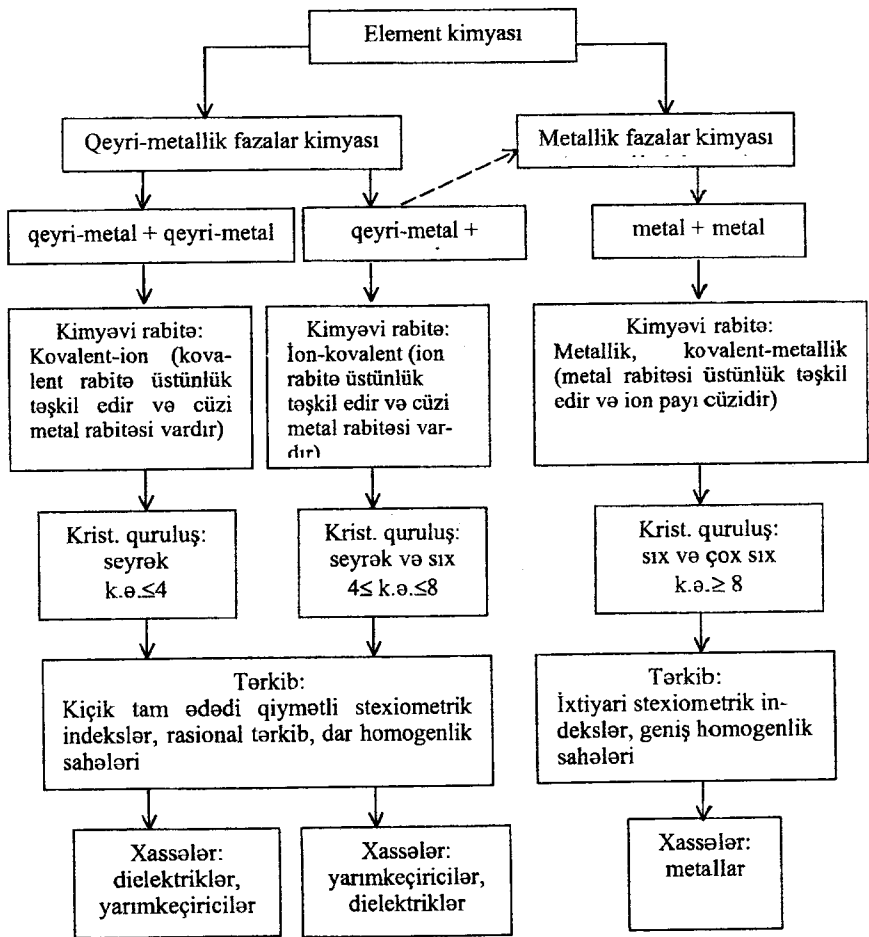
Elementlərin kation- və anionəmələgətiricilər – metallar və qeyri metallar kimi təsnifatına uyğun olaraq, element kimyası çərçivəsində üç qarşılıqlı təsir tipi mümkündür: *qeyri-metal*+*qeyri-metal*, *qeyri-metal*+*metal*, *metal*+*metal*. Aralıq fazaların fiziki-kimyəvi təbiətindən asılı olaraq, bu qarşılıqlı təsirlər nəticəsində iki qrup obyektlər əmələ gələ bilər. Qeyri-metallik fazalar kimyası *qeyri-metal*+*qeyri-metal* və *qeyri-metal*+*metal* qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn obyektləri öyrənir. Metallik fazalar və ya *metallokimya* isə kationəmələgətiricilərin bir biri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn müxtəlif fazaların geniş sinfini təşkil edir.

Bu təsnifatın düzgünlüyü əmələ gələn birləşmələrin müxtəlif təbiətə malik olması ilə təsdiq olunur. Aşağıda qarşılıqlı təsirlərin element kimyası çərçivəsində təsnifatı verilmişdir, burada müxtəlif tip aralıq fazaların xarakterik xüsusiyyətləri qeyd edilmişdir.

Verilmiş klassifikasiya nisbidir, çünki metallar və qeyri-metallar arasında ciddi sərhəd yoxdur. Bir sıra əlamətlərinə görə qeyri-metallik fazalar kimyasının obyektləri intermetallik birləşmələrlə oxşar xassələrə malikdir. Onların xassələrə görə ayrılmasını yalnız formal valentlik qaydalarına tabe olan normal valent birləşmələri adlanan fazalar üçün tətbiq etmək olar. Normal valent birləşmələrinin xarakterik xüsusiyyətləri qeyri-metallik fazalar kimyası çərçivəsində yalnız "kation-anion" rabitələrinin mövcud olmasıdır.

Həç bir təsnifat qarşılıqlı təsirin bütün növləri özündə əks etdirə bilməz. Məs., keçid metallarının bir çox nitridləri nüfuzetmə fazalarıdır və metallik xassələr göstərdiklərinə görə onları metallokimyanın obyektlərinə aid etmək olar.

Metallar arasında əmələ gələn birləşmələr, adətən, *intermetallik birləşmələr* (məs., NaZn_{13} , NaK_2 , Na_4Pb) adlandırılır. Bu termin fazanın təbiətini deyil, yalnız mənşeyini göstərir. Belə aralıq fazaların metallar üçün xarakterik olan bütün xassələr kompleksini əks etdirmək üçün *metallid* və ya *metallik birləşmə* terminləri istifadə olunur.



Bu anlayış daha genişdir, çünki yalnız intermetallik birləşmələr deyil, həmçinin metalların qeyri metallarla əmələ gətirdiyi bir sıra fazalar da (məs., bəzi oksidlər, karbidlər, keçid metallarının nitridləri və s.) metallik təbiətlidirlər. Bununla yanaşı qeyd edilməlidir ki, qeyri-metal xarakterli intermetallik birləşmələr mövcud ola bilməz, çünki ilkin metallik komponentlərin keçiricilik zonasında olan vakant yerlər qarşılıqlı təsirdən sonra da saxlanılır. Əslində, metallokimya yalnız metallik təbiətli intermetallik fazaları (birləşmələri, bərk məhlulları və s.)

öyrənir. Lakin buraya metallarla qeyri-metalların qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn metallid fazaları da (bəzi karbidlər, boridlər, nitridlər, suboksidlər və s.) aid etmək məqsəduyğundur. Bu fazaların xassələri daha çox metallik komponentlə müəyyən olunur.

9.2. Elementlərin metallokimyəvi xassələri

Elementlərin bir-biri ilə qarşılıqlı təsir xarakteri, əsasən onların elektromənfiliklərinin fərqi, elektron sıxlığı ilə (maddənin formul vahidində hər bir atoma uyğun gələn valent elektronlarının sayı, həmçinin valent elektron orbitalarının tipi ilə) və qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin atomlarının ölçülərinin nisbəti ilə müəyyən olunur.

İntermetallik fazaların əmələ gəlməsi zamanı elektromənfiliklər fərqlərinin rolu təyinedici ola bilməz, çünki Sintl¹ sərhəddindən solda yerləşən elementlər elektromənfiliyin yaxın qiymətləri ilə xarakterizə olunurlar. Bu elementlərin elektromənfilikləri arasında fərq 0,8-dən yüksək olmur. Metallokimyəvi reaksiyalarda elektromənfiliklərin fərqlərini qiymətləndirərkən elementlərin aşağı oksidləşmə dərəcələrinə uyğun gələn qiymətlərdən istifadə edilir, çünki intermetallik fazalarda yüksək oksidləşmə dərəcəsi reallaşa bilmir. Metalların bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri zamanı elektron sıxlığı və ölçü faktorları mühüm rol oynayır.

Sadə və keçid metalları arasında fərq artıq onların atom radiuslarının müqayisəsində özünü göstərir. *d*-, *f*-elementlərinin radiusları *sp*-metallarına nisbətən kiçik olur. Bundan başqa, *sp*-element-analoqlarında atom radiuslarının fərqi *d*-elementlərindən xeyli yüksək olur. Məs., I A-qrup metallarında radiuslar 0,250 nm-dən (*Rb*) 0,155 nm-ə qədər (*Li*) dəyişir, bütün *d*-elementlərinin atom radiusları isə 0,124-0,181 nm intervalındadır. *f*-metallarının atom radiusları daha çox yaxındır ki, bu da xaricdən üçüncü energetik səviyyənin tamamlanması ilə izah olunur. Məs., lantanoidlər ailəsinin bütün elementlərinin atom radiusları 0,174-0,183 nm intervalındadır.

Sadə və keçid metalları arasında fərq həm də onların elektron qatılığının nisbətində təzahür edir. Elektron qatılığı dedikdə, bir atoma

¹ Dövri Sistemin yarımmuzun formasında IVA qrup elementlərindən keçən şərti sərhəd.

düşən valent elektronlarının ümumi sayı nəzərdə tutulur. Qeyd etmək lazımdır ki, bu elektronların bir hissəsi ümumiləşərək metal rabitəsi əmələ gətirir, müəyyən qismi isə kovalent rabitə əmələ gəlməsində iştirak edə bilər.

Ona görə də elektron qatılığı və keçiricilik elektronlarının qatılığı anlayışları heç də həmişə üst-üstə düşmür. Qələvi və qələvi torpaq metallarının valent elektronları tamamilə kollektiv istifadəyə verilir. Keçid elementlərində valent elektronlarının ümumi sayı artır, lakin metallik rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edən elektronların sayı elə həmin tərtibdə (hər atoma 1-2 elektron) qalır. Lakin *d*-elementlərin kristallarında rabitənin möhkəmliyi *d-d* kovalent qarşılıqlı təsiri hesabına daha yüksək olur. Beləliklə, bu elementlər kristal halda təmiz metallik deyil, kovalent-metallik rabitələrə malik olurlar.

