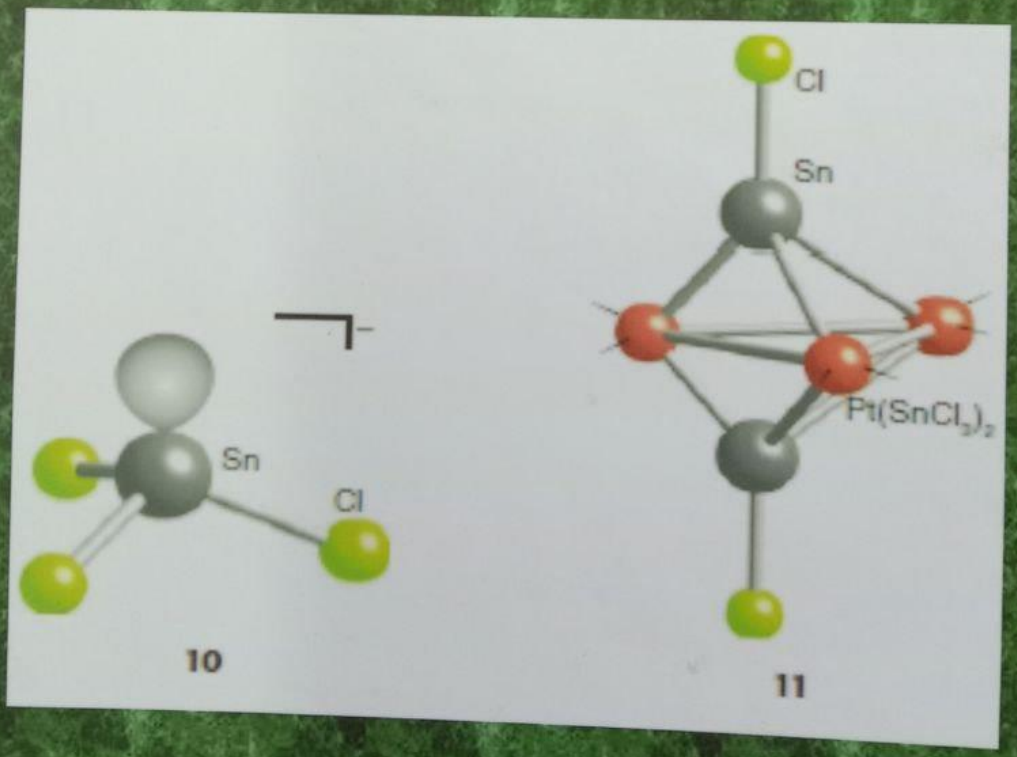
А.А. АБДУРАХИМОВ

ҚУРИЛИШ КИМЁСИ



ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ҚУРИЛИШ ВАЗИРЛИГИ

ТОШКЕНТ АРХИТЕКТУРА ҚУРИЛИШ ИНСТИТУТИ

А.А.АБДУРАХИМОВ

ҚУРИЛИШ КИМЁСИ

(дарслик)

Тошкент- 2020

УДК: 66:691 (075.8)
Муаллиф: Абдурахимов А.А.
“Қурилиш кимёси” дарслик – Т., ТАҚИ-2020, 375 бет.

“Қурилиш кимёси” дарслиги қурилиш материалларини ишлаб чиқариш, муҳандислик қурилиши инфраструктураси, бино ва иншоотлар қурилиши, гидротехник иншоотлар, метрология ва стандартлаштириш, шаҳар қурилиши ва технологияси, деворбоп пардозбоп қурилиш материаллари, материалшунослик каби йўналишларга техника фанлари бакалаврларини тайёрлаш учун мўлжалланган.

Ушбу дарслик олий техника ўқув юртларининг қурилиш йўналишларида (ишлаб чиқариш турлари бўйича) қурилиш материаллари (маҳсулот турлари бўйича) ва турдош йўналишлар бўйича билим оладиган талабаларга мўлжалланган бўлиб, унда қурилиш кимёси фанидан назарий ва амалий қонун- қоидалар, маърузада бериладиган материалларга оид саволлар, масала-мисоллар ва мустақил ўрганиш учун маълумотлар келтирилган.

Дарсликда келтирилган маълумотлардан олий техника ўқув юртларининг талабалари ва магистрантлари фойдаланишлари мумкин.

Taqrizchilar:
к.ф.д., проф. Ш.А.Қодирова -ЎзМУ, кимё факультети декани.
т.ф.н., проф. З.М.Сатторов - ТАҚИ, кафедра мудири.

Муҳаррир: А.А.Абдурахимов

СЎЗ БОШИ

1. Эркин ва фаровон демократик Ўзбекистон давлатини биргаликда барпо этамиз.

Т. Ўзбекистон 2016 йил 56 б.

2. Буюк келажагимизни мард ва олижаноб ҳалқимиз билан бирга қурамиз.

Т. Ўзбекистон 2017 йил 488 б.

3. Қонун устуворлиги ва инсон манфаатларини таъминлаш – юрт тараққиёти ва ҳалқ фаровонлигининг гарови.

Ш.М. Мирзиёев.

XXI аср ривожланишнинг тезлашиш даврига тўғри келди. Хитой, Европа, Россия ва Осиё ва бошқа қитъа мамлакатлари ишлаб чиқаришда мисли кўринмаган даражада олдинга ўтиб кетишди. Бунинг асосий сабаби юқори малакага эга бўлган билимдон мутахассисларни ўрни деб таъкидланмоқда. Бугунги кунда қурилиш йўналиши бўйича турли хоссаларга эга бўлган материаллар ишлаб чиқарилмоқда. Арзон ва сифатли материаллар яратилмоқда. Бизнинг мамлакатимизда ҳам ушбу йўналишда талайгина ишлар амалга оширилмоқда.

Республикамиз Президентининг Фармони билан тасдиқланган 2017-2021 йилларда Ўзбекистонни ривожланишининг бешта устувор йўналиши бўйича “**Ҳаракатлар стратегияси”**ни амалга оширишда олий таълим ва фан соҳасини ривожлантириш кўрсатиб ўтилган. Жумладан, узлуксиз таълим тизимини янада такомиллаштиришни давом эттириш, юқори малакали кадрлар тайёрлаш, замонавий хорижий мамлакатлардаги чоп этилган қўлланмаларда ёзилган маълумотлардан фойдаланиб, кимё фани ва технологиясини чуқурлаштирилган тарзда ўрганиш мақсадида, ўқув дарсликлари ва ўқув – услубий қўлланмаларини яратиш лозимлиги кўрсатиб ўтилган. Шу билан бирга кадрлар тайёрлаш миллий дастурида берилган Олий таълим муассасаларида рақобатбардош етук мутахассислар тайёрлаб, уларни ривожланган хорижий мамлакатлар ижобий тажрибаларига асосланиб, янги инновацион педогогик технологиялар яратиб, талабаларга назарий ва амалий билим бериш ҳозирги кундаги долзарб масалалардан бири бўлиб қолди. Юқорида келтирилганларини эътиборга олиб бугунги кунда бўлажак мутахассисларнинг таълим - тарбияси мустақил Ўзбекистоннинг давлат сиёсатида устувор аҳамият касб этмоқда.

Бу борада кимё фани жамиятнинг асосий ишлаб чиқариш кучига айланиб бормоқда.

Кимё фани ютуқларидан фойдаланмасдан туриб ҳозирги замон саноатини ва халқ хўжалигини тараққий эттириш, экологик атроф-муҳитни ҳимоя қилиш муаммоларини ҳал қилишни тасаввур қилиш қийин. Бу борада кимё фани қурилиш материаллари ишлаб чиқариш учун катта ўрин тутади. Қурилиш йўналишида таҳсил олаётган талабалар учун қурилиш материалларининг таркиби, физик-кимёвий ва механик хоссаларини билиш зарурдир. Шуларни билиш учун кимёнинг асослари, қонуниятлари ва элементлар кимёсини ўрганиш зарурдир.

Шу муносабат билан Олий таълим муассасаларида қурилиш кимёси фани ишлаб чиқаришнинг замонавий ютуқларига, уни ўрганиш методологияси асосида илғор ахборот технологияларига асосланиб, билим беришни амалга ошириш аҳамият касб этади. Шу мақсадда қурилиш кимёси фани бўйича хорижий адабиётларда келтирилган маълумотлардан фойдаланиб, дарсликлар ва ўқув қўлланмаларни яратиш мақсадга мувофиқдир.

Бу борада мазкур дарслик Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги томонидан тасдиқланган дастур асосида олий техника таълим муассасаларининг қурилиш йўналишларида таълим олаётган бакалаврларга мўлжаллаб ёзилган. Ушбу дарсликдан профессор-ўқитувчилар, магистрлар ҳам фойдаланишлари мумкин.

I БОБ. “ҚУРИЛИШ КИМЁСИ” ФАНИГА КИРИШ. КИМЁНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ ВА АНОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ АСОСИЙ СИНФЛАРИ

Бугунги кунда республикамизнинг турли чеккаларида қурилиш ишлари жадал суръатлар билан олиб борилмоқда. Уй-жой, саноат корхоналари ва бошқа иншоотлар қурилмоқда. Қурилишларда замон талабига жавоб берадиган материаллар ишлатилмоқда ва ишлаб чиқарилмоқда. Уларни кўпчилигини мамлакатимизда ишлаб чиқариш ҳам йўлга қўйилмоқда. Ушбу материалларни ишлаб чиқариш, улардан тўғри фойдаланиш учун кимё асосларини билиш керак. Цемент, темирбетон, мармар, ёғоч, юқори молекуляр бирикмалар, бўёқлар, тош, керамзид, силикат материаллари ва бошқа қурилиш материалларининг таркибий хоссалари ўрганилади.

1.1 Кимё фани тарихидан қисқача маълумот

Кимё фани табиатни ўргатувчи фанлардан бири бўлиб, жисмлар, ҳодисалар, жараёнлар орасидаги боғлиқликни маълум қонуниятлар асосида тушинтириб беради ва ўрганади. Бизни ўраб турган олам киши онгига боғлиқ бўлмаган ҳолда мавжуддир.

Атрофимизни ўраб туради нарсалар барчаси материядир (борлиқ.. Моддалар турли-туман кўринишда дунёдаги чексиз кўп объект ва системалар ҳолида, ҳар қандай хусусият, алоқа, муносабат ҳамда ҳаракатларнинг асоси сифатида мавжуд бўлади. Материя табиатда бевосита кўз билан кўриладиган буюм ёки қисмларгина эмас, балки илмий-техник тараққиётнинг ўсиши орқасида келажакда аниқланиши мумкин бўлган нарсаларни ҳам ўз ичига олади. Атрофимизда рўй берувчи ҳодиса ва жараёнлар материянинг ҳаракат кўринишларидир.

Материя хусусиятлари қаторига унинг ҳеч ким томонидан яратилмаганлиги, йўқолмаслиги, вақтда абадий мавжудлиги ҳамда фазода чексизлиги, структураларининг битмас-туганмаслиги каби киради. Материя ҳаракат шакли турли-тумандир. Жисмларни иситиш ва совутиш, турланиш, қорнинг эриб сувга айланиши, сувнинг музга ўтиши, кимёвий энергиянинг электр энергиясига, баъзи жараёнларда ажралувчи иссиқлик энергиясининг кимёвий энергияга айланиши, космик ҳодисалар, биологик жараёнлар шулар жумласидандир. Ҳаракатнинг бир шакли иккинчи шаклига ўтиши табиатнинг асосий қонуни-материя ва унинг ҳаракати абадийлиги қонунидан келиб чиқади.

Бу фан моддалар, уларни ўзгариши уларни бир турдан бошқасига ўтишини ўрганади. Мазкур шароитда маълум физик хоссаларга эга бўлган материянинг

ҳар бир кўриниши, масалан, сув, темир, тош, қум, кислород, азот ва бошқалар кимёда модда дейилади. Алюминий кумушранг енгил металл бўлиб, зичлиги 2,7 г/см ^{3}, ёқлари марказлашган куб панжарада кристалланади, 658,6^{0}С да эрийди, 2447 ^{0} С да қайнайди.[1] Буларнинг ҳаммаси алюминийнинг характерли физик хусусиятларидир. Уларни бир турдан бошқасига ўтиши ёки бирикма хосил қилишини кимё фани ўрганади.

Илгари замонларда кишилар олтин, кумуш, мисни билганлар, уларни кейинчалик рудалардан ажратиб олиб, бронза тайёрлашда фойдаланганлар. 4,5 минг йил илгари кишилар шиша тайёрлашни, шароб, сирка, дори-дармон тери ошлаш, кулолчиликни билганлар. 2 минг йил илгари рудадан темир ажратиб олишни ўрганганлар. Кимёнинг дастлабки асослари Шарқ мамлакатлари бўлган Хитой, Хиндистон ва Мисрда вужудга келганлиги ҳакида маълумотлар бор.

VIII асрдан бошлаб олимлар кимё амалиёти устида изланишлар олиб бордилар. Ўша даврда машҳур бўлган араб олимларидан Жобр ибн Хайёт, Ўрта Осиёлик Фаробий, Абу Райхон Беруний, Мусо Хоразмий, Абу Али ибн Сино ва бошқалар кимё соҳасида дунёга маълум ва машҳурдир. Берунийнинг 150 дан ортиқ асари бўлиб, кўпи минералларга оиддир. 18 асрга келиб олим Роберт Бойл мураккаб моддаларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган оддий моддаларни э**лемент** деб атади ва унинг хақиқий маъносини фанга киритди.

1.2 Кимёнинг асосий тушунчалари

Модданинг фазодаги чегараланган қисми **жисм** деб аталади. Бу моддага нисбатан торроқ мазмунда ишлатилувчи тушунча бўлиб, аниқ бир нарсани англатади. Темирдан ясалган арматура, пичоқ, қозон, машина деталлари ёки қурилиш буюмлари жисмга мисол бўла олади. Модда ибораси жисм тушунчасига нисбатан умумийдир. Ҳозирги вақтда моддалар тўрт гуруҳга бўлиниб ўрганилади. Булар элементар- заррачалар, оддий моддалар, мураккаб моддалар (ёки кимёвий бирикмалар ҳамда аралашмалар бўлиб, қуйидагича тушунтирилади:

Элементар заррачалар - электрон, протон, нейтрон, позитрон, нейтрино, мезон ва бошқалар кириб, булар сони 100 дан ортади.[2]

Оддий модда - кимёвий элементнинг эркин ҳолда мавжуд бўла оладиган тури бўлиб, бундай модда асосан бир хил элементдан тузилган бўлади.

Улар сони беш юзтага яқиндир.

Масалан азот, кислород, хлор, S_8,, O_3, Br_2, F_2, C, фулерин, даврий системадаги барча элементлар, олмос, графит, карбин, оқ фосфор, қора фосфор, қизил

[1] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 355 p.
[2] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 6 p.

фосфор, қалдироқ газ($2H_2+O_2$) ва бошқалар. Оддий моддалар иккига бўлинади: м**еталлар ва металмаслар.**

Оддий модда тушунчаси билан кимёвий элемент тушунчаси бир хил эмас.

Оддий модданинг муайян зичлиги, ранги, кайнаш ва суюқланиш температуралари, агрегат ҳолати(суюқ, қаттиқ, газ, сувда эрувчанлиги, иссиқлик ва электр ўтказувчанлиги, ҳиди ва бошқалар бўлади.

Масалан: углерод қаттиқ модда, балиқлар сувда эриган кислород билан нафас олади, темир сувда эримайди: Кўпчилик моддалар кислородда ёнади.

Элементларнинг хоссаси жиҳатидан фарқ қиладиган икки ёки ундан ортиқ оддий модда ҳосил қилиши ***аллотропия*** *ҳодисаси* дейилади. Аллотропия - шакл ўзгартириш ёки модификация ҳам деб юритилади.

Бу ҳодисага сабаб

1. Молекулада атомларнинг турлича бўлиши (O_2 ва O_3).
2. Кристалл панжара тузилишининг ҳар хил бўлиши (олмос, графит, карбиндир).
3. Турли хил аморф шаклларни ҳосил қилиши.

Аллотропия **C, P, O, C, Si, Sn, Se, Te, As,** каби элементларда учрайди.

Кислороднинг – O_2 ва O_3

углероднинг – олмос, графит, карбин;

фосфорнинг- оқ, қизил, қора;

олтингугуртнинг – пластик ва кристалл;

кремнийнинг- кристалл ва аморф;

қалайнинг кул ранг ва оқ қалай каби аллотропиялари мавжуд.

Мураккаб моддалар - икки ёки ундан ортиқ элементларнинг ўзаро бирикиши натижасида вужудга келади. Бундай моддалар кенг тарқалганлиги билан характерланади. Масалан сув, кислоталар, асослар, тузлар ва бошқалар.

Аралашмалар - ҳам табиатда кўп тарқалган моддалардан ҳисобланади. Булар ўз хоссалари билан кимёвий бирикмалардан фарқланади. Баъзи аралашмалардаги мазкур модда миқдорини микроскопларда ҳам аниқлаб бўлмайди. Аралашмаларга тоғ жинслари, лойқа ва минерал қазилма бойликлар мисол бўла олади.

Д.И.Менделеевнинг таърифича: "**Кимёвий элемент - оддий ва мураккаб моддалар таркибига кирадиган ва маълум атом массага эга бўлган атомлар туридир".**

Ҳозирги вақтда тахминан **128** кимёвий элемент маълум бўлиб, улардан **89** таси табиатда учрайди, қолганлари ядро реакциялари натижасида сунъий равишда олинган.[3]

[3] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014,1p.

Элементлар орасидаги ўзаро боғлиқлик даврий системада ўз аксини топган. Даврий системадаги элементнинг тартиб рақами ядро зарядига сон жиҳатдан тенг ва баъзи элементларда протонлар сонига хам тенг бўлади. Элемент ядросидаги нейтронлар сони протонлар сонидан фарқ қилиши мумкин. Масалан, водород изотопи тритий (^{3}Н да бир протон, икки нейтрон ва бир электрон бор.[4]

Ядроси аниқ протонлар ва нейтронлар сонига эга атом нуклид дейилади. Ядродаги протонлар ва нейтронларнинг умумий сони масса сони деб юритилади.

Кимёвий элементнинг нисбий атом массаси унинг табиатда тарқалиши ҳисобга олинган табиий изотоплари массаларининг ўртача миқдорига тенг. У одатда массанинг атом бирлиги (м.а.б.. да ифодаланади. Бунинг учун 12 С атом нуклиди массасининг 12/1 улуши қабул қилинган. Массанинг атом бирлиги тахминан $1{,}66057 \cdot 10^{-27}$ кг га тенг.

Кимёвий элементларнинг табиатда мустақил мавжуд бўла оладиган шакли оддий модда тушунчасига мос келади. Ҳар бир кимёвий элемент атоми ўз бирикмаларида ўзига хос оксидланиш даражаларини намоён қилади. Кимёвий реакцияларда бу элементлар сақланади, бунда атомларнинг ташқи қобиқларидаги электронлар қайтадан тақсимлангани ҳолда атом ядроси ўз ҳолича сақланиб қолади.

Даврий системадаги элементларни 22 таси металмас (H, B, C, Si, S, N, P, галогенлар, инерт газлар ва бошқалар) бўлиб, қолганлари эса металлардир.

Электрон сатҳларга қараб элементлар “s”, “p”, ”d”, “f” ларга бўлинади.[5]

Коинотда ҳам кўпгина кимёвий элементлар топилган.

Дунёда миллионлаб моддалар маълум ва улар 128 кимёвий элементдангина ташкил топганлигини кўриб ҳайрон қоласан, киши. Бу моддаларнинг ҳаммаси ҳам ўта зарур бўлмаслиги мумкин. Ер қаъридан қазиб олинувчи фойдали қазилмалар асосан ўнтача элемент — кислород, кремний, алюминий, темир, кальций ва башқалардан таркиб топган. Инсон организмининг 90 фоизи асосан уч элемент - кислород, углерод ва водороддан ташкил топган, бу билан бир қаторда 20 тага яқин элемент табиатда жуда оз миқдорда учрайди ёки лабораторияларда олинган, шунинг учун бундай элементларни топиш қийин ва ноёбдир.

Табиатда соф ҳолда олтин, кумуш, платина каби металлар учрайди. Углерод, олтингугурт, симоб ва бошқа баъзи элементлар ҳам нисбатан тоза ҳолда ҳам бўлади. Қолган элементлар табиатда асосан аралашмалар, бирикмалар ва минераллар таркибида мавжуд бўлади.

[4] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014,4p.
[5] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”,Oxford University Press,2014,10p.

Моддаларни аралашмалардан минераллардан тозалашда фильтрлаш, ҳайдаш ва хроматографик усуллардан фойдаланилади.

Майда кўп тешикли тўсиқ орқали суюқликлардан қаттиқ заррачаларни ажратиб олиш усули **фильтрлаш** дейилади. Ичимлик сув қум ва лойқадан ана шундай оддий йўл билан тозаланади. Эритмалардан моддаларни ажратиб олишда эрувчанлиги ҳар хиллигидан ҳам фойдаланилади. Масалан,10 г ош тузи ва 10 г ичимлик сода аралашмасини бир-биридан ажратиш учун уни 70^{o}C гача иситилган 100 мл сувда эритиш ва кейин температурани О^{o}гача совитиш керак. Температура пасайтирилганда ош тузининг эриши деярли ўзгармаган, ҳолда туз эритмада қолади. Ичимлик сода паст температурада кам эриганлиги сабабли 0^{o}C атрофида эритмадан деярли 9 г қаттиқ ҳолда ажратилади. Кейин эритма ичимлик содани ажратиш мақсадида фильтрланади.

Хайдаш, дистиллаш усули моддаларнинг буғланиш температуралари хусусияти ҳар хиллигига асосланган. Денгиз сувидан соф суви олиш мақсадида сув маълум вақт ичида қайнатилади. Сув буғи бошқа идишга йиғилади (конденсатланади.). Туз ҳайдалаётган идиш тагида қолади. Буғ конденсатланишидан ҳосил бўлган суюқлик **дистиллят** дейилади. Ҳайдаш усулида **фраксион колонналардан** ҳам фойдаланилади. Бу усул бир-биридан ажралиши қийин ёки қайнаш температуралари яқинроқ бўлган суюқликларни бир-биридан ажратиш учун қўлланилади. Нефтни ҳайдашда шундай колонналар ишлатилади. Нефт сифатига қараб бензин 60-150^{o}C атрофида, керосин 150-250^{o}C да, сурков мойлари 250-350^{o}C да ажратилади. Дизел ёқилғиси, мазут, вазелин ва бошқа маҳсулотлар ҳам маълум температурада ҳайдалиб, фракцияланади. Қолдиқ бўлиб смола (битум. қолади.

Ҳозирги вақтда турли аралашмалар (суюқликларнинг аралашмалари, суюқлик ҳамда газ аралашмалари ва ҳоказо. таркибидаги моддаларни бир-биридан ажратишда хроматографик усули кенг қўлланилмоқда. Бу усул моддаларнинг қаттиқ ҳолатдаги инерт материалларда адсорбцияланиш хусусиятига асослангандир. Инерт материал (сорбент. сифатида алюмосиликатлар, инзен ғишти, пемза, чинни кукуни, қум ва бошқалар ишлатилади. Моддаларнинг адсорбсиланиш тезлигига мувофиқ олинган хроматограммалар асосида қилинган ҳисоблар бойича аралашмадаги у ёки бу модданинг миқдори аниқланади. Хроматографик анализнинг афзаллиги шундаки, у секунд ёки минутлар ичида ўтказилади. Бу усулдан саноат корхоналарида узлуксиз равишда ўтказиладиган анализ ва назорат мақсадларида ҳам фойдаланилади. Хроматографик усул аралашмада қанча модда бўлса, ҳаммасини аниқлашга имкон беради. Аралашмадаги 20-30 моддани бир йўла бир неча дақиқаларда аниқлашнинг хроматографик йўли "экспресс - усул" деб ҳам юритилади.

Шу билан бирга саноатда колонкали хроматография усули ва қоғоздаги хроматография усули ва бошқа усуллар ҳам қўлланилади.

Ўтган асрнинг ўрталаридан бошлаб мамлакатимизда кимё саноати кескин суратда ривожланди, жумладан ўғит ишлаб чиқариш саноати асоси бўлган аммиакнинг миллионлаб тоннада ишлаб чиқирилиши, қурилиш учун миллионлаб тонна цемент, карбид, алибастр, гипс каби қурилиш материаллари, медицина ва қишлоқ хўжалиги препаратлари ишлаб чиқарилиши амалга оширилди. Мустақиллигимиз туфайли ишлаб чиқариш янада ривожлантирилди. Ҳозир вақтда кимё саноати ишлаб чиқараётган маҳсулотлардан фойдаланмаётган бирор соҳани кўрсатиш мумкин эмас.

Охирги йилларда қурилиш саноати мисли кўринмаган даражада ривожланиб кетди ва бу жароён Ўзбекистоннинг бошқа соҳаларининг ривожига ҳам ижобий таъсир этмоқда. Қатор йирик ишлаб чиқариш бирлашмалари, ўнлаб заводлар, цех ва корхоналар қурилди ва уларда турли хил маҳсулотлар ишлаб чиқармоқда. Бу корхоналарда ишлаб чиқарилаётган маҳсулотлар чет элларда ҳам маълум ва машҳурдир. Республикамизда жойлашган қурилиш ва кимё йўналишидаги илмий-тадқиқот институтилари, олий ўқув юртларидаги кафедра ва тармоқ илмий ташкилотларида қурилиш муаммоларини ҳал қилмоқдалар.

Давлатимиз қурилиш саноатини янада ривожлантириш, унинг ютуқларидан самарали фойдаланиш вазифаларини қўйди. Қурилиш материаллари ишлаб чиқариш корхоналари қувватини янада ошириш, маҳсулот сифатини кўтариш, чет элдан импорт қилинаётган қурилиш материалларини махаллий хом ашё асосида ишлаб чиқариш ва илмий тадқиқот муассасаларида яратилган материалларни амалий фойдаланиш кераклиги такидлаб ўтилди. Табиий газ, кўмир, нефт, конденсат ва бошқа хом ашёлардан фойдаланиш самараси юқори кўтарилади. Биотехнология ривожлантирилади, чиқидисиз технологияга кенг йўл очилиб, чорвачилик маҳсулотлари маҳсулдорлиги, қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлиги ва дастурхонимизни тўкин-сочин қилувчи кимёвий воситаларни ишлаб чиқаришга аҳамият кучаяди. Қисқача қилиб айтганда кимё ютуқларидан халқ хўжалигининг барча соҳаларида борган сари кўп ва самарали равишда фойдаланлади.

Кимёвий элемент

Ядро заряди бир хил бўлган атомларнинг муайян турларига **кимёвий элемент** дейилади.

Кимёвий элемент тушунчасини биринчи бўлиб Р.Бойл таклиф этган.

Кимёвий элементнинг ҳозирги белгисини 1814 йилда Я. Берцелиус таклиф қилган.

Элементнинг – *атом массаси, ядро заряди (тартиб номери), оксидланиш даражаси, изотоп таркиби, электрон қават, ионланиш энергияси, атом радиуси, электронга мойил бўлади.*

Масалан: кислороднинг иккита изотопи бор: углероднинг иккита электрон қавати мавжуд: водород даврий жадвалда биринчи давр биринчи гурухда жойлашган: инсон организмида Са ва С бор: фосфор 3 -даврнинг бешинчи гуруҳида жойлашган: соч таркибида олтин бор.

Атом ва молекуляр масса

Атом масса – атомнинг углерод бирликларида ифодаланган массаси.

Углерод бирлиги деб, углерод атомининг массаси 12 бўлган изотопи массасининг 1/12 қисмига тенг бўлган масса миқдорига айтилади. Масалан; Fe 56 у.б: 56 м.а.б.

Атомнинг нисбий массаси деб, унинг массасининг углерод атоми массасининг 1/12 қисмига бўлган нисбатига айтилади. Массанинг атом бирлиги 1961 йил қабул қилинган.

$$\text{Ab} = \frac{Ar}{6{,}02 \cdot 10^{23}}$$ Ҳақиқий массани топиш формуласи.

$Ар = Аб \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}$ Нисбий атом массани топиш формуласи

$А_б$ – хақиқий атом масса $А_р$ – нисбий атом масса

Молекуляр масса

Модданинг молекуляр массаси деб - сон жихатдан ҳар қандай модда молекуласининг массасига тенг бўлиб, углерод бирликларида ифодаланган оғирлигига айтилади. Масалан: H_2SO_4 98 у.б. ёки 98 г/моль.

Моль. Моляр масса

Моль - бу модданинг 12г ^{12}C изотопида нечта атом бўлса, таркибида шунча структура бирликлар сақлаган (молекула, атом, ион, электрон, миқдоридир).

$N_A = \frac{0{,}012кг}{1{,}993 \cdot 10^{-26}} = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ Бу сон Авогадро доимийси.

Исталган модданинг бир молидаги структура бирликлар сонини кўрсатади.

Модданинг моль миқдори – модда массасини унинг молекуляр массасига нисбатига тенг катталик.

$n = \frac{m}{M_r}$ модданинг моль миқдорини топиш формуласи.

n- мода моль микдори

$m = M_r \cdot n$ модданинг массасини топиш формуласи

m - модда массаси

$M_r = \frac{m}{n}$ модданинг молекуляр масса топиш формуласи.

M_r - молекуляр масса.

$n = \frac{V_0}{22,4}$ газларнинг ҳажмидан фойдаланиб моль миқдорини топиш формуласи.

$n = \frac{N_0}{6,02 \cdot 10^{23}}$ Авогадро доимийсидан фойдаланиб модданинг моль миқдорини топиш формуласи.

Оддий ёки мураккаб моддалар таркибининг кимёвий элементларнинг белгилари орқали ифодаланиши кимёвий формула дейилади. Масалан: K_2CO_3, K_2SO_4, $KMnO_4$

Молекуладаги элементлар атомлари сонини кўрсатувчи рақамлар индекс дейилади. Кимёвий реакцияда модданинг нечта молекуласи иштирок этаётганини кўрсатувчи рақам коэффициент дейилади.

Кимёвий реакциялар ва уларнинг турлари

Кимёвий реакциялар деб моддани ўзоро таъсирлашиши натижасида янги моддаларни ҳосил бўлишига айтилади. Кимёвий реакциялар қуйидаги турларга бўлинади.

1. **Ажралиш (парчаланиш.) реакцияси -** дастлабки битта моддадан бир нечта модда ҳосил бўладиган реакция.
2. **Бирикиш реакцияси**– икки ва ундан ортиқ моддалардан битта янги модда ҳосил бўладиган реакция.
3. **Ўрин олиш реакцияси** – оддий ва мураккаб моддалар орасидаги реакцияларда оддий модда атомлари мураккаб модда атомларидан бирининг ўрнинни оладиган реакция.
4. **Алмашиниш реакцияси** – икки мураккаб модда ўзларининг таркибий қисмларини ўзаро алмаштириши натижасида иккита янги модда ҳосил бўладиган реакция.

1.3 Атом-молекуляр таълимот

Атом-молекуляр таълимот асосларини М.В.Ломоносов кимёга татбиқ этди. У ўзининг "Математик кимё элементлари" (1741 й.. номли мақоласида модда тузилишининг корпускуляр назариясини эълон қилди. Бу назария кимё фанининг ривожланишида муҳим аҳамиятга эга. ("Корпускуляр" сўзи ҳозирги молекула терминига мос келади. Олимнинг фикрича, барча моддалар майда заррачалардан таркиб топган бўлиб, физик жиҳатдан бўлинмайди ва ўзаро тортишиб туради. Модданинг хоссалари, хусусан унинг агрегат ҳолати шу зарралар хоссаси билан аниқланади, яъни моддалар хоссаларининг ҳар хиллиги заррачалар хоссаларининг турлича бўлишича ва ўзаро боғланиш усулига боғлиқ бўлади.

Атом-молекуляр назариясига мувофиқ барча моддалар "корпускула"лардан тузилган бўлиб, улар бир-биридан фазо оралиғи билан ажралган ва тўхтовсиз ҳаракатда бўлади: корпускулалар ҳам ўз навбатида "элементлар"дан (бизнингча атомлардан. таркиб топган, аниқ масса ҳамда ўлчамга эга, оддий моддаларнинг корпускулалари бир хил элеентлардан, мураккаб моддаларники эса турли элементлардан тузилган. Корпускулалар бошқа механик жисмлар каби ҳаракатда бўлади. Жисмларнинг исиш ёки совиш ҳодисалари корпускулаларнинг ҳаракати натижасида содир бўлади, деб тушунтирилди. Модданинг ўзгариши корпускулалар ҳаракати билан тушунтирилар экан, кимёвий ўзгаришлар ҳам кимёвий усуллар билан бир қаторда физик ва математик усуллар ёрдамида ўрганилиши кераклиги таъкидланган эди. Ломоносов илгари сурган фикрлар янги асбоб ва ускуналар ёрдамида кейинчалик ўтказилган аниқ миқдорий тажрибалар ва фанни қўлга киритган илмий далиллар асосида тўла исботланди. Ломоносовнинг металларни қиздириш бойича ўтказилган тажрибаларини француз олими Антуан Лавуазе 1773 йили такрорлаганлиги ва олинган маълумотларнинг бир хиллиги қизиқарли бўлди. Лавуазе идиш ичида металл билан реакцияга киришаётган газнинг кислород эканлигини аниқлади. Идишда реакцияга кирмай қолган газ азот деб атади. Лавуазенинг ёниш ҳодисасини аниқлаб бериши кимёдаги кўп ҳодисаларни тўғри тушунишга олиб келди. Аввало бу флогистон назарисига катта зарба бўлди.

Куйинди ва флогистондан иборат деб қаралган металлар оддий моддалар бўлиб чиқди. Аксинча куйинди ёки "ерлар" эса мураккаб бирикмалар сифатида қаралиши керак бўлиб қолди. Шунда сув ҳам мураккаб бирикма (у водороднинг кислород билан бирикмаси. эканлиги исботланди. Ҳавонинг кислород билан азотдан ташкил топганлиги, азот ёнишга ёрдам бермаслиги амалда тасдиқланди. Илгари элементлар деб ҳисоблаб келинган сув, ҳаво, куйиндилар мураккаб моддалар ёки жуда бўлмаганда аралашмалар эканлиги аниқланди. Ҳақиқий элементлар металлар, кислород, азот, водород, олтингугурт ва бошқалар бўлиб чиқди. Булар кимёвий жиҳатдан бўлинмайдиган моддалардир.

А.Лавуазе М.В.Ломоносов таълимотини тўлдириб, фанда катта ишлар қилишга қарамай, иссиқликни "оғирлиги бўлмаган" (ҳозирги ибора билан массасиз. элемент деб қаради, уни "теплород" деб аташгача бориб етди ва элементлар рўйхатига киритди. Бу ҳато фикр эди, албатта.

Ломоносов ишларидан ярим аср кейинроқ инглиз олими Ж.Қ.Дальтон ўзининг физик-кимёвий тадқиқотлар асосида модда тузилишининг атомистик таълимотини яратди. Бу таълимотга кўра моддалар ниҳоятда майда заррачалар - атомлардан тузилган, булар янада кичикроқ заррачаларга бўлина олмайди: ҳар қайси кимёвий элемент фақат ўзига хос "оддий" атомлардан тузилган бўлиб, булар ўзга элемент атомларидан фарқланади, яъни ҳар бир элементнинг атоми ўзига хос масса ва ўлчамга эга бўлади; кимёвий реакция вақтида турли элементларнинг "оддий" атомлари ўзаро аниқ ва ўзгармас бутун сонлар нисбатида бирикиб "мураккаб" атомларни ҳосил қилади: ҳар хил хоссаларга эга бўлган атомларгина фақат ўзаро бирика олади, бир элемент атомлари сира ҳам ўзаро кимёвий реакцияга киришмайди, улар фақат бир-биридан қочади.

Дальтон газларнинг парциал босими ва каррали нисбатлар қонунини кашф этди. У кимёвий элемент тушунчасини аниқ таърифлади:"**Кимёвий элемент бир хил хоссалар билан характерланадиган атомлар туридир".**

Дальтон кимёга "**атом-масса**" тушунчасини киритди, водороднинг атом массасини шартли равишда бирга тенг деб қабул қилишни таклиф қилди.

Дальтон таълимотида оддий моддаларнинг молекулалари бўлишини инкор қилишдак катта хатога йўл қўйган эди. У бир элементнинг бир атоми иккинчи элементнинг фақат бир атоми билан бирикади, деб ўйлади. бундай ҳолда сув формуласини битта кислород ва битта водород (ОН. дан, бензолни битта углерод ва битта водород (СН.дан тузилган деб, шундай формулалар кўринишида ёзиш керак бўларди. Мураккаброқ формулали сулфат ва нитрат кислоталар, мармар тош, минераллар, қанд моддалари ва целлюлозаларни ёзиш имконига эга бўлмаган бўлардик. Бу Далтоннинг иккинчи катта хатоси ва таълимотидаги камчилиги эди. Бу борада М.В.Ломоносов таълимоти Дальтон таълимотидан устунлиги бутун дунёда тан олинганлигини эътироф этамиз.

1.4 Анорганик бирикмаларнинг мухим синфлари

Анорганик бирикмалар асосан 4 та синфга бўлинади: оксидлар, гидроксидлар, кислоталар, тузлар.

Оксид деб икки элементдан ташкил топган, бири кислород бўлган бирикмаларга айтилади.

Табиатда оксидлар минералларни ташкил этувчиси (каолин, бентонит ва бошқалар.) кўринишида учрайди.

Оксидлар - *асосли, кислотали, амфотер ва бефарқ оксидларга бўлинади.*

Асосли оксидлар - сув билан бевосита бирикиб, сувда эрийдиган асос (ишқор.) ва эримайдиган асос ҳосил қилади. Кўпчилик асосларни тегишли металлардан тузларига ишқор таъсир эттириб олиш мумкин.

Асосли оксидларга Li_2O, MgO, Na_2O, K_2O, CaO, FeO, BaO, CuO .....

Асосли оксидларни олиниши:

$$4Na + O_2 = 2Na_2O$$

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$$Ca(HCO_3)_2 = CaO+H_2O+2CO_2$$

$$2Ca(NO_3)_2 = 2CaO+4NO_2+O_2$$

$$Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2$$

Асосли оксидларни кимёвий хоссалари:

$$Na_2O+H_2O = 2NaOH$$

$$MgO+H_2O = Mg(OH)_2$$

$$3CaO+P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2$$

$$Na_2O+CO_2 = Na_2CO_3$$

$$K_2O+CO_2 = K_2CO_3$$

Кислотали оксидлар:

Кислотали оксидларга металмаслар ва баъзи металларнинг юқори оксидлари киради. Масалан: CrO_3, Mn_2O_7, MnO_3, P_2O_5, MoO_3, WO_3 уларнинг кўпчилиги сув билан бевосита бирикиб, кислота ҳосил қилади. Кислотали оксидлар **ангидридлар** ҳам деб аталади.

Кислотали оксидларга CO_2, SO_2, SO_3, P_2O_5, N_2O_5, Cl_2O_7, NO_2, CrO_3, Mn_2O_7, MoO_3 WO_3, TeO_3, Br_2O_5 ва бошқалар мисол бўлади.

Кислотали оксидларни қуйидагича олиш мумкин:

$$C+O_2 = CO_2$$

$$S+O_2 = SO_2$$

$$2SO_2+O_2 = 2SO_3$$

$$4P+5O_2 = 2P_2O_5$$

Кислотали оксидларни физиковий хоссалари:

Кислотали оксидлар газсимон (SO_2, CO_2); суюқ (H_2O), қаттиқ (P_2O_5, CrO_3, Mn_2O_7, N_2O_5.) ҳолатларда бўлади. Айримлари сувда ҳам эрийди. (CO_2, SO_2, газсимон оксидларнинг босими ортиши билан сувда эрувчанлиги ортади.)

Оксидлар турли рангларда бўлади масалан: CrO_3- қизғиш сариқ, P_2O_5, N_2O_5, SiO_2 -оқ ранг, V_2O_5-сариқ, Mn_2O_7-қорамтир бинафша.

Кислотали оксидларни кимёвий хоссалари:

$SO_2+H_2O = H_2SO_4$

$2NO_2+H_2O = HNO_3+HNO_2$

$CO_2+2NaH = Na_2CO_3+H_2O$

$N_2O_5+Ca(OH)_2 = Ca(NO_{3.2}+H_2O$

$Ca(OH._2+CO_2 = CaCO_3+H_2O.$ $Na_2O+CO_2 = Na_2CO_3$

$K_2O+SiO_2 = K_2SiO_3$

$CaO+CO_2 = CaCO_3$

Амфотер оксидлар

Ҳам кислота, ҳам асос хоссасига эга бўлган оксидлар амфотер оксидлар дейилади. Амфотер оксидлар қаторига: BeO, ZnO, SnO, PbO, AI_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, MnO_2, SnO_2, PbO_2.

Амфотер оксидларни олиниши:

$4AI+3O_2 = 2AI_2O_3$

$2AI(OH)_3 = AI_2O_3+3H_2O$

$Be(OH)_2 = BeO+H_2O$

$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2+Cr_2O_3+4H_2O$

$BeCO_3 = BeO+CO_2$

Физик хоссалари:

Амфотер оксидлар қаттиқ, аморф, баъзан кристалл тузилиши,ўзига хос рангли, юқори температурага чидамли модалар бўлиб, улар сувда эримайди.

Кимёвий хоссалари:

AI_2O_3, SnO_2, Cr_2O_3 - кислоталарда эримайди

ZnO, SnO, PbO,Fe_2O_3, MnO_2-кислоталарда яхши эрийди

$AI_2O_3+K_2O=2KAIO_2$

$BeO+Na_2O=Na_2BeO_2$

$ZnO+2NaOH=Na_2ZnO_2+H_2O$

$Cr_2O_3+6KOH=2K_3CrO_3+3H_2O$

$Cr_2O_3+K_2CO_3=2K_3CrO_3+3CO_2$

$ZnO+HCI=ZnCI_2+H_2O$

$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

Оксидлар - асос, туз, кислота ва турли моддаларни синтез қилишда, моддаларга ранг беришда, цемент, шиша, охак, деворбоб пардозбоб материаллар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади.

ГИДРОКСИДЛАР

Металл атоми ва гидроксид гуруҳидан ташкил топган мураккаб моддаларга гидроксидлар дейилади. Гидроксидлар сувда эрувчанлигига қараб ишқорлар ва асосларга бўлинади. Амфотер гидроксидлар ҳам мавжуд.

Ишқорлар

Ишқорлар сувда яхши эриб, кучли диссоцилланувчи моддалардир. LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$

$$2Li + 2H_2O = 2HOH + H_2$$

$$Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

$$KH + H_2O = KOH + H_2$$

$$CaH_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

Кимёвий хоссалари:

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$$

$$2NaOH = Na_2O + H_2O$$

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$$

$$6NaOH + 3S = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

Асослар

Сувда кам эрийдиган ва жуда кам диссоцилланадиган гидроксидлар. $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Hg(OH)_2$ $Ni(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ (барча оралиқ элементларнинг гидроксидлари ёки d-элементларнинг гидроксидлари.

Асосларни тўғридан-тўғри олиб бўлмайди, уларининг тегишли тузларига ишқор таъсир эттириб олинади.

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$CuCI_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + 2NaCI$$

Физикавий хоссалари:

Фақат NH_4OH эритма ҳолида, қолган асослар эса қаттиқ ҳолда бўлади. Ишқорлар қаттиқ ҳолда, оқ рангли, жуда гигроскопик моддалардир. Ишқорларнинг сувли эритмалари кучли ва асосларнинг эритмалари кам электр ўтказиш асосларига эга.

Кимёвий хоссалари:

$$Fe(OH)_2 + SO_2 = FeSO_3 + H_2O$$

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

$$6NH_4OH + P_2O_5 = 2(NH_4)_3PO_4 + 3H_2O$$

$$2AgOH = Ag_2O + H_2O$$

Даврий системада гуруҳларда Na дан Fr гача асослик хоссаси ортади. Даврда Li дан F гача камаяди.

Амфотер гидроксидлар:

Ҳам кислота, ҳам асос хоссасини намоён қилувчи гидроксидларга амфотер гидроксидлар дейилади.

Масалан: $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Pb(OH)_4$, $AI(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Sn(OH)_4$.

Кимёвий хоссалари:

$$Cr(OH)_3+3HNO_3 = Cr(NO_3)_3+3H_2O$$

$$AI(OH)_3+NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

$$Be(OH)_2+2NaOH = Na[Be(OH.{}_4]$$

$$4AI(OH)_3+2NaOH = NaAIO_2+H_2O$$

$$Zn(OH)_2+HCI = ZnCI_2+H_2O$$

Олиниши:

$$AICI_3+3NaOH = AI(OH)_3+3NaCI$$

$$Be(NO_3)_2+2KOH = Be(OH)_2+2KNO_3$$

$$Na[Al(OH.{}_4]+HCl = NaCl+Al(OH)_3+H_2O$$

Ишқорлар барча сохаларда кенг қўлланилади. Жумладан кимё, фармоцевтика, полимер, тола, озиқ овқат, қурилиш ва бошқа сохаларда ишлатилади.

КИСЛОТАЛАР

Металларга ўрнини бера оладиган водород атомлари ва кислота қолдиғини сақлаган мураккаб моддаларга кислоталар дейилади. Кислоталар таркибига кўра, кислородли ва кислородсиз бўлади.

Кислородли кислоталарга: $HClO_3$, $HClO_4$, $HBrO_3$, HJO_3, H_2CO_3, H_2SO_3, H_2SO_4, HNO_3, HNO_2, HPO_2, H_3PO_4, H_2SiO_3, H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$, $HMnO_4$ киради.

Гуруҳдан юқоридан пастга тушганда кислородсиз кислоталик хоссаси камаяди.

Кислородсиз кислота: HF, HCI, HBr, HJ, H_2S, HCN, HCNS, H_2Se, H_2Tl, H_2Po.

Кислота таркибидаги металларга ўрин бера оладиган водород атомлари сонига кўра:

Бир асосли (бир ва кўп негизли кислоталарга бўлинади.) Бир негизли- HJ, HCI, HBr, HClO, CH_3COOH, HCOOH, HNO_3, HNO_2

H_3PO_4 -уч негизли.

Олиниши:

$$SO_2+H_2O = H_2SO_3$$

$$CO_2+H_2O = H_2CO_3$$

$$4NO_2+2H_2O+O_2 = 4HNO_3$$

$$H_2+CI_2 = 2HCI$$

$$Ca(NO_3)_2+2HCI = CaCI_2+2HNO_3$$

Физикавий хоссалари:

Кислородсиз кислоталар одатдаги шароитда асосан заҳарли газсимон моддалар.

HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 - одатдаги шароитда суюқ холда бўлади.

H_2SiO_3, H_3BO_3- қаттиқ холатдаги кислоталар.

Кимёвий хоссалари:

Кислоталарнинг индикаторга таъсири:

Кислота ва ишкорларнинг эритмаларига томизилганда ўз рангини ўзгартирувчи моддалар индикаторлар дейилади.

Индикатор сифатида: *лакмус, метилоранж ва фенолфталеин* - ларнинг спиртдаги эритмаларидан фойдаланилади.

1. Кислоталар эритмалари таъсирида : лакмус-кизил, метил- оранж-пушти, фенолфталеин-рангсиз бўлади.

2. Кислоталар гидроксидлар билан таъсирлашиб туз ва сув ҳосил қилади. Бу реакция *нейтралланиш* реакцияси дейилади.

$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$$

3. Металларнинг активлик қаторида водороддан чапда турган металлар кислота билан таъсирлашиб, туз ва водород ҳосил қилади (HNO_3 ва $H_2SO_{4(к).}$ дан ташқари).

$$2HCl+Zn = ZnCl_2 + H_2 ;$$

$$H_2SO_4 + Fe = FeSO_4 + H_2$$

K,Na,Mg,Al,Zn,Fe,Ni,Sn,Pb (H_2) Cu,Hg,Ag,Pt,Au

кислотадан H_2 сиқиб чиқаради. кислотадан H_2 сиқиб чиқармайди.

4. Кислота металл оксидлари билан ўзаро таъсирлашиб туз ва сув ҳосил қилади.

$$CuO+H_2SO_4 = CuSO_4+H_2O$$

$$H_2SO_4+FeO = FeSO_4+H_2O$$

5. Кислоталар температура таъсирида парчаланиб оксид ва сув ҳосил қилади.

$$H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$$

$$H_2SiO_3 = SiO_2+H_2O$$

Кислоталар халқ хўжалигини барча сохаларда кенг қўлланилади. Жумладан бўёқ ишлаб чиқариш, кимё, фармоцевтика, полимер, тола, озиқ овқат, қурилиш ва бошқа сохаларда ишлатилади.

ТУЗЛАР

Металл атоми ва кислота қолдиғидан ташкил топган мураккаб моддаларга тузлар дейилади.

Тузлар: ўрта,нордон,асосли, қўш комплексга бўлинади:

Ўрта тузлар: KF, LiI, Na_2CO_3, NaCI, $FeSO_4$

Нордон: $NaHCO_3$, $Ca(HCO_{3.2}$, $KHSO_3$, Na_2HPO_4

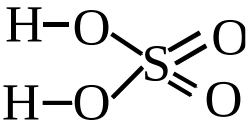
Асосли: Mg(OH.CI, $(CuOH._2CO_3$, AI(OH.SO_4, AI(OH.$_2$CI

Қўш тузлар: $KAI(SO)_2$, $MnFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

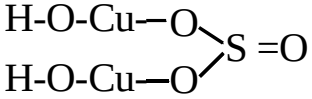
Комплекс тузлар: K_4[Fe(CN.$_6$]-сариқ қон тузи.

K_3[Fe(CN.$_6$]- қизил қон тузи: Na_2[Zn(OH.$_4$], Na_3[Ga(NO_2.$_6$]

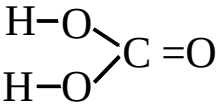
Кислота ва тузларнинг структура формулалари:



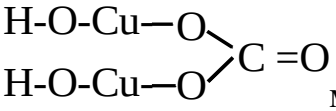
сульфат кислота



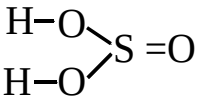
мисгидроксо сульфит



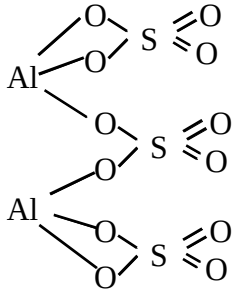
карбонат кислота



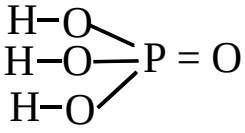
мисгидроксокарбонат (малахит.



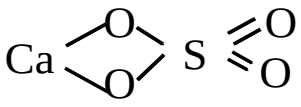
сульфит кислота



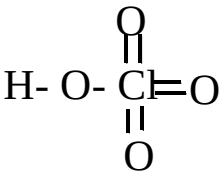
алюминий сульфат



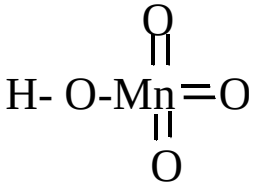
ортофосфат(фосфат кислота)



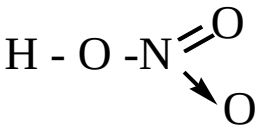
кальций сульфат



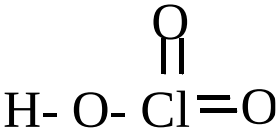
перхлорат кислота



перманганат кислота



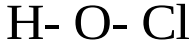
нитрат кислота



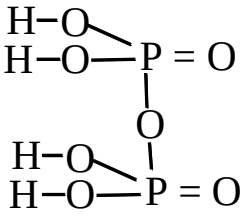
хлорат кислота



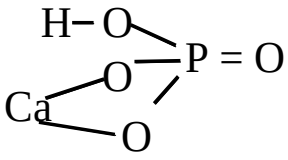
хлорит кислота



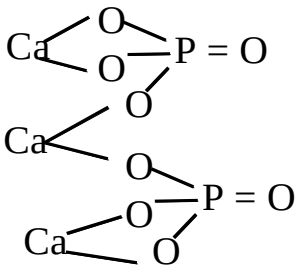
гипохлорит



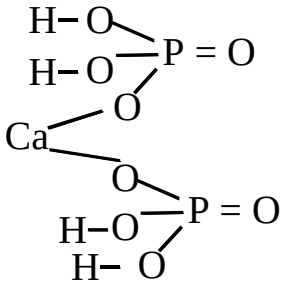
пирофосфат кислота



кальций гидрофосфат



кальций фосфат



кальцийдигидрофосфат

Юқорида келтирилган моддалар қурилиш материаллари ва буюмлари ишлаб чиқаришда қўлланилмоқда. Ушбу моддалар асосида янги бирикмалар ҳосил қилиниб, замон талабларига жавоб берадиган маҳсулотлар яратилмоқда ва ишлаб чиқаришга жорий этилмоқда.

Мавзуларнинг қисқача мазмуни

Атомлар моддаларнинг асосий структура бирлиги бўлиб, кўзга кўринмас майда заррашалар сифатида мавжуд бўладилар ва шароит яратилганда ўзга элементлар билан бирика оладилар. Атомлар **ядродан** ташкил топадилар, булар ўз навбатида **протон** ва **нейтронларда**н ҳамда улар атрофида ҳаракатланувчи электронларни ўз ичига оладилар. Элементларни уларнинг **атом номери** (ядродаги протонлар сони) билан классификациялаш мумкин. **Атомнинг масса_сони** унинг ядросидаги протонлар ва нейтронлар сони йиғиндисидан ташкил топади. Атомлар бир-бирлари билан бирикиб молекулани ҳосил қиладилар. Бундан ташқари атомлар ўзларидан электрон узатиб ёки уларни бириктириб олиб ионлар деб аталувчи зарядланган зарраларга айлана оладилар.

Назорат учун саволлар

1. Кимё фани ривожланишига ҳисса қўшган олимлар тўғрисида қандай маълумотларни биласиз?
2. Кимё фанини ўрганишда қандай тушинчалар қўлланилади?
3. Ноорганик бирикмалар қандай синфларга бўлинади, олиниши, номеклатураси, кимёвий хоссалари ҳақида нималарни биласиз?

2 БОБ. КИМЁ ФАНИНИНГ АСОСИЙ ҚОНУНЛАРИ

Буюк рус олими М.В.Ломоносов дастлаб кимёни "аралаш жисмда бўладиган ўзгаришлар" ҳақидаги фан сифатида таърифлади. Олим модда тузилишининг корпускуляр назариясини яратиб, ҳозирги замон атом - молекуляр таълимотига асос солди. Бу билан ўзининг замондошларидан анча илгарилаб кетди. Орадан қирқ йил ўтгач, массанинг сақланиш қонунини француз олими **Лауазе** ўз тажрибаларида яна бир бор тасдиқлади. У кимёвий реакцияларда моддаларнинг умумий массасигина эмас, балки ўзаро бирикаётган моддалар таркибига кирувчи ҳар бир элемент массаси ҳам сақланишини исботлади. 1905 йили А.Эйнштейн жисм массаси (m) билан унинг энергияси (E) орасида қуйидаги нисбат билан ифодаланувчи боғланиш борлигини кўрсатди:

$$E = mc^2$$

бу ерда: с - нурнинг вакуумдаги тезлиги, 2,997925.10580м.с-10(ёки таҳминан $3*10^{10}$ см.с). Бу Эйнштейн тенгламаси[6] номи билан маълум бўлиб, макроскопик жисмлар ва микрозаррачалар (электрон, протон ва бошқалар)га тегишлидир.

1861 йили А.М.Бутлеров томонидан моддалар тузилиш назариясининг яратилиши ва 1869 йили Д.И.Менделеев томонидан элементлар даврий системасининг эълон қилиниши кимёнинг ривожланишига катта ҳисса бўлиб қўшилди. Ушбу кашфиётлар орқасида 40 дан ортиқ янги элемент топилди, минг-минглаб янги моддалар синтези амалга оширилди, табиат яратмаган ажойиб хоссали бирикмалар вужудга келтирилди. Ўтда куймайдиган полимерлар, ҳосилга ҳосил қўшувчи органик ва минерал ўғитлар, қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши ишлатилувчи ўнлаб гербитцидлар, дори-дармон, синтетик кийим-кечак, сув остида хизмат қилувчи кабелу-симлар, янги унверсал хоссаларга эга бўлган қурилиш материаллари кимё туфайли вужудга келди. Стехиометрия кимёнинг маълум бўлимларидан ҳисобланиб, унда кимёвий таъсирга берилаётган реагентлар массаси билан ҳосил бўлаётган маҳсулотлар орасидаги миқдорий нисбатлар ўрганилади. Миқдорий нисбатлар стехиометрияда **мол** деб аталувчи тушунча ёрдамида аниқланилади. Ушбу тушунча халқаро СИ системасида модда миқдорини белгиловчи еттита бирликлардан (метр, килограмм, секунда, ампер, Келвин ва канделанинг) бири ҳисобланади. **Уни қуйидагича таърифланади: 0,012кг 512 ^{0}С атомига мос келадиган структура элементларини сақловчи модда миқдори мол дейилади**. Моддалар структураси таркибида молекула, элементлар сифатида атомлар, ион, электрон ва бошқа зарралар эквивалент миқдорда мавжуд бўлади. 0,012 кг углероддаги атомлар сони $6,0225*10^{23}$га тенгдир. Бошқа ҳар бир

[6] D.Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 4 p.

модда бир молида шунча молекулалар мавжуд бўлади. Уни Авагодро ҳисоблаб чиққан бўлиб, Авагадро доимийси (сони) деб юритилади ва қуйидагича ифодаланади N_a = 6,0235*10^{23} мол. **1 мол миқдоридаги модда массаси моляр масса деб юритилади.** Уни г/мол ёки кг/мол ларда ўлчанади ҳамда М ҳарфи билан белгиланади. Водород хлорид HCl нинг моляр массаси $M_{(HCl)}$ = 36,5 г/молдир. Кимёвий тенгламаларда хом ашё билан реакция маҳсулотлари миқдорий нисбатларини белгиловчи сонлар қўйиладики, уларни одатда стехиометрик коэффициентлар деб юритилади. Масалан, қуйидаги кўпчиликка маълум фотосинтез[7] реакциясида:

$$\mathbf{6CO_2 + 12\ H_20 = C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6O_2}$$

1-мол шакар $C_6H_{12}O_6$ ҳосил бўлишида 6 мол карбонат ангидриди билан 12 мол сув сарфланади.

Моддалар кимёвий формулаларининг ўнг томонидаги кимёвий элементлар символлари остида ёзилувчи сонларни стехиометрик индекслар дейилади. Булар бирикмалардаги элементлар миқдорини белгилайди. Масалан: фосфор ангидриди P_2O_5 формуласида фосфорнинг икки атомига 5 та кислород атоми тўғри келаяпти.

2.1 Моддалар массасининг сақланиш қонуни

Массанинг сақланиш қонуни 1748 йили М.В.Ломоносов ва 1789 йили А.Лавуазелар томонидан мустақил равишда очилган. Олимлар қонунни тажрибалар ёрдамида тасдиқлаб, унинг амалий аҳамиятини кўрсатиб беришди.

Дастлабки олинган маҳсулотлар билан реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларнинг массаси ўзаро миқдорий тенглиги исботланади. Натижада, массанинг сақланиш қонуни яратилади.

Реакциягача бўлган моддалар массаси реакциядан кейинги моддалар массасига тенгдир.

Математик ифодаси: $\sum_{м\ реак.} = \sum_{м\ х.б.м.}$

$$2NaOH + CaSO_4 = Ca(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$2*40 + 136 = 74 + 142$$

Ушбу қонун дарҳақиқатан ҳам ҳеч бир нарса изсиз йўқолмаслигини исботлайди. Қўлга ёки дарёга қуйилаётган оқава сувлар уларга қўшилиб кетгач, йўқ бўлиб кетгандек туюлсада, аслида ундай бўлмайди. Тузлар эриб, кўл ёки дарё суви консентратциясини ўзгартириб туради, сувнинг умумий миқдори эса кўпайиб боради. Ер қаъридан темир рудаларини қазиб олиб, ундан темирни ажратиш,

[7] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 763 p.

турли буюм ёки аппаратлар ясаш билан сайёрамизда темир атомларини камайтириб қоймаслигимиз камайтириб қоймаслигимиз аниқ, албатта. Лекин, темирни биз кейин фойдаланишимиз қийин ёки мумкин бўлмаган шаклга тушириб қойишимиз мумкинлигини ёддан чиқармаслигимиз зарур (масалан, ташландиқларга улоқтириб юборилган миллионлаб кир ювиш машиналари ёки бошқа маиший хизмат буюмларини эсга олайлик). Тўғри ташландиқ темирни ҳам ишлатиш мумкин. Аммо уни қайта ишлаш учун кўп энергия сарфлаш керак бўлади. энергия заҳиралари (кўмир, ўтин, газ) ҳам чекланганлигини ҳисобга олганда табиат бойликларига эҳтиёткорона муносабатда бўлишимизни ҳаёт тақоза қилади.

Кимёвий реакцияларда янги атомлар вужудга келмайди ва парчаланмайдилар, улар ўрин алмашинади ёки қайта гуруҳланади. Аммо масса билан энергиянинг боғлиқлигини сезган А.Эйнштейн 1905 йили буни тенгламада ифодалаганини эсга олайлик. Жисм энергия чиқарганда унинг массаси озайиши ёки қабул қилганда бир йўла массаси ортиши тажрибаларда исботлангандир. Аммо оддий кимёвий реакцияларда буни сезиб олиш мушкул, албатта. Ядро реакциялари (водород бомбаси портлаганда)да энергия катта миқдорда ўзгарадики, массага таъсир этмай қолмайди, шу муносабат билан масса ва энергия сақланиш қонунининг умумий кўринишдаги ифодаси юзага келди. Системадаги модда массаси билан мана шу система томонидан олинган ёки берилган энергияга эквивалент бўлган массанинг йиғиндиси доимийдир.

2.2 Каррали нисбатлар қонуни

Ушбу қонун Ж.Далтон томонидан таърифланган бўлиб, кўпгина элементлар бир-бири билан бирикканида ушбу элементлар массалари орасида маълум нисбатда бирикиб турли кимёвий моддалар ҳосил қилиши билан характерланишини ифодалайди:

Агар икки элемент бирикиб бир неча кимёвий бирикма ҳосил қилса, элементлардан бирининг мазкур бирикмалардаги иккинчи элементнинг бир хил масса миқдорига тўғри келадиган масса миқдорлари ўзаро кичик бутун сонлар нисбати каби нисбатда бўлади. Далтон модданинг атом тузилиши назарияси тарафдори эди, ўзи очган қонун ҳам мазкур назариянинг тасдиғи бўлиб хизмат қилди.

Ушбу қонуннинг хизматини азот оксидларида намоён қилиш мумкин (кислород ва азотнинг массалари нисбатида)[8]:

Азот оксиди	1 г азотга тўғри келадиган кислород массаси	1 г азотга тўғри келадиган кислород массалари, 0,5714га нисбатан (N_2O га тўғри келадиган катталик учун)
N_2O	(1·16) : (2 · 14) = 0,5714	1
NO	(1 ·16) : (1· 14) = 1,1428	2
N_2O_3	(3 ·16) : (2· 14) = 1,7143	3
N_2O_4	(4·16) : (2· 14) = 2,2857	4
N_2O_5	(5· 16) : (2· 14) = 2,8571	5

2.3 Таркибнинг доимийлик қонуни

Бу қонун 1808 йили Ж.Пруст томонидан киритилди ва қуйидагича таърифланди: Ҳар бир кимёвий бирикма олиниш усулидан қатъий кимёвий таркиби ўзгармайди. (Ҳар қандай соф модда қаердан ва қай усулдан олинишидан қатъий назар ўзгармас сифат ва микдорий таркибга эга бўлади.)