Elementlərin baxılan metallokimyəvi xassələri əsasında metalların bir-biri ilə qarşılıqlı təsirinin ümumi qanunauyğunluqlarını araşdırmaq olar. İntermetallik qarşılıqlı təsirin aşağıdakı əsas tipləri vardır: məhdud bərk məhlulların əmələ gəlməsi, tam qarşılıqlı həllolma, intermetallik birləşmələrin əmələ gəlməsi.

Sadə metallar pis həlledicilərdir, çünki onlar üçün daxili vakant orbitalların olmaması xarakterikdir. Qələvi metallar xüsusilə pis həlledicilərdir. Atomlarının ölçüləri böyük olduğuna görə onlar özləri də digər metallarda pis həll olurlar. *s*- və *sp*-metallarının iştirak etdiyi sistemlərdə (*Na-Al*, *K-Fe* və s.) adətən, maye halda təbəqələşmə müşahidə olunur.

Qələvi torpaq metallarından berillium və maqnezium metallokimyəvi xassələrinə görə xüsusilə fərqlənirlər, baxmayaraq ki, maqnezium qələvi torpaq metallara bir qədər yaxındır. Məs., berillium *d*-metallarla kimyəvi birləşmələr əmələ gətirir, halbuki maqneziumda bu xüsusiyyət daha zəifdir.

IIIA qrupunun *sp*-metalları Dövrü sistemin heç bir elementi ilə (hətta bir-biri ilə) arasıkəsilməz bərk məhlullar əmələ gətirmir. Lakin onlar IA- və IIA- qrupun elementləri ilə, keçid metallarının əksəriyyəti, yarımmetal və qeyri-metallarla kimyəvi birləşmələr əmələ gətirirlər.

Keçid metalları onların *d*- və *f*-orbitallarının defektliyi hesabına, ionlaşma potensiallarının və atom radiuslarının qiymətinin yaxınlığına görə geniş metallokimyəvi imkanlara malikdirlər. Bir qayda olaraq, onlar digər elementlər üçün yaxşı həlledicilərdir (qələvi və qələvi

torpaq metalları istisnadır), lakin yalnız bir-biri ilə arasıkəsilməz bərk məhlullar əmələ gətirirlər.

Keçid metalları həm bir-biri ilə, həm də IIIA qrupun elementləri, *Be* və *Mg* ilə qarşılıqlı təsir zamanı çoxlu sayda müxtəlif tərkibli intermetallik fazalar əmələ gətirirlər. Bundan başqa, onlar Sintl sərhəddindən sağda yerləşən elementlərlə güclü qarşılıqlı təsirdə olurlar.

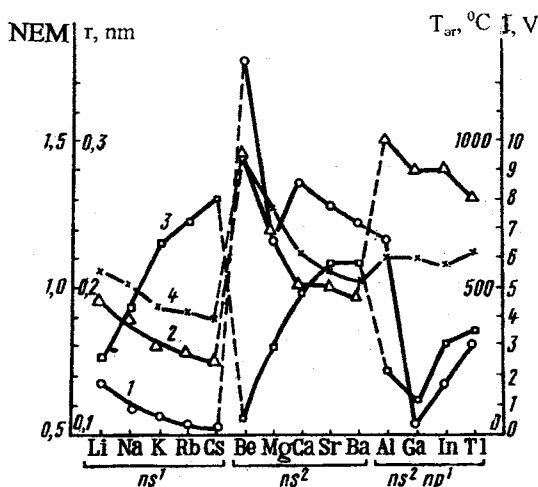
Metallik sistemlərdə qarşılıqlı təsir tipinin ümumi qiymətləndirilməsində ərimə temperaturlarının və elektromənfiliklərin fərqi xüsusi diqqət yetirmək lazımdır. Metallokimyada sonuncu faktor çox ciddi rol oynamasa da o, intermetallik birləşmənin əmələ gəlməsinin mümkünlüyünü göstərə bilər.

Əgər bəsit maddələrin ərimə temperaturları arasında fərq çox olarsa, maye fazada təbəqələşmə mümkündür. Elementlərin valent elektron təbəqələrinin quruluşları və ionlaşma potensialları fərqləndikdə, bu qayda daha dəqiq ödənilir. Məs., yüksək aktivliklərinə baxmayaraq, kalium yarımqrupunun qələvi metalları alüminium ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Bu, ərimə temperaturlarının, ionlaşma potensiallarının və elektron quruluşunun kəskin fərqli olması ilə əlaqədardır. Bu zaman hətta elektromənfiliklər fərqi çox olması da qarşılıqlı təsirin baş verməsinə səbəb olmur.

Əgər komponentlərin ərimə temperaturları nisbətən yaxın, elektromənfilikləri fərqi çox olarsa, sistemdə birləşmə əmələ gələ bilər. Məs., *Al* və qələvi torpaq metallarının iştirak etdiyi sistemlərdə çoxlu sayda aralıq fazalar mövcuddur: *MeAl₄*, *MeAl₂*, *MeAl*.

Əgər hər iki faktor yaxındırsa, qarşılıqlı təsirin xarakterinə atom radiuslarının nisbəti həlledici təsir göstərir. Atom radiusları yaxın olduqda arasıkəsilməz bərk məhlullar (*Ca-Ba*, *K-Rb*, *K-Cs*) əmələ gəlir. Əgər atomların ölçüləri daha kəskin fərqlənərsə, məhdud bərk məhlullar, NEM fərqi çox olduqda isə həm də birləşmələr əmələ gəlir. Məs., natrium öz analogları ilə (*K Rb*, *Cs*) yalnız bərk məhlullar əmələ gətirir. Bundan başqa natriumun elektromənfilii *K*, *Rb*, *Cs*-dan yüksək olduğuna görə onlarla intermetallik birləşmələr də əmələ gətirir. Məs., *Na-K*, *Na-Cs* sistemlərində *KNa₂*, *CsNa₂* fazaları mövcuddur.

İndiyə qədər öyrənilməmiş *Ba-Rb* və *Ba-Sr* sistemlərində qarşılıqlı təsirin xarakterini komponentlərin metallokimyəvi xassələri əsasında araşdırmağa çalışaq (şək.108). Verilmiş metalların ərimə temperaturları xeyli fərqlənir. Bu, sistemin təbəqələşməyə meyilli olmasını



Şəkil 108. I-III qrupun s- və sp- elementlərinin əsas metallokimyəvi faktorlarının dəyişməsi: 1-ərimə temperaturu, 2-NEM, 3-atom radiusları, 4-ionlaşma potensialları

göstərir.¹

Digər tərəfdən, komponentlərin NEM fərqi çoxdur ki, bu da birləşmə əmələ gəlməsinin mümkünlüyünü göstərir. Eyni zamanda atom radiusları arasında fərq (20%) bərk halda geniş homogenlik sahəsinin əmələ gəlməsinə qeyri mümkün edir. Əgər komponentlərin ionlaşma potensiallarının yaxın olmasını nəzərə alsaq, iki imkandan aralıq fəzaların əmələ gəlməsi daha çox ehtimallı olar. Beliliklə, *Ba-Rb*, *Ba-Cs* sistemlərində komponentlər əsasında məhdud bərk məhlulların və metallik birləşmələrin əmələ gəlməsi mümkündür.

9.3 Metallik sistemlərdə qarşılıqlı təsirin sadə tipləri

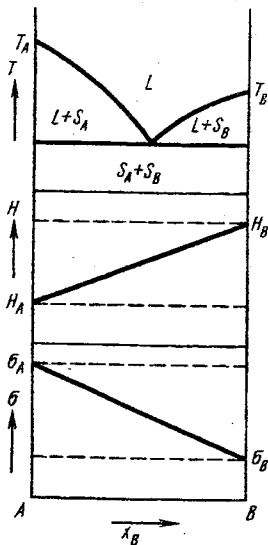
Qarşılıqlı təsirin sadə tiplərinə müərkəbləşmə ardıcılığı ilə təbəqələşmə (qarşılıqlı təsirin olmaması), evtektik qarışıq əmələ gəl-

¹ Tərc qeydi: yeni alınmış təcrübə nəticələri bu sistemlərdə geniş təbəqələşmə sahəsi olmasını təsdiq edir

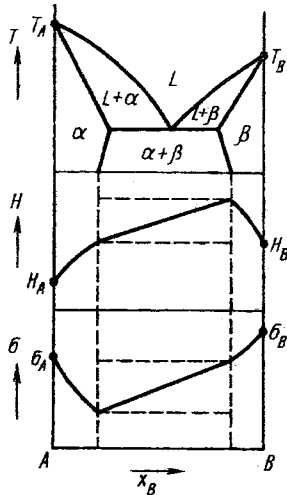
məsi, məhdud və arasıkəsilməz bərk məhlullar əmələ gəlməsi aid edilir. Baxılan qarşılıqlı təsir tiplərinin ümumi cəhəti, nəticədə fiziki, kimyəvi və kristallokimyəvi xassələri komponentlərin xassələrindən keyfiyyətcə fərqlənməyən fazalar əmələ gəlməsidir. Məs., eutektik qarışıqlar əmələ gəldikdə tərkib-xassə diaqramlarında təmiz komponentlərin xassələrini birləşdirən additiv düz xətlər müşahidə olunur. 109-cu şəkildə sadə eutektik tipli sistemin hal diaqramı, bərkliyin (H) və elektrik keçiriciliyinin (σ) izotermələri verilmişdir. Bərk halda yalnız təmiz komponentlərin kristallarının ($S_A + S_B$) qarışığı mövcud olduğundan, hər bir fazanın ayrı-ayrı kristallarının xassələri dəyişməz qalır (qırıq üfqi düz xətlər), nümunələrin inteqral xassələri isə qatılıqla mütənəsb olaraq dəyişir:

$$H = x_B H_B + (1 - x_B) H_A,$$

burada H_A və H_B – komponentlərin bərkliyi, H – ərintinin inteqral bərkliyi, x_B – ərintidə B komponentinin mol hissəsidir.



Şəkil 109. Eutektik tipli sistemdə bərkliyin H və xüsusi elektrik keçiriciliyinin σ izotermələri



Şəkil 110. Məhdud bərk məhlullara malik sistemdə bərkliyin H və xüsusi elektrik keçiriciliyinin σ izotermələri

Arasıkəsilməz bərk məhlullar əmələ gəldikdə tərkib-xassə diaqramları müntəzəm əyrilər şəklində olur. Bəzən onların üzərində təxminən komponentlərin bərabər nisbətlərində ekstremumlar müşahidə olunur. Belə ekstremumlar $\sigma=f(x_B)$ və $H=f(X_B)$ izotermələri üçün xarakterikdir (şək.105). Bu, bərk məhlullar əmələ gəldikdə kristal qəfəsin maksimal deformasiyasının həmin tərkiblərə uyğun gəlməsi ilə izah olunur və heç də ekvatom tərkibli nümunənin keyfiyyətə fərqli olduğunu göstərmir. İdeal məhlul üçün molyar həcm izotermi additiv düz xətdir. Real sistemlərdə komponentlərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində həcm dəyişdiyindən additiv düz xətdən kənaraçıxmalar müşahidə olunur, lakin bu diaqramlarda ekstremum nöqtəsi olmur.

Məhdud bərk məhlullar əmələ gəldikdə tərkib-xassə izotermələri homogenlik sahəsi daxilində yaygın əyrilər şəklində, heterogen sahələrdə isə additiv düz xətlər şəklində olurlar (şək.110).

Qarşılıqlı təsir olmadıqda (təbəqələşmə) bərk halda hər bir fazanın xassəsi dəyişməz qalır. Təbəqələşmədən arasıkəsilməz bərk məhlullara doğru qarşılıqlı təsirin kimyəvi hissəsi artır. Lakin bu pay aşağı tərtibli faktorla – ölçü faktoru ilə bağlıdır, ona görə də qarşılıqlı təsir bir qayda olaraq, kimyəvi birləşmənin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir.

Əslində, arasıkəsilməz bərk məhlulların əmələ gəlməsinin əsas kriteriyası qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin fiziki-kimyəvi xarakterinin yaxın olmasıdır ki, bu da NEM, elektron quruluşunun yaxınlığı və kimyəvi rəbitənin tipi ilə müəyyən olunur. Bundan başqa, *Ruayte qaydasına* görə bu halda atomların ölçüləri 8-15%-dən çox fərqlənməməlidir ki, bu da digər faktorların yaxınlığı nəzərə alınmaqla eyni tip kristal qəfəsin saxlanması təmin edir. Əgər elektron quruluşu və NEM-in qiyməti yaxın olduqda, komponentlərin atom ölçüləri daha da çox fərqlənərsə, onda arasıkəsilməz bərk məhlullar deyil, məhdud bərk məhlullar və onlar arasında heterogen sahə-evtetik qarışıq əmələ gəlir. Evtektika əmələ gəlməsi həm də komponentlərin atom ölçüləri yaxın, elektron quruluşları isə fərqli olduqda mümkündür. Lakin bu fərq çox da yüksək olmamalıdır, çünki bu halda elektromənfiliyin rolu kəskin artır və kimyəvi birləşmə əmələ gəlməsi mümkün olar.

Bərk məhlulların əmələ gəlməsinin göstərilən şərtlərini keçid metalları daha yaxşı ödəyir. Onlar həm qruplar daxilində (*Ti-Zr-Hf*, *N-Nb-Ta*, *Cr-Mo-W* və s.), həm də qonşu qrup metalları ilə (*Ti-V*, *Ti-Cr*, *Zr-Nb*, *Nb-Mo*, *Nb-W* və s.) arasıkəsilməz bərk məhlullar əmələ gətirirlər. Metallokimyəvi xassələrin fərqi artdıqca metalların bir-

birində həll olması zəifləyir. Misal olaraq, IV dövr metallarının titanda həllolmasının qiymətlərini göstərmək olar:

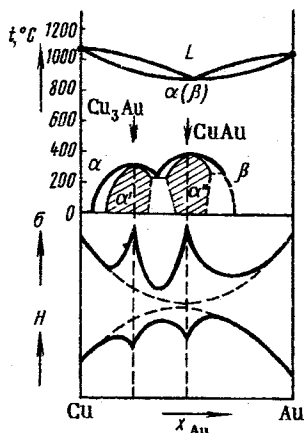
Metall	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
β - titanda həllolma, %.....	100	100	28	20	13	10

9.4. Metallik sistemlərdə birləşmələrin əmələ gəlməsi

Sadə qarşılıqlı təsir tiplərindən fərqli olaraq, kimyəvi birləşmələr əmələ gəlməsinə səbəb olan metallokimyəvi reaksiyaları şərti olaraq, mürəkkəb tipli qarşılıqlı təsir hesab etmək olar. Bu proseslərin əsas fərqli cəhəti qarşılıqlı təsir zamanı ilkin komponentlərlə müqayisədə keyfiyyətə fərqli quruluşa və xarakterə malik olan yeni kimyəvi individin əmələ gəlməsidir. Metalların qarşılıqlı kimyəvi hərissiliyinin artması ilə əmələ gələn birləşmələrin fərdiliyi daha aydın nəzərə çarpır. Qarşılıqlı təsir zamanı üstünlük təşkil edən metallokimyəvi faktorlardan asılı olaraq, müxtəlif tipli fazalar əmələ gəlir: *Kurnakov birləşmələri, Laves fazaları, nüfuzetmə fazaları, Yum-Rozerinin elektron birləşmələri və nəhayət, formal valentlik qaydalarına uyğun gələn birləşmələr*. Sonuncular metallarla qeyri-metalların qarşılıqlı təsiri zamanı elek-

tromənilik faktoru daha üstün olduğu hallarda əmələ gəlir və metallokimya çərçivəsində, adətən, onlara baxılır. Lakin metalların qarşılıqlı təsirinin tam mənzərəsini almaq üçün ümumi araşdırmada bu hala da baxmaq məqsədəuyğundur.

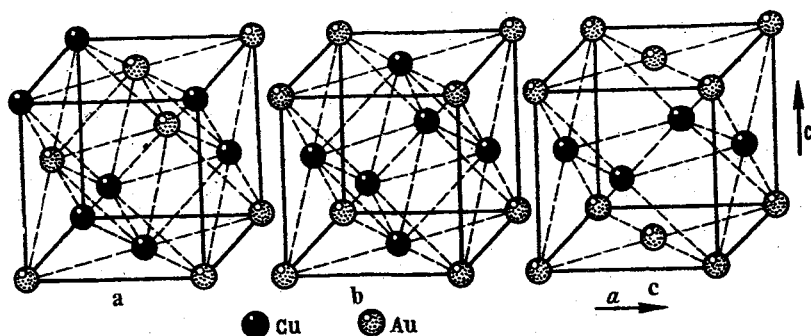
Qarşılıqlı təsirin sadə tiplərindən daha mürəkkəb tiplərinə keçidin aralıq mərhələsi *Kurnakov birləşmələrinin* əmələ gəlməsidir. 1914-cü ildə Kurnakov əməkdaşları ilə *Cu-Au* sistemini tədqiq edərkən göstərdi ki, arasıkəsilməz bərk məhlullar zəif sürətlə soyudulduqda faza çevirmələrinə məruz qalaraq ilkin komponentlərlə bərk məhlullar əmələ gətirən *Cu₃Au* və *CuAu* metallik birləşmələrinə çevrilir. Arasıkəsilməz



Şəkil 111. Cu-Au sisteminin hal diaqramı, elektrik keçiriciliyinin σ və bərkliyin H izotermələri

bərk məhlullardan bu birləşmələrin əmələ gəlməsini sulu məhlullardan kristallohidratların ayrılması ilə müqayisə etmək olar. Bu hadisə həm termiki analiz metodu ilə, həm də tədqiq edilən nümunələrin bərkliyinə, mikroquruluşunun və elektrofiziki xassələrinə öyrənilməsi ilə təsdiq edilmişdir.