Каррали нисбатлар қонуни ҳам, таркибнинг доимийлик қонуни ҳам молекула тузилишига эга бўлган газ ёки суюқлик ҳолдаги бирикмалар (масалан, CO_2, SO_3, NH_3, C_6H_6) учунгина қўлланилиши мумкинлиги билан чегараланиб қолади. Ана шундай ўзгармас таркибли бирикмалар бирикмалар Ж.Далтон хотирасига **дальтонидлар** деб ном олди. **Дальтонитларга -** кислоталар, асослар,тузлар, органик моддалар киради. Масалан: барча газлар, суюқликлар паст ҳароратда суюқланадиган моддалар киради.

Булар билан бир қаторда ностехиометрик моддалар ўзгарувчан таркибли бирикмалар **бертоллидлар** деб аталади. **Бертолитларга** - оғир металларнинг гидридлар, нитридлари, карбидлари, силицидлари, оксидлари, сульфидлари, кўпчилик қотишмалар киради.

Бертоллидлар турли-туман атомлари миқдорий нисбатини кичик бутун сонлар билан ифодалаб бўлмайдиган ўзгарувчан таркибли кристаллик фазалардир. Бертоллидлар ўткинчи металларнинг бинар бирикмалари (гидридлар, оксидлар, сулфидлар, нитридлар в ҳ.к.лар) орасида кўпроқ учрайди.

[8] D.Shriver, M.Weller,T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”Oxford University Press,2014,421p.

2.4 Эквивалентлар қонуни

Таркибнинг доимийлик қонуни тасдиқлаганидек элементлар бир-бири билан аниқ миқдорий нисбатларда бирикади. Шу муносабат билан кимёга э**вкивалент** ва э**квивалент масса** тушунчалари киритилади. **Эквивалентлар қонуни** - ҳар қандай модда ўз эквивалентига пропорционал ҳолда бир бири билан реакцияга киришади. 1814 йил Волластон фанга эквивалент тушунчасини киритди. Бир эквивалент(1 масса қисим) водород ёки бир эквивалент (8 масса қисм) кислород билан бирикадиган (ёки ўрнини оладиган) оғирлик миқдори модданинг эквиваленти дейилади.

Кимёвий элемент эквиваленти

Э-эквивалент , В-валентлик, Ar-нисбий атом масса

$$Э = \frac{A}{B} \qquad A=Э\cdot B \qquad B = \frac{Ar}{Э}$$

Оксидлар, асослар, кислаталар ва тузларнинг эквиваленти қуйидагича хисобланади:

$$Э(оксид) = \frac{M(оксид)}{Вэлемент \cdot атомсони} \qquad Э(Al_2O_3) = \frac{102}{2\cdot 3} = 17$$

$$Э(кислота) = \frac{M(кислота)}{H_{сони}} \qquad Э(H_2SO_4) = \frac{98}{2} = 49$$

$$Э_{H_3PO_4} = \frac{98}{3} = 32{,}67$$

$$Э(асос) = \frac{M(асос)}{OH_{сони}} \qquad Э(Al(OH)_3) = \frac{78}{3} = 26$$

$$Э(туз) = \frac{M(туз)}{Вметалл \cdot атомсони} \qquad Э(FeCl_2) = \frac{127}{2} = 63{,}5$$

2.5 Авогадро қонуни

Бу қонун 1811 йили Авагадро томонидан очилган бўлиб, қуйидагича таърифланади: **Бир хил температура ва босимда баравар ҳажмдаги турли газлардаги молекулалар сони бир хил бўлади.**

Авагадро кимёвий реакциялардаги газлар ҳажмлари орасидаги оддий нисбатни текшириб, фанга молекулалар моддаларнинг кичик заррачасидир деган

тушунчани киритди. Бунда атом элементнинг майда заррачаларидир деган фикр сақланди. Оддий моддалар молекулалари ҳам камида бир неча атомдан ташкил топганлиги Авагадро томонидан уқдириб ўтилди.

Авагадро қонунидан қуйидаги икки хулоса келиб чиқди:

1) Нормал шароитда (босим 101,3 кПа = 1 атм ва О^{o}С = 273К температурада) ҳар қандай газнинг 1 моли 22,4 л ҳажмни эгаллайди;

2) Икки газнинг бир хил босим ва температурадаги зичлиги улар моляр массаларига тўғри пропорционалдир.

Авагадро қонуни газлар молекулаларидаги атомлар сони ҳақида фикр юритишга асос бўлди. Қатор газлар, шу жумладан водород, кислород, хлор, азотнинг молекулалари қўш атомлилиги ҳақида мулоҳазалар билдирилди. Қонун элементларнинг атом массалари ва мураккаб моддаларнинг молекуляр массаларини аниқлашда катта роль ўйнади.

Бир хил шароитда (бир хил босим ва температурада) тенг ҳажмдаги газларда молекулалар(атомлар, ионлар)сони ўзаро тенг бўлади.

Моляр ҳажм- хар хил газларнинг бир моли нормал шароитда 22,4 л ҳажмни эгаллайди.

$V_м = \frac{V}{n}$

$V_м$=моляр ҳажм.

V=системадаги модданинг ҳажми.

n=системадаги модданинг миқдори.

Рн -нормал босим

R-универсал газ доимийси

m- масса

T - температура

$$V_1 = \frac{V_н \cdot P_н \cdot T_1}{V_1 \cdot T_н} \qquad P_1 = \frac{V_н \cdot P_н \cdot T_1}{V_1 \cdot T_н} \qquad n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \qquad P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \qquad m = \frac{M \cdot P \cdot V}{R \cdot T} \qquad M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} \qquad P = \frac{m \cdot R \cdot T}{V \cdot M}$$

Р = Па, кПа Р= 8,314 Р= Па В=мл

Р = мм.сим.уст. Р= 62400 Р= кПа В=л

Р = атм Р=0,082 Т= 273К + т^{0}с

Ҳар қандай модданинг 1 молида 6,02*10^{23} заррача (молекула, ион, атом) бўлади.

1моль H_2 да 6,02*10^{23} молекула бор, ундаги атомлар сони икки марта кўп яъни 12,04*10^{23}та.

Газ моддалар(H_2, O_2, F_2, Br_2, H_2, I_2)да атомлар сони молекулалар сонидан икки марта кўп бўлади.

2.6 Ҳажмий нисбатлар қонуни

Баъзи газларнинг (масалан водород, кислород ва бошқаларнинг) қўш атомлилиги ҳақидаги мулоҳазалар Ж.Л.Гей-Люссак томонидан 1808 йили очилган оддий ҳажмлар нисбати ҳақидаги қонунда тасдиқланди. Олимнинг реакцияга киришаётган ва ҳосил бўлаётган газлар ҳажмларини ўлчаш борасида ўтказган кўпгина тажрибалари асосида келиб чиққан қонун қуйидагича таърифланди:

Ўзгармас босим ва температурада реакцияга киришаётган газлар ҳамда реакция натижасида ҳосил бўлаётган газлар ҳажмлари ўзаро кичик бутун сонлар нисбати каби нисбатда бўлади. Масалан, ис газининг оксидланиш реакциясида:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$[9]

ҳажмлар нисбати қуйидагича бўлади:

$$y(CO) : y(O_2) : y(CO_2) = 2:1:2$$

Стехиометрик қонунлар атом-молекуляр таълимот билан чамбарчас боғлиқ бўлиб, кимёнинг асосини ташкил қилади. Стехиометрик ҳисоблар барча реакцияларда олиб борилади.

Газ қонунлари

Изобарик жараён: XIX аср биринчи ярми франциялик олим Гей-Люссак изобарик жароёнларни ўрганиб қуйдаги хулосага келди, ўзгармас (доимий) босимда газларнинг ҳажм ўзгариши температура ўзгаришига тўғри пропорционалдир.

$$\boldsymbol{P = cons't\,\frac{V}{T} = cons't}\ \text{ёки}\ \frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T}$$

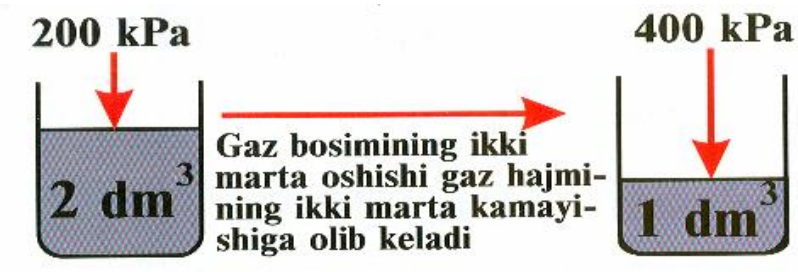


Изотермик жараён: XIX аср биринчи ярми италиялик олим Бойл – Мариотт газлар учун изотермик жароёнларни ўрганиб қуйидаги хулосага келди:

[9] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 451 p.

Ўзгармас (доимий) температурада газнинг ҳажм ўзгариши босимни ўзгаришига тескари пропорционал.

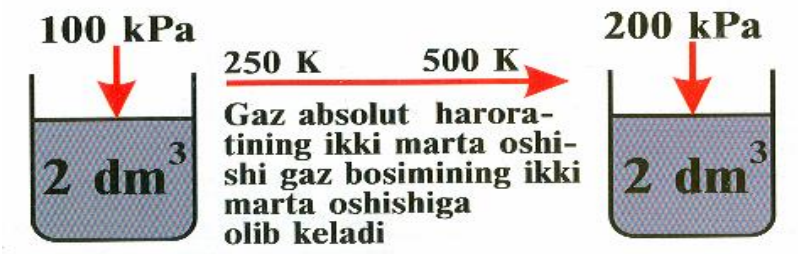
$$T = cons't\ P \cdot V = cons't \text{ ёки } P_0 \cdot V_0 \cdot = P \cdot V$$



Изохорик жараён: XIX аср биринчи ярми Шарль газлар учун изохторик жароёнларни ўрганиб қуйидаги хулосага келди:

Ўзгармас (доимий) ҳажмда газнинг босимини ўзгариши температура ўзгаришига тўғри пропорционал.

$$V = cons't\ \frac{P}{T} = cons't \text{ ёки } \frac{P_0}{T_0} = \frac{P}{T}$$



Газларнинг бирлашган тенгламаси.

Агар газларнинг барча параметрлари (P-босим,V-хажм,T-температура) ўзгарувчан бўлса, уларнинг ўзаро муносабати доимий қийматга эга. Нормал шароитда бу қиймат 8,31 га тенг ва у универсал газ доимийси дейилади, R – билан белгиланади.

$$\frac{PV}{T} = cons't \text{ ёки } \frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{PV}{T};\quad \frac{P_0V_0}{T_0} = R\ (R = 8,31)$$

Менделеев-Клапейрон тенгламаси

XIX аср иккинчи ярми Клапейрон

$$\frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

тенгламани чап томонини R билан алмаштирсак, у холда

$$PV = RT$$

тенгламани n моль газ учун ёзсак қуйидаги кўринишга ўтади. n – моль газ,

$$PV = nRT \text{ ёки } PV = \frac{m}{Mr} RT$$

Газларнинг нисбий зичлиги

Бир газнинг молекуляр массасини иккинчи газнинг молекуляр массасига нисбати, биринчи газнинг, иккинчи газга нисбатан зичлиги дейилади ва d – ёки D – билан белгиланади.

$$D = \frac{Mr_1}{Mr_2}$$

Назорат учун саволлар

1. Қандай стехнометрик қонунларни биласиз?
2. Эквивалентлар қонунини қандай татбиқ қилиш мумкин?
3. Авагадро қонуни ва ундан қандай хулосалар келиб чиқади?
4. Каррали нисбатлар қонуни .
5. Газ қонунлари.

3 БОБ.

АТОМ ТУЗИЛИШИ НАЗАРИЯСИ. ДАВРИЙ СИСТЕМА.

3.1 Атом тузилиши назарияси

Атом мураккаб микросистема бўлиб, микроолам қонунларига бўйсунадиган, ҳаракатдаги заррачадир.

Атом — химиявий элементнинг кичик заррачаси бўлиб, ўзида элементнинг маълум хоссаларини мужассамлаштирган бўлади. Атом эркин ёки бирикма ҳолатида бўлади.

XX аср бошларигача атом модданинг охирги бўлинмас заррачаси деб келинди. Бундай тасаввурларнинг бир томонлама ва чекланмаганлигини айрим олимларгина тушунар эди. Масалан, XIX асрнинг бошида Москва Давлат университетининг профессори М. Г. Павлов атомнинг тузилиши мураккаб, унинг тузилишида манфий ва мусбат электр заряди иштирок этади, деган фикрни илгари сурди. Улуғ рус олими А. М. Бутлеров 1886 йилда қуйидагича ёзган эди: «Ҳозирги вақтда баъзи элементларнинг «атомлар» деб аталадиган заррачалари, асл моҳияти билан айтганда, балки химиявнй йўл билан бўлиниш хусусиятига эгадир, яъни улар ўз табиати жиҳа-тидан бўлинмайдиган заррачалар бўлмай, балки ҳозирги бизга маълум бўлган воситалар билангина ажратиб бўлмайдиган заррачалардир ва... кейин бориб кашф этиладиган процессларда ажратиш мумкин бўлади».

XX аср бошида катод нурларининг табиатини фотоэффект ва термоэмиссия, электролиз, радиоактивликни ўрганиш ва бошқа ишлар билан атом тузилишининг мураккаб, дискрет тузилганлиги исботланди.

Атомниинг ички тузилишини бир-биридан массалари, ўлчамлари, заряди, 'яшаш вақти билан фарқ қиладиган майда заррачалар ташкил қилади. Бу заррачалар элементар заррачалар дейилади. Ҳозирги вақтда бундай заррачалардан 200 га яқини маълум.

Катод нурлари. Атомнинг мураккаблигини тасдиқловчи дастлабки тажриба маълумотини 1879 йилда, сийраклаштирилган газларда электр разряди ҳосил бўлиш ҳодисасини текшириш натижа-сида қўлга киритилди. Агар ичидаги ҳавоси сўриб олинган шиша найнинг бир учига катод, иккинчи учига анод кавшарланиб унга юқори частотали ток уланса, катоддан нур тарқала бошлайди. Бу нурлар к а т о д нурлари дейилади. Электр ва магнит майдонида бу нурлар дастлабки йўналишдан мусбат қутбга оғади (1- расм). Бу эса уларнинг манфий зарядланганлигини кўрсатади. Катод нурлари катта тезлик билан ҳаракат қилаётган манфий заррачалар оқимидир. Бу заррачалар кейинчалик э л е к т р о н л а р деб аталди.

Электрон элементар заррача бўлиб *e*— ҳарфи билан_белгиланади. Уннг массаси $m_e = 9,1 \cdot 10^{-27}$ граммга тенг. Бу эса водород атомининг 1/1836 бирлик қисмидир. Унинг заряди *e*= 4,8- 10^{-10} эл. бирлик ёки $1,6*10^{-19}$ кулонга, радиуси r= 2,8* 10-13 см, тезлиги *v* = 150000 км/сек га тенгдир.

Электрон ҳар қандай атомнинг таркибий қисмидир. Унин массасн ва заряди, катод трубкадаги газ табиатига, электродлар қандай моддадан тайёрланишига ва олиниш усулига боғлиқ бўлмайди.

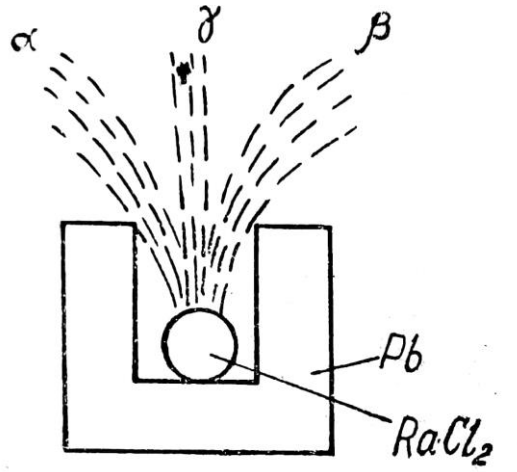
Рентген нурлари. 1895 йилда немис олими Рентген шишанинл катод нурлари остида шуълаланишини текширар экан, нурланиш-нинг янги турини — X — нурларни кашф этди. Бу нурлар кейинчалик р е н т г е н нурлари деб аталди. Рентген нурлари электр ва магнит майдонида ўз йўналишини ўзгартирмайди, демак, улар электронейтрал заррачалардир. Рентген нурларининг асосий хоссаларидан бири — картон, ёғоч, мато, инсон организмидан, енгил металл пластинкалардан ўтиб кетади. Улар фақат оғир металларда яхши ушланиб қолади. Бу ҳам атомнинг мураккаб тузилганлигини аниқ исботлаб берди.

3.2 Радиоактивлик

1896 йилда француз олими Беккерель ураннинг ва уран бирикмаларининг кўзга кўринмас нурлар чиқаришини ва улар одатдаги нурларни ўтказмайдиган қора қоғоздан фотопластинкага ўтиб таъсир этиши натижасида ҳавони ионлашини аниқлади. Бу ҳодисани ўрганишни француз олимлари Пьер ва Мария Кюрилар давом этгирдилар ва 1896 йилда атом массалари 226 ва 210 га тенг бўлган, икки янги элемент радий (Ra) ва полоний (Po) ни кашф этдилар.

М.С. Кюри таклифига биноан моддаларнинг ўз-ўзидан нур тарқатиш ҳодисаси р а д и о а к т и в л и к деб, бундай ҳодисага эга бўлган моддалар эса р а д и о а к т и в моддалар деб номланди. Радиоактив нурлар моддаларни (масалан, сув, водород хлорид ва ҳ. к.) ҳамда тирик тўқималарни парчалайди,

лекин оз миқдорда ўсимликлар ўсишига кўмаклашади. Радиоактив нурлар α, β,



2- *расм.* Радиоактив моддадан чиқаётган нурларнинг ажралиши.

Ý-нурлардан ташкил топган. Масалан, усти тешик қўрғошин идишга радиоактив препаратни жойлаштириб, тешик қаршисига фотопластинка ўрнатсак, пластинкада қора доғлар ҳосил бўлади. Бу эса радиоактив препаратдан қандайдир нурлар тарқалаётганлигини исботлайди (2- расм).

Агар бу нурлар йўлига магнит ёки электр майдонини киритсак фотопластинкада уч хил доғ хосил бўлади, бу эса уч хил нур тарқалаётганлигини кўрсатади. 2-расмда кўринадики, электр ва магнит майдонида нурларнинг бир оқими (α - нурлар) манфий қутбга, иккинчи оқими (β - нурлар) мусбат қутбга бурилиди, учинчи оқими (Ý -нурлар) эса чиқаётган нурларининг ажралиши ўз йўналишини ўзгартирмайди.

α - *нурлар* мусбат зарядли заррачалар оқими бўлиб, уларнинг заряди электрон зарядидан икки марта ортиқ (у 2 та мусбат зарядлидир). Бу зарядниng массаси 4 у. б. га тенг. *а*-заррача мусбат зарядланган гелий иони эканлити 1909-йилда исботланди. У материал майдон ҳаракатида электрон қабул қилиб, гелий атомига айланади.

β - *нурлар* катод нурлари каби, электронлардан иборат. Бу нурларнинг тезлиги 300 минг км/сек га яқин.

Ý - *нурлар* рентген нурлари каби электронейтралдир, лекин уларнинг тўлқин узунлиги рентген нурлариникидан ҳам кичик.

Радиоактив элементлар ўзидан а-, β -, *у*- нурларни тарқатиши, яъни радиоактив емирилиши натижасида янги элементлар ҳосил бўлади. Масалан:

$$^{226}_{88}Ra \xrightarrow{a} {}^{224}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$$

Ҳосил бўлган радон элементи ўз навбатида *а*- нурлар тарқатиши натижасида атом массаси 218 га тенг бўлган, кимёвий хоссалари жиҳатидан полоний элементига ўхшаш янги радий А элементини ҳосил қилади:

Полоний ҳам радиоактив элемент, у ўз навбатида нур тарқатиб янги радиоактив элемент ҳосил қилади ва бундай радиоактив емирилиш радиоактив бўлмаган элемент ҳосил бўлгунча давом этади.

Бирор радиоактив элементнинг иккинчи бир радиоактив элементга ўтиш қатори р а д и о а к т и в е м и р и л и ш қ а т о р и дейилади.

Ҳозирги вақтда 3 та табиий радиоактив емирилиш қатори маълум ва учала қатор ҳам радиоактив бўлмаган қўрғошин элементи билан тугайди.

I қ а т о р — атом массаси 235 га тенг бўлган актиний уран қатори. Бу қатор 7 та *а*- ва 4 та β -нур тарқатиб, атом массаси 207 га тенг бўлган барқарор қўрғошин элементини ҳосил қилади.

II қ а т о р — атом массаси 238 га тенг бўлган уран қатори. Бу қатор ўзидан 8 та *а*- ва 6 та β -нур тарқатиб, атом массаси 206 га тенг бўлган қўрғошин элементини ҳосил килади.

III қ а т о р — атом массаси 232 га тенг бўлган торий қатори. Бу қатор ўзидан 6 та *а*- ва 4 та β -нур тарқатиб атом массаси 208 га тенг бўлган барқарор қўрғошин элементини ҳосил қилади.

Масалан; уран радиоактив қаторининг емирилиши;

$$^{238}_{92}U \xrightarrow{\alpha} {}^{234}_{90}Th \xrightarrow{\beta} {}^{234}_{91}Pa \xrightarrow{\beta} {}^{234}_{92}U \xrightarrow{\alpha} {}^{230}_{90}Th \xrightarrow{\alpha} {}^{226}_{88}Ra \xrightarrow{\alpha} {}^{222}_{6}Rn \xrightarrow{\alpha} {}^{218}_{84}Po \xrightarrow{\alpha} {}^{214}_{82}Pb \xrightarrow{\beta} {}^{214}_{83}Bi \xrightarrow{\beta}$$

$$4 \cdot 10^9\ йил \quad 24\ кун \quad 1.2\ мин \quad 2.5 \cdot 10^5\ йил \quad 8 \cdot 10^4\ йил \quad 1620\ йил \quad 3.85\ кун \quad 3.05\ мин \quad 27\ мин \quad 20\ мин$$

Радиоактив емирилиш қаторига асосланиб Содди ва Фаянс (инглиз олимлари) радиоактив силжиш қаторини келтириб чиқардилар.

1. Агар радиоактив элемент *а* -нур тарқатса, унинг ядро заряди иккига ва массаси 4 углерод бирликка камайиб, элемент даврий системада икки хона чапга силжийди. Масалан:

$$^{234}_{92}U \xrightarrow{a} {}^{230}_{90}Th \xrightarrow{a} {}^{226}_{88}Ra$$

2. Агарда радиактив элемент ўзидан β - нур тарқатса, ядро заряди биттага ошади, элемент массаси эса ўзгаришсиз қолади ва элемент даврий системада бир хона ўнгга силжийди. Масалан:

$$^{234}_{90}Th \rightarrow^{\beta} {}^{234}_{91}Pa \rightarrow^{\beta} {}^{234}_{92}U$$

$$\rightarrow {}^{214}_{84}Po \xrightarrow[1.6\cdot10^{4}\ кун]{a} > {}^{210}_{82}Pb \xrightarrow[19\ йил]{\beta} > {}^{210}_{83}Bi \xrightarrow[5\ йил]{\beta} > {}^{210}_{84}Po \xrightarrow[138\ кун]{a} > {}^{206}_{82}Pb \text{ (бар карор)}$$

Радиоактив емирилишнн ўрганиш шуни кўрсатднки, ҳар бир '-секундда атомларнинг бир хил миқдори емирилади. Бу миқдор емирилиш к о н с т а н т а с и дейилади.

Радиоактив элемент дастлабки миқдорининг ярми емирилишига кетадиган вақт ярим е м и р и л и ш д а в р и деб аталиб, *T* ҳарфи билан белгиланади.

Ҳар қайси радиоактив элемент ўзининг ярим емирилиш даврига эга. Масалан, радийнинг ярим емирилиш даври 1622 йил. Демак, 1622 йилдан ксйин бир грамм радийдан емирилмаган 1/2 грамм радий қолади.

Ярим емирилишдаври Т қуйидаги формула билан топилади;

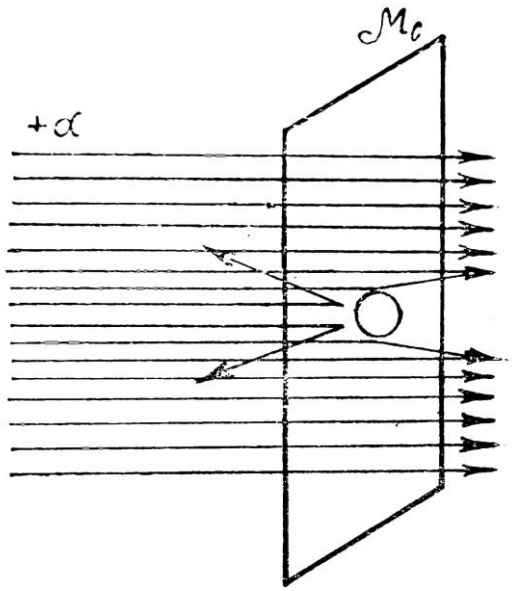
$$T = \frac{1}{k} ln^2 \ ёки \ T = \frac{0.693}{k}$$

бу ерда; *k* — емирилиш константаси.

Радиоактив емирилишнинг иссиқлик эффекти. Радиоактив процесслар ҳамма вақт иссиқлик эффекти ажралиши билан боради. Маеалан, 1 г радий 1 соатда 573,6 кЖ кссиқлик чиқаради. Бир моль-атом радий (226 г) емирилишида 206 г қўрғошин ва 20 г гелий ҳосил бўлиб, 26,6 * 10^{11} кЖ иссиқлик ажралиб чиқади. Бундай миқ-дор иссиқликни 79326 кг кўмирни ёқиб ҳосил қилиш мумкин. Бундан қуйидаги хулоса келиб чиқади, атом ядросида жуда кўп миқдорда энергия запаси жамланган бўлади.

3.3 Атом тузилишиинг планетар модули

Атом тузилишинint планетар модели инглиз физиги Э. Резерфорд томонидан



3- расм. Резерфорд тажрибаси

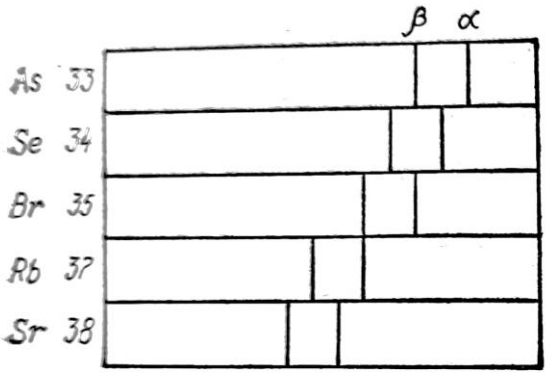
1911 йили таклиф қилинди. Резерфорд *а*- заррачалар (3- расм) билан ингичка металл пластинкани бомбардимон килиш натижасида қуйидаги ҳодисани кузатди; *а* -нурларнинг кўпчилик қисми ўз йўналишини ўзгартирмай, озгина қисми ўз йўналишини ўзгартириб металл пластинкадан ўтиб кетади ва фақат айримлари ўз йўналишидан орқага қайтади. (Мусбат заррачалар ўзаро тўқнашгандагина ўз йўналишидан орқага қайтади.) Бу тажрибага асосланиб Резерфорд қуйидаги натижага келди. Электроннинг массаси жуда кичик бўлганлиги учун атомнинг бутун массаси(99,17 %) ядрога жойлашган. Атом ядросининг диаметри — 10^{-14}— $10^{\sim 13}$ см га тенг.

Резерфорд юқоридаги тажрибага асосланиб атом тузилишининг планетар моделини таклиф қилди, яъни атомнинг марказида массасиг тахминан атом массасига тенг бўлган, мусбат зарядланган ядро бўлиб, унинг атрофида қуёш снстемасидаги планеталар каби электронлар ҳаракат қилади. Ўз йўналишини ўзгартирган ва орқага қайтган заррачалар сонини ҳисоблаб ва ҳамда қайтиш бурчагини аниқлаб ядро зарядини топиш мумкин. Резерфорд шу усулдан фойдаланиб ядро заряди атом массасининг ярмига тенглигини кўрсатди. Элементнинг даврий системадаги тартиб номери кўпчилик элементлар учун атом массасининг ярмига тенг. Демак, атомдаги электронлар сони элементнинг даврий системадаги тартиб номерига, элементнинг тартиб номери эса шу элементлар атоми ядросининг мусбат зарядига тенгдир.

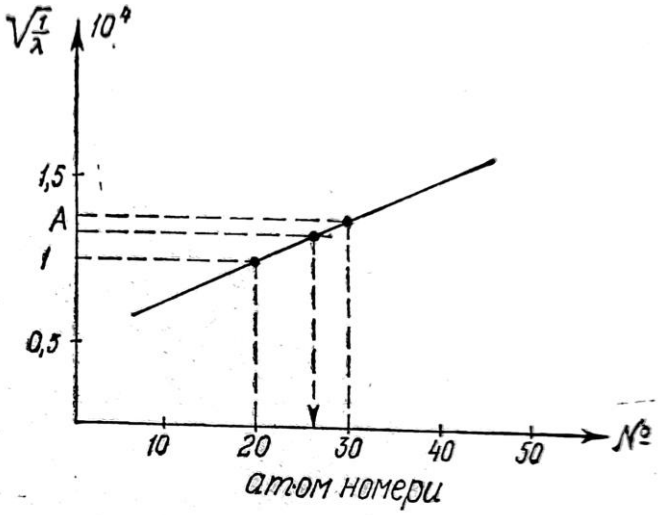
Бу масалани 1913 йилда Г. Мозли бошқача йўл билан ҳал қилди. Г. Мозли кальцийдан (Ca = 20) рухгача (Zn = 30) бўлган 11 элементнинг рентген спектрларини системали равишда текшириб, бу элементлардан ҳар қайсисининг рентген спектридаги *К* — серияси бир-бирига яқин жойлашган иккита чизиқ K_a ва K_β дан иборах эканлигини кузатди (4- расм).

Агар элементнинг рентген спектрлари даврий системадаги тартиб номерларига қараб жойлаштирилса, ҳар бир серия чизиқлари тўлқин узунликларинлнг камайиши томонига маълум қонуният билан сурилади. 4- расмда бир элементдан иккинчи элементга ўтганда элементлар тартиб номерининг ортиб бориши K_a ва K_β чизиқлари чап томонга қараб, яъни тўлқин узунлигининг камайиш томонига қараб силжиши кўрсатилган. Силжиш катталиги титандан ванадийга ўтганда қанча катта бўлса, ванадийдан хромга ўтганда ҳам худди ўшанча бўлади, демак, элементнинг тартиб номери биттага ортса ҳар сафар бир хилда силжиш рўй беради.

Бу текширишларга асосланиб Мозли қонунини қуйидагича таърифлаши мумкин; ***ренген нури тулқин узунлигининг квадрат илдиз остидаги тескари қиймати элементнинг тартиб номерига тўғри пропорционалдир.***



4- *расм.* Элементлар тартиб номерининг ўзгариши билан К - серия α- ва β- чизиқларининг ўзгариши.