Kurnakovun bu işi fiziki-kimyəvi analiz üsullu ilə bərkfazlı çevrilmələrin tədqiqinə klassik misaldır. O, göstərmişdir ki, sürətlə soyudulmuş nümunələrin xassə izotermələri arasıkəsilməz bərk məhlullara xas olan müntəzəm əyrilərdən ibarətdir. Əksinə, solidus temperaturundan bir qədər aşağıda uzun müddətli termiki emala məruz qalmış nümunələrin xassə izotermələrinin mühüm xüsusiyyəti, onlar üzərində Cu_3Au və $CuAu$ birləşməsinə uyğun gələn sinqulyar nöqtələrin olmasıdır (şək. 111). Bu birləşmələr kifayət qədər geniş homogenlik sahəsinə malikdirlər: 22-40% Cu_3Au və 42,5-70% $CuAu$ üçün. Alınmış nəticələr göstərilən birləşmələrin mövcudluq sahəsində termiki emal edilmiş ərintilərin kövrəkliyinin səbəbini izah etməyə imkan verdi. Bərk məhlullarla müqayisədə metallidlərin plastik deformasiya qabiliyyətləri zəifdir. Rentgen-quruluş analizi ilə $Cu-Au$ sisteminin sonrakı tədqiqi sistemdə bərkfazlı çevrilmələrin olması faktını təsdiq etdi və onların təbiətinin aşkar edilməsində böyük rol oynadı. Həcməmərkəzləşmiş kubik qəfəsdə kristallaşan mis və qızıl yüksək temperaturdan kəskin soyudulduqda bir-biri ilə arasıkəsilməz bərk məhlullar əmələ gətirirlər. Bu zaman metal atomları qəfəsin düyünlərində statistik



Şəkil 112. $Cu-Au$ sisteminə ərintilərin kristallik quruluşu: *a*- nizamsız bərk məhlul, *b*- Cu_3Au tərkibli Kurnakov birləşməsi *c*- $CuAu$ tərkibli Kurnakov birləşməsi

(nizamsız) paylanır (şək. 112, a). Termiki emal zamanı qızıl və mis atomlarının kristalda paylanması nizamlanması prosesi gedir və ən yüksək nizamlılıq Cu_3Au və $CuAu$ birləşmələrinin tərkiblərinə uyğun gələn $Cu:Au=3:1$, $Cu:Au=1:1$ nisbətlərində müşahidə olunur.

Cu_3Au birləşməsində qızıl atomları kubik elementar qəfəsin təpələrində, mis atomları isə bütün üzlərin ortalarında yerləşirlər (şək. 112, b). Kubun təpəsində yerləşən hər bir atom eyni zamanda səkkiz qonşu kub ilə əhatə olduğundan bir elementar qəfəsə $1/8$ qızıl atomu düşür. Kubun təpələrində səkkiz qızıl atomu yerləşdiyindən verilmiş elementar qəfəsə $8 \cdot 1/8 = 1$ qızıl atomu düşür. Üzlərin ortasında yerləşən mis atomları iki qonşu qəfəsə aiddir. Ona görə də verilmiş qəfəsdə $6 \cdot 1/2 = 3$ mis atomu yerləşir ki, bu da Cu_3Au tərkibinə uyğun gəlir.

$CuAu$ birləşməsində qızıl atomları kubun təpələrində və iki üzün mərkəzində, mis atomları isə –dörd üzün mərkəzində yerləşirlər (şək. 112, c). Qəfəsdə atomların sayının hesablanması qızıl üçün $8 \cdot 1/8 + 2 \cdot 1/2 = 2$ atom, mis üçün $4 \cdot 1/2 = 2$ atom verir ki, bu da $CuAu$ birləşməsinin formul tərkibinə uyğundur. Praktikada atomların tam nizamlı düzülüşünü almaq mümkün olmur. Nizamlılıq, adətən, 80-90% olur.

Nüfuzetmə bərk məhlullarından termiki emal və ya zəif sürətlə soyudulma yolu ilə alınan və kristal qəfəsin düyünlərində atomların nizamlı düzülüşü ilə xarakterizə olunan metallik birləşmələr Kurnakov birləşmələri adlanır.

Hazırda Kurnakov birləşmələri bərk məhlullar əmələ gətirən çoxlu sayda sistemlərdə aşkar edilmişdir. Hətta metallokimyəvi xassələri olduqca yaxın olan metallardan ibarət $Ag-Au$ sisteminə uzun müddətli termiki emal nəticəsində (1300 saatdan çox) $AuAg_3$ və $AuAg$ tərkibli Kurnakov birləşmələri aşkar edilmişdir. Kurnakov birləşmələri yalnız arasıkəsilməz bərk məhlulların nizamlanması nəticəsində deyil, həm də komponentlərin məhdud qarşılıqlı həll olduğu sistemlərdə əmələ gəlir. $MgAg_3$, F_3Al , VNi_3 , $PtCu$, VCo_3 , $MnAu_3$, Ni_3Au , Ti_3Al birləşmələrini misal göstərmək olar.

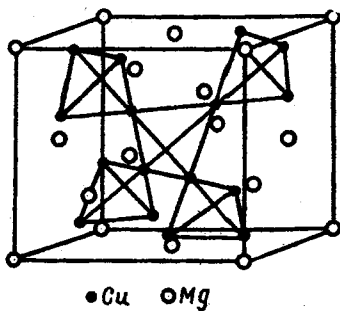
Kurnakov birləşmələrində komponentlərin kristal quruluşunun tipi saxlanılır, lakin xassələr keyfiyyətə fərqli olur. Məhz bu səbəbdən, həmin fazalar bərk məhlullardan kimyəvi birləşmələrə keçid hesab edilir. Kurnakov birləşmələrinin əməl gəlməsi aşağı tərtibli faktor-

la –ölçü faktoru ilə əlaqədardır. Nə elektron qatılığı, nə də elektromənfilik burada ciddi rol oynamır, çünki qarşılıqlı təsirdə olan komponentlər öz fiziki-kimyəvi təbiətinə görə yaxındırlar.

Termodinamik baxımdan Kurnakov birləşmələrinin (nizamlanmış bərk məhlulların) mövcudluğu aşağı temperaturalarda mümkündür ki, bu zaman $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ifadəsində entropiya faktorunu nəzərə almamaq olar. Temperaturun artması ilə entropiya faktorunun qiyməti artır və bu, Kurnakov birləşmələrinin atomların statistik paylanması ilə xarakterizə olunan adi bərk məhlullara çevrilməsinə gətirib çıxarır. Öz təbiətinə görə bütün məlum Kurnakov birləşmələri daltoniddir.

Bir sıra intermetallik birləşmələr Laves fazası adı altında birləşirlər. Bu fazalar aşağıdakı ümumi xassələrə malikdirlər: onlar AB_2 tərkibinə və yüksək koordinasiya ədədli sıx qablaşmış quruluşa malikdirlər və həm də Kurnakov birləşmələri kimi ölçü faktorunun üstünlük təşkil etdiyi hallarda yaranırlar. Lakin bu qrup birləşmələr üçün ölçü faktorunun rolu müxtəlifdir. Əgər Kurnakov birləşmələrinin əmələ gəlməsinin əsas şərti komponentlərin atom ölçülərinin yaxınlığını və onların kristal qəfəsdə izomorf əvəz olunmasını təmin etməsdirsə, Laves fazalarında komponentlərin atom həcmnin müəyyən qədər (ideal halda 2 dəfə) fərqli olması vacibdir. Əgər $V_A \approx 2V_B$ (və ya $r_A:r_B \approx 1,26$) şərti ödənərsə, onda A komponentlərinin atomları birləşmənin quruluşunda sıx qablaşma zamanı iki yer, B komponentlərinin atomları isə bir yer tutar ki, bu da AB_2 formul tərkibinə uyğun gəlir.

Laves fazalarına tipik misal $MgCu_2$ birləşməsidir. Həqiqətən maqnezium və misin atom radiusları uyğun olaraq 0,16 və 0,128 nm³, atomlarının həcmi isə $V(Mg) \approx 4,1 \cdot 10^{-3}$ nm³, $V(Cu) \approx 2,1 \cdot 10^{-3}$ nm³-dir. Atomların həcmliəri nisbəti $V(Mg):V(Cu) \approx 2$ -dir, bu da Laves fazalarının əmələgəlmə şərtinə uyğundur. Mis və qızıl atomlarının həcmliəri nisbəti [$V(Au) \approx 3 \cdot 10^{-3}$ nm³] az fərqlənir, ona görə də burada izomorf əvəzlənmə müşahidə edilir.



Şəkil 113. Mg_2Cu birləşməsinin kristallik quruluşu

$MgCu_2$ birləşməsinin quruluşu 113-cü şəkildə verilmişdir. Formal olaraq, onun əsasını Mg atomlarının formalaşdırdığı almaz tipli quruluş təşkil edir. Bu, səkkiz oktantdan dördünün mərkəzi Mg atomları ilə tutulmuş üzəmərkəzləşmiş kubik qəfəsdir¹. Qalan sərbəst oktantlar tetraedrik Cu_4 kompleksləri ilə ələ tutulurlar ki, tetraedrin mərkəzi oktantın mərkəzi ilə üst-üstə düşür. Belə quruluşu ($MgCu_2$ tipli) bir çox Laves fazaları əmələ gətirir. Bundan başqa, onlar üçün birincidən kəskin fərqlənməyən daha iki quruluş tipi – $MgZn_2$, $MgNi_2$ xarakterikdir. Bütün bu birləşmələrin kristallarında müxtəlif tip rabitələr $A-B$, $A-A$, $B-B$ mövcuddur.

Maddələrin kimyəvi təşkilinin mürəkkəbləşməsi yolunda növbəti mərhələ olan Laves fazaları demək olar ki, fərdi kimyəvi birləşmələrin ilk nümayəndələri hesab edilə bilər. Bu fazaların əmələ gəlməsində ölçü faktorunun üstün rol oynamasına baxmayaraq, onlar *ilkın komponentlərdən yalnız xassələrinə görə deyil, həm də quruluşlarına görə fərqlənilirlər*. Kurnakov birləşmələri kimi bir çox Laves fazaları üçün də ifrat keçiricilik xarakterikdir.