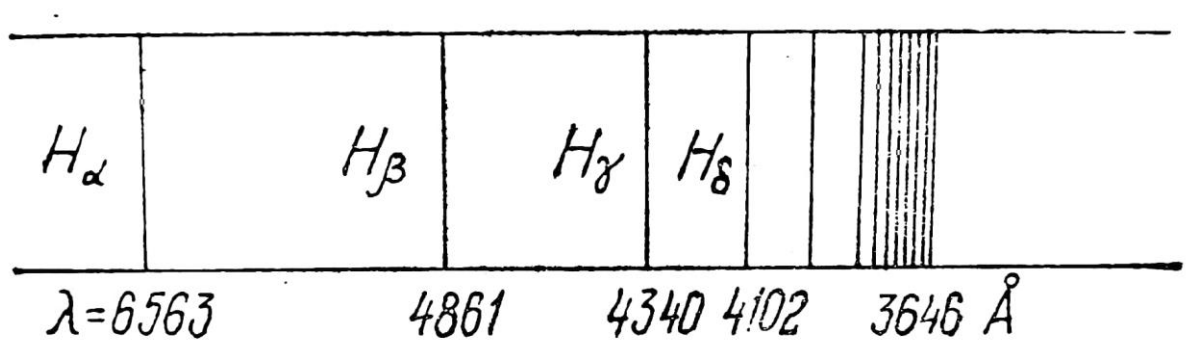
5- *расм.* Мозли қонунининг график ифодаси.

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(z - в) \text{ ёки } \gamma = 2.48 \cdot 10^{15}(z - в)^2; \frac{1}{\lambda} = \gamma$$

бу ерда , λ- тўлқин узунлиги; z-элементнинг тартиб номери; *а* ва *в* — маълум сериядаги ўхшаш чизиқлар учун доимий катталик. Бу боғланиш 5- расмда кўрсатилган. Мозли қонуни элементларнинг даврий системадаги тартиб номерида маълум бир физик маъно борлигини кўрсатади. Демак, элементларнинг тартиб номерн унинр ядро зарядини кўрсатар экан. Бу эса даврий системада элементлар жойланишини янгидан асослаб берди, ҳамда Менделеев даврий системасидаги баъзи бир камчилик бўлиб кўринган тафовутни, яъни атом массалари катта бўлган элементларни массалари кичик бўлган элементдан (теллурни йоддан, аргонни калийдан, кобальтни никелдан) олдин жойланишини тушунтириб берди. Демак, даврий системада элементлар атом ядро зарядларининг ортиб бориши тартибида жойлашган. Шундай қилиб, атомнинг ядро заряди элементнинг даврий системада жойланиши ва хоссаларини характерлайдиган асосий фактордир. Шунинг учун ҳам ҳозирги пайтда Менделеевнинг даврий қонуни қуйидагича таърифланади; *эле-ментларнинг хоссалари ва улар бирикмаларининг тузилиши қамда хоссалари атомларнинг ядро зарядига даврий равишда боғлиқдир,*

3.4 Водород спектри

Химиявий элементларнинг спектрларини ўрганиш натижасида тўпланган маълумотлар атом тузилиши назариясини яратишда экспериментал асослардан бири бўлди. XIX асрнинг ўрталарнда турли элементларни ғалаёнтирилганда шиша призма ёрдамида оптик спектрга парчаланадиган ҳамда кўзга кўринадиган спектрал нур тарқа тиши маълум эди. Бундай спектрал чизиқлар турли элементларда турличадир. Масалан, водород спектри даврий системадаги элементларнинг спектрлари ичида энг оддийсидир. Унинг кўзга кўринувчи соҳасида 4 та чизиқ бор. Улар $H_a, H_\beta, H_\gamma, H_\sigma$ билан белгиланган (Si- расм). Водород спектрининг кўзга кўринувчи соҳасига яцин уль-трабинафша соҳаси текширилганда яна бир неча чизицларнинг борлиги маълум бўлди.



Улар юқорида айтилган тўртта чизиқ билан бирга қўшилиб, водород спектрининг Бальмер сериясини ташкил қилади. Швейцария олими Бальмер 1885 йилда водород

спектрини текшириб, унинг ҳар қайси чизиғига мувофиқ келадиган тўлқин сонларини топиш учун қуйидаги эмпирик формулани таклиф этди:

$$\gamma = \frac{R}{2^2} - \frac{R}{n^2},$$

бу ерда: R — 109678 см"""^{1} ва уни Ридберг доимийлиги дейилади; n = 3, 4, 5, ... ; v — тўлқин сони.

Водород спектрини текшириш узоқ ультрабинафша ва инфрақизил соҳаларда ҳам яна бир неча чизиқлар борлигини кўрсатди. Кейинчалик бу чизиқларни текширган олимлар номи билан Лайман ва Пашен сериялари дейилди. Бу серияларга мос келувчи чизиқлардаги тўлқинлар сони Бальмер формуласига ўхшаш, лекин 2^2 ўрнига тўғри келадиган I^2 ва $З^2$ қўйилган формулалар билан ифодаланади. Шундай қилиб, водород спектрини қуйидаги умумий формула билан ифодалаймиз;

$$\lambda = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2},$$

бу ерда; n_x ва n_2 бутун сонлар, бунда $n_2 > n_v$

Бошқа элементларнинг спектрлари. Чизиқ сериялари бошқа камма элементлар спектрларида борлиги аниқланган. Кўпчилик злементларнинг атом спектрлари жуда мураккаб тузилган бўлади. Водород спектридан фарқли ўлароқ бу ерда сериялар спектрининг ҳар хил соҳасида айрим-айрим жойлашмасдан, балки бир-бирини устига тушади. Лекин кейинги вақтда ўта сезгир аппаратлар билан олиб борилган илмий текширишлар, атом спектрларининг баъзилари аслида ёнма-ён ётган бир неча чизиқдан иборатлигини, яъни . м у л ь т и п л е т эканлигини кўрсатди.

3.5 Квант ва Н.Бор назарияси

М. Планк 1900 йилда қиздирилган жисмларнинг спектрлар] алоҳида тарзда тақсимланишини тушунтириш учун квант назарияни яратди. Бу назарияга мувофиқ энергия узлуксиз равишда ажралиб чиқмайди, балки майда бўлинмайдиган порциялар бнлан чиқди. Нурнинг бу энг кичик гюрцияси *квант* деб аталади ва уяинг катталиги тарқалаётган нурнинг тебраниш частотасига боғлиқ бўлади.

$$E = h\gamma;\ \gamma = \frac{C}{\lambda}$$

Ҳар қайси квант катталиги куйидаги Планк тенгламаси билан, ифодаланади:

$$E = h\gamma;\ \gamma = \frac{c}{\lambda}$$

бу ерд; λ- тўлқин узунлиги, С- ёруғлик тезлиги, Е- энергия квантя, *у*- тебраниш частотаси, *h*- 6,624 • 10~^{34} Ж-сек - Планк доимийси.

Демак, Планк тенгламасидан жисмнинг энергияси квантлар ҳолида (Е га каррали миқдорда) ўзгариши мумкин, деган хулоса келиб чиқади. М. Планк иазарияси тажриба натижаларига мос келди ва унинг тенгламаси табиат қонунларидан бири бўлиб қолди. Тенгламадаги Планк доимийси, ёруғлик тезлиги ва электрон заряди каби параметр билан ўлчаб бўлмайдиган фундаментал константалар жумласига киради.

Н. Бор назарияси. Нурланишнинг квант назарияси асосида Н. Бор Резерфорднинг атом тузилиш назариясини ривожлантирди. Резерфорднинг атом тузилиш назариясига кўра, электрон ядронинг электр майдонида доиравий орбита бўйлаб ҳаракатланиши вақтида нурланиб, доимо энергия йўқотиб туриши ва секин-аста ядрога яқинлашиб ниҳоят унга «қулаб» тушиши керак эди. Шу сабабли электрон ядрога яқинлашган сари нурланаётган ёруғликнинг частотаси доимо ўзгариши ва нурланишнинг умумий спектрига айланиши керак эди. Аммо кейинги олиб борилган илмий тадқиқотлар бу назарияни рад этди.

Демак, Резерфорд назарияси атомнинг барқарорлитини ҳам, чизиқли спектрлар мавжудлигини ҳам изоҳлаб бера олмади.

Н. Борнинг биринчи постулатига кўра электрон ядро атрофида фақат квантланган орбиталар бўйлаб айланади, бунда ҳаракат миқдори моменти *(mvr)* катталик жиҳатдан — га каррали бўлади, яъни

$$mvr = \frac{nh}{\pi 2}$$

бу ерда: r — орбита радиуси, *n* — бош квант сон: *n* = 1, 2, 3, 4, *v*— электроннинг ҳаракат тезлиги.

Бор назарияси квантланган орбита радиуси *(r)* ва ундаги электронни ҳаракат тезлиги *(v)* ни ҳисоблашга имкон беради. Орбита радиуси r --- 0,53 n^2A° га, ҳаракат тезлиги эса *v* — 2187 • 1/n км/сек га тенг. *n* шшг қийматларипи қўйсак: $r_1 : r_2 = 1^2 : 2^2$ ва ҳоказо.

Ҳисоблашлар қуйидаги жадвалда берилган:

n	1	2	3	4
r A°	0,53	2,12	■ 4,77	8,48
Радиуслар	1	4	9	16
нисбати	(Н)	(2^2)	(3^2)	***m***

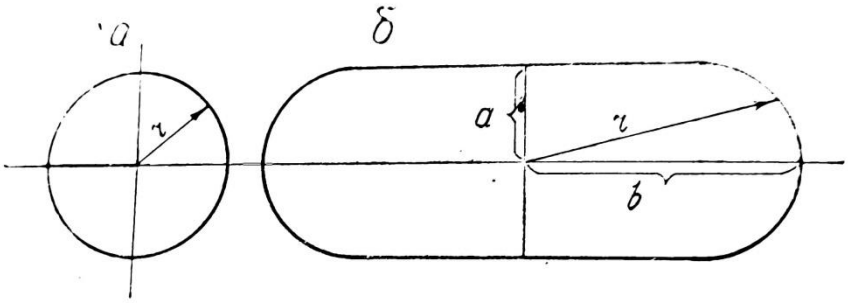
Н. Борнинг иккинчи постулатига кўра электрон квантланган орбиталар бўйлаб айланганида, атом энергия чиқармайди ва энергия ютмайди.
Электрон ядродан узоқроқ орбитадан ядрога яқинроқ орбитага ўтса, у ёруғликнинг бир квантига тенг энергия чиқаради. Бу квантнинг катталиги қуйидаги формула билан аниқланади;

$$E = h\gamma = E_{узок} - E_{якин}$$

Шундай қилиб, Борнинг водород атомини тузилиш назарияси юқорида айтилган икки постулатга асосланади.

Агар атомнинг энергияси минимал қийматга эга бўлса, электрон энг яқин орбита бўйлаб ҳаракат қилади; атомнинг бу ҳолати ғалаёнланмаган ҳолат дейилади. Қўшимча энергия қабул, қилган атом зса ғалаёнланган ҳолатга ўтади. Бу вақтда унинг электрони биринчи орбитадан ядродан узоқроқ орбиталарнинг бирига кўчади. Бинобарин, ғалаёнланган атомнинг энергияси, ғалаёнланмаган атомнинг энергиясндан ортикдир. Лекин, атомнинг ғалаёнланган ҳолати ниҳоятда қисқа муддатли. У секуннинг юз миллиондан бир улуши қадар оз вақт давом этади. Электронни қайси энергетик даражада жойланишига караб, атомнинг запас энергияси кЖ/моль ёки электрон-вольт (эВ) лар билан ифодаланади. Н. Бор назарияси водород атоми спектрининг турли соҳаларидаги айрим чизиқларнинг ҳосил бўлиш сабабини аниқ тушунтириб берди. Лекин Бор назарияси камчиликлардан ҳоли эмас. У спектр чизиқларининг магнит ва электр майдонида парчаланиш ҳодисасини водороддан бошқа элементларнинг спектрларида тушунтириб беролмади. Н. Бор назариясига мувофиқ, электронлар бир орбитадан иккинчи орбитага ўтганда энергиянинг ўзгариши спектр чизиқда акс этади. Бироқ спектрларни синчиклаб текшириш, уларнинг янада мураккаб тузилганлигини кўрсатди. Спектр чизиқларнинг ҳар қайсиси бир-бирига яқин турган икки чизиқ — дублетдан, дублетлар эса бир-бирига жуда яқин турган бир неча йўлдош чизиқлардан иборатлиги тасдиқланди. Кўп электронли атомларнинг спектрларида шундай спектр чизиқлар кўрсатилдики, уларни электроннинг бир орбитадан иккинчи орбитага ўтиши билан тушунтириб бўлиасди.

Бор назарияси спектрдаги бу мураккабликни изоҳлаб бера олмади. Шундан сўнг, Бор назариясини такомиллаштиришга ҳаракат қилинди. Бор назариясига биринчи ўзгаришларни немис олими Зоммерфельд киритди. Унинг фикрича, электронлар фақат доиравий орбита бўйлабгина эмас, балки эллипслар бўйлаб

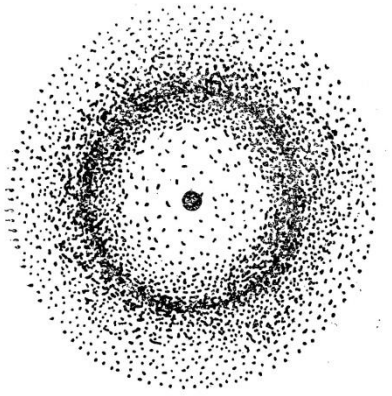


ҳам ҳаракат қилиши мумкин (7- расм). Шу сабабли электрон магнит майдонида маълум ҳолатдаги орбита бўйлаб айланади.

Демак, Зоммерфельд фикрича электроннинг ядро атрофида айланиши уч квант сон билан характерланиши керак; n — асосий ёки бош квант сон, l — ёнаки квант сон, m — магнит квант сон. Лекин бу билан Н. Бор назарияси «тугалланмади», у фақат бир электронли атом ва ионлар учун қўлланилнб, кўп электронли атомлар ва молекулалар тузилишини изоҳлай олмади. Бу назария кейинчалик тўлқин-механик назария билан алмаштирилди.

3.6 Электроннинг иккиюзлама (дуалистик) табиати

Электронлар — худди микрообъект каби айни вақтда корпускуляр ва тўлқин хоссасига эга, «яъни электрон заррачагина эмас, тўлқин ҳамдир».



8- расм. Электрон булут.

Электрон масса сифатада ўз ядроси атрофида катта тезлик билан ҳаракат қилади, тўлқин сифатида эса ядро атрофидаги бутун фазо бўйлаб ҳа-ракатланади,

натижада турли зичлик-ка эга бўлган электрон булутни ҳо-сил қилади. Энг кўп электрон булут эса электроннинг шу орбита бўйлаб кўп ҳаракат қилаётганлигини кўрсатади. Бу орбитанинг радиуси "Н. Бор таклиф этган электрон радиусига тенг, яънн $г = 0{,}53/г^3$ (8- расм).

Бу принцип Де-Бройль тенгламасида ўз ифодасинн топди:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

бу ерда: h— Планк доимийлиги, m — заррача массаси, v — заррачанинг ҳаракат тсзлиги, X— ҳаракат натижасида ҳосил бўла- « диган тўлқипнинг узунлиги.

Бу тенглама табиатдаги ҳар қандай заррача учун мос келади ва тўлқин узунлиги X билан характерланадиган майдонга массаси m бўлган микрозаррача тўғри келишини кўрсатади. Демак, элеккорпускула (заррача) сифатида ўз ядроси атрофида катта ' $^{T\wedge 01}$ик билан ҳаракат қилади, тўлқин сифатида эса ядро атрофидаги X^{C3J}VH хажм бўйлаб ҳаракат қилади. Бу орбитанинг радиуси Н. Бор хисоблаб топган радиусга тўғри келади.

3.7 Шредингер тенгламаси

Электроннинг тўлқин хсссгсига эга бўлиши унинг атомдаги яоакати ҳақида йиғилган тушунчаларни қайта кўришга олиб елди Ўша вақтда электроннинг атомдаги ҳаракатини ва тўлқин табиапи эканлигини ўз ичига оладиган назария яратиш керак эди. Квант(тўлқин) механикаси деб номланган бу назария кейинчалик В Гейзенберг, Э. Шредингер, П. Дирак, М. Борн ва бошқа бир канча олимларнинг илмий ишлари натижасида пайдо бўлди. Гей-зенбергнинг ноаниқлик принципига кўра электрон импульси ёки тезчиги қанчалик аниқ ўлчанса, унинг координаталари шунчалик» ноаниқ ўлчанади. Шунинг учун ҳам энергияси маълум электрон-нинг координаталарини аниқ айтиш мумкин эмас.лекин бироржой-да электроннинг бўлиб туриши эҳ.тимоллиги ҳақида фикр юритиш мумкин.

Шредингер электроннинг атом ичидаги ҳаракатини тик тўлқин деб қабул қилди ва бу ҳаракат тенгламасига Де-Бройль принципини киритиб, квадратга кўтарилган қиймати электроннмнг фазода бўлиб туриш эҳтимоллигини тавсифлайдиган тўлқин функция учун тенглама ҳосил қилди. Бундай тўлқинни тавсифлаш учун қуйидаги дифференциал тенгламадан фойдаланилади:

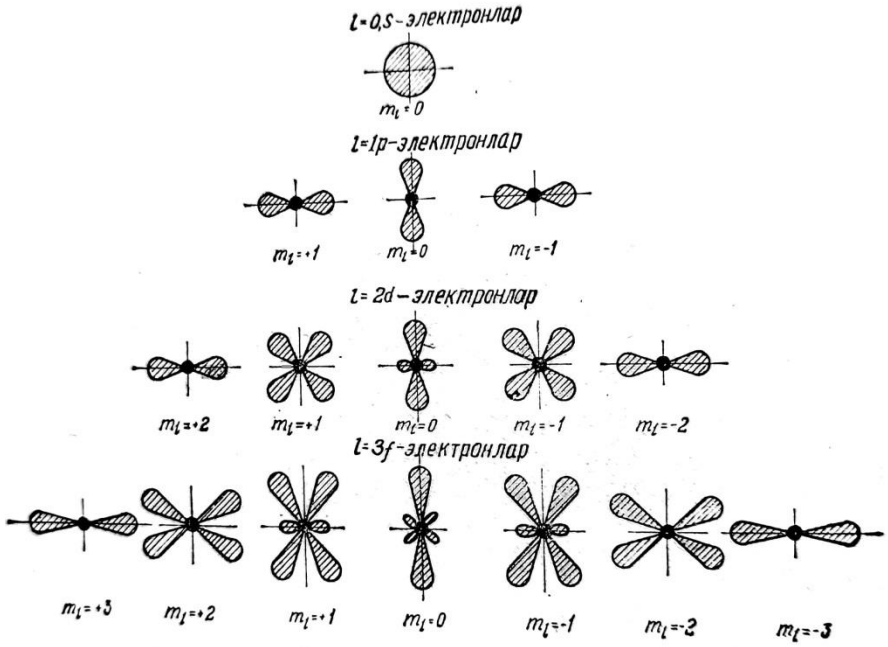
$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

$$\text{ёки } \Delta^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

$$\text{агар тенгламани } \frac{h^2}{8\pi^2 m} \text{ га булсак}$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta^2\psi + E\psi - V\psi = 0$$

бу ерда: m — электроннинг массаси, h— Планк доимийси, E — электроннинг тўлиқ энергияси, V — электроннинг потенциал энер-гияси, д — Лаплас оператори, \|\|> — Пси функцияси. Бу функция узлуксиз бўлиши керак ва у E — маълум қийматларида ечимга эга. У электроннинг атомдаги ҳолатини ва электронни ядро атро-фидаги фазонинг бирор нуқтасида бўлиш эҳтимоллигини ҳисоблаб топишга имкон беради. Ядро атрофидаги фазо кейинчалик атом орбитал деб номланди. Электрон бирон атом орбитални эгаллаб электрон булутини ҳосил қилади. Бу электрон булути битта атом-даги электронлар учун ҳар хил формага эга бўлиши мумкин. Электрон булутларнинг формалари атом орбиталарга ўхшаш, шунинг учун ҳам уларни электрон орбиталар ҳам дейилади ва улар қуйидаги кўринишларга эга (9- расм).

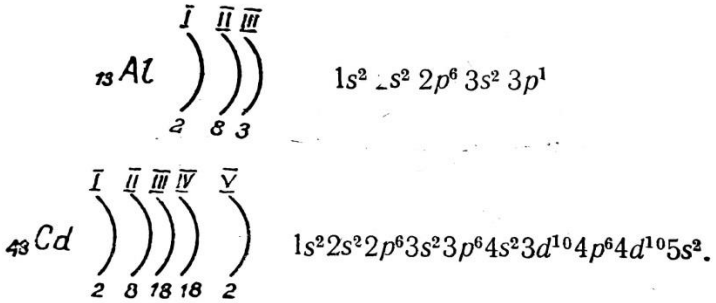


9- расм. Электрон булутларнинг формалари.

3.8 Атомларнинг электрон формулалари

Атомдаги электронларнинг тақсимланиши электрон формула тарзида кўрсатилади. Электрон формулани ёзиш учун элемент-иииг даврий системадаги тартиб номерини ва қайси даврда жойлаш-ганини билиш керак, чунки элементнинг тартиб номери электрон-лар сонини, давр номери эса

элемент атоми электронлярпинг нечта энергетик поғоналар бўйлаб ҳаракат қилаётганлигинн кўрсатади. Электрон формулаларда s, *p, d, f* ҳарфлар билан электронларии энергетик поғоначалари, ҳарфлар олдидаги сонлар билан электрон-**ни** қайси энергетик даражада жойлашганлиги ва ҳарфнинг юцори ўнг қисмидаги сонлар эса шу поғоначадаги электронлар сонини кўрсатади. Масалан, 6 p^3 олтинчи энергетик даражашшг *p*- поғо-начасида учта электрон жойлашганлигинл кўрсатади. Буни алюми-ний ва кадмий элементларига тадбиқ этиб, уларнинг электрон формулаларини ёзамиз:



Электронларнинг квант сонлари

Электроннинг ҳолатини асосан унинг энергияси характерлайди. Электрон энергияси, нур оқими заррачаларининг энергияси каби, <Ьақат дискрет, яъни квантланган қийматларга эга бўлади. Ҳара-катдаги электрон фазода учта (учта координаталар ўқига тўғри келадиган) эркинлик даражага эга. Электроннинг атомда бўлиши тўлқин функцияси квадрати (Ч$^{/2}$) билан ифодалангаплиги учун, бу фуикциянинг қиймати ўз навбатида уч катталикка *(n, I, tn)* боғлиқ. Бундан ташқари, электрон яна битта қўшимча эркиилик даражасига, яъни спин-квант сонига эга. Демак, атомда электрон ҳолатини тўлиқ ифодалаш учун тўртта параметр керак экан. Бу параметрлар квант гоилари дейилади. Квант сонлари ҳам, элек-трон энергияси каби исталган қиймат қабул қилмасдан, фақат маълум қийматларга эга бўлади.

Бош квант сон — *n*- электроннинг умумий энергия запасини ёки унинг энергетик даражасини ифодалайди. Бош квант сон 1 дан -7 гача бўлган барча

бутун сонлар қийматига эга бўлиши мумкин. Агар электрон ядро майдонида бўлса, бош квант сони бирдан еттигача бўлган қийматни қабул қилади (элсментнинг даврий системада турган давр номерига қараб). Энергетик даража сонлар билан ёки бош квант сонига тўғри келадиган ҳарфлар билан белгиланали.

Бош квант сони	1	2	3	4	5	6	7
Даража ишораси	K	L	M	N	O	P	Q

Орбитал (ёнаки) квант сон — *l*-электроннинг поғоначадаги энергетик ҳолатини, электрон булут шаклини характерлайди. У электрониинг қандай орбита бўйлаб ҳаракат қилаётганлигини кўрсатади.

Квант қаватларда қаватчаларнинг сони бош квант сонининг номерига тенг. Орбитал квант сони нолдан *n* — 1 гача бўлган барча бутун сонлар қийматига эга бўлади. Масалан, бош квант сони *n*= 4 бўлса, *l = 0,* 1, 2, 3 қийматга эга бўлади. Демак, тўртинчи квант қаватда тўртта қаватча бўлади. Бу қаватчалар *s, p, d, f* харфлари билан белгиланади.

l нинг сон қиймати	0	1	2	3	4	5
ҳарф белгиси	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*

Қаватчалардаги электронлар s, *p, d, f* электронлар дейилади.

Орбитал квант сони / = 0, 1, 2, 3, яъни тегишлича s, *p, d, f* бўлганда даврий системадаги барча элемгнтларнинг электрон фор-муласини ёзиш мумкин.

Биринчи энергетик поғонада битта поғоиача *(n*= 1, *l* = 0)

Иккинчи энергетик поғонада иккита поғонача *(n* = 2, *l* = 0, 1)

Учинчи энергетик поғонада учта поғонача *(n* == 3, *l* = 0, 1, 2)

Тўртинчи энергетик поғонада тўртта поғонача *(n*= 4, *l* = 0, 1, *2,* 3) бўлади. Ҳар қайси энергетик поғонадаги электронлар сони $2n^2$ билан, поғоначадаги электронларнинг максимал қиймати эса *(21* + 1) • 2 билан аниқланади. У вақтда электронларнинг максимал қийматлари: s = 2; *p* = 6; *d* = 10; *f* = 14 га тенг. s электрон қаватниг максимал сиғими 2 га тенглигини билиш учун *(21* + 1) • 2 формулага s нинг қийматини, яъни 0 ни қўямиз. У холда (2 •0 + 1) •-2=2 га тенглиги келиб чиқади. Қолганлари ҳам шу усулда топилади.

Магнит квант сони — m-электронларнинг магнит моментини характерлайди ва электрон булутининг магнит майдонига нисбатан йўналишини кўрсатади. Магнит кванг сони бутун сонларпи мусбат ва манфий қийматларини ҳамда нолни, яъни орбитал квант сонининг ҳам мусбат ва ҳам манфий қийматларини қабул қилади. Масалан:

l =0, m=0 битта қиймат

l =1, m=+1, 0, -1 учта қиймат

l =2, m=+2, +1, 0, -1, 2 бешта кинмат

l =3, m=3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 еттита қиймат

Магнит квант сонининг қиймати, бу айни электрон иоғоначага тўғри келадиган энергетик ҳолатлар сони бўлиб у *(21* + 1) қийматга эга. Демак, s-поғоначада битта, *p*-поғоначада учта, d-поғоначада бешта, f-поғоначада еттита энергетик ҳолат бўлади. Энергетик ҳолатни энергетик ячейка билан, электронларни ячейкалардаги стрелкалар (||) билан ифодалаш қабул қилинган. Энергетик ячейка схематик тўғри тўртбурчак □ орқали кўрсатилади.

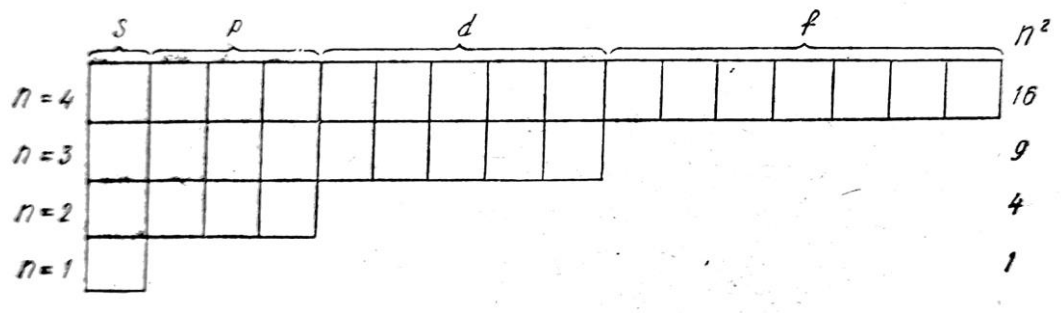
Спин* квант сони—s-электроннинг ички ҳаракатини характерлайди. Спин квант сон электрон ўз ўқи атрофида айланишидаги магнит моменти билан боғлиқ, у икки қийматга, электронни ядро атрофида магнит-майдонга параллель ёки антипараллел ҳаракатига қараб +1/2 ва —1/2 қийматга эга бўлади. Демак, энг кўпи билан 14 қийматга эга бўлиши мумкин.

Икки электроннинг учта квант сони *(n, l, m)* бир хил, лекин қарама-қарши **(**↑↓) ли бўлса жуфтлашган, агар тўйинган спинли бўлса (↑↑**)** жуфтлашмаган электронлар дейилади.

3.9 Паули принципи

Юқорида кўп электронли атомларнинг электрон қаватларини тузилиши кўрилган эди. Ҳамма элементлардаги атом орбиталлар водород атоми каби тузилган. Шунинг учун ҳам кўп электрон-ли атомларда электрон ҳолатларини квант сонлар: *n, I, m, s* билан кўрсатиш мумкин.

АТОМ орбиталларни электронлар билан тўлиш тартиби олдин кичик поғоналарда, сўнг юқори поғоналарда бўлади (10- расм).



10- расм.

Бу ерда атом орбиталлари шартли график кўринишида тасвирланган. Квант поғоналардаги атом орбитал (поғанача) лар. *Спин инглизча сўз бўлиб, урчуқ

деган маънони билдиради. Хар қайси поғонадаги орбиталлар сони *n* = 1, 2, 3, 4 қийматларни кабул қилганда поғоналардаги орбиталлар сони тегишлича 1, 4,. 9,16 бўлади. Чунки поғонадаги орбиталлар сони $N = n^2$ формула билан ифодаланади.

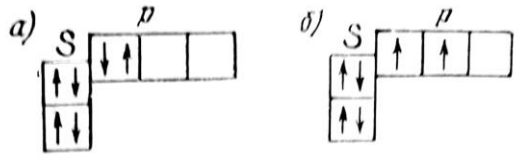
Атом орбиталларни электронлар билан тўлиши Паули принципига бўйсунади". *атомда тўртала квант сонлари бир хил бўлган икки электроннинг бўлиши мумкин эмас.*

Демак, атомда битта энергетик холатда икки электрон бўлмайди. Масалан, икки электрон учун учта *(n, l* ва *m)* квант сонлари бир хил бўлса, фақат икки қийматга эга бўлган спин квант сони ҳар хилдир. Демак, ҳар қандай атом орбиталда қарама-қарши спинли иккитадан ортиқ электрон бўлмайди.

Паули принципи поғоначада максимал бўлиши мумкин бўлган электронлар сонини аниқлаб беради, яъни битта s-орбиталда иккита электрон (s^2), учта /7-орбиталда олтита электрон (p^6), бешта *d* ва еттита / орбиталларда тегишлича ўнта ва ўн тўртта *(d^{10}* ва /^{14}) электрон бўлади.

3.10 Хунд қоидаси.

Атомнинг электрон конфигурациясини ёзиш, унинг тўлиқ ҳолатини ифода этмайди. Масалан, углерод атомининг электрон конфигурациясидаги $ls^2 2s^2 2p^2$ иккита р-электронлар бир хил магнит квант сонига эгами ёки йўқми деган саволга жавоб беролмайди. Чунки иккинчи поғонанинг р-орбиталларда электроннинг жойланиши икки хил бўлиши мумкин:

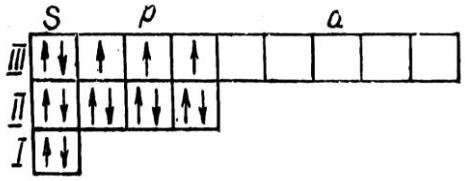


Биринчи (а) ҳолатда р-электронляр жуфтлашган, иккинчи (б) \ кўринишда ҳар бир электрон биттадан р-орбиталларга жойлашган. Бу ҳолатлардан қайси бири тўғри жойлашганлигини Хунд қоидаси тушунтириб беради. Бу қоидага биноан бирор поғоначадаги элсктронлар олдин шу поғоначадаги энергетик ячейкани тўлдиришга ҳаракат қилади, кейин эса қарама-қарши спинга эга бўлганлари электрон жуфти ҳосил қилади, яъни бирор поғоначадаги электронлар спин квант сон йиғиндиси максимал қийматга эга бўлишга интилади.