Əmələ gəlməsi komponentlərin atom ölçülərinin nisbəti ilə müəyyən olunan fazalara *nüfuzetmə fazaları* da aid edilir. Nüfuzetmə bərk məhlulları kimi onlar metalların yüngül qeyri-metallarla (hidrogen, bor, karbon, azot, oksigen) qarşılıqlı təsiri zamanı yaranırlar². Nüfuzetmə metallid fazalarının (karbidlər, nitridlər və s.) əmələ gəlməsi yalnız defektli d - və f -orbitallarına malik keçid metalları üçün xarakterikdir.

Qeyri-metalın kiçik qatılığında onların metallarda istilik udulması ilə adi həll olması baş verir və nüfuzetmə bərk məhlulları əmələ gəlir. Ona görə də Le-Şatlye prinsipinə görə qeyri-metalın həll olması temperaturun yüksəlməsi ilə artır. Həllolma metalın (həllədicinin) kristal quruluşunun saxlanması ilə gedib, qəfəsdə elastik gərginliyin və müstəvilərəarası məsafənin artması ilə müşayiət olunur. Nüfuz edən qeyri-metalın qatılığının daha da artması ilə kristal qəfəsdə daxili gərginlik artır və nəticədə o, quruluş dəyişikliyinə məruz qalır və yeni

¹ Oktant – elementar qəfəs kubunun mərkəzdən keçən üç qarşılıqlı perpendikulyar müstəvi tərəfindən bölünməsindən alınan 1/8 hissəsidir.

² Metallokimya metal və qeyri-metallar arasında qarşılıqlı təsiri öyrənmir. Burada yalnız metallid xarakterli birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə nəticələnən belə qarşılıqlı təsirlərə baxılır.

kimyəvi individ – nüfuzetmə fazası yaranır. Məs., tantal həcmə mərkəzləşmiş kubik (HMK) quruluşa malikdir, lakin TaC nüfuzetmə fazasında tantal atomları sıx qablaşmış kubik (TMK) qəfəsin düyünlərində yerləşirlər.

Nüfuzetmə bərk məhlullarından fərqli olaraq, nüfuzetmə fazalarının əmələ gəlməsi ekzotermik effektlə (məs., ZrH üçün $\Delta H = -169,3$ kC/mol TiC isə $\Delta H = -183,5$ kC/mol-dur) müşayiət olunur. Bu, kristal quruluşun yenidən qurulması zamanı sistemin sərbəst enerjisinin azalması ilə əlaqədardır. Nüfuzetmə fazalarının əmələ gəlməsi *Heqq qaydası* ilə müəyyən olunur. Lakin burada elektron qatılığının təsiri də böyükdür, çünki nüfuz edən qeyri-metalın elektronları metalın vakant d - və f -orbitallarına keçərək ümumiləşirlər. Bu, qeyri-metal atomlarının da metallaşdığı metallik xarakterli yeni fazanın əmələ gəlməsinə səbəb olur.

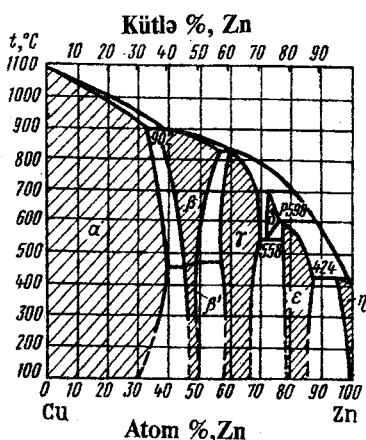
Qeyri-metal atomlarının metallaşması metal atomlarında elektron qatılığının artmasına səbəb olur ki, bu da metalın d -zonasında vakant yerlərin dolmasına və rabitənin kovalentliyinin artmasına gətirib çıxarır. Bu zaman metalın d -elektronlarının və nüfuz edən atomların sp -elektronlarının iştirakı ilə davamlı dsp -hibrid rabitələri əmələ gəlir. Məhz buna görə də d -sıralarının ilkin elementlərinin (IV B və VB qrup metalları) karbid və nitridləri çox yüksək ərimə temperaturuna malikdirlər. Bu metalların özləri isə göstərilən sıralarda heç də ən çətin əriyən metallar deyil. Eyni zamanda, d -elementlər arasında ən yüksək ərimə temperaturuna malik olan xrom, molibden və volframin karbid və nitridlərinin ərimə temperaturları nisbətən aşağıdır. Bu, onunla izah oluna bilər ki, VIB-qrup metallarının özlərində kovalentlik maksimaldır, elektron çatışmazlığı o qədər də yüksək deyil və nüfuz edən atomların elektronları əsasən rabitənin metal xarakterini gücləndirir.

Nüfuzetmə fazalarının tərkibi komponentlərin qarşılıqlı hərisliyi ilə deyil, həndəsi faktorlarla müəyyən olunur. Bir elementar qəfəsə düşən oktaedrik boşluqların sayı bu qəfəsdəki atomların sayına bərabərdir, tetraedrik boşluqların sayı isə iki dəfə çoxdur. Əgər nüfuz edən atomlar oktaedrik boşluqları tutarsa, onda nüfuzetmə fazasının gözlənilən tərkibi AB formuluna, tetraedrik boşluqları tutarsa $-AB_2$ formuluna (A -metal, B -qeyri-metal) uyğun gələcəkdir. Tetraedrik boşluqların ölçüləri kiçik olduğuna görə AB_2 tipli fazalar yalnız çox kiçik ölçülü hidrogen atomlarının nüfuz etməsi zamanı əmələ gələ bilər. Həqiqətən

də, TiH_2 , ZrH_2 və s. tərkibli hidridlər mövcuddur. Karbid, nitrid və boridlər üçün AB tərkibli nüfuzetmə fazaları (TiC , TaN , HfH , ZrB və s.) daha xarakterikdir. Bu, qeyri-metal atomlarının oktaedrik boşluqlara nüfuz etdiyini göstərir¹.

Əksər nüfuzetmə fazaları (xüsusilə, bəzi karbid və nitridlər) kimyəvi cəhətdən qüvvətli mineral turşuların təsirinə qarşı inert materiallardır ki, bu da onların kimyəvi cihazların detallarının hazırlanmasında istifadəsinə imkan yaradır. Bundan başqa, metalların səthinin karbid, nitrid və boridlərlə işlənilməsi onların mexaniki xassələrini yaxşılaşdırmaqla yanaşı, korroziyaya qarşı davamlılığını da artırır. Nüfuzetmə fazaları yüksək bərkliyə, termiki davamlılığa malikdir, ona görə də müasir texnikanın effektiv konstruksiya materialları hesab olunurlar.

Müəyyən mənada, nüfuzetmə fazaları maddələrin kimyəvi təşkilinin yeni mərhələsidir. Onların əmələ gəlməsi yalnız atomların ölçülərinin nisbəti ilə deyil, daha yüksək tərtibli faktorla – elektron qatılığı ilə əlaqədardır. Bu, ilkin komponentlərlə müqayisədə qarşılıqlı təsir məhsullarının keyfiyyətə daha çox özünəməxsusluğuna gətirib çıxarır.



Şəkil 114. Cu-Zn sisteminin hal diaqramı

Vesfi və miqdarı tərkibinə görə rəngarəng, lakin fiziki-kimyəvi təbiətinə görə oxşar olan böyük intermetallik birləşmələr sinfi mövcuddur və bu, elektron qatılığı faktorunun təsiri ilə bağlıdır. Bütün bu fazalar metallik xarakterə malikdirlər və üç tip quruluşda kristallaşırlar: β -latunlar, γ -latunlar və ϵ -latunlar.

Bu fazalarda kristal quruluşun tipi qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin xassələri ilə deyil, valent elektronlarının (qrupun nömrəsinə uyğun) qarşılıqlı təsirdə olan atomların sayına olan nisbəti ilə – *formal elektron qatılığı* (FEQ)

¹ AB tipli hidridlər də mövcuddur, məs., PdH .

ilə müəyyən olunur. Belə fazalar *Yum-Rozerinin elektron birləşmələri* adlanırlar.

Elektron birləşmələri, adətən ehtə sistemlərdə yaranır ki, onlarda bir tərəfdən IB və ya VIIIB qrup elementləri, digər tərəfdən isə IIB, IIIA və ya IV A qrupun metalları iştirak etsin. Bu birləşmələr klassik valentlik qaydalarına tabe olurlar və onların tərkibi yalnız formal elektron qatılığı ilə müəyyən olunur. Elektron birləşmələrinin hər üç tipinə formal elektron qatılığının müəyyən qiymətləri uyğun gəlir. Məs., β -latunların HMK quruluşu üçün $FEQ=21/14=3/2$ (bölünən – valent elektronlarının ümumi sayı, bölən – birləşmənin formül vahidində atomların sayıdır).

Cədvəl 20

Bəzi Yum-Rozeri elektron birləşmələrinin xarakteristikası

Birləşmə	Valent elektronlarının sayı	Birləşmədəki atomların sayı	FEQ, elektron/atom	Quruluş tipi
$CuZn$	1+2	2	3/2	β -Faza
$AgMg$	1+2	2	3/2	"
Cu_3Al	3+3	4	3/2	"
$InNi^*$	3+0	2	3/2	"
Cu_5Zn_8	5+16	13	21/13	γ -Faza
Cu_9Al_4	9+12	13	21/13	"
$Cu_{31}Sn_8$	31+32	39	21/13	"
Au_5Zn_8	5+6	13	21/13	"
$Co_3Zn_{21}^*$	0+42	26	21/13	"
$AgCd_3$	1+16	4	7/4	ε -Faza
$CuZn_3$	1+6	4	7/4	"
Ag_3Al_3	5+9	8	7/4	"
Cu_3Sn	3+4	4	7/4	"

* VIIIB qrupunun elementlərindən ibarət birləşmələrdə axırıncıların valent elektronlarının sayı sıfıra bərabər qəbul edilir.

γ -latunların mürəkkəb quruluşu (elementar qəfəsində 52 atom yerləşən mürəkkəb kubik quruluş) FEQ-in 21/13, ε -latunların quruluşu (üzəmərkəzləşmiş sıx qablaşma) isə FEQ-in 21/12=7/4 qiymətinə uyğun gəlir. Müxtəlif sistemlərdə tipik elektron birləşmələrinə misallar cədvəl 20-də verilir. Eyni quruluş tipində kristallaşan müxtəlif tərkibli Yum-Rozeri birləşmələri diqqəti cəlb edir. Məs., $CuZn$ birləşməsinin tərkibində 50 at.% Zn , Cu_3Al birləşməsində isə cəmi 25 at.% Al vardır. Lakin məhz bu tərkibdə FEQ β -faza quruluşunun əmələ gəlməsi üçün lazım olan qiyməti alır.

Elektron birləşmələrinin tərkib və quruluşuna FEQ-in təsirini zona nəzəriyyəsi təsəvvürləri əsasında izah etmək olar. Hər bir kristal quruluşu onun üçün xarakterik olan elektron energetik spektrləri uyğun gəlir. Valent zonası sonsuz sayda elektronları qəbul etməyib, onların yalnız məhdud miqdarına malikdir. Zonanın elektronlarla dolmasının elə bir anı gəlib çatır ki, elektronların enerjisi kəskin artır, nəticədə mövcud quruluş qeyri-stabil olur və fazanın kristal quruluşu dəyişir. Bu zaman yaranan yeni quruluş böyük elektron qatılığına malik olur.

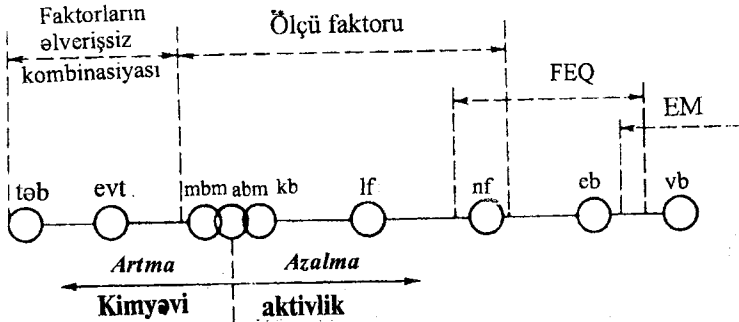
Misal olaraq, mis-sink sisteminə baxaq (şək.114). Təmiz mis TMK-quruluşu (sıx qablaşmış kubik quruluş) malikdir. Mis ərintisinə 37%-ə qədər sink daxil etdikdə sink atomları kristallik quruluşu dəyişmədən mis atomlarının bir hissəsini statistik əvəz edir. Nəticədə mis əsasında α -bərk məhlul əmələ gəlir və ona müəyyən elektron qatılığı uyğun gəlir. Daha dəqiq desək, bu faza elektron qatılığının 1-1,4 elektron/atom intervalında stabildir. Elektron qatılığının bu intervalı keçməsi kristalın quruluşunun dəyişməsinə səbəb olur və α -faza əvəzinə elektron qatılığı 1,5 elektron/atom olan həcmə mərkəzləşmiş kubik quruluşlu β -faza əmələ gəlir. $CuZn$ elektron birləşməsinə uyğun gələn tərkib bu fazanın homogenlik sahəsi daxilinə düşür. Sinkin qatılığının sonrakı artması ilə β -faza γ -fazaya çevrilir. Sonuncunun homogenlik sahəsi 58-67 at.% Zn qatılıq intervalını əhatə edir. Bu, elektron qatılığı 1,5 elektron/atom-dan yüksək olduqda baş verir. γ -fazanın elektron birləşməsinə uyğun gələn ideal tərkibi Cu_5Zn_8 -dir. Bu, 61,5 at.% Zn tərkibinə uyğun gəlir və γ -fazanın homogenlik sahəsi daxilindədir. γ -faza $FEQ=21/13=1,615$ elektron/atom qiyməti yaxınlığında geniş qatılıq sahəsində davamlıdır. Sinkin miqdarının daha da (78-86 at.%) artması $FEQ=7/4=1,75$ elektron/atom olan ε -fazanın əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır. $CuZn$ (75 at.% Zn) elektron birləşməsinə uyğun tərkib bu faza-

nın mövcudluq sahəsi yaxınlığında yerləşir.

Göstərilənlərdən belə nəticə çıxır ki, baxılan fazaların davamlılığının əsasını elektron qatılığının qiymətləri təşkil edir. Bu qiymətlər verilmiş fazanın stabil olduğu sərhəd tərkibini müəyyən edir. Əksər Yum-Rozeri elektron birləşmələri bertollidlər sinfinə aid olan dəyişən tərkibli fazalardır. Hal diaqramlarında onlar, adətən, geniş homogenlik sahəsinə malik olurlar. Birləşmənin mövcudluq sahəsində xassələrin tərkibdən asılılıq əyriləri üzərində sinqulyar nöqtələr olmur.

9.5. Metallokimyəvi xassələr və hal diaqramları

Kurnakov birləşmələri–Laves fazaları–nüfuzetmə fazaları– Yum Rozerinin elektron birləşmələri sırasında maddələrin kimyəvi təşkilinin mürəkkəbləşməsi və aralıq fazaların onları əmələ gətirən komponentlərdən keyfiyyətə fərqinin artması müşahidə olunur. Bu sırada həcmi- həndəsi faktorların təsiri zəifləyir, fiziki- kimyəvi və kimyəvi faktorların rolu isə güclənir. Belə ki, artıq nüfuzetmə fazalarının əmələ gəlməsində müəyyən rol oynayan və elektron birləşmələrinin yaranmasına daha kəskin təsir edən elektron sıxlığı faktoru daha çox kim-

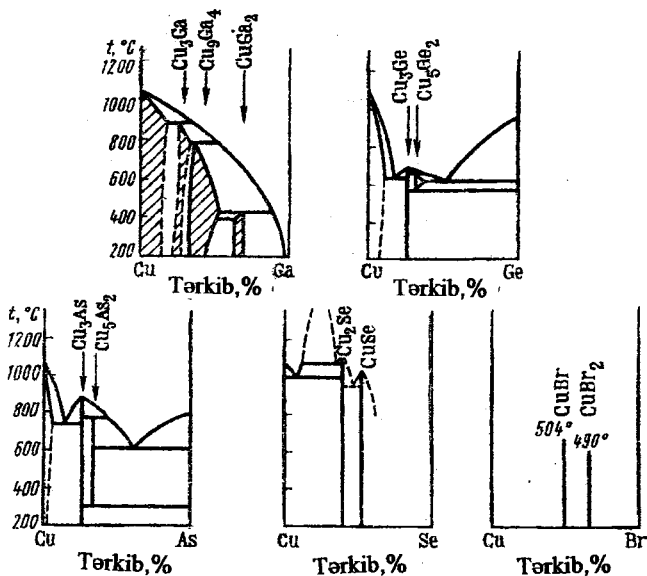


Şəkil 115. Kimyəvi hərisliyin artmasına metallokimyəvi faktorların təsiri: təb- təbəqələşmə, evt- evtektika, mbm- məhdud bərk məhlullar, abm- arasıkəsilməz bərk məhlullar, kb- Kurnakov birləşmələri, lf- Laves fazaları, nf- nüfuzetmə fazaları, eb- elektron birləşmələri, vb- valent birləşmələri, FEQ- formal elektron qatılığı, EM-elektromənfilik

yəvi faktordur. Çünki onun təsiri valent elektronlarının yenidən paylanması ilə əlaqədardır. Qarşılıqlı təsirin kimyəvi aspektini əks etdirən daha yüksək tərtibli faktor elektromənfiliklərin fərqi qədir.

Şəkil 115-də bütün yuxarıda göstərilən qarşılıqlı təsir tipləri komponentlərin kimyəvi hərisliyinin artması istiqamətində göstərilmişdir. Sadə və mürəkkəb qarşılıqlı təsir növlərini ayıran arıxəsiləməz bərk məhlullar bu sırada sərhəd rolunu oynayır. Bərk məhlulların əmələ gəlməsinə, bir tərəfdən fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin daha ümumi halı kimi, digər tərəfdən isə bərk halda maddənin kimyəvi təşkilinin ilkin mərhələsi kimi baxmaq olar.

Hal diaqramlarının həndəsi elementlərinin inkişafını izləməklə binar sistemlərdə komponentlərin metallokimyəvi xassələrindən asılı olaraq, müxtəlif tip qarşılıqlı təsirlər arasında dərin genetik əlaqə olmasını aşkar etmək olar. Misal olaraq, misin iştirak etdiyi sistemlərdə hal diaqramlarının dəyişməsinə baxaq: *Cu-Au*, *Cu-Zn*, *Cu-Ga*, *Cu-Ge*,



Şəkil 116. Misin iştirakı ilə ikinci komponentin elektromənfiliyi artıqda hal diaqramlarının dəyişməsi

Cu-As, Cu-Se, Cu-Br (şək.116).