Углерод атоми учун «а» ҳолда р-электронларнинг спин квант сон йиғиндиси (+1/2, —1/2) нолга тенг, «б» ҳолда эса (+1/2, +1/2) 1 бирга тенг. Демак, Хунд қоидасига кўра углерод атомида орбитал ларнинг электронлар билан тўлиши «б» ҳол бўйича содир бўлади.

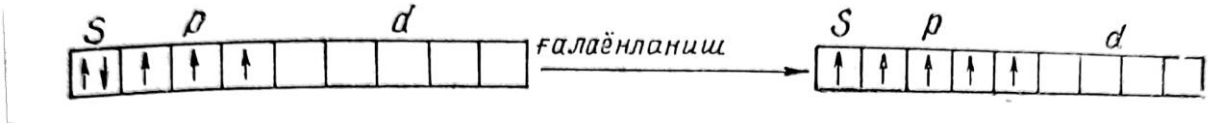
Гейтлер ва Лондон яратган спин назарияга мувофиқ химиявий боғ ҳосил бўлишида жуфтлашмаган электронлар иштирок этади ва уларни в а л е н т э л е к т р о н л а р дейилади.

Жуфтлашган электронлар валентли эмас, лекин потенциал нисбатда улар ҳам валентлидир. Масалан, фосфор элементининг электрон формуласи $ls^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Бу электронлар квант ячейкада Хунд қоидаси бўйича қуйидагича жойлашади:



Бу ерда фосфор уч валентли, чунки учта жуфтлашмаган (тоқ) электрони бор. Аслида фосфор химиявий бирикмаларининг кўпчилигида беш валентли. Фосфор беш валентли намоён қилиши учун ташқаридан энергия сарф қилиб, уни ғалаёнланган ҳолатга ўтказиш керак. Бу вақтда учинчи поғонадаги битта s-электрон энергия даражаси юқори бўлган d-орбиталга ўтади.

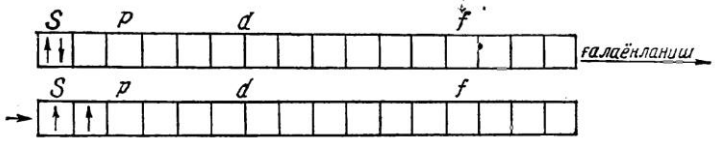
Бу ҳодисани электрон 3s ҳолатдан *3d* ҳолатга п р о м о т о р л а н г а н дейилади. Ғалаёнланган ҳолатда фосфор атомининг электрон формуласи қуйидагича ёзилади: $ls^2 2s^2 2p^s 3s^1 3p^s 3d^1$, ёки тўғрироғи $ls^2 2s^a 2p^6 3s^1 3p^1 3p^1 3p^1 3d^1$. Бунда атомнинг ғалаёнланнши натижасида ташқи қаватда жуфтлашмаган электронлар сони учдан бештагача ортади. Атомнинг ғалаёнланиши электронни битта поғона ичида промоторланиши натижасидир. Кўпинча график схемада ташқаридан олдинги электрон қаватлар кўрсатилмайди. Ғалаёнланган ҳолатдаги фосфор атоми қуйидагича ёзилади:



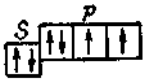
Поғоначалари бутунлай тўлган ва s^2, p^s, d^{10}, f^{14} электрон конфигурацияга эга бўлган атомларда ғалаёнланмаган ҳолатда жуфтлашмаган электрон йўқ, шунинг учун ҳам уларнинг валентлиги нолга тенг. Бунга иккинчи группанинг бош ва ёнаки группача элементлари ҳамда инерт газлар мисол бўлади. Уларда валент электронларнинг ҳосил бўлиши атомнинг ғалаёнланиш натижасидир. Масалан, кальций (Z = 20) элементининг ғалаёнланган ва ғалаёнланмаган ҳолатдаги электрон формуласи

ва уларни энергетик ячейкаларга жойланиши қуйидагича бўлади:

$$_{20}\text{Ca}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 \rightarrow \cdots 4s^2 \rightarrow 4s^{`} 4p^1$$



Агар бирор қаватда электронлар орбиталларни тўлиқ эгаллама-ган бўлса, бундай атомни ғалаёнлантириш мумкин. Бўш орбитал-лари бўлмаган атомни (масалан, кислород, азот, фтор) ғалаёнланти-риб бўлмайди. Масалан, кислород атоми учун *2d* поғонача бўл-магани учун жуфтлашмаган электронлар сони *(n)* доимо иккита бўлади:



Шунинг учун кислород ўз бирикмаларида икки валентлидир.

3.11 Атомларда электрон булутларнинг структураси. Энергиянинг минимумга интилиш (афзаллик) принципи.

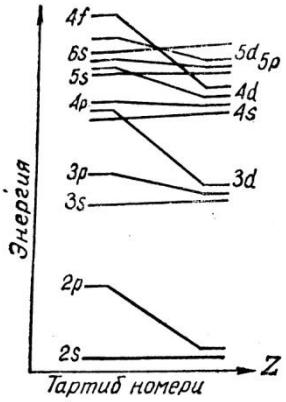
Энергетик поғоначалар ячейкаларининг электронлар билан тўлиши идеал тартибда, яъни ядрога яқин орбитал олдин, ядродан узоқдаги орбитал кейин тўлгандай бўлиб кўринади. Масалан: $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 3d \rightarrow 4s \rightarrow 4p \rightarrow 4d \rightarrow 4f$ ва ҳоказо.

Лекин, амалда, спектроскопик анализ, химиявий ва рентгеноскопик маълумотларга кўра бошқача тартибда жойлашиши аниқланган, яъни электронлар минимал энергия запасига эга бўлишга, ядро билан максимал боғланишда бўлишга интилади, буни энергиянинг минимумга интилиш (афзаллик) принципи дейилади. Бу принципга кўра агар пастки поғонада (ядрога яқин) энергияси кичик бўлган энергетик ячейка бўш бўлса, энергия запаси кичик бўлган электронга юқори энергетик поғонада ўрин йўқ, яъни улар яченкаларда қуйидаги тартибда тўлиб боради:

$$\underset{2}{\underline{1s^2}}\ \underset{8}{\underline{2s^2 2p^6}}\ \underset{8}{\underline{3s^2 3p^6}}\ \underset{18}{\underline{(4s^2 3d^{10})4p^6}}\ \underset{18}{\underline{(5s^2 4d^{10})5p^6}}$$

$$\underset{32}{\underline{(6s^2 5d^1 4f^{14})5d^{2-10}6p^6}}\ \underset{32}{\underline{(7s^2 6d^1 5f^{14})6d^{2-10}\ldots 7p^6}}$$

Бу*(s, p)* поғоначалар группалари Д. И. Менделеевнинг элементлар даврий системасига тўғри келадиган давр ичидаги орбиталларни электрон билан тўлишиш тартибини ифодалайди. Пастидаги сонлар (2, 8, 18, 32)эса шу даврдаги элемент атоми орбиталларини тўлишидаги электронлар сонининг йиғиндисидир. Юқоридаги формуладан ва 11- расм-дан кўринадики, 3*p*- погоначадан кейин орбиталларда электронларнинг тартиб-сиз жойланиши кузатилоди, яъни *3p*-поғоначадан кейин 3d орбитал тўлмасдан 4s-орбитали тўлади. Бунинг сабаби



шундаки, аргоннинг электрон конфигурациясига эга бўлган 4s- ва 3d-электронларни атом ядросида бир хилда экранлашмаганлигидир. 4s-орбитал атом ядрога ўтувчи, шунинг учун у ички электронлар билан кам ўтувчан 3d орбиталга қараганда кам даражада экранлашган бўлади.

4s-электронларни кам экранланиши уларнинг ядро билан мустаҳкам боғланишда бўлишини, 3d-электронларнинг экранланишининг кучайиши, уларнинг стабиллигини камайтиради. Натижада 4s-электронлар 3d поғоначадаги электронларга нисбатан кам энергия запасига (энергетик қулай шароитга) эга бўлади. Бироқ улар энергетик поғонада бир-биридан кам фарқ қилади. Электрон энергияси кам фарқ қиладиган поғоначалар орбиталларини конкурент поғоначалар дейилади (юқоридаги формулада қавс ичида берилган).

Ҳар бир поғона орбиталлари бош ва орбитал квант сонлари йиғиндисининг *(n +l*) ортиб бориши тартибида тўлиб боради. *(В. М. Клечковский коидаси).* Агар бош ва орбитал квант сонлар йиғиндиси бир хил бўлган турли поғоначалар бўлса, олдин бош квант сони-кичик бўлган поғонача, кейин орбитал квант сони катта бўлган поғонача тўлади.Фақат айрим ҳолларда, яъни 5*d*- ва 6d- электронларнинг айримлари 4f ва 5f электронлардан олдин жойлашади. Атомларнинг электрон тузилишининг шаклланиши ҳақидаги *(n -\- I)* қоида квант механик тушунчаларга асосланган.

Юқорида айтиб ўтилганидек, Д. И. Менделеев даврий системасининг ҳар бир давр элементларининг ташқи қавати ns^2 ёки $ns^2np^{e:}$-электронлар билан тўлади. Кўп электронли атомларнинг электрон қаватлари Клечковский қоидаснга мувофиқ

равишда тўлиб боради. Демак, айрим поғонадаги электронларниг максимал сони қуйидаги ифода билан аниқланади:

$$N_{max} = 2N_n = 2n^2$$

Бу ерда: N — поғонадагимумкин бўлган электронларни максимал сони, N_n — орбиталнинг умумий сони, n — бош квант сони.

Шундай қилиб, биринчи квант поғона *Қ*- қаватда *(n*= 1) 2 та,. *L*- қаватда *(n* = 2) 8 та, М-қаватда *(n* = 3) 18 та ва N-қаватда. *(n*= 4) 32 та электрон бўлади.

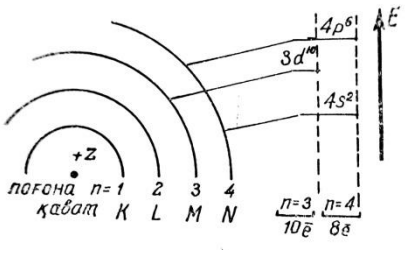
Энди кичик ва катта давр элементлар атомларида элекгронларнинг квант ячейкаларга тақсимланиш тартиби билан танишиб чиқамиз.

I давр элементларида К-қават фақат битта s-орбнталдан иборат. Унда битта ёки иккита электрон бўлиши мумкин. Даврий системанинг биринчи элементи водород атомининг К-қаватида битта электрон бор; водороднинг электрон конфигурацияси $1s^1$, инерт газ гелийнинг эса электрон конфигурацияси $1s^2$. Шу билан биринчи давр тугайди.

II давр элементлариниг ташқи электронлари L-қаватда бўлади. У s- ва p-орбиталларга эга. L-қаватда 8 тагача электрон жойлашиши мумкин. Биринчи электрон 2s-ҳолида жойлашади, бу эса «ишқорий элемент литийга тўғри келади, кейин s-орбитал иккинчи электрон билан тўлади (бериллий элементида). Кейинги олтита электрон p-орбиталларни тўлдиради (бор, углерод, азот, кислород, фтор ва инерт газ.неон). Неонда L-қават батамом тўлади. Иккинчи давр ташқи қаватининг электрон тузилиши — $2s^2 2p^e$ шаклида ёзилади.

III даврдаги янги М-қаватда s- ва p-орбиталларнинг тўлиш тартиби иккинчи даврдаги каби содир бўлади. III давр натрийдан бошланиб аргон билан тугайди. Неонга ўхшаб аргоннинг ташқи қаватида саккизта электрон бор. Учинчи даврнинг М-қавати, иккиичи даврнинг L-қаватидан фарқ қилиб d-орбиталларга эга, лекин улар учинчи даврда тўлмайди, чунки 3d-ҳолат энергиясн 4s- ҳолат энергиясидан катта. Шунинг учун олдин 45-поғонача электронлар би-лан тўлади.

IV давр иккинчи ва учинчи даврга нисбатан катта давр бўлиб унда 18 та элемент жойлашган. Бунда биринчи иккита электрон *(К* ва Са атомларнда) 4s-орбиталга жойлашади. Кейинги учиичи электрон М-қаватнинг d-орбиталларидан



12-расм

бирига жойлашади. Бу скандий элементининг электрони бўлиб, у d-орбиталлари тўлишини бошлаб беради.

М-қават батамом тўлганидан сўнг N-қаватни р-орбиталлари тўла бошлайди (12-расм). Бу қуйидаги формула билан ифодаланади: $4s^2 3^{10)} 4p^6$. Даврнинг охирги элементи — инерт газ криптоннинг ташқи қаватида *8та* электрон бўлади. Аммо IV даврда элементлар миқдори II ва III даврдагилардан 10 та кўп бўлса ҳам, ташқи қаватида 8 та (тугалланган) электрон бўлади. Шундай қилиб, тўртинчи даврда М-қават бутунлай *(n* = 3) тўлади. Унинг сиғими $N_{max} = 2n^2 = 2 \cdot 3^2 = 18$ та электрон, ҳақиқатда ҳам шундай бўлади. М-қаватнинг d-поғоначаси электронлар билан тўлганда кўп элементлар учун ташқи N-қават ўзгаришсиз иккита электрон билан қолади. Хром атомида (z = 24) бу тартиб бузилади, чунки бунда аввал d-поғонача икки электрон билан тўлади (Сг $ls^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$): булардан бири навбатдагиси, иккинчиси эса ташқи N-қаватдаги битта 4s электроннинг «қулаши» натижасидир. Бунда ташқи қаватда битта электрон қолади. Электроннинг «қулаши» энергетик жиҳатдан 4s ва *3d*- поғоначаларнинг бир-бирига яқинлигини кўрсатади.

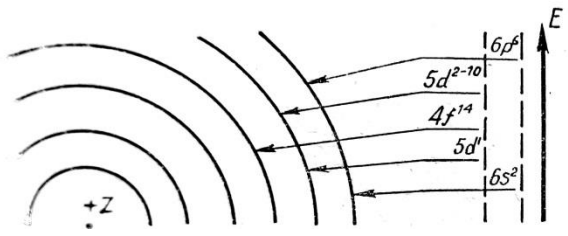
Электронни ташқи қаватдан олдинги — ички қаватга ўтиш ҳодисасини «қулаш» ёки «сакраш» дейилади. Бу жараён энергетик жиҳатдан қулай, чунки системанинг умумий энергияси камаяди. Хромдан кейинги d-элемент марганецда 4s орбитал $4s^2$ гача тўлади, сўнгра *3d* поғоначанинг тўлиши давом этади. d-элементлар қаторидаэлектроннинг«сакраши» мис элементида ҳам содир бўлади.

V давр тўртинчи давр каби иккита s-, олтита *р*- ва ўнта d-элементлардан иборат (ҳаммаси бўлиб 18 та). Бу элементлар атомларининг охирги ва охиргидан олдинги қаватларининг электронлар билан тўлиш тартиби тўртинчи давр элемент атомларидаги каби бўлади. Фарқи фақат шундаки, V давр элементлари атомларида янги ташқи энергетик поғона 0- қават ҳосил бўлади. Бешинчи давр *d*-элементларида электронларни «қулаш» сони тўртинчи даврдагига нисбатан кўпроқ кузатилади. Ниобий, молибден, рутений, родий, палладий ва платина атомларида электронларнинг «қулаши» кузатилади. Палладий атомида «иккиламчи қулаш» юз беради; унинг О-қаватида электронлар қолмайди. N-қаватнинг сиғими 32 электрон ($N_{max} = 2n^2 = 2 \cdot 4^2 = 32$) бўлса ҳам, лекин у 18 та электрон ($...4s^2 4p^6 4d^{10}$) билан тўлади. Демак, /V- қават охиригача тўлмайди. N-қаватнинг f-поғоначаси олтинчи давр элемент атомларида электронлар билан тўлади. Демак, *V* давр атом орбиталларини электронлар билан тўлиш тартиби қуйидаги формула $5s^2 4d^{l0} 5p^6$ билан ифодаланади.

VI даврда элементлар сони 32 тага етади. Давр иккита s-элемент; цезий ва барий билан бошланади. Бу элементлар атомларида электронлар ҳисоб бўйича олтинчи бўлган ташқи Р-қаватнинг s-поғонасига жойлашади. Олтинчи даврда О-

қаватнинг *d*- поғоначаси электронлар билан тўлиб боради. Лекин, дастлаб лантан элементида (Z = 57) d-поғоначага битта электрон жойлашади (13- расм). Кейин эса ташқаридан учинчи N-қаватнинг f-поғоначаси ўн тўртта электрон билан тўлади. Церийдан то лютеций *(Z* = 58—71) гача бўлган 14 та элемент 4f оиласини ташкил қилади. 4f-элементларнинг ҳаммаси металлар бўлиб, лантаноидлар номи билан аталади (13- расм). N-қаватнинг f-поғоначаси 14 та электрон билан тўлган дан сўнг, О-қаватнинг d-поғоначасида бўш қолган 9 та энергетик поғонача яна тўла бошлайди. Бу гафний (Z = 72) дан симоб (Z = 80) гача бўлган элементлардир. Фақат шундан кейингина Р-қават етишмаган олтита р-электрон билан тўлади, бу таллий (Z = 81) дан радон (Z = 86) гача бўлган элементлардир (13-расмда $6p^6$ билан ифодаланган).

f-элементлар оиласида ҳам электроншшг «қулаш» ҳодисаси кузатилади. Лекин уларда d-элементлардаги каби электронлар ташқи қаватдан ташқаридан олдинги қаватга ўтмасдан, ташқи қаватдан ташқаридан учинчи бўлган қаватга (церий ва тербий элементларида) ўтади, инерт газ радонда ташқи электрои қават одатдагидек 8 та электрон билан тўлади.



13-расм

VII давр аввалги даврлардан фарқ қилиб, тугалланмаган давр ҳисобланади. Унда 20 та элемент бор. Бу даврншг *d*- ва р-элементлари яратилмоқда. Қаватларининг электрон билан тўлиши олтинчи давр тартибини қайтарилади. 5f-элементлар актиноид (Z=90—103) лар дейилади. Уларнинг кўпчилиги фақат сунъий усул билан олинган.

Ташқи каватдаги $ns^2 + ns^2 - np^6$ кўринишнинг такрорланнцш элементларнинг ва улар бирикмаларининг химиявий ва физик хоссаларининг даврий равишда ўзгаришини кўрсатади. Бундай ўзгариш типик ишқорий металлар (s-элементлар) дан аста-секин галогенлар (р-элементлар) га ўтишда яққол кўзга ташланади. Демак, химиявий элементлар хоссаларини элементлар систимасида даврий равишда ўзгариши, қаватларни электронлар билан тўлишидаги даврийлик натижасидир. Даврий системанинг физик маъноси ҳам ана шунда. Ташқи электрон қават ўзгаришсиз қолиб, ташқаридан олдинги злектрон қават тўлганда элементларнинг химиявий хоссалари ҳам ўзгаради. Масалан, *d* элементларнинг ташқи қаватида иккита ёки битта электрон қолиб, ташқаридан олдинги кават тўлгани учун улар металлик хоссасини йўқотмайди. Агар икки ташқи қават ўзгаришсиз қолиб, ташқаридан учинчи бўлган қават электронлар

билан тўлса (f-элемент), элементларнинг хоссаси янада жуда кам ўзгаради. Шунинг учун ҳам лантаноидларнинг химиявий хоссалари бир-биридан кам фарқ қилади, бу эса уларни бир-биридан ажратишда маълум қийинчилик туғдиради.

Элементларни даврий системада жойланишига
кораб хоссаларики аниқлаш

Элементлар даврий системасида давр ва группа номерлари ўзгариши билан элементларнинг хоссалари ўзгаради. Иккита элементдан иборат биринчи даврдан бошқа ҳамма даврда чапдан ўнгга ўтган сари атомнинг электрон қобиғига ядро зарядднинг таъсири ортиши иатижасйда атомларнинг ҳажмлари аста-секин камаяди. Группаларда эса юқоридан пастга силжиган сари атомларнинг ҳажмлари ортиб боради. Асосий группача элементлари атомларининг- ҳажмлари ортиши билан улар ташқи энергетик орбитасидаги электронларини осон йўқотади. Элемент атоми ўзидан электрон йўқотса к а й т а р у в ч и (типик металлар), электронни бириктириб олса о к с и д л о в ч и типик металлмаслар бўлади. Демак, ҳар бир группанинг асосий группачасида юқоридан пастга силжиган сари элементнинг қайтарувчилик (яъни металлик) хоссаси ортади оксидловчилик хоссаси эса камаяди.

Айтилганлардан маълумки, даврий система билан элементларнинг атомларини тузилиши ва уларни химиявий хоссалари орасида узлуксиз боғланиш бор. Атомдан электроннинг узилиб чиқиши ва атомнинг мусбат ионга айланиши учун ташқаридан энергия сарф қилиниши керак, ана шу энергия — ўша атомнинг ***ионланши энергияси*** дейилади. Бу энергия қанчалик кичик бўлса, элемент шунчалик кучли қайтарувчилик хоссасини, яъни унда металлик характер шунча кучли эканлигини характерлайди.

Элементнинг металлмаслик хоссаси ***электронга мойиллик*** билан ўлчанади. Электронга мойиллик атомни электрон бириктиргандаги ажралиб чиққан энергия миқдорини кўрсатади. Ионланиш энергияси ва электронга мойиллнк эВ бирлиги билан ўлчанади.

Баъзи бир элементларнинг ионланиш энергияси ва электронга мойиллик қийматлари қуйидаги жадвалда келтирилган.

Элементлар	Ионланиш энергияси, эВ	Элементлар	Электронга мойиллилик, эВ
Li	-5,392	Li	0,593
Na	-5,139	F	3,45
K	-4,34	Cl	3,61
Cs	-3,85	Br	3,54
Be	-9,26	I	-3,29
F	-17,9		

Элементнинг нисбий оксидловчи-қайтарувчилигини атомнинг катталиги билан ёки унинг радиусини қийматига боғлиқлиги орқали ифодалаш мумкин. Кучли кайтарувчиларнинг атом радиус ўлчами катта, шунинг учун ҳам электрон ядро зарядига кам тортилади ва уни ядродан узиб олишга кам энергия сарф бўлади. Бошқа оксидловчиларга нисбатан кучлироқ оксидловчи радиуси кичик бўлган атомга эга.

Ҳар бир элемент бирор даражада металл ва металлмасдир, яъни қарама-қарши хоссалар бирлигини ифодалайди. Бу бирлик хоссасини *электрманфийлик* билан ифодалаш қабул қилинган. Электрманфийлик ионланиш энергияси ва электронга мойилликнинг арифметик йиғиндисидир. Масалан,

Элемент	F, эВ	Li, эВ
Ионланиш энергияси	17,9	-5,35
Электронга мойиллик	3,45	0,593
Электрманфийлик	21,35	5,943

Литийнинг электрманфийлигн бирга тенг (128=1) деб қабул қилинган. Баъзи элементларнинг нисбий злектрманфийлиги қуйидаги қийматлар билан ифодаланади.

Элементларнинг нисбий электроманфийлиги (Li = 1)						
H = 2,1	Be = 1,5	B = 2,0	C = 2,5	N = 3,0	O = 3,5	F = 4,0
Li = 1,0	Mg = 1,2	Al = 1,6	Si = 1,8	P = 2,1	S = 2,3	Cl = 3,0
Na = 0,9	Ca = 1,0	Ga =1,8	Ge = 1,3	As = 2,0	Se = 2,4	Br = 2,8
K = 0,8	Sr = 1,0	In = 1,5	Sn = 1,7	Sb = 1,8	Te = 2,1	I = 2,4
Rb = 0,8	Ba = 0,9	Sc = 1,3	Pb = 1,6			
Cs = 0,7		V = 1,3				

Даврий қонун ва элемеитларнинг дадрий системаси бизни ўраб турган оламнинг материаллигини, бирлигкни исботлайди, ҳамда диалектика методлари асосини билишнинг знг яхши далилидир. Буларга қуйидагилйр киради: а) модда ва ҳодисаларнинг ўзаро боғлиқлиги ва ўзаро қарамлиги, б) ҳаракат ва ўсишнинг тўхтовсизлиги, в) миқдорий ўзгаришларнинг нисбий ўзгаришга ўтиши, г) бирлик ва курашнинг қарама-қаршилиги ва бошқалар.

3.12 Атом ядросининг таркиби. Изогоп ва изобарлар

Олимлар Д. И. Иваненко ва Е. А. Гапон назариясига мувофиқ атом ядроси протон, нейтронлардан иборат. Протон *(р)* мусбат зарядланган элементар заррачадир. Унинг заряди $1,602 \cdot 10^{-19}$ к га, массаси $1,672 \cdot 10^{-27}$ кг га тенг. Нейтрон *(n)* эса электронейтрал заррачадир. Унинг массаси тахминан протон

массасига, яъни 1,674• 10^{-27} кг га тенг. Протон ва нейтронлар *нуклон (N)* лар деб аталади. Нуклон эса элементнинг атом массасига тенг, яъни:

$$N=p+n$$

Ядро заряди протонлар сонига тенгдир. Демак, элементнинг атом массасини ва тартиб иомерини билган ҳолда унинг ядросидаги нейтроплар сонини қуйидагича аниқлаш мумкин:

$$n=N-p$$

Ядрода протонлар билан нейтронларнинг бир-бирига нисбати енгил элементлар учун 1 : 1 бўлади, лекин элементларнинг тартиб «номери ортиб бориши билан нейтронлар сони ортиб боради. Элементнияг атом массаси ядронинг массасига тенг бўлиши керак, чунки электрон протондан 1836 марта енгил. Ядро массаси эса протон ва нейтронлар массаларининг йиғиндисига тенг. Текширишлар кўрсатадики, жуда кўп элементлар учун протон сонлари бир хил, лекин ундаги нейтронлар сони билан фарқ қиладиган атомлар бўлиши мумкин. Бундай ҳодисага шу элементнинг ***изотоплари*** дейилади. Элементнинг изотоплари даврий системада битта хонага жойлашади, лекин атом массалари билан фарқ қилади. Ҳар бир изотоп масса сони ва элементнинг тартиб номери билан ифодаланади. Изотопни ёзишда масса сони элемент символининг чап томони юқорисига, тартиб номери эса остига ёзилади.

Масалан, қўрғошиннинг изотоплари $^{206}_{82}Pb$ $^{207}_{82}Pb$ $^{208}_{82}Pb$ ёки кислороднинг изотоплари $^{15}_{8}O$ $^{16}_{8}$O; $^{17}_{8}$O шаклида ёзилади. Изотоп ҳодисасини кашф этилиши химиявий элемент тушунчасини қайта кўришга олиб келди. Ҳозирги вақтда химиявий элемент деб, мусбат зарядланган ядро заряди бир хил бўлган атомлар турига айтилади. Ҳар хил элементларнинг атом массалари бир хил, аммо ядро зарядлари (тартиб номери) ҳар хил бўлган атомлари *изобарлар* дейилади. Масалан:

$$^{54}_{24}Cr;\ ^{54}_{25}Mn;\ ^{54}_{26}Fe\ ёки\ ^{112}_{48}Cd;\ ^{112}_{49}In;\ ^{112}_{50}Sn$$

ва ҳоказо.

Ядро массасининг дефекти

Протонлар мусбат зарядли бўлганлиги учун, улар бир-биридан кулон кучи таъсирида қочади, протон ва нейтронлар ўртасида тортилиш кучи содир бўлиб, бунинг ҳисобига ядро ҳосил бўлади. Ядродаги заррачаларнинг таъсир кучига *ядро кучлари* дейилади. Ҳозирги вақтда ядро кучларининг табиати тўлиқ

ўрганилмаган. Лекин ядродаги заррачаларнинг боғланиш энергиясини ёки таъсир энергиясини ҳисоблаш мумкин.

Протон ва нейтронлардан ядро ҳосил бўлишида массани камайиши кузатилади. Бу камайишга *ядро массасининг дефекти (МД)* дейилади. Масалан; гелий ядроси ҳосил бўлишидаги масса дефектини ҳисоблаш керак бўлсин. Маълумки, гелий ядроси 2 та протон ва 2 та нейтрондан таркиб топган. Протон массаси — 1,007805 у. б. га тенг. Нейтрон массаси — 1,008665 у. б. га тенг. Ҳосил бўлгаи ядронинг массаси қуйидагига тенг бўлиши керак:

1,007805*2+1,008665*2=4,03194

Лекин гелий массаси 4,001506 га тенг. Бу ердан гелийнинг ядро массасининг дефектини топамиз.

MD=4,03194=4,001506=0,030434

Демак, у 0,030434 га тенг экан. Бу сон гелий атоми ядросининг масса дефекти дейилади.

Масса дефекти Эйнштейн яратган нисбийлик назариясига биноан $E = mc^2$ энергияни ҳисоблашга имкон беради. Ядрода нуклон боғланиш энергияси (7 МэВ) молекуладаги атомлар боғланиш энергиясидан миллион марта катта бўлади. Шунинг учун химиявий ўзгаришларда атом ядроси ўзгармай қолади.

3.13 Сунъий ядро реакциялари

3.14 Атом ядроларини ўрганишда сунъий ядро реакциялари кашф қилинган эди. Улардан биринчиси азот атомини альфа (гелий)! заррачалар билан бомбардимон (Резерфорд 1919 й.) қилиш натижасида водород атомининг ядроси олиниб, у протон деб номланди:

$$^{4}_{2}He + {}^{14}_{7}N = {}^{1}_{1}H + {}^{17}_{8}O$$

Бу ядро реакцияси натижасида норадиоактив кислород изотопи олинади.

1932 йили Лейпунский, Вальтер ва Сидельниковлар Харьковдаги илмий-текшириш институтида қуйидаги ядро реакцияеини амалга оширдилар:

$$^{1}_{1}H + {}^{7}_{3}Li = {}^{4}_{2}He$$

Литий ядроси протонбилан бомбардимон қилиниши натижасында гелий ядроси, яъни альфа заррача ҳосил бўлади.

Бериллий атомини а-заррачалар билан бомбардимон қилиш натижасида (1930 й.) янги нурланиш— зарядга эга бўлмаган заррача топилди ва уни нейтрон деб номланди:

$$^{4}_{2}He + ^{9}_{4}Be = ^{1}_{0}n + ^{12}_{6}C$$

М.С. Кюри ва Ф.Ж. Кюри радиоактив реакцияларни ўрганиб(1934й.) янги радиоактив изотопни сунъий усул билан олиш усулини топдилар. Масалан:

$$^{4}_{4}He + ^{27}_{13}Al = ^{30}_{15}P$$

Фосфор изотопи беқарор бўлиб, унинг ярим емирилиш даври Т = 3,25 мин. У қуйидаги реакция билан емирилиб, кремний изотопини ҳосил қилади:

$$^{30}_{15}P = e^{+} + ^{30}_{14}Si$$

Сунъий «радиоэлементлар» ҳар хил тажрибалар олиб боришда, оддий химиявий анализ усулларини қўллаш мумкин бўлмаган ҳолларда, жуда кенг кўламда қўлланшшоқда.