Komponentləri metallokimyəvi xarakteristikaları yaxın olan element- analoqlar olan *Cu-Au* sistemi arasıkəsilməz bərk məhlullar əmələ gətirir. Lakin artıq burada kimyəvi qarşılıqlı təsire meyl müşahidə olunur ki, bu da bərk halda nizamlı bərk məhlulların- *Cu₃Au*, *CuAu* Kurnakov birləşmələrinin əmələ gəlməsi ilə təsdiq olunur.

Cu-Au sistemini *Cu-Zn* sistemi ilə müqayisə etdikdə görünür ki, sonuncuda elektron qatılığı faktoru daha vacib rol oynayır (şək.114). Bu, bir tərəfdən mis əsasında bərk məhlul sahəsinin kiçilməsinə (ölçü faktorunun təsiri zəiflədiyinə görə), digər tərəfdən isə Yum-Rozeri elektron birləşmələrinin- β faza (*CuZn*, FEQ=21/14=3/2), γ -faza (*Cu₅Zn₈*, FEQ=21/13), ϵ -faza (*CuZn₃*, FEQ=21/12=7/4) əmələ gəlməsinə səbəb olur.

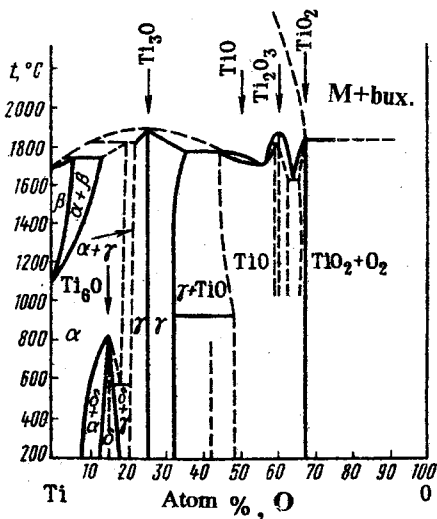
Cu-Ga sisteminə də elektron qatılığı faktoru həlledici rol oynayır. Aralıq tərkiblərin *Cu-Zn* sisteminə uyğun analoqlardan (β -faza *Cu₃Ga*, γ -faza *Cu₉Ga₄*, ϵ -faza *Cu₅Ga₃*) fərqlənməsinə baxmayaraq, FEQ-in fazaların davamlılıq sərhəddini təyin edən xarakterik qiymətləri dəyişmir (uyğun olaraq 6/4, 21/13, 14/8).

Cu-Ge sisteminə keçdikdə elektromənfiliklər fərqlinin xeyli artması müşahidə olunur. Bu, açıq maksimumla əriyən *Cu₃Ge* fazasının yaranmasına gətirib çıxarır, lakin bu maksimum hal diaqramında zəif əks olunmuşdur. Bundan başqa, bu sistemdə 612-700°C intervalında mövcud olan və peritektik sxem üzrə parçalanan *Cu₅Ge₂* fazası da aşkar edilmişdir.

Cu-As sisteminə elektromənfiliklər fərqlinin təsiri daha da artır. *Cu₃As* birləşməsinin ərimə temperaturu (830°C) *Cu₃Ge* (749°C) birləşməsindən yüksəkdir, *Cu₄As₂* fazasının davamlılığının temperatur intervalı (300-710°C) *Cu₅Ge₂*-dən yüksəkdir. Bütün bunlar sonuncu sistemdə kimyəvi qarşılıqlı təsirin güclənməsini göstərir. Baxmayaraq ki, *Cu-Ge* və *Cu-As* sistemlərinin hal diaqramının ümumi konturları oxşardır. Baxılan sistemlərdə bütün aralıq fazalar metallik xarakterə malikdir.

Nəhayət, *Cu-Se*, xüsusilə *Cu-Br* sisteminə elektromənfilik faktoru həlledici rol oynayır və davamlı ion- kovalent *Cu₂Se*, *CuSe*, *CuBr* və *CuBr₂* birləşmələrinin yaranmasına səbəb olur. Sonuncu iki birləşmə tipik duzlardır. *Cu-Se* sisteminə maye halda təbəqələşmə sahəsinin müşahidə olunmasına baxmayaraq, komponentlərin güclü kimyəvi hərisliyi onların qarşılıqlı təsirini təmin edir.

Qarşılıqlı təsirin müxtəlif tipləri və maddələrin kimyəvi təşkili-
nin formaları arasında genetik əlaqəni həm də müxtəlif aralıq fazalara
malik olan ayrıca göstərilmiş bir hal diaqramının misalında izləmək
olar. Misal olaraq, $Ti-O$ sisteminin hal diaqramına baxaq (şək.117). Bu
sistemdə həm α - və β - Ti əsasında nüfuzetmə bərk məhlulları, həm də
 α -titanın geniş homogenlik sahəsində struktur nizamlanması nəticə-
sində formalaşan Ti_6O və Ti_3O Kurnakov birləşmələrinin əmələ gəl-
məsi müşahidə olunur. Bundan əlavə, sistemdə Ti_2O birləşməsi möv-
cuddur ki, bu da α - $Ti(TiO_{0,5})$ -nin deformasiya olunmuş kristal qəfəsin-
də oktaedrik boşluqların yarıya qədər dolmasına uyğun gələn nüfuzet-
mə fazası hesab edilə bilər. Göstərilən fazalar, gözlənilirdi ki kimi metal-
lik xassəlidirlər. Oksigenin nisbi miqdarının daha da artması ilə yarım-
keçirici və dielektrik xassələrə malik fazalar formalaşır. Əvvəlcə geniş
mənada bertollid olan $TiO_{0,58-1,2}$, sonra isə kiçik homogenlik sahəsinə
malik olan Ti_2O_3 ($TiO_{1,44-1,51}$) birləşməsi müşahidə olunur. Nəhayət, ki-
çik homogenlik sahəsinə malik olan daltonid tipli kovalent- ion TiO_2
birləşməsi əmələ gəlir. Bu birləşmə dielektrik xassəli, olduqca inert və



Şəkil 117. $Ti-O$ sisteminin hal
diaqramı

çətin əriyəndir, tipik valent
kimyəvi birləşmələrə aid
edilir. Beləliklə, $Ti-O$ siste-
mində oksigenin qatılığının
artması ilə kimyəvi qarşılıqlı
təsir meyli güclənir və bərk
məhlullardan, Kurnakov bir-
ləşmələrindən başlamış dal-
tonidlərə qədər aralıq fazalar
müşahidə olunur.

Bu keçid quruluşun
tədricən dəyişməsi və aralıq
fazalarla ilkin komponentlə-
rin keyfiyyətə fərqlənməsinin art-
ması ilə baş verir. Oksigenin
nisbi miqdarının artması ilə
elektromənilik faktorunun
rolu artır və nəticədə oksid
fazalarının əmələ gəlməsi-
nin istilik effekti bərk məh-
lullar və Kurnakov birləşmə-

ləri üçün xarakterik olan 40-80 kC/mol -dan tipik kovalent-ion birləşmələri üçün xarakterik olan 250-310 kC/mol -a qədər yüksəlir.

Beləliklə, binar sistemlərdə aralıq fazaların müxtəlif tipləri arasında qarşılıqlı əlaqə yalnız müxtəlif sistemlərdə deyil, həm də bir sistem çərçivəsində özünü göstərir. Metallokimyanın inkişafı bu əlaqəni ətraflı araşdırmağa imkan verir ki, bu da kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri və təbiəti haqqında fundamental təsəvvürləri daha da gücləndirir və dərinləşdirir.

**Bəzi mühüm sabitlər, enerji vahidləri
və fiziki kəmiyyətlər**

Avoqadro sabiti	$N_A = 6,2 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Bolsman sabiti	$k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{dər} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ C} \cdot \text{dər}^{-1}$
Plank sabiti	$h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{san} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ C} \cdot \text{san}$
Faradey ədədi	$F = 96485 \text{ Kl} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ridberq sabiti	$R_\infty = 1,097 \cdot 10^5 \text{ sm}^{-1} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Elementar elektrik yükü	$e = 4,80 \cdot 10^{10} \text{ el.st.v}$
Atom kütlə vahidi	$1 \text{ a.k.v.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kq}$
Elektronun sükunət kütləsi	$m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kq}$
İşığın vakuumda sürəti	$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ sm} \cdot \text{san}^{-1} = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{san}^{-1}$
Universal qaz sabiti	$R = 8,31 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dər}^{-1}$
$1 \text{ C} = 6,25 \cdot 10^{18} \text{ eV}$	
$1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	
$1 \text{ mk} = 1 \text{ mkm} = 10^{-6} \text{ m}$	

Ədəbiyyat¹

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия, М.: Высшая школа, 1998.
2. Хаускрофт К., Контбел Э. Современный курс общей химии, Перевод с англ. В 2-х томах. М.: Мир, 2002.
3. Фримантл М. Химия в действии. Пер. с англ. В 2-х томах. М.: Мир, 1998.
4. Карапетянц М.Х., Даракин С.И. Общая и неорганическая химия, М.: Химия, 2000.
5. Суворов Н.С., Никольский А.Б. Общая химия, СПб: Химиздат, 2000
6. Горбунов А.И. и др. Теоретические основы общей химии. М.: изд. МГТУ, 2001
7. Новиков Г.И. Основы общей химии. М.: Высшая школа, 1988
8. Спицин В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия, в 2-х томах. М.: Изд.МГУ, 1994
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии, М.: 1979
10. Реми Г. Курс неорганической химии, в 2-х томах. М.:Мир, т.1, 1972, т.2, 1974
11. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1971
12. Полторак О.М., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии. М.: изд. МГУ, 1984

¹ Terc. qeydi: kitabın orijinalında verilən ədəbiyyat siyahısına son illərdə çapdan çıxmış bir sıra yeni dərslik və dərs vəsaitləri əlavə edilmişdir.

13. Годовиков А.А. Периодическая система Д.И.Менделеева и силовые характеристики элементов. –Новосибирск: Наука, 1981
14. Дикеросн Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии, т.1, 2. М.: Мир, 1982
15. Кемпбел Дж. Современная общая химия. Т.1-3.- М.:Мир, 1975
16. Коллонг Р. Нестехиометрия.-Мир, 1974
17. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. –М.: Высшая школа, 1985
18. Полинг Л. Общая химия.-М.: Мир, 1974
19. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов.-М.: Из. МГУ, 1974
20. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. –М.: Высшая школа, 1989
21. Хьюи Дж. Неорганическая химия (строение вещества и реакционная способность).-М.: Химия, 1987
22. Abbasov V.M., Məhərrəmov A.M., Babanlı M.B. Ümumi kimyanın əsasları. Dərslik, Bakı: "Azərbaycan Ensiklopediyası" nəşr, 2002
23. Çıraqov M.M., Babanlı M.B. Kristallokimya, dərslik, Bakı: BDU nəşr, 1997
24. Babanlı M.B., İlyaslı T.M., Sadıqov F.M., Yusibov Y.Ə. Fiziki-kimyəvi analiz. Bakı: BDU nəşr, 2002.

MÜNDƏRİCAT

Ön söz	3
--------------	---

I FƏSİL

Kimyanın fundamental qanun və nəzəriyyələri

1.1. Kimyaya giriş	5
1.2. Ümumi kimya. Qeyri-üzvi kimya.....	6
1.3. Kimyanın fundamental nəzəriyyə və qanunları.....	8

II FƏSİL

3 Kimyəvi atomistika. Əsas qanun və anlayışlar

2.1. Dalton atomistikası	13
2.2. Kimyanın qaz qanunları	14
2.3. Atom kütləsi. Molekul kütləsi. Molyar kütlə	15
2.4. Qeyri-üzvi maddələrin quruluşu	16
2.5. Qeyri-üzvi polimerlər	20
2.6. Faza	20
2.7. Sabit və dəyişən tərkib. Formul kütləsi	21
2.8. Kimyanın stexiometrik qanunlarının tətbiqinin məhdud xarakteri və sərhədləri. Stexiometrik qanunların müasir tərifləri.....	24
2.9. Xassələrin sabitliyi qanunu. Kristallokimyəvi quruluş və xassələr	25
2.10. Kimyavi individ. Kimyəvi birləşmə	28

III FƏSİL

Atomun quruluşu və elementlərin Dövri Sistemi

7 3.1. Atomun quruluş modelləri	30
3 3.2. Bora görə atomun quruluşu	32
12 10 3 3.3. Kvant mexanikası haqqında	35
3.4. Hidrogen atomunun kvant-mexaniki analizinin əsasları. Orbitallar	39
13 3.5. Kvant ədədləri	45
3.6. Çoxelektronlu atomlar	48
3.7. Elementlərin Dövri Sistemi və atomların elektron quruluşu	52
3.8. Elektron buludunun quruluşu və elementlərin xassələri	61

IV FƏSİL

Kimyəvi rabitə

13 4.1. Kimyəvi rabitə və valentlik.....	73
4.2. Kimyəvi rabitənin enerjisi	74
4.3. Kimyəvi rabitənin uzunluğu.....	76
4.4. Dipolun elektrik momenti və kimyəvi rabitənin istiqamətliliyi.....	78
13 4.5. İon rabitəsi	81
13 4.6. Kovalent rabitə	84
4.7. Kvant kimyası haqqında anlayış	85
4.8. Valent rabitələri nəzəriyyəsi	86
13 4.9. Valentlik və VRN	91
4.10. Kovalent rabitənin doyarlılığı.....	95
4.11. Kimyavi rabitənin polyarlaşması.....	95
4.12. Kovalent rabitənin istiqamətliliyi	100

4.13. Kimyavi rabitənin çoxqatlılığı	107
4.14. Valent elektronlarının artıqlığı və ya çatışmazlığı ilə xarakterizə olunan rabitələr haqqında.....	110
4.15. Molekulyar orbitallar nəzəriyyəsi (MON) haqqında anlayış	113
4.16. VRN və MON-un müqayisəsi	119
4.17. Metal rabitəsi	120
4.18. Bərk qeyri-üzvi maddələrdə kimyəvi rabitə	125

V FƏSİL

Molekullararası qarşılıqlı təsir

və kompleksmələgəlmə

5.1. Van-der-Vaals qüvvələri	127
5.2. Hidrogen rabitəsi	130
5.3. Kompleks birləşmələr. Vernerin koordinasiya nəzəriyyəsi	133
5.4. Kimyəvi birləşmələrin adlandırılması (nomenklaturası).....	135
5.5. Kompleks birləşmələrin təsnifatı	137
5.6. Kompleks birləşmələrin davamlılığı. Davamlılıq sabit. İkiqat duzlar	138
5.7. Xelatlar və daxilikompleks birləşmələr	139
5.8. Kompleks birləşmələrin izomerliyi	142
5.9. Trans təsir	143
5.10. Kompleks birləşmələrdə kimyəvi rabitə təbiəti.....	146

VI FƏSİL

Kimyəvi proseslər haqqında təlim

6.1. Kimyəvi termodinamika haqqında anlayış.....	158
6.2. Ekzotermik və endotermik reaksiyalar. Termokimyayın əsasları	161

6.3. Kimyəvi proseslərin istiqaməti. Entropiya. Sərbəst enerji	165
6.4. Kimyəvi kinetika haqqında anlayış. Kimyəvi reaksiyaların sürəti	167
6.5. Kimyəvi kinetikanın əsas qanunu	169
6.6. Paralel, ardıcıl, qoşulmuş (əlaqəli) və zəncirvari reaksiyalar	170
6.7. Reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığı. Aktivləşmə enerjisi	174
6.8. Dönən kimyəvi reaksiyalar. Kimyəvi tarazlıq	177
6.9. Kimyəvi tarazlığın yerdəyişməsi. Le-Şatelye prinsipi	179
6.10. Kataliz haqqında anlayış. Homogen və heterogen kataliz	183

VII FƏSİL

Maye hal. Maye məhlullar

7.1. Maye hal. Mayelərin quruluşu	187
7.2. Dispers sistemlər. Məhlullar	189
7.3. Məhlulların əmələgəlmə prosesi	191
7.4. İdeal məhlul. Duru məhlul qanunları	193
7.5. Elektrolitik ionlaşma. İonlaşma dərəcəsi və ionlaşma sabiti	198
7.6. Güclü elektrolitlər haqqında anlayış. Aktivlik	202
7.7. Turşu-əsas ionlaşması	203
7.8. Turşu və əsas nəzəriyyələri	205
7.9. Hidrogen göstəricisi. İndikatorlar	208
7.10. İonlar arasında dəyişmə reaksiyaları. Həllolma hasili	210
7.11. Neytrallaşma və hidroliz reaksiyaları	213

7.12. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları	220
7.13. Məhlullarda heterogen reaksiyalar	225
7.14. Elektrik cərəyanının kimyəvi mənbələri. Elektroliz	233

VIII FƏSİL

Maddənin bərk halı. Bərk məhlullar

8.1. Bərk faza anlayışı	238
8.2. Maddənin kristallıq, şüşəvari və amorf halları	240
8.3. Zona nəzəriyyəsi haqqında anlayış. Metallar, yarımkeçiricilər, dielektriklər	243
8.4. Fiziki-kimyəvi analizin əsasları	247
8.5. Hal diaqramlarının əsas tipləri	250
8.6. Bərk məhlullar	259
8.7. Sabit və dəyişən tərkibli birləşmələr. Daltonidlər və bertollidlər	264

IX FƏSİL

Maddənin bərk halı. Bərk məhlullar

9.1. Element kimyası	269
9.2. Elementlərin metallokimyəvi xassələri	272
9.3. Metallik sistemlərdə qarşılıqlı təsirin sadə tipləri	275
9.4. Metallik sistemlərdə birləşmələrin əmələ gəlməsi	278
9.5. Metallokimyəvi xassələr və hal diaqramı	286
Bəzi mühüm sabitlər, enerji vahidləri və fiziki kəmiyyətlər	291
Ədəbiyyat	292
Mündəricat	294

Nəşriyyatın direktoru
Texniki redaktor
Kompüter dizaynı
Korrektor

Eldar Əliyev
Fərid Kərimov
Samirə İmaməliyeva
Dünya Babanlı

Uqay Yakov Aleksandroviç

Ümumi kimya

Ali məktəblər üçün dərslik

Rus dilindən tərcümə

Çapa verilib 01.10.2004
Çapa imzalanıb 05.10.2004
Format 60x84 1/16. Ofset kağızı
Şərti çap vərəqi 18,8.
Tiraj 250

“Çaşıoğlu” nəşriyyatı