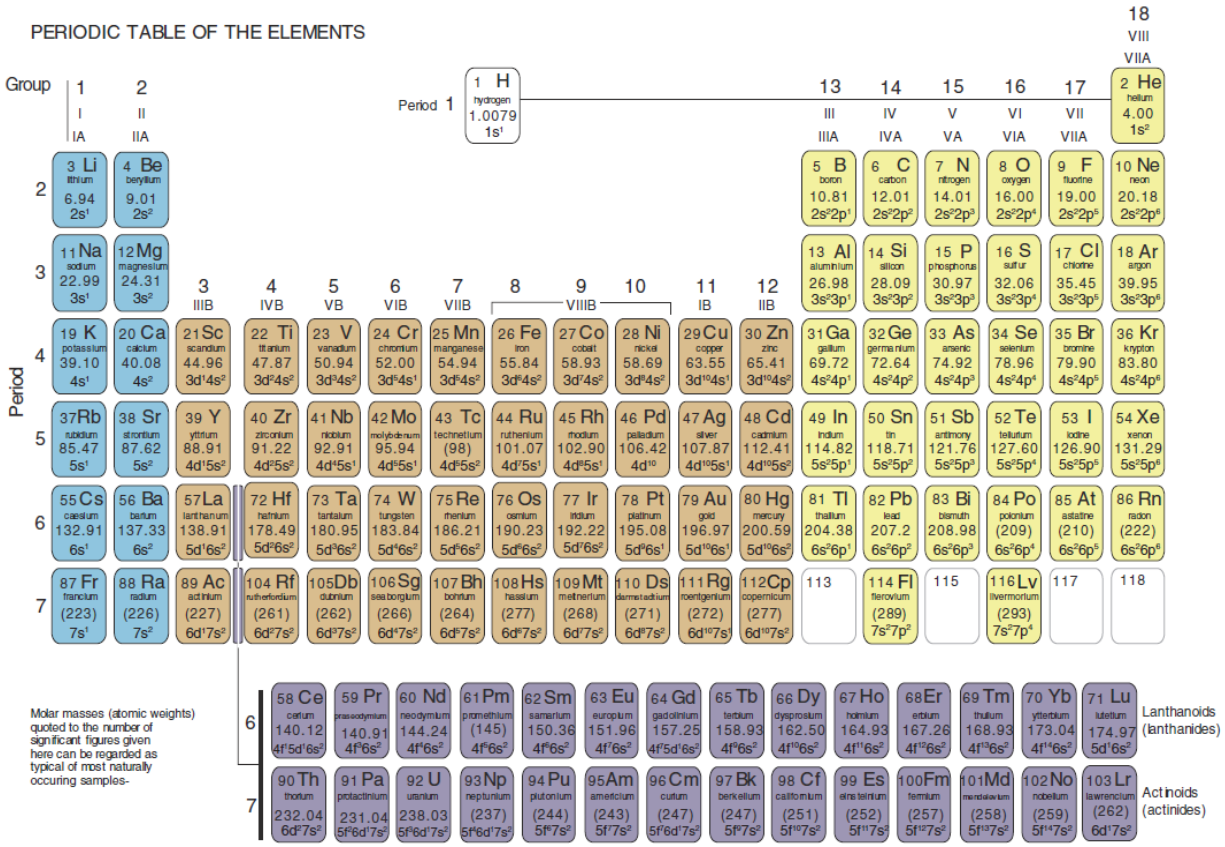
Радиоактив изотопларнинг бу усулда қўлланиши «белгиланган (нишонланган) атом» методи деб аталади. Бу методнинг моҳияги шундан иборатки, текширилаётган элементга жуда оз миқдорда сунъий равишда олинган изотоп қўшилади.

Ҳозирги вақтда сунъий радиоактив изотоплар кўп миқдорда ва хар хил ядро реакторларида олинади. Масалан, ^{14}C — углероднинг радиоактив изотопи— радиоуглерод азотдан қуйидаги ядро реакцияси билан олинади:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n = ^{1}_{1}p + ^{14}_{6}C$$

Унинг ярим емирилиш даври тахминан 6000 йил. «Белгиланган ятом» методи металлар дефектини, яъни металл труба, пластинка ва бошқаларнинг қалинлигини аниқлашда қўлланилади.

3.14 Даврий қонун ва элементлар даврий системаси



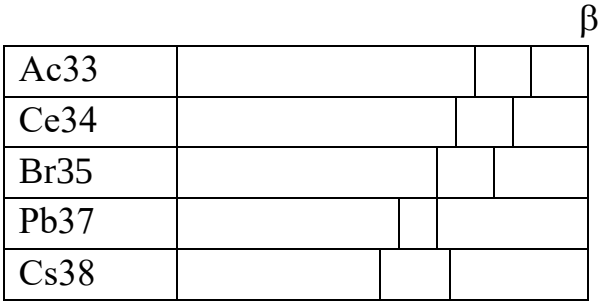
XIX аср бошларида элементларни алоҳида синфларга ажратиш қийин эди. У даврда элементларнинг сони кам бўлганлиги билан бир қаторда элементларнинг атом массаси, физик ва кимёвий хоссаларининг маълум қонуният асосида ўзгариши ҳали тўлиқ ўрганилмаган эди. Илмий изланишлар натижасида янгидан-янги элементлар кашф этилиши билан бир қаторда уларнинг хоссалари, атомларининг тузилиши ўрганиб борилди, баъзи элементларнинг аввалдан маълум бўлган табиий гуруҳларига ўхшаш элементлар гуруҳлари аниқлана борди. Элементлар ва уларнинг бирикмалари ҳақида тўпланган маълумотлар кимёгарлар олдига барча элементларни синфларга ажратиш вазифасини қўйди. А.Лавувзе (1789й), Берселлиус (1812 й), Деберейнер (1817 й), Гмелин (1843 й), Петтенкофер (1850 й), Дюма (1850 й), Петтенкофер (1850 й), Куртуа (1862 й), Нюлендс (1863 й), Мейер (1869 й) ва бошқа олимлар элементларни синфларга ажратишга уриниб кўрдилар. Аммо ҳеч ким кимёвий элементлар орасида мавжуд бўлган ўзаро узвий боғланиш борлигини аниқ кўрсата олмади.

Д.И.Менделеев ўзининг кўп йиллик чуқур илмий изланишларида элементларнинг бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятини, валентликларини, бирикмаларининг шакли ҳамда хоссаларини ўрганди ва улар орасидаги даврийликни кашф этди. Тажриба натижаларига асосланиб, даврий қонунни яратди ва уни қуйидагича таърифлади: **"Элементларнинг хоссалари, бирикмаларининг шакли ва хоссалари атом массаларига даврий равишда**

боғликдир". Бу қонун ўша даврда маълум бўлган барча элементларнинг атом массалари ортиб бориши билан уларнинг хоссалари 7 та, 17 та ва 31 та элементдан кейин қайтарилишини изоҳлаб берди. Демак, элементлар ва улар бирикмаларининг хоссалари маълум қонуният асосида даврий ўзгаради. Шунга асосланиб, элементларни маълум тартибда жойлаштириб, элементлар даврий системасини яратди.[10]

Атом тузилишининг мукаммал ўрганилиши натижасида даврий қонуннинг моҳияти яққол намоён бўлди, элементларнингн хоссалари даврий равишда ўзгаришини талқин қилишга, уларнинг даврий системада жойланиши билан кимёвий хоссалари орасида маълум боғланиш борлигини аниқлашга имконият яратилди. Даврий системада бир элементдан иккинчи элементга ўтилган сари атом ядросининг мусбат заряди ва электронлар сони ортиб боради. Бу ўз нав-батида кимёвий элементларнинг хоссаларининг ўзгаришига олиб келади. Демак, эементнинг тартиб номери шунчаки бир рақам бўлмасдан, балки унинг атом ядросининг мусбат зардини ва электронлар сонини билдиради. Шунга кўра ҳозирги вақтда даврий қонун қуйидагича таърифланади:"Э**лементларнинг хоссалари, бирикмаларининг шакли ва хоссалари уларнинг атом ядролари зарядига даврий равишда боғликдир".**

1913 йили инглиз олими Мозли рентген спектрларини ўрганиб, элементнинг тартиб номери оша борганида (даврий жадвалга мувофик) хар бир сериянинг чизиклари конуният асосида тўлкин узунлиги камайиш томонига сурилишини топди. Қуйидаги расмда мишякдан стронцийгача бўлган элементларда К сериянинг α ва β - чизикларини сурилиши кўрсатилган.



Тартиб сони билан жойланишига караб элементларнинг рентген спектрларидаги К- сериями чизикларининг сурилиши. Расмдан кўринадики, биринчи уч элемент учун сурилиш деярли бир хилдир.

Бром (Н 35) дан рубидий (Н 37) га ўтилганда, бир элемент колдириб кетилганлиги учун сурилиш икки баробар катталиги кўринади.

Рентген нурлари тўлкин узунлиги билан тегишлича элементлар тартиб номери орасидаги нисбат **Мозли** конуни номи билан малум ва у куйидагича

[10] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 20 p.

тарифланади: **Тўлкин узунлигининг тескари қийматининг квадрат илдизи катталиги элементлар тартиб номерига чизикли равишда боғлик бўлади.** Мозлининг ушбу конунига асосланиб элементларни оилаларга булиш имконияти пайдо бўлди.

3.15 Даврий системанинг тузилиши

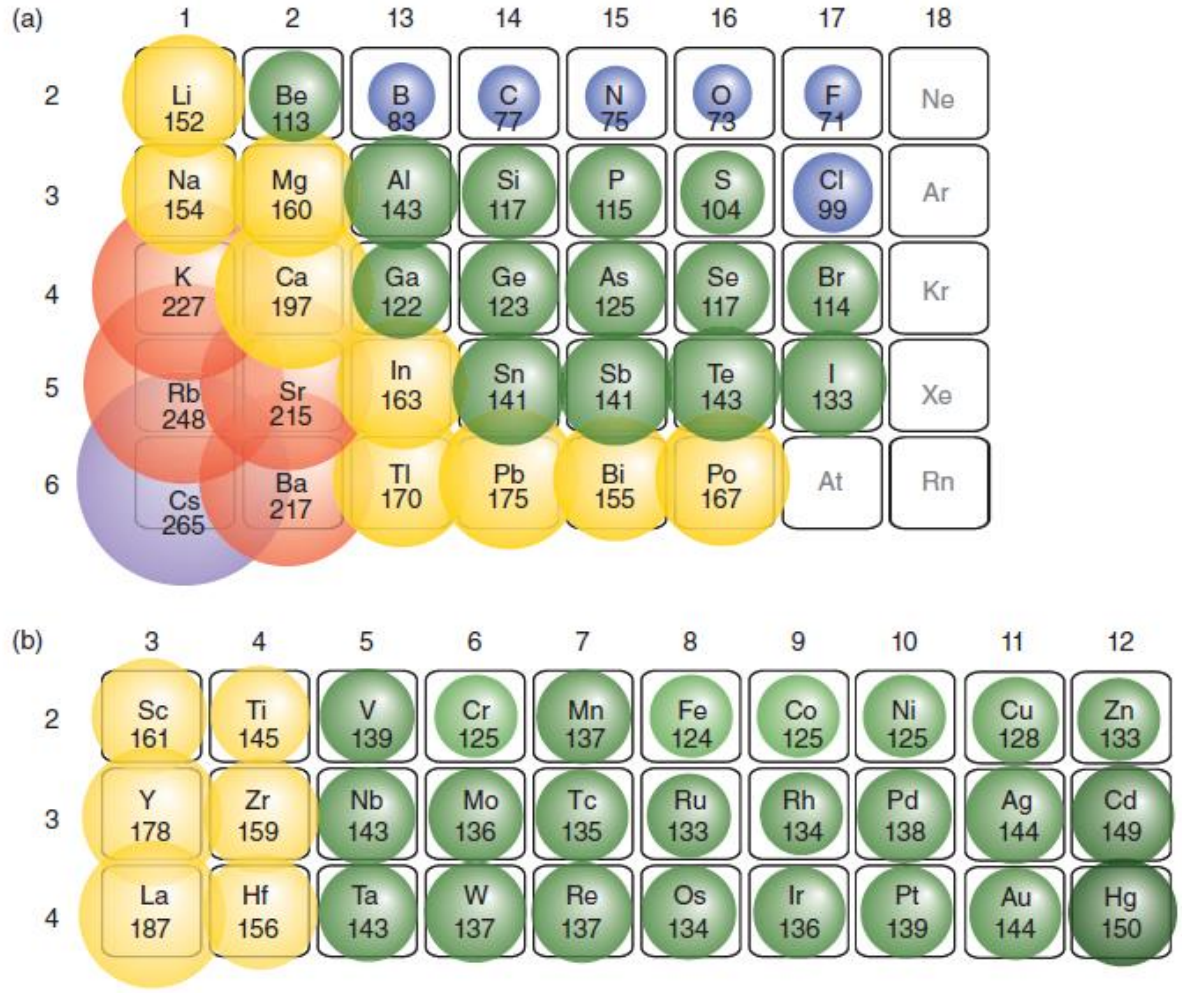
Элементлар хоссаларининг даврий равишда ўзгаришига асосланиб элементлар системаси бир неча даврга бўлинди. 1,2 ва 3-даврлар фақат бир қатордан тузилганлиги учун **кичик,** 4,5,6-даврларни **катта**, 7-даврни эса **тугалланмаган давр** деб атади. Биринчи даврда 2 та, иккинчи ва учинчи даврларда 8 тадан элементлар жойлашган. Тўртинчи ва бешинчи даврларга 18 тадан,олтинчи даврга 32 та элемент жойлашган, еттинчи давр эса ҳали тугалламагандир. Ҳар қайси давр (биринчи даврдан бошқа) типик металлардан (Li, Na, K, Pb, Cs, Fr) бошланиб, инерт газлар (He, Ar, Kr, Xe, Rn) билан тугалланади.[11]

Литийдан фторга ва натрийдан хлорга қараб элементларнинг металлик хоссалари камайиб, металлмаслик хоссалари эса ортиб боради. Инерт газлар эса даврлардаги типик металлмаслар билан типик металларни ажратувчи чегарадир. Биринчи даврда фақат битта водоридни гелий кейинги даврдаги типик элементлардан ажратиб туради. Демак, водород ҳам металл, ҳам металмаслик хоссаларга эга. Катта даврларда элементларнинг хоссалари кичик даврлардагига қараганда суст ўзгаради. Шу сабабли катта даврлар жуфт ва тоқ қаторларга бўлинган, чунки катта даврларда элементларнинг хоссалари қўшалоқ даврий ўзгаради. Катта даврларнинг жуфт қатор элементлари фақат металлар бўлиб уларда металлик хоссалари чапдан ўнгга ўтган сайин сустлашади, лекин тоқ қаторларда эса, металлик хоссалар янада заифлашиб, металлмаслик хоссалари ортиб боради. Икки қаторли тўртинчи ва бешинчи даврларда иккинчи ва учинчи даврлардан фарқ қилиб, оралиқ ўнлик элементларни ўз ичига олади, яъни тўртинчи даврдаги иккинчи элемент Ca дан кейин 10 та элемент (Sc-Zn декадаси) жойлашган бўлиб, кейин даврнинг 6 та элементи (Ga - Kr) жойлашган. Бешинчи давр элементлари ҳам шу хилда жойлашган. Олтинчи даврдаги иккинчи элементдан (Ba) кейин оралиқ декада элементлари (La-Hg) жойлашиши керак эди. Лекин, La элементи катагига 14 элемент Ce-Lu, сўнгра қолган асосий олти элемент (Tl-Rn) жойлашган.

Бу ҳолни тугалланмаган еттинчи давр элементларида ҳам кўрамиз. Чунончи, еттинчи даврдаги Ra элементидан кейин оралиқ элементларни Ac бошлаб беради, у турган катакка яна 14 элемент жойлаштирилган. Бунга сабаб, бу элементларнинг хоссалари зарядлари ортиб бориши билан жуда суст ўзгаришидир. Элементларнинг даврлар бойича бундай тақсимланиши

[11] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 279 p.

натижасида вертикал йўналишда бир-бирига ўхшаш элементлар оиласи вужудга келди. Бу элементлар оиласи гуруҳлар деб аталади. Ҳар қайси гуруҳ икки гуруҳга бўлинади. Типик элементлардан ташкил топган элементларни асосий гуруҳча деб аталади. Катта даврларда жойлашган оралиқ декада элементларини эса қўшимча гуруҳча деб аталади.



Асосий гуруҳча элементлари кимёвий хоссалари жиҳатидан қўшимча гуруҳча элементларидан фарқ қилади. Бу фарқ гуруҳдан гуруҳга ўтган сари ўзгариб туради, яъни биринчи гуруҳда асосий гуруҳча билан қўшимча гуруҳча элементлари хоссаларининг фарқи анча сезиларлидир. Гуруҳ номери ортиб бориши билан бу фарқ камаяди. Лекин еттинчи гуруҳга бориб фарқ жуда катталашади. Масалан: биринчи гуруҳнинг қўшимча гуруҳча элементлари Cu. Ag, Au пассив элементлар бўлиб, актив бўлган литий гуруҳчаси элементларидан кимёвий хоссалари жиҳатидан кескин фарқ қилади, учинчи гуруҳда эса, яъни асосий гуруҳча бўлган бор гуруҳчаси (B, Al, Ga, In, Tl) билан қўшимча гуруҳча бўлган скандий гуруҳчаси билан галогенларнинг кимёвий хоссалари орасида кескин фарқ бор. **Лантаноидлар ва актиноидлар** ўз хоссалари билан бир-бирларига яқин бўлганлиги учун улар иккиламчи қўшимча гуруҳга жойлаштирилган.

Ҳар қайси гуруҳ номери ўша гуруҳга кирувчи элементларнинг кислородга нисбатан энг юқори валентлигини кўрсатади. Лекин, мис гуруҳчасида, VII ва VIII гуруҳ элементларида бу қоидадан четга чиқиш кузатилади. Масалан, мис бир ва икки валентлик, олтин 3 валентлик VIII гуруҳнинг қўшимча гуруҳча элементларидан фақат осмий ва иридий 8 валентлик намоён қилади, VII гуруҳда фақат фтор бир валентлик намоён қилади. Бошқа галогенларнинг кислородга нисбатан юқори валентлиги еттига тенг бўлади. Водородга нисбатан валентликни асосий гуруҳча элементлари намоён қилиб, бу валентлик гуруҳ номерига тенг бўлади. Элементларнинг водородга нисбатан валентлиги 1 гуруҳдан IV гуруҳгача ортиб боради, IV гуруҳдан VII га қадар камайиб боради, уларнинг кислородга нисбатан валентлиги эса ортиб боради. Ҳар қайси гуруҳда металлмасларнинг кислородга нисбатан валентлиги билан водородга нисбатан валент йиғиндиси 8 га тенг бўлади. Ҳар қайси гуруҳда атом масса ортиб бориши билан элементларнинг металлик хоссалари кучайиб боради. Бу ўзгариш асосий гуруҳча элементларида яққол, қўшимча гуруҳча элементларида эса жуда суст кузатилади.

Демак, элементларнинг хоссалари - нисбий атом массаси, валентликлари, кислородли бирикмалари ва гидроксидларининг асос, амфотер ёки кислотали хоссага эга бўлиши ва ҳоказолар даврий системада давр ичида ҳам, гуруҳ ичида ҳам маълум қонуният асосида ўзгаради. Бундан ташқари даврий системада элементлар хоссаларининг ўхшашлигини уч йўналишда кузатиш мумкин:

1. Горизонтал йўналишда: элементлар хоссаларининг давр бў- йича ўзгаришида ўхшашлик кузатилади. Масалан, алюминий метали чап тарафда жойлашган магний металига асосли хоссалари билан ўхшаш бўлса, ўнг тарафда турган кремнийга эса кислотали хосса намоён қилиши билан ўхшаб кетади.
2. Вертикал йўналишда: даврий системанинг вертикал равишда жойлаш-ган элементлари гуруҳ бойича бир-бирига ўхшайди.
3. Диагонал йўналишда: даврий системада диагонал бўйича жойлашган элементлар ўзаро ўхшашлик намоён қилади.

Масалан: алюминий даврий системада диагонал бўйича бериллий ва германийга, кремний эса бор ва мишьякка хоссалари билан ўхшашдир ва ҳоказо. Шуларга асосланиб даврий системадаги элементларнинг физик ва кимёвий хоссаларини билган ҳолда номаълум элемент хоссаларини олдиндан айтиб бориш мумкин. Ҳозирги вақтда икки усул - Д.И.Менделеев ва солиштириб ҳисоблаш усуллари билан аниқланиши мумкин.

Менделеев усулида элементларнинг хоссасалари унинг атрофида жойлашган элементларнинг физик ва кимёвий хоссалари арифметик йиғиндисидан олинган ўртача миқдор билан аниқланади. Масалан, галлий, кремний, мишяк ва қалай нисбий атом массаларининг йиғиндиси 4 га бўлинса,

германийнинг нисбий атом массаси келиб чиқади. Яъни: (бу сон германийнинг нисбий атом массаси 75,6 га яқин келади).[12]

Ёки селеннинг чап ва ўнг тарафида турган мишяк ва бром HAs ва HBr таркибли водородли бирикмаларни ҳосил қилади, тепасида ва пастида жойлашган олтингугурт ва теллур элементларнинг H_2S, H_2Te водородли бирикмаларининг хоссаларини, яъни суюқланиш ва қайнаш температуралари, сувда эрувчанлиги, қаттиқ ва суюқ ҳолатдаги зичликлари миқдорининг ўртача арифметик йиғиндисини тўртга бўлиб, селеннинг водородли бирикмаси H_2Se нинг юқорида келтирилган хоссаларини аниқлаш мумкин. Бу усул ҳозирги пайтда хоссалари номаълум бўлган моддаларни аниқлашда кенг қўлланилади.

Солиштириб ҳисоблаш усулини М.Х.Карапетянц таклиф қилган бўлиб, бир-бирига қўшни элементларнинг турли хил бирикмаларининг физик ва кимёвий константаларини таққослаш орқали константаси номаълум моддани аниқлаш мумкин. Тўртинчи гуруҳ элементлари C, Si, Pb нинг олтингугурт билан ҳосил қилган CS_2, SiS_2 ва PbS_2 бирикмаларида, кислород билан ҳосил қилган CO_2, SiO_2, GeO_2, SnO_2 ва $Pb0_2$ бирикмаларида элемент билан олтингугурт ва элемент билан кислород атомлари орасидаги масофалар тортиб номерлари ўзгаришига боғлиқ ҳолда бир-биридан фарқ қилишини кўриш мумкин. Атомлараро, яъни Э-S ва Э-О масофалар қийматларининг боғлиқлигини маълум тартибда солиштириб, Ge-S ва Sn-S атомлари орасидаги масофани аниқлашимиз мумкин. Ҳар қайси элемент ўзининг маълум бир хоссаси билан бир-биридан қисман бўлсада фарқ қилади. Бу фарқлар анорганик кимёнинг тўлиқ курсини ўрганиш давомида кўриш мумкин.

3.16 Атом тузилиши ва элементларнинг даврий системаси

Элемент атомларининг электрон тузилиши билан уларнинг даврий системадаги ўрни орасидаги боғлиқликни кўриб чиқамиз.

Электронларнинг энергетик поғона ва орбиталлар бўйлаб жойланишини элементнинг электрон конфигурацияси деб аталади.

Атомда электронларни поғонашаларга тақсимлашда қуйидаги уч қоида назарда тутилади.[13]

1. Ҳар қайси электрон минимал энергияга мувофиқ келадиган ҳолатни олишга интилади (энергетик афзаллик қоидаси). Буни Клечковский таклиф қилган қуйидаги икки қоида асосида тушунтириш мумкин.

а) атомларда электронларнинг орбиталлар бойича тақсимланишида ҳар икки ҳолат учун n + l йиғиндиси кичик бўлса, шу ҳолатда энергия кичик қийматга эга

[12] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 274 p.
[13] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 282 p.

бўлади, натижада шу орбитал электронлар билан тўлади n - бош квант сони, l - орбитал квант сонлари);

б) агар бу ҳолат учун (n + l) йиғинди қиймат жиҳатидан иккита поғонада тенг бўлса, у ҳолда n - қиймати кичик бўлган орбитал электронлар олдинроқ тўлади.

Бу қоидаларни қуйидагича тушунтириш мумкин:

n	1	2	3	4
l	0	0,1	0,1,2	0,1,2,3
n + l	1	2,3	3,1,2	4,5,6,7
Орбиталлар	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f...

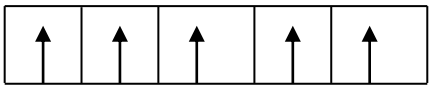
Жадвалдаги йиғинди қийматларига асосланиб атомда электронларни қуйидаги тартибда тақсимлаш мумкин:

1s < 2s < 2p <3s < 3p < 4s < 3d < 4p <5s < 4d <5p...

Демак, биринчи навбатда 1с орбитал, кейин 2с орбитал, кейин 2р, 3с ва ҳоказо орбиталлар электронлар билан тўлиб боради.

2. Электронларнинг жойланиши **Паули** принципига зид келмаслиги лозим. Бу принцип қуйидагича таърифланади. **"Бир атомда тўрттала квант сонининг қиймати бир хил бўлган иккита электрон бўлиши мумкин эмас".** Агар бир атомда n, l ва m квант сонларининг қиймати бир-бириникига тенг иккита электрон бўлса, улар тўртинчи спин квант сон m_c спинлари қарама-қарши йўналишга эга бўлиши билан фарқ қилади.

3. Айни поғоначада турган электронлар мумкин қадар кўпроқ орбиталларни банд қилишга интилади (Гунд қоидаси). Масалан, d поғонашадаги 5 та электронлар Гунд қоидасига мувофиқ



кўринишда ҳар бир поғоначага биттадан жойлашади.

Электронларнинг Паули принципи, Клечковский ва Гунд қоидаларига мувофиқ атомлардаги орбиталлар бойича тўлиб боришга қараб, ҳамма элементлар тўртта s**, p, d, f** оилага бўлинади[14].

s- оилага 1 ва II гуруҳнинг асосий гуруҳча элементлари, шунингдек водород ва гелий киради яъни, ташқи электрон қаватида битта s ёки s^2 электронлар бўлган элементлар s-**элементлар** деб аталади.

[14] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 274 p.

p - оилага III-VIII гуруҳларнинг асосий гуруҳча элементлари киради. Демак, ташқи қаватининг p-орбиталида 1 тадан 6 тагача p электронлари бўлган, яъни p^1 - p^6 бўлган элементлар **p-элементлар** деб аталади.

d оилага даврий системадаги лантаноид ва актиноидлардан ташқари барча қўшимча гуруҳча элементлари, яъни ташқи қаватдан битта олдинги энергетик d орбиталида 1тадан 10 тагача d- **электронлар** бўлган d^1-d^{10} элементлар киради.

f- оилани лантаноидлар ва актиноидлар ташкил қилади, улар атомларининг ташқаридан 1 та олдинги f орбиталида 1 тадан 14 тагача f- электронлар, яъни f^1-f^{14} электронлар бўлади. Шуларга асосланиб, даврий системасидаги элементлар атомларида орбиталларнинг электронлар билан тўлиб бориш тартибини кўриб чиқамиз.

Ҳар қайси қаватда жойланиши мумкин бўлган электронлар сони $X_n=2n^2$ формула билан белгиланади. Бу ерда n -қават номери. 1-қаватдаги электронларнинг энг кўп сони $X_n = 2\cdot1^2=2$ та, 2-қаватда $X_n = 2.2^2= 2\cdot4= 8$ та, 3-қаватда $X_n = 2\cdot3^2=2\cdot9+18$ ва, 4-қаватда $X_n = 2\cdot4^2 = 32$ тага тенг бўлади. Элементлар атомларидаги қаватлар сони даврий системадаги даврлар номерига, электронлар сони эса тартиб номерига тенг бўлади.

Биринчи элемент водороднинг тартиб номери z=1 га, электрон конфигурацияси 1s га, атом ядроси +1 га тенг. Шунга мувофиқ водород атоми кимёвий реакция натижасида ўзининг битта электронини бошқа атомларга бериб, мусбат ион ҳосил қилади. Лекин, биринчи қаватнинг электрон сиғими 2 га тенг бўлгани учун баъзи актив металлардан электрон олиб H^-, ионини ҳам ҳосил қила олади. NaH, KH, CaH_2, AlH_3 таркибли гидридлар бунга мисол бўла олади.

Иккинчи элемент гелий, унинг тартиб номери z=2 га, ядросининг заряди ҳам +2 га тенг. Унинг электрон конфигурацияси 1 s^2 бўлгани учун сиртқи электрон қавати тугалланган. Шунга мувофиқ гелий атомининг инерт эканлиги тўғрисида фикр юритишимиз мумкин.

Учинчи элемент литий атомининг электрон конфигурацияси $1s^2\ 2s^{1}\cdot2p^0$ кўринишида ёзилади.[15] Литий атомида гелийнинг тугалланган қавати сақланган бўлиб, унда учта электроннинг иккитаси жойлашади, учинчи электрон эса иккинчи қаватнинг s-орбиталига жойлашади. Иккинчи қаватда жойланиши мумкин бўлган электронларнинг энг кўп сони 8 га тенг. Шу сабабли, литий атоми барқарор ҳолатни олиши учун ташқаридан еттита электрон бириктириб олиши ёки битта электрон бериши керак. Лекин, еттита электрон қабул қилишдан кўра битта электрон беришда кам энергия сарфланади. Бу ҳолда унинг ички қавати сиртқи қават бўлиб қолади. Бу ҳолда литий атоми, литий Li^+ ионига айланади, яъни Li $1s^2 2s^{1}\cdot2p^o$ - 1e = Li^+ $1s^2\ 2s^o\ 2p^o$ бўлади.

[15] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 276 p.

Шунга ўхшаш

Be $1s^{2\cdot}2s^{2\cdot}2p^{o}$ -2e = Be^{2+} $1s^{2\cdot}$ $2s^{o\cdot}$ $2p^{o}$

B $1s^{2}\cdot 2s^{2}\cdot 2p^{1}$ -3e = B^{3+} $1s^{2\cdot}$ $2s^{o\cdot}$ $2p^{o}$ бўлади.

Тўртинчи элемент - углероднинг электрон конфигурацияси $1s^{2\cdot}2s^{2\cdot}2p^{2}$ дир. Лекин углерод атоми барқарорланиши учун иккинчи қаватдаги иккита s^2 ва иккита p^2 электронларини бериши ёки ўзининг электронлар сонини саккизга етказиш учун ташқаридан тўртта электрон қабул қилиши мумкин. Шунинг учун углерод атоми C^{+4} ва C^{-4} ионларини ҳосил қила олади, яъни

C $1s^{2\cdot}$ $2s^{2\cdot}$ $2p^{2}$ - 4e = C^{4+} $1s^{2\cdot}$ $2s^{o\cdot}$ $2p^{o}$

C $1s^{2\cdot}$ $2s^{2}$ $2p^{2}$ + 4e = C^{-4} $1s^{2\cdot}$ $2s^{2\cdot}$ $2p^{6}$

Улардан кейин келадиган азот, кислород, фтор элементларининг атомлари иккинчи қаватида электронлар сони биттадан ортиб боради. Ниҳоят, иккинчи даврнинг саккизинчи элементи ҳисобланган неон атомида

р - электронлар сони 6 тага етади, натижада саккизта электронга эга бўлган иккинчи тугалланган қават ҳосил бўлади. Неон атомининг электрон конфигурацияси $1s^{2}$ $2s^{2}$ $2p^{6}$ шаклида ифодаланади. Демак, бу элементлар кимёвий реакция вақтида ўзига электронлар қабул қилиб ташқи қаватидаги электронлар сонини саккизтага етказганда уларнинг электрон конфигурацияси неонникига ўхшаш ҳолатни эгаллаб барқарорлашади.

Учинчи давр элементи ҳам реакция вақтида ўзининг ташқи қаватидаги барча электронларни берса, унинг атоми ҳам неон конфигурациясини эгаллаб барқарорлашади.

Na $1s^{2\cdot}$ $2s^{2\cdot}$ $2p^{6\cdot}$ $3s^{1}\cdot 3p^{o}$ $3d^{o}$ -1e = Na^{+} $1s^{2}$ $2s^{2}$ $2p^{6}$

Mg $1s^{2\cdot}$ $2s^{2}\cdot 2p^{6}\cdot 3s^{2\cdot}$ $3p^{o\cdot}$ $3d^{o}$ -2e = Mg^{2+} $1s^{2}$ $2s^{2}$ $2p^{6}$

Al $1s^{2\cdot}$ $2s^{2\cdot}$ $2p^{6\cdot}$ $3s^{2\cdot}$ $3p^{1\cdot}$ $3d^{o}$ -3e = Al^{3+} $1s^{2}$ $2s^{2}$ $2p^{6}$

Ўн тўртинчи элемент кремний атоми ўзининг ташқи электрон қаватидаги тўртта s^2 p^2 электронларини бериб, электрон конфигурациясини неон атоми электрон конфигурациясига ёки тўртта электрон бириктириб аргон электрон конфигурациясига айлантириб барқарор ҳолатга эга бўлиши мумкин:

Si $1s^{2}$ $2s^{2}$ $2p^{6}$ $3s^{2}$ $3p^{2}$ $3d^{o}$ – 4e = Si^{4+} $1s^{2}$ $2s^{2}$ $2p^{6}$

Si $1s^{2}$ $2s^{2}$ $2p^{6}$ $3s^{2}$ $3p^{2}$ $3d^{o}$ + 4e = Si^{4-} $1s^{2}$ $2s^{2}$ $2p^{6}$ $3s^{2}$ $3p^{6}$ $3d^{o}$

Форфор, олтингугурт, хлор элементларида ҳам электронлар қўшила бориб, электрон конфигурациялари аргон конфигурациясига эришади. Лекин, учинчи давр тугасада, учинчи қават электронлар билан батамом тўлмайди, 5 та 3d-орбиталлар бўш қолади. Учинчи даврда натрийдан аргонга ўтган сари элементларнинг атом ралдиуслари кичиклашиб боради. Шунинг учун элементларнинг электрон қабул қилиб олиш хусусияти ортиб, электронга мойиллиги камаяди. Калий элементи тўртинчи даврда жойлашган бўлганлиги учун электронлари тўртта қаватга жойлашган, яъни биринчи қаватда s^2 иккинчи

қаватда $s^{2p}p^6$, учинчи қаватда $s^2p^6d^0$ ва тўртинчи қаватда s^1 электронлар мавжуд. Калийдан кейинги элемент кальцийнинг ташқи электрон қаватида s^2 электрон бор. Бу элементларнинг электрон тузилиши учинчи давр элементлариникига ўхшашлиги бундан кўриниб турибди. Лекин, кальцийдан кейинги элемент скандий атомида электронларнинг жойланиши кичик давр элементларидаги жойланишидан фарқ қилади. Маълумки, Клечковский қоидасига мувофиқ 3d-орбиталлар,4p-орбиталларга қараганда энергетик афзалликка эга.

Шунинг учун 3d-орбиталлар электронлар билан тўлиб боради:

Sc - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^1$ $4s^2$
Ti - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^2$ $4s^2$
V - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^3$ $4s^2$

Лекин хром элементида электрон энергиясининг камайиши сабабли ташқи қаватда бир электрон қолиб, 3d-орбитал 5 та электронга эга бўлади, яъни

Cr – $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^6$ $4s^1$

Марганец элементи 4s - орбиталида ташқи қават яна 2 та электронга эга бўлади. Марганецдан кейинги темир, кобалт, никел элементларидан эса 3 d- орбитал электронлар билан тўлиб боради:

Mn - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^5$ $4s^2$
Fe - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^6$ $4s^2$
Co - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^7$ $4s^2$
Ni - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^8$ $4s^2$

Мис элементида эса 4s- орбиталдаги битта электрон 5d-орбиталга ўтиб электронлар сони 10 тага етади, мис ташқи қаватда битта электронга, рух элементи эса иккита электронга эга бўлади:

Cu – $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4s^1$

Zn – $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3п^6$ $3d^{10}$ $4s^2$

Галлийдан криптон элементларига ўтган сари 4 p- орбиталлар электронлар билан тўлиб боради:[16]

Ga - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3д^{10}$ $4s^2$ $4p^1$
Ge - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3д^{10}$ $4s^2$ $4p^2$
As - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3д^{10}$ $4s^2$ $4p^2$
Se - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3д^{10}$ $4s^2$ $4p^4$
Br - $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3д^{10}$ $4s^2$ $4p^5$
Kr- $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3д^{10}$ $4s^2$ $4p^6$

Криптон элементи билан тўртинчи давр тугайди. Бешинчи, олтинчи ва еттинчи давр элементлари атомларининг электронлар билан тўлиши ҳам шу тартибда боради. Лекин, лантаноидларда 4f, актиноидларда эса 5f-орбиталлар электронлар билан тўлиб боради. Бундан элемент атомларида электронларнинг жойланиши билан уларнинг кимёвий хоссалари орасида маълум боғланиш мавжудлиги

[16] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 276 p.

кўринади. Равшанки, элементлар хоссаларининг даврий равишда ўзгариши атомда электронларнинг кетма-кет жойланиши натижасидир.

Назорат учун саволлар

1. Даврий системасини атом тузилиш нуқтаи-назардан қандай тушунтириш мумкин?
2. Элементларнинг қандай хоссалари даврий ўзгаради?
3. Элементларнинг валентликларини намоён қилишини атом тузилиш нуқтаи-назардан қандай тушунтириш мумкин?
4. Даврий жадвалдан марганец, хром, олтингугурт, кремний, бром, руҳ, кумуш ва платинани топиб, уларнинг металл ёки металмасларга киришини аниқланг.
5. Қуйида келтирилган икки жуфтликдаги элементлар мажмуасида қайсиларининг физикавий ва кимёвий хоссалари бир-бирига яқинроқ туради?
6. Нима учун қатор элементлар ўтувчи элементлар дейилади? Уларга мисоллар келтиринг.
5. Жадвалдаги "Оилавий" элементларни кўрсатинг ва моҳиятини тушунтириб беринг.

4.БОБ. КИМЁВИЙ БОҒЛАНИШ. МОЛЕКУЛАНИ ТУЗИЛИШИ

4.1. Ковалент боғланиш

Атомлардан молекула ҳосил бўлишида улар орасида кимёвий боғлар вужудга келади. Кимёвий боғнинг ҳосил бўлиши энергетик жиҳатдан қулайдир. Масалан, водород атомларидан молекула ҳосил бўлишида 436 кЖ/мол иссиқлик ажралиб чиқади:

$$H + H = H_2 \quad \triangle H = -436 \text{ кЖ/мол}$$

Кимёвий боғланишнинг учта асосий тури бор: *ковалент, ион ва металл* боғланиш.

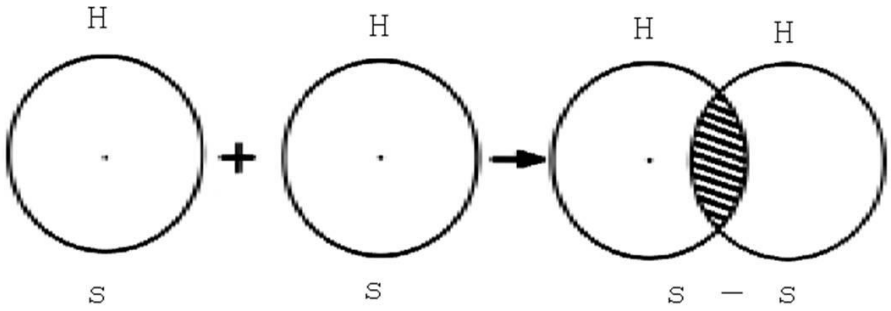
Ковалент боғланиш деб, электрон жуфтлар воситасида вужудга келадиган боғланишга айтилади. Ковалент боғланиш икки хил: *қутбсиз* ва *қутбли* бўлади.

Қутбсиз ковалент боғланиш электроманфийлиги бир хил бўлган атомлар орасида вужудга келади. Бунда кимёвий боғни ҳосил қилувчи умумлашган электрон жуфти ҳеч қайси атом томон силжимайди, чунки иккала атом электронларни бир хил куч билан тортади. Оддий модда атомлари орасидаги боғланиш қутбсиз ковалент боғланишга мисол бўла олади. Масалан, водород молекуласи ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин[17]:

$$H\bullet + \bullet H \longrightarrow H : H$$

Водород атомларида биттадан жуфтлашмаган электронлар бўлиб, улар умумлашган электрон жуфтини ҳосил қилади.

Кимёвий боғланишни электрон булутларининг қопланиши сифатида тасвирлаш мумкин. Водород атомида битта s — электрон бўлади. (1 s) электрон булутининг шакли шарсимон бўлганлигидан кимёвий боғ ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин.

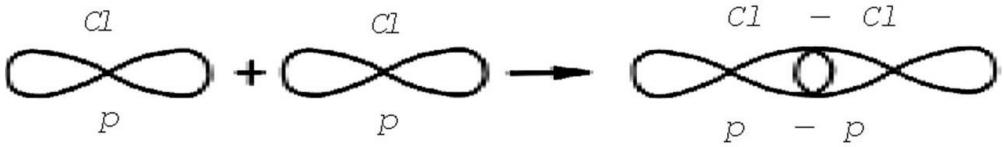


4.1- расм. Водород молекуласининг ҳосил бўлиш схемаси.

Хлор атомларининг жуфтлашмаган электронлари умумлашган электрон жуфтини ҳосил қилади. Ҳар бир хлор атомида унинг ўзига тегишли бўлган

[17] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 40 p.

бўлинмаган электрон жуфтлари бор. Хлор атомининг жуфтлашмаган электрони p — электрон бўлиб, электрон булути гантельсимон шаклга эга. Электрон булутларининг қопланишини қуйидагича тасвирлаш мумкин.

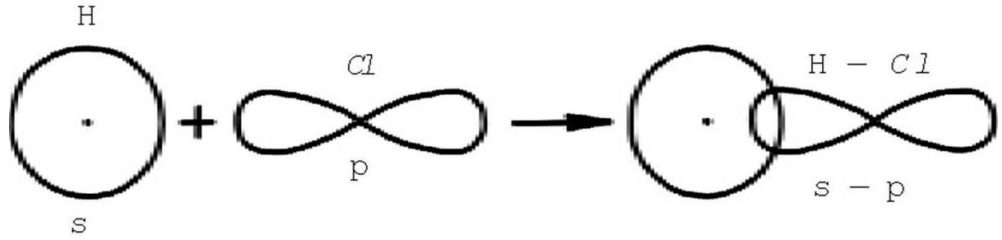


4.2- расм. Хлор молекуласининг ҳосил бўлиш схемаси.

*Қутбли ковалент боғланиш*да умумлашган электрон жуфти нисбий электроманфийлиги катта бўлган атом томон силжиган бўлади. Қутбли ковалент боғланиш электроманфийлиги бир-биридан фарқ қиладиган элемент атомлари орасида вужудга келади[18]. Масалан:
HCl, H_2O, H_2S, NH_3 ва ҳоказо.
HCl молекуласи ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Умумлашган электрон жуфти хлор атоми томонига силжийди чунки хлорнинг нисбий электроманфийлиги (3,0) водородникидан (2, 1) каттадир. Водород хлориднинг ҳосил бўлиши 4.3- расмда электрон булутларининг қопланиши тариқасида ифодаланган:



4.3- расм. Водород хлорид молекуласининг ҳосил бўлиш схемаси.

HCl молекуласида боғни ҳосил қилувчи электрон булутининг хлор атоми томон силжиши натижасида, молекуланинг хлор томони қисман манфий, водород томони эса қисман мусбат зарядланиб қолади:

$$\overset{+\sigma}{H}:\overset{-\sigma}{Cl}.$$

Натижада молекулада мусбат ва манфий зарядли қутблар вужудга келади. Қутбланган молекулалар диполлар дейилади. Диполларда мусбат ва манфий заряд марказлари орасидаги масофа *дипол узунлиги* дейилади.

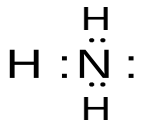
[18] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 41 p.

Молекуланинг қанчалик қутбланганлиги дипол моменти ёрдамида ўлчанади. *Дипол моменти (μ) дипол узунлиги (l) нинг электрон зарядига (q) кўпайтмасига тенг:*

$$\mu = l \bullet q$$

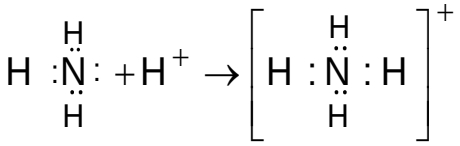
Молекуладаги атомлар электроманфийликлари орасидаги фарқ қанча катта бўлса, дипол узунлиги ҳам шунча катта бўлади, яъни молекула кўпроқ қутбланган бўлади. Масалан: HCl — HBr — HI қаторда водород ва галогенлар атомларининг электроманфийлиги орасидаги фарқ камайиши билан, молекулаларнинг қутбланганлиги ҳам камайиб боради.

Ковалент боғланиш бир атомнинг тайёр электрон жуфти, иккинчи атомнинг бўш орбитали ҳисобига ҳосил бўлиши мумкин. Мисол тариқасида аммоний ионининг ҳосил бўлишини кўриб чиқамиз. Аммиак молекуласида азот атомининг бўлинмаган электрон жуфти бор Водород ионининг эса бўш 1 та орбитали бор[19].



Аммоний иони ҳосил бўлишида азот атомининг бўлинмаган электрон жуфти водород ионининг бўш орбиталига жойлашади:

Азот атомининг бўлинмаган электрон жуфти азот ва водород



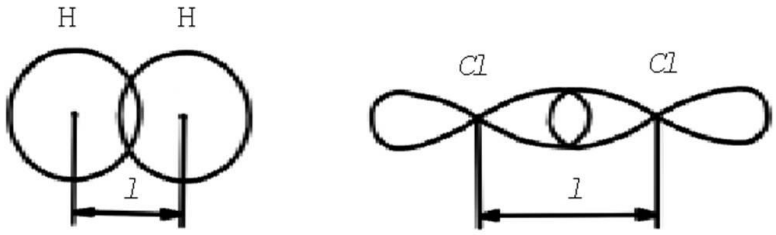
атомлари учун умумий бўлиб қолади, яъни тўртинчи ковалент боғ вужудга келади. Аммоний ионида тўрттала ковалент боғ тенг қийматли бўлиб, мусбат заряд бутун ионга тегишли бўлади. Бўлинмаган электрон жуфтини берадиган атом — *донор* деб, бўш орбитали бор атом эса — *акцептор* деб аталади.

Бир атомнинг тайёр электрон жуфти, иккинчи атомнинг бўш орбитали ҳисобига ҳосил бўладиган боғланиш донор-акцептор боғланиши дейилади. Донор-акцептор боғланиши ковалент боғланишнинг ўзига хос усулидир.

Ковалент боғланишнинг ўзига хос хусусиятлари унинг *узунлиги, энергияси, тўйинувчанлиги ва йўналганлиги*дадир.

Кимёвий боғнинг узунлиги дейилганда, шу боғни ҳосил қилувчи атом ядролари орасидаги масофа (l) тушунилади. Масалан, H_2, Cl_2 молекулаларида кимёвий боғнинг узунлигини қуйидагича тасвирлаш мумкин (4.4- расм)[20] .

[19] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 38 p.
[20] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 39 p.



4.4- расм. Водород ва хлор молекулаларида кимёвий боғнинг узунлиги.

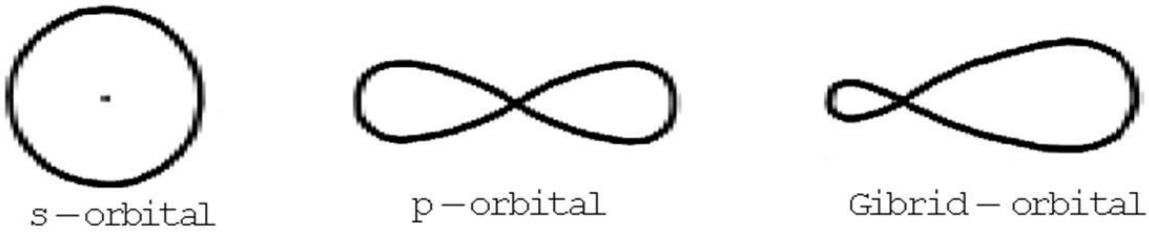
Кимёвий боғни узиш учун зарур бўлган энг оз энергия миқдори боғланиш энергияси дейилади. Масалан, H_2, Cl_2. H_2 молекулаларида кимёвий боғ узунликлари мос равишда 0,074; 0,198 ва 0,109 нанометрга, боғланиш энергиялари эса 436, 242 ва 946 кЖ/мол га тенг. Кимёвий боғнинг узунлиги қисқариб, боғланиш энергияси ортиши билан унинг мустаҳкамлиги ортади.

Ковалент боғланишнинг тўйинувчанлиги деганда ковалент боғни ҳосил қилувчи атомларнинг фақат маълум миқдорда боғлар ҳосил қила олиш қобилияти тушунилади. Масалан, водород фақат битта, кислород иккита, углерод тўртта боғ ҳосил қила олади.

Ковалент боғнинг йўналганлиги деганда молекуланинг фазовий шакли ҳамда валент бурчаклари кўзда тутилади.

Гибридланиш

Турли шаклдаги электрон булутларининг ўзаро қўшилиб, янги электрон булути ҳосил қилиши ***гибридланиш*** дейилади. Гибрид орбиталнинг шакли носимметрик бўлиб, электрон булутининг асосий қисми ядронинг бир томонида жойлашган бўлади (4.5- расм).

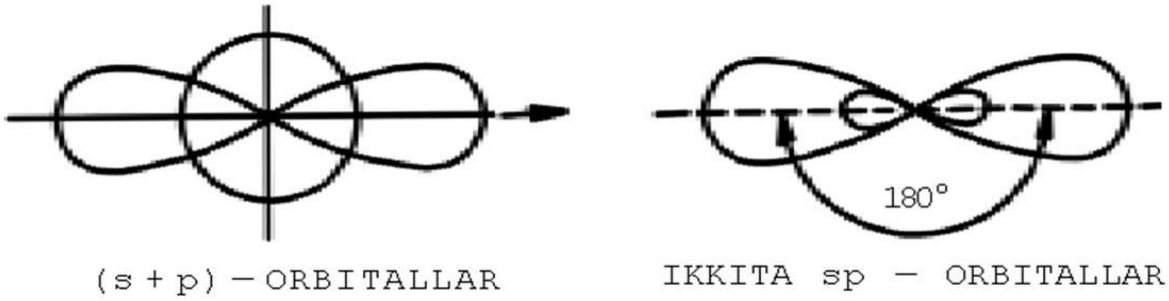


4.5- расм. s, p ва гибрид орбиталларнинг шакллари.

Гибрид орбиталлар иштирокидаги кимёвий боғ пухтароқ бўлади. Гибрид орбиталларнинг сони гибридланишда иштирок этаётган орбиталлар сонига тенг бўлади. Масалан, $BeCl_2$ молекуласи ҳосил бўлишида бериллий атомининг битта s ва битта p электрони иштирок этади. Бу орбиталларнинг sp — **гибридланиши** содир бўлади[21]. Ҳосил бўлган иккита гибрид орбиталлар бир-бирига нисбатан

[21] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 42 p.

180° бурчак остида жойлашади. Бундай гибридланишни sp гибридланиш дейилади (4.6- расм).



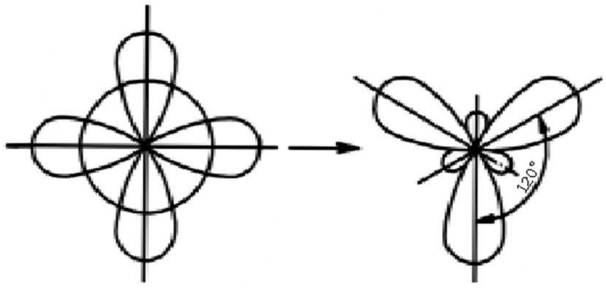
4.6- расм. sp гибридланиш схемаси.

Бериллий (Be) атомининг гибрид орбиталлари иккита хлор атомларининг p орбиталлари билан қопланиши натижасида чизиқсимон шаклдаги бериллий хлорид молекуласи ҳосил бўлади (4.7- расм) .



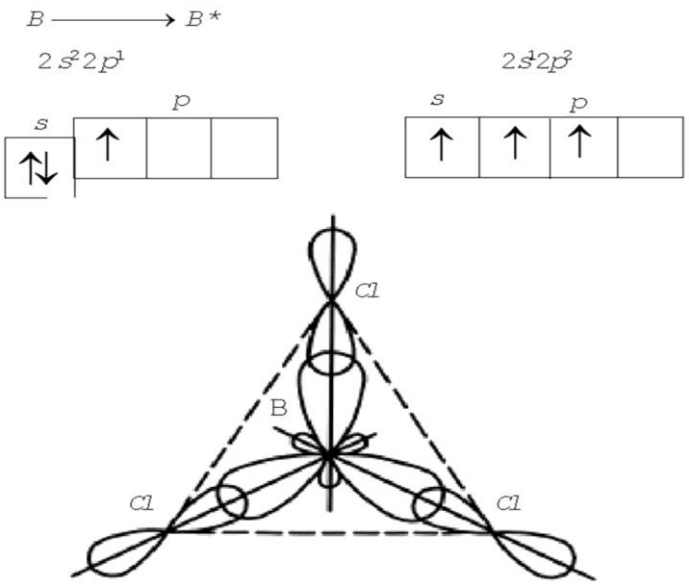
4.7- расм. $BeCl_2$ нинг чизиқсимон молекуласи.

Бор хлорид молекуласида бор (B) атоми орбиталлари sp^2 **гибридланиш**га учрайди. Кимёвий боғ ҳосил бўлишида бор (B) атомининг битта s ва иккита p электронлари иштирок этади. Ҳосил бўлган учта гибрид орбиталлар текисликда бир-бирига нисбатан 120° бурчак остида жойлашади (4.8- расм).



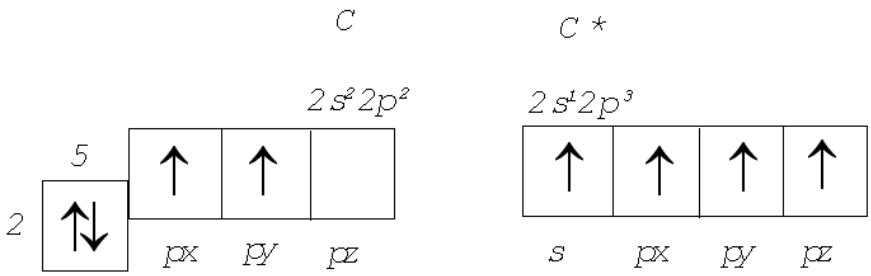
4.8- расм. sp^2 гибридланиш схемаси.

BCl_3 молекуласи марказида Ва томи жойлашган ясси томони тенг учбурчак шаклида бўлади. Валент бурчаклари 120° бўлиб, тўрттала атомнинг ҳаммаси битта текисликда ётади (4.9- расм).



4.9- расм. BCl_3 нинг ясси учбурчаксимон молекуласи.

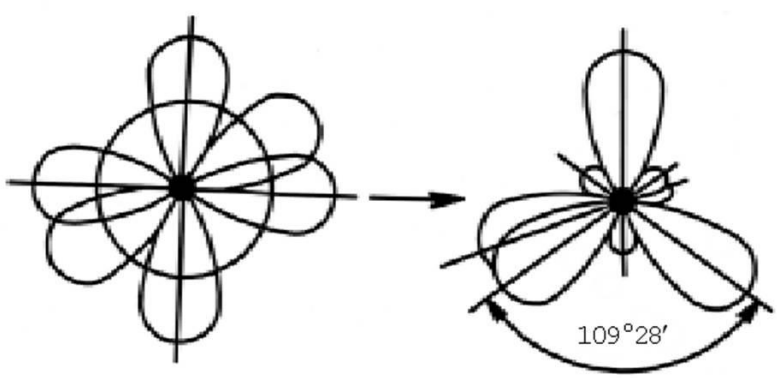
Метан молекуласининг ҳосил бўлишида қўзғалган ҳолатга ўтган углерод атомининг битта s ва учта p электронлари кимёвий боғ ҳосил бўлишида қатнашади.



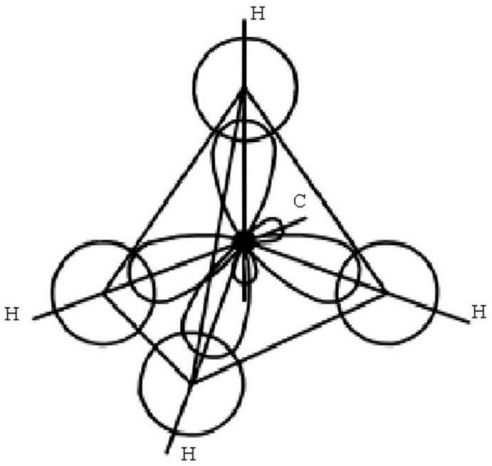
Углерод атом орбиталлари sp^3 **гибридланиш**га учрайди[22]. Бунда тўрттала атом орбиталларининг ҳаммаси гибридланишда иштирок этади (4.10- расм) .

sp^3 гибридланишда валент бурчаклар 109°28′ бўлади. Углерод атомининг гибрид орбиталлари водород атомининг s- орбиталлари билан қопланиши натижасида метан молекуласи ҳосил бўлади. Молекула тетраэдр шаклига эга бўлиб, марказида углерод атоми, учларида эса водород атомлари жойлашади (4.11-расм).

[22] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 42 p.



4.10- расм. $сп^3$ гибридланиш схемаси.

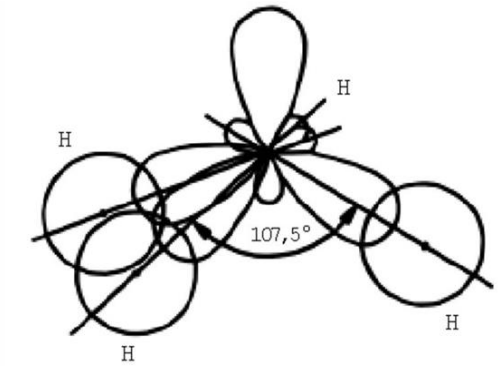


4.11- расм. Метаннинг тетраедрсимон молекуласи.



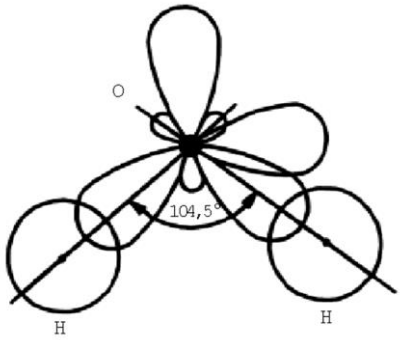
Аммиак ва сув молекулаларида азот ва кислороднинг атом орбиталлари сп3 гибридланган ҳолатда бўлади.

Азот атоми гибрид орбиталларининг бирида иккита электрон, қолган учтасида биттадан электрон бўлади (4.12- расм).



4.12- расм. Аммиак молекуласидаги кимёвий боғланишларнинг тасвири.

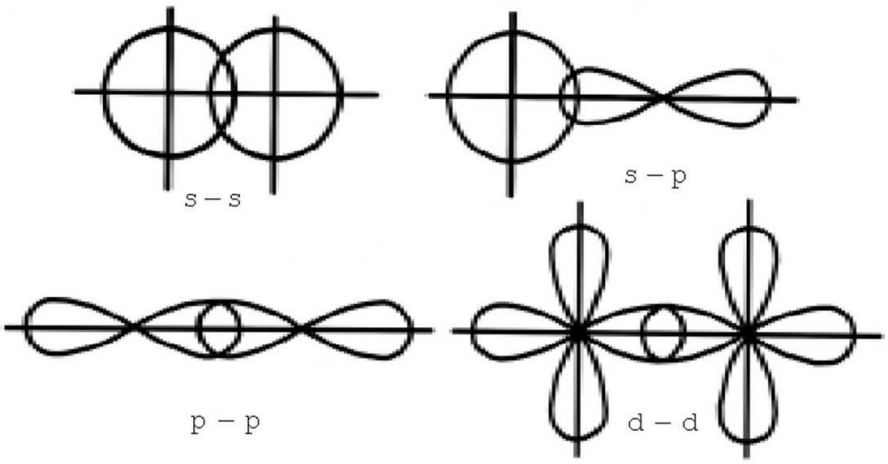
Икки электронли гибрид орбитал билан бир электронли гибрид орбиталлар орасидаги итариш кучи, бир электронли гибрид орбиталларнинг ўзаро итариш кучидан каттароқ бўлади. Бу аммиак молекуласидаги валент бурчакнинг (107°, 3′) метанникага (109°28′) нисбатан кичик бўлишига сабаб бўлади. Сув молекуласида эса кислород атоми гибрид орбиталларининг иккитасида иккитадан электрон бор. Бу валент бурчагининг янада кичрайишига сабаб бўлади (104°5′) (4.13- расм).



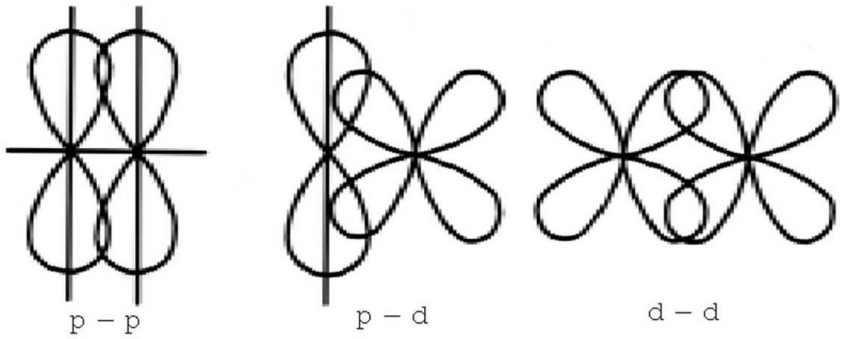
4.13- расм. Сув молекуласидаги кимёвий боғланишлар схемаси.

Електрон булутларининг бир-бирини қоплаш шаклига қараб ковалент боғланиш сигма (δ), пи (π) ва делта (Δ) боғланишларга бўлинади.
Електрон булутларининг қопланиш чегараси атом марказларини туташтирувчи чизикда ётса, бундай боғланиш δ***-боғланиш*** дейилади [23](4.13-расм).

[23] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 45 p.



4.14- расм. δ-боғланиш ҳосил бўлишининг схемаси.



4.15- расм. π-боғланиш ҳосил бўлишининг схемаси.

Оддий боғларнинг ҳаммаси δ-боғланиш шаклида бўлади.

Електрон булутларининг қопланиш чегараси атом марказларини туташтирувчи чизиқнинг икки ён тарафида ётса, бундай боғланиши π ***боғланиш*** дейилади. π - боғланишни фақат п ва д электрон булутларигина ҳосил қилади (4.15- расм).

π- боғланиш таркибида қўш ёки учламачи боғ тутган молекулаларда кузатилади. Каррали боғнинг биттаси π-боғ бўлиб, қолганлари π-боғ бўлади. Масалан, этилен молекуласида углерод атомлари ўртасида битта δ ва битта π - боғ бор: $Х_2С = Ч_2$.

Атсетиленда эса углерод атомлари орасидаги боғнинг биттаси δ, иккитаси π- боғдир[24]:

$$HC \overset{\pi}{\underset{\delta}{\equiv}} \pi CH$$

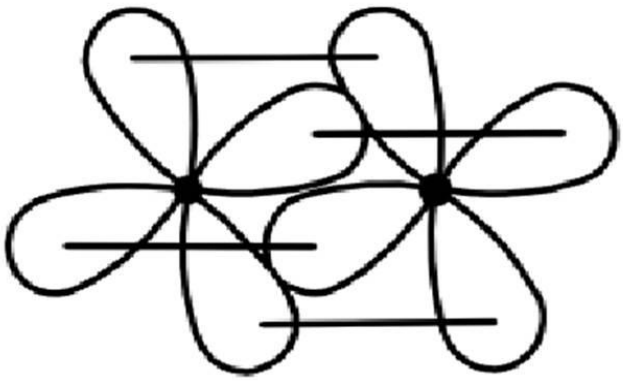
Худди шунингдек, азот молекуласида атомлар орасида битта σ ва иккита π боғлар бор:

[2424] D.Shriver, M.Weller,T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 45 p.

$$N \overset{\pi}{\underset{\delta}{\equiv}} \pi N$$

δ- боғ ҳосил бўлишида гибридланган ва гибридланмаган орбиталлар қатнашиши мумкин.

π- боғни фақат гибридланмаган орбиталларгина ҳосил қилади. Δ- боғланиш параллел текисликда ётган электрон булутларининг тўртта жойдан бир-бирини қоплаши натижасида ҳосил бўлади (4.16- расм).



4.16- расм. Δ- боғланиш ҳосил бўлишининг схемаси.

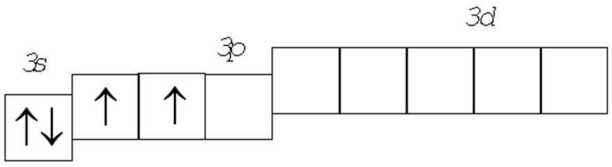
Ковалент боғланиш ва молекулалар тузилишини квант механикаси асосида тушунтиришнинг икки хил, валент боғланиш ва молекуляр орбиталлар усуллари мавжуд. Юқорида ковалент боғланишининг ҳосил бўлишига валент боғланиш усули (ВБУ) нуқтаи назаридан қаралди. ВБУ нинг моҳияти қуйидагича:

1. Икки атом орасида ковалент боғ ҳосил бўлиши учун уларда жуфтлашмаган электронлар бўлиши зарур. Бу электронлар умумлашган электрон жуфтини ҳосил қилиши натижасида ковалент боғ шаклланади. Умумлашган электрон жуфти дастлаб бир атомга тегишли бўлиб (донор) . иккинчи атомнинг бўш орбитали (аксептор) ҳисобига ҳам ковалент боғланиш ҳосил бўлади (донор-аксептор боғланиш) .

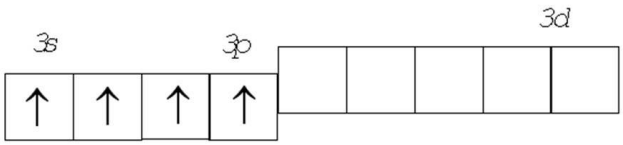
2. Ковалент боғланишда электрон булутларининг бир-бирини қоплаш даражаси қанча катта бўлса, боғ шунча мустаҳкам бўлади. Ковалент боғланиш электрон булутларининг қоплаш даражаси катта бўладиган йўналишда (гибрид орбиталлар) вужудга келади.

Мисол: SiF_4 молекуласи, SiF_6^{2-} ионининг ҳосил бўлиш механизмини тушунтиринг. SiF_6^{2-} иони ҳосил бўладими?

Ечиш: $^{28}_{14}Si$ атомининг электрон формуласи $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$. Валент орбиталларда электронларнинг тақсимланиши:



Қўзғалган ҳолатга ўтганда унинг электрон формуласи $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1 3p^3$. Валент орбиталларда электронларнинг тақсимланиши:



Тўртта жуфтлашмаган электрони ҳисобига Si тўртта фтор атомларини бириктириб, SiF_4 молекуласини ҳосил қилади. SiF_4 молекуласига иккита фторид иони F^- ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$) бирикиши мумкин. Кремний атомининг бўш орбиталларига фторид ионининг тайёр электрон жуфтлари жойлашади. Si атоми аксептор, F^- иони донор бўлади: SiF_6^{2-}

Кремнийга ўхшаш углероднинг атоми ҳам тўртта фтор атомини бириктириб, CF_4 молекуласини ҳосил қилади. Лекин углерод атомининг ташқи поғонасида бўш орбиталлар йўқлиги учун CF_6^{2-} иони ҳосил бўлмайди.

Валент боғланиш усули кислороднинг парамагнит хоссаларини, молекуляр водород H_2^+ гелий He_2^+ ионлари ҳосил бўла олишлигини ва шунга ўхшаш бир қанча ҳодисаларни изоҳлаб бера олмади. Бу ва бунга ўхшаш ҳодисаларни изоҳлаш учун молекуляр орбиталлар (МО) усули ишлаб чиқилди. МО усули ВБУ ни инкор этмайди, уни тўлдиради.

Молекуляр орбиталлар усулининг моҳияти қуйидагича:

1. Молекула ҳосил бўлганда электронлар атом орбиталлардан (АО) МО га ўтади. Ҳар бир МО ўзининг квант сонлари билан белгиланади. МО га нисбатан ҳам Паули принципи, Хунд қоидасини қўллаш ўринлидир. МО ларда жуфтлашмаган электронларнинг мавжудлиги молекуланинг парамагнит хоссали (магнит майдонига тортилиш) бўлишига сабаб бўлади. Жуфтлашмаган электронлар бўлмаса, молекула диамагнит хоссага эга бўлади (магнит майдонига тортилмайди).

2. Кимёвий боғ ҳосил бўлишининг асосий шарти электронларнинг АО лардан МО ларга ўтганда улар энергияларининг камайиши ҳисобланади. Бунда умумлашган электрон жуфтлик ҳосил бўлиши шарт эмас. Молекуляр орбиталлар иккига: боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталларга бўлинади. Электрон АО дан боғловчи МО га ўтганда унинг энергияси камаяди, бўшаштирувчи орбиталга ўтганда эса энергияси ортади.

Боғловчи орбиталдаги электронлар сони бўшаштирувчи орбиталдаги электронлар сонидан кўп бўлса, кимёвий боғ ҳосил бўлади. Атомлар орасидаги кимёвий боғлар сонини (N) топиш учун боғловчи орбиталлардаги электронлар сонидан ($н_e$ боғл) бўшаштирувчи орбиталлардаги электронлар сонини ($н_e$· бўш) айириб, иккига бўлиш керак[25]:

$$N = \frac{n^*_{e\,bog'} - n_{e\,bo'sh}}{2}.$$

МО усулида кимёвий боғлар сони каср сон бўлиши ҳам мумкин. Атомлар орасидаги кимёвий боғлар сони қанча кўп бўлса, боғ узунлиги шунча қисқа, боғланиш энергияси шунча катта, яъни кимёвий боғ шунча мустаҳкам бўлади.

Мисол: МО усули билан He_2^+ молекуляр ионининг ҳосил бўлиши, He_2 молекуласининг ҳосил бўла олмаслигини изоҳланг.

Ечиш: He_2^+ молекуляр ион He атомига He^+ — иони бирикиши натижасида ҳосил бўлади:

$$He + He^+ \rightarrow He_2^+,$$

Ҳе атомнинг электрон формуласи $1s^2$, иониники эса $1s^1$; s—орбиталлар фақат битта боғ ҳосил қилишда қатнашади. Унга битта δ боғловчи ва битта δ бўшаштирувчи орбитал мос келади. Электронлар дастлаб боғловчи орбиталга ўтади, чунки бунда уларнинг энергияси камаяди (4.17- расм) . He_2^+молекуляр ион ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

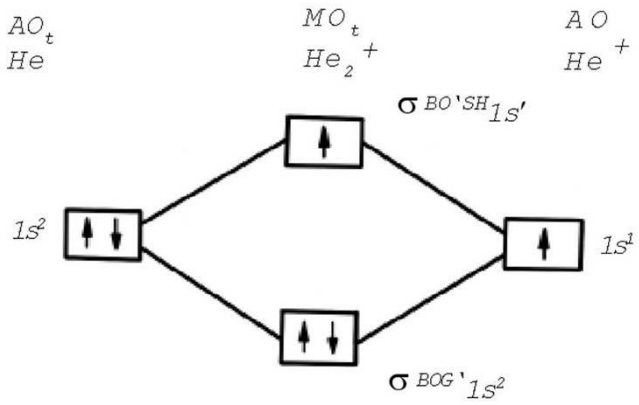
$$He + He^+ \rightarrow He_2^+,$$

Боғловчи орбиталда иккита электрон, бўшаштирувчи орбиталда эса битта электрон жойлашган. Демак, He_2^+ молекуляр ион барқарор бўлиб, боғлар сони 0,5 га тенг, He_2^+ молекуляр ионнинг электрон формуласи ($\sigma^{боғ}1s^2$) ($\sigma^{бўш}1s^1$)[26] .

He_2 молекуласи ҳосил бўлиши мумкин эмас, чунки бу ҳолда боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталдаги электронлар сони ўзаро тенг бўлади. Молекула энергетик жиҳатдан беқарор. Боғлар сони (0) га тенг бўлади. Иккинчи давр элементларида кимёвий боғ ҳосил бўлишида биринчи поғонада жойлашган электронлар қатнашмайди.

Молекуланинг электрон формуласида улар К ҳарфи билан белгиланади. Кислород молекуласи ҳосил бўлишида атомнинг ташқи поғонасидаги $2s^22p^4$ электронлар иштирок этади. s поғонадаги электронларнинг иккитаси боғловчи орбиталга ўтса, иккитаси бўшаштирувчи орбиталга ўтади.

[25] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 50 p.
[26] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J. Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 49 p.

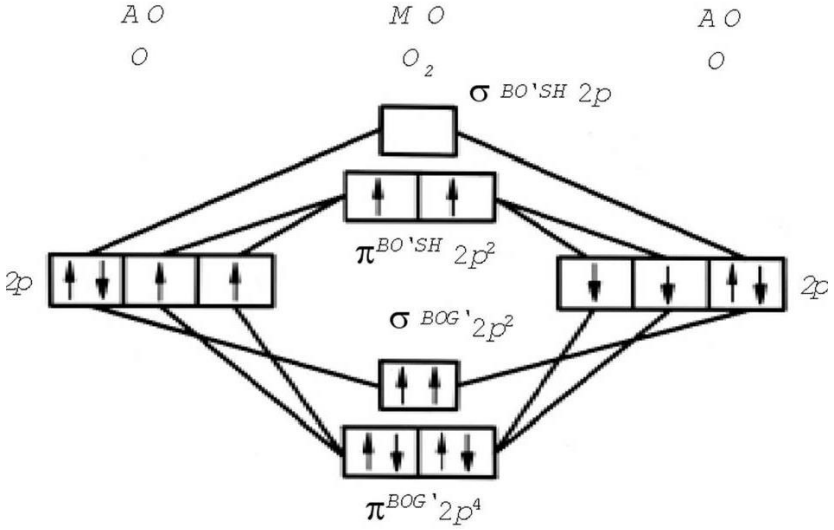


4.17- расм. He_2^+ молекуляр иони ҳосил бўлишининг энергетик схемаси.

Демак, кислород атомларининг 2s поғоначасидаги электронлари амалда кимёвий боғ ҳосил бўлишида иштирок этмайди. Кимёвий боғ р поғонача электронлари ҳисобига ҳосил бўлади.р электрон булутлари атомлар орасида учта кимёвий боғ: битта δ ва иккита π боғ ҳосил қилиши мумкин. Шунинг учун МО ларда уларга битта δ ва иккала π боғловчи ва шунча бўшаштирувчи орбиталлар мос келади. Электронлар дастлаб боғловчи орбиталларга ўтади. Ортиқча иккита электрон бўшаштирувчи орбиталларга Хунд қоидасига биноан жойлашади (4.18- расм).

Схемадан кўриниб турибдики, кислород молекуласида кимёвий боғлар сони 2 га ((6 — 2) : 2 =2) тенг бўлиб, молекулада 2 та жуфтлашмаган электрон бор. Шунинг учун кислород парамагнит хоссага эга бўлади. Кислород молекуласининг электрон формуласи[27]:

O_2 [КК (δ боғ 2s) ^{2} (δ бўш 2s) ^{2} (δ боғ $2p_x$) ^{2} (π боғ $2p_й$) ^{2} (π боғ $2p_з$) ^{2} (π бўш $2p_й$) ^{1} (π бўш $2p_з$) ^{1}.



4.18- расм. Кислород молекуласи ҳосил бўлишининг энергетик схемаси.

[27] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 51 p.

Кимёвий боғ ҳосил бўлишида фақат 2- поғона электронлари қатнашаётганлигини эътиборга олиб ҳамда бўшаштирувчи орбитални юлдузча билан белгилаб, молекуланинг электрон формуласини ихчамроқ кўришинда ёзиш мумкин:
O_2 [КК ($\delta_с$)^2 ($\delta^*_с$)^2 ($\delta_{пх}$)^2 ($\pi_{пй}$)^2 ($\pi_{пз}$)^2 ($\pi^*_{пй}$)^1 ($\pi^*_{пз}$)^1].

4.2 Ион, метал, водород боғланиш

Ионлар орасида электростатик тортишув туфайли вужудга келадиган боғланиш ***ион боғланиш*** *дейилади.*[28] Ион боғланиш электроманфийлиги бир-биридан кескин фарқ қиладиган элементлар орасида вужудга келади. Масалан, ишқорий металлар ва галогенлар орасида.

1,01 2,83 электроманфийликлар(ЭМ)
Na Cl ЭМ фарқи 1,72 — *ион боғланиш*;
2,1 2,83
H Cl ЭМ фарқи 0,73 — *қутбли ковалент боғланиш*;
2,1 2,1
H: H (H_2) ЭМ фарқи 0 — *қутбсиз ковалент боғланиш.*

Ион боғланиш ковалент боғланишдан фарқ қилиб, йўналишга ва тўйинувчанликка эга эмас. Маълум бир ион қарама-қарши зарядли ионни исталган бир йўналишда тортади.

Ион боғланиши тўйинувчанликка эга эмас деганда маълум бир ионнинг бир вақтнинг ўзида қарама-қарши зарядли ионларнинг бир нечасига тортилиб тура олиш хоссаси тушунилади. Масалан, NaCl кристаллини олсак битта Na^+ иони 6 та хлор ионлари билан, битта Cl^- иони эса 6 та Na^+ иони билан ўралган бўлиб, улар орасидаги тортишув кучлари тенг қийматлидир. Ион боғланишли бирикмаларда барча ионлар ўзаро чамбарчас боғланиб кетган бўлади. Шунинг учун ион боғланишли бирикмалар қаттиқ кристалл моддалардир.

Қутбли ковалент боғланишли бирикмаларда турли молекулаларнинг қарама-қарши қутблари орасида тортишув кучлари вужудга келади. Аммо бу тортишув кучлари ионлар орасидаги тортишув кучларидан бир неча марта кучсиздир. Шунинг учун қутбли ковалент боғланишли бирикмалар суюқ (H_2O) ёки осон суюқланадиган газ моддаларидир (NH_3, HF, HCl, H_2) .

Металлардаги кимёвий боғланиш ***металл боғланиш****идир*[29]. Металл атомларининг ташқи поғонасида оз сондаги электронлар бўлиб, бўш орбиталлари кўп бўлади. Ташқи поғонадаги электронлар барча атомлар учун умумлашган ҳолатга ўтиб, ҳамма атомларни ўзаро боғлаб туради.

Соддалаштирилган ҳолда металлни умумлашган электронлар (электрон гази) ёрдамида бир-бири билан боғланган зич катионлар тўплами деб фараз қилиш

[28] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 52 p.
[29] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 58 p.

мумкин. Умумлашган электронлар бутун металл ҳажми бўйлаб эркин ҳаракатлана олади.

Металларнинг ўзига хос хусусиятлари — болғаланувчанлик, юқори даражали электр ва иссиқлик ўтказувчанлиги, уларда металл боғланиш мавжудлиги билан изоҳланади.

Водород боғланиш *— молекуласида водород атоми электроманфийлиги катта элемент (фтор, кислород, азот, хлор, олтингугурт) билан боғланган молекулалар орасида вужудга келадиган қўшимча боғланишдир.*

Водород боғланиш кимёвий боғланишга нисбатан 15—20 марта кучсиз бўлиб, у уч нуқта ёрдамида ифодаланади:



Водород боғланиш ҳосил бўлишига сабаб, умумлашган электрон жуфтининг электроманфийлиги катта элемент атоми томон силжши натижасида водороднинг мусбат заряди очилиб қолишидир. Водороднинг мусбат заряди қўшни молекуланинг умумлашмаган электрон жуфтини ўзига тортади. Натижада водород боғланиш юзага келади. Элементнинг электроманфийлиги қанча катта бўлса, водород боғланиш шунча кучли бўлади. Масалан, сув ($Х_2О$) ва водород сулфид ($Х_2С$) молекулаларини солиштирсак, сув молекулалари орасидаги водород боғланиш кучли бўлади. Чунки кислороднинг электроманфийлиги олтингугуртникидан катта. Шу сабабли сув оддий шароитда суюқ модда, $Х_2С$ эса газ модда.

Юқори молекуляр моддаларда водород боғланиш битта молекула ичида ҳам вужудга келиши мумкин. Масалан, оқсил молекуласида аминокислота қолдиқлари ўзаро водород боғланиши орқали боғланган.

Назорат учун саволлар

1. Ковалент боғланиш нима?
2. Ковалент боғланишининг хоссаларини айтиб беринг.
3. ВБУ да нима учун углерод, олтингугурт ва хлор ўзгарувчан валентли, кислород ва фтор эса ўзгармас валентли эканлигини тушунтиринг.
4. Валент орбиталларнинг гибридланиши нима дегани?
5. Қуйидаги молекулаларнинг фазовий конфигурациялари шаклини ифодаланг: BeH_2, BF_3, SiH_4, PCl_5, SF_6. Уларда валент орбиталларнинг гибридланиш турини кўрсатинг.
6. Қандай боғлар δ, π ва Δ боғлар дейилади? δ ва π боғли молекулаларга мисоллар келтиринг.
7. Ковалент боғланиш ҳосил бўлишини ВБУ воситасида изоҳланг.

8. МО усулининг моҳияти нимада? Боғловчи ва бўшаштирувчи электронлар деб қандай электронларга айтилади?
9. МО усулида азот молекуласининг ҳосил бўлиш схемасини чизинг.
10. Ион боғланиш ва унинг хоссаларини таърифланг.
11. HF ва HCl молекулаларининг қайси бирлари орасида водород боғланиш кучлироқ? Нима учун?
12. Металл боғланиш нима?
13. Тинч ва қўзғалган ҳолатларда фосфорнинг жуфтлашмаган электронлари ҳисобига валентлиги (спин валентлик) нечага тенг бўлиши мумкин?
Жавоблар: 1) 1 ва 3; 2) 3 ва 5; 3) 3 ва 4; 4) 1 ва 4; 5) 4 ва 5.
14. Элементнинг валентлиги (ковалентлиги) кимёвий боғланишда қатнашаётган орбиталлар сони билан белгиланади. Бор (B) атомининг энг юқори валентлиги нечага тенг?
Жавоблар: 1) 3; 2) 5; 3) 4; 4) 1; 5) 2.
15. Қуйидаги элементларнинг қайси бирлари ўзаро ион боғланиш ҳосил қилади?
а) Na ва O; б) P ва S; д) Pb ва F; э) S ва O; ф) Ba ва Cl; г) N ва Cl.
Жавоблар: 1) а, д, ф; 2) а, б, д; 3) б, д, г; 4) д, э, ф; 5) э, ф, г.
16. Қуйидаги боғларнинг қайси бири энг кўп қутбланган?
1) F — F; 2) H — Cl; 3) H — I; 4) P — Cl; 5) Cl — I.

5 БОБ. ТЕРМОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР

Барча заррачалар (материя) маълум масса ва энергияга эгадир. Масса ва энергия ўртасида боғланиш бор. Бу боғланиш А.Эйнштеннинг(1905 й.) математик тенгламаси асосида қуйидагича ифодаланади:

$$E=m*C^2$$

бу ерда: E – энергия (эрг ҳисобида), m – масса (грамм ҳисобида), C – нур тезлиги $3 * 10^{10}$ см/сек.

Ҳозирги замон физикасининг асосий қонунларидан бири масса ва энергиянинг сақланиш қонунидир. Масса ва энергиянинг сақланиш қонунларининг бирлиги – материанинг сақланиш қонунидир.

Энергиянинг сақланиш қонуни массанинг сақланиш қонуни каби табиатнинг асосий қонунларидан биридир. Масса ва энергия бир-бирига ўтмайди, аммо бири ўзгариши билан иккинчиси ўзгаради.

Энергиянинг сақланиш қонуни – энергия йўқолмайди ва йўқдан бор бўлмайди, у эквивалент нисбатда бир турдан иккинчи турга ўтади.

Ҳар қандай модданинг ҳаракат формаси энергиянинг ўзгариши билан боради.

Термодинамика иссиқлик энергияси билан бошқа хил энергиялар орасида бўладиган муносабатлар ҳақидаги таълимотдир. Термодинамика сўзи грекча terme – иссиқлик ва dinamis – куч сўзларидан олинган бўлиб, унинг маъноси иссиқлик билан боғлиқ бўлган кучлар тўғрисидаги фанни англатади. Унинг вазифаси турли системаларнинг хоссалари ва уларда бўлаётган жараёнларни ўрганишдан иборат. Кимёвий термодинамика умумий термодинамиканинг бир қисми бўлиб, термодинамика қонун ва қоидаларини кимёвий жараёнларда қўлланишини текширади. Шунга кўра, умумий термодинамиканинг баъзи қоида, тушунча ва номланишларини кисқача эслатиб ўтамиз.

Термодинамика уч бўлимдан иборат бўлиб, биринчи бўлим қонунини бошқа бўлимнинг қонунидан келтириб чиқариб бўлмайди. Шунга кўра, ҳар қайси бўлим алоҳида қонун деб аталади. Шундай қилиб, термодинамика учта: биринчи, иккинчи ва учинчи қонунлардан иборат. Ҳар қайси қонуннинг ўзига хос постулати бўлганлигидан баъзан бу бўлимлар тўғридан-тўғри 1,2,3-постулатлар деб ҳам аталади.

Биринчи қонун 1842 йилда Р. Мейер томонидан, иккинчи қонун биринчидан олдин - 1824 йилда С. Карно ва учинчи қонун эса 1912 йилда Нернст томонидан кашф этилган ва таърифланган. Табиатда кўп учрайдиган эриш, совиш, исиш, оксидланиш-қайтарилиш, кристалланиш, конденсатланиш, гальваник жараёнларнинг термодинамика қонунлари асосида талқин қилиниши мақсадга мувофиқ бўлади.

Умумий термодинамикани ўрганишдан аввал шу бўлимда кенг қўлланадиган система деб аталувчи тушунча билан танишамиз. Ташқи муҳитдан амалда ёки фикран ажратиб олинган ва бир-бирига таъсир этиб турадиган моддалар ёки жисмлар группаси система деб аталади. Бирор асбобда, чунончи колбада, пробиркада, совитгич машиналарда, ректификацион колонкаларда, атом реакторларида бўлаётган турли кимёвий ҳамда физикавий, жараёнлар ўзига хос мустақил турли системаларда рўй бераяпти деб ҳисобланади. Системанинг физик ва кимёвий хусусиятлари мажмуаси шу системанинг ҳолати деб аталади. Бу хоссалардан бирортасининг ўзгариши бошқаларининг ҳам ўзгаришига сабаб бўлади, чунки улар ўзаро турли қонунлар асосида боғланган бўлади. Термодинамика моддаларнинг хоссаларини энергетик жиҳатдан тавсифлайди. Унинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш ва бир турдан иккинчи турга аиланиш қонунининг хусусий кўриниши бўлиб, энергия хиллари орасида сифат ва миқдорий муносабатларнинг борлигини кўрсатади. Термодинамиканинг биринчи қонунига мувофиқ, алоҳида олинган системада энергиянинг умумий миқдори ўзгармайди, энергия йўқолиб кетмайди ва йўқдан бор бўлмайди. Бу қонунни Р. Мейердан олдин биринчи марта 1748 йилда М. В.Ломоносов баён этган эди. XIX асрнинг ўрталарида механик ишнинг иссиқлик ва иссиқликнинг механик ишга аиланиши устида олиб борилган жуда аниқ тажрибалар ва уларнинг натижалари ҳамда ундан кейинги текширишлар механик энергияни иссиқликка аиланиши мумкинлигини кўрсатди. 1847 йилда Гельмгольц "энергиянинг сақланиш принципи"ни умумий тарзда қуйидагича таърифлади: алохида олинган (ажратилган) системанинг умумий энергияси ўзгармас қийматга эга бўлади. У йўқдан бор бўлмайди ва йўқолиб ҳам кетмайди. Термодинамиканинг бу қонунига биноан, йўқдан энергия олиб абадий ишлайдиган машина қуриб бўлмайди. Шу вақтгача термодинамиканинг биринчи қонунига зид келадиган бирорта ҳам мисол учрамаган.

Энергия йўқолмайди ва йўқдан бор бўлмайди. Агар бирор жараён давомида энергияниг бир тури йўқолса, унинг ўрнига эквивалент миқдорда бир тури пайдо бўлади. Бу қонуннинг математик ифодаси қуйидаги кўринишда ифодаланади:

$$\mathbf{\Delta U = Q - P\Delta V}$$

Бунда: ΔU - системанинг ички энергияси, Q - системага берилган иссиқлик миқдори, *P*- системанинг босими.

V - система ҳажмининг ўзгариши, $P \cdot \Delta V = A$ бўлганлиги учун, $\Delta U = Q - A$ кўринишда ҳам ёзиш мумкин.

Ҳар қандай жисм маълум энергия миқдорига эгадир. Жисмда бўлган барча энергия жисмнинг умумий энергияси дейилади.

Жисмнинг умумий энергияси кимёвий термодинамикада системанинг ички энергияси деб аталади. Системанинг ички энергияси ундаги молекулаларнинг ўзаро тортилиш ва итарилиш, илгариланма ва айланма ҳаракат, молекула ичида атом ва атомлар группаси тебраниш, атомларда электронларнинг аиланиш, атом ядросида бўлган ва ҳоказо энергиялар йиғиндисига тенг. Ички энергия система ҳолатини билдиради. Системанинг ички энергияси моддаларнинг хилига, уларнинг миқдорига, босим, температура ва ҳажмга боғлиқ.

Жисмдаги ички энергиянинг мутлақ миқдорини ўлчаб бўлмайди масалан, биз кислород ёки водород молекуласи ички энергиясининг умумий миқдорини билаолмаймиз, чунки модда ҳар қанча ўзгармасин, у энергиясиз бўла олмайди. Шунинг учун амалда жисмнинг ҳолати ўзгарган вақтда ички энергиянинг камайиш ва кўпайишинигина аниқлаймиз. Масалан, 2 ҳажм водород билан 1 ҳажм кислород аралашмасининг ички энергиясини U_1 билан ифодалайлик. Аралашмани электр учқуни ёрдамида портлатиб, сув буги ҳосил қилайлик. Унинг ички энергиясини U_2 билан ифодалаймиз. Аралашма портлагач, системада ички энергия U_1 дан U_2 га ўзгаради:

$$\mathbf{\Delta U = U_2 - U_1}$$

Бунда: ΔU - ички энергиянинг ўзгариши; унинг қиймати фақат U_1 ва U_2 ларга, яъни системанинг дастлабки ва охирги ҳолатига боғлиқ, аммо система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга қай усулда ўтганлигига боғлиқ эмас.

Маълумки, кимёвий системалардаги ҳар қандай энергетик ўзгаришлар энергиянинг сақланиш қонунига мувофиқ бўлади. Энергиянинг сақланиш қонунига асосан:

$$\mathbf{Q = \Delta U + A}$$

Агар босим доимий (P=const) бўлса, ҳажм ўзгариши ҳисобига иш бажарилади ва шунга кўра:

$$\mathbf{A = P(V_2-V_1) = P \cdot \Delta V}$$

бўлади, бунда ΔV - система ҳажмининг ўзгариши $A=P\cdot\Delta V$ бўлгани учун тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\mathbf{Q_P = \Delta U + P\cdot\Delta V}$$

бунда: Q_P - реакциянинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти. Бундан:

$$\mathbf{\Delta U = U_2 - U_1 \text{ ва } \Delta V = V_2 - V_1}$$

Шунга асосан:

$$\mathbf{Q_P = (U_2-U_1)+P(V_2-V_1) = (U_2-U_1) + (PV_2-PV_1) = (U_2+PV_2)-(U_1+PV_1)}$$

$$\mathbf{Q_P = (U_2+PV_2) - (U_1+PV_1)}$$

Тенгламадаги U+PV - катгалик системанинг энтальпияси (иссиклик тутуми) дейиладива "H" ҳарфи билан белгиланади. U+PV=H бўлгани учун: $U_2+PV_2=H_2$ ва $U_1+PV_1=H_1$. Бу ҳолда (2) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$Q=H_2-H_1=\Delta H$$

Иссиқлик ютиш билан содир бўладиган эндотермик реакциялар учун ΔH мусбат ишорага эга бўлиб, $\Delta H>0$ бўлади. Иссиқлик чиқариш билан содир бўладиган экзотермик реакцияларда эса ΔH манфий ишора билан ёзилади $\Delta H<0$ бўлади. Масалан:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

ΔH= -875,4 кЖ - экзотермик реакция

$$CaCO_3=CaO+CO_2$$

ΔH= +158,3 кЖ - эндотермик реакция.

Демак, энтальпиянинг ўзгариши босим доимий бўлганда системага бериладиган ёки ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдорини билдирадиган термодинамик функциядир. Кимёвий реакцияларда иштирок этувчи моддаларнинг хоссалари ўзгарибгина қолмай, балки системанинг энергияси ўзгариши натижасида иссиқлик ажралиб чиқади ёки ютилади.

Барча кимёвий реакциялар *иссиқлик чиқиши ёки ютилиши* билан боради.

Кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти Q ёки ΔH билан белгиланади (Q = -Δ H). Кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти кўрсатилган тенгламаларга *термокимёвий тенгламалар* дейилади:

$$aA + bB = cC + dD + Q\ (\Delta H).$$

Агар Q > 0 (ΔH<0) бўлса, реакция иссиқлик чиқиши билан боради ва бу реакция **экзотермик реакция** деб аталади.

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 184,6\ кЖ$$

Агар Q < 0 (ΔH > 0) бўлса, реакция иссиқлик ютилиши билан бориб, унга **эндотермик реакция** деб аталади.

$$N_2 + O_2 = 2NO - 180,8\ кЖ.$$

Кимёвий реакциялар натижасида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори кўрсатиб ёзиладиган кимёвий тенгламаларга термокимёвий тенгламалар дейилади. Термокимёвий тенгламалар масса ва энергиянинг сақланиш қонунларига риоя қилиб тузилади. Реакция натижасида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори Жоул ёки кЖларда ифодаланади, (1 ккал = 4,18 кЖ). Кимёвий реакция вақтида ажралиб чиққан ёки ютилган иссиқлик миқдори реакциянинг иссиқлик эффекти дейилади ва ΔHp билан белгиланади.

Оддий моддалар(элементлар)дан 1моль мураккаб модда ҳосил бўлишида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори моддаларнинг **<u>хосил бўлиш иссиқлиги</u>** дейилади. Ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H^0_{х.б.}$ билан белгиланади. Ҳосил бўлиш иссиклиги ҳар доим стандарт шароитда (298°К да ва 101,325кПа

босимда) 1 моль модда учун ҳисобланади, Унинг қиймати кЖ/моль да ўлчанади. Оддий моддаларнинг стандарт шароитда ҳосил бўлиш иссиқликлари 0 га тенг.

Моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари қиймати, уларнинг агрегат ҳолатига ҳам боғлиқ бўлади. Шунга кўра, термокимевии тенгламаларда моддаларнинг агрегат ҳолатлари ҳам кўрсатиб ёзилади. Ҳозирги кунда стандарт шароитда 8000 дан ортиқ мураккаб моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари тажриба йўли билан аниқланган. Масалан, сувнинг буғ ($\Delta H^0_{298}H_2O_{буғ}$ = 241,84 кЖ) ҳосил бўлиш иссиқлиги суюқ ҳолатдаги сувнинг ҳосил бўлиш иссиклиги эса $\Delta H^0_{298}H_2O_{суюқ}$ = 285,4 кЖ га тенг. Шунга кўра, ҳосил бўлиш иссиқликлари қиймати кўрсатилганда $\Delta H^0_{298\ х.б.}$ билан бирга моддаларнинг агрегат ҳолатларини кўрсатувчи қуйидаги белгилар ҳам ёзилади. Газ ҳолидаги модда - *г* билан, суюқ ҳолдаги модда - *с* билан, қаттиқ ҳолдаги модца - *қ* билан ифодаланади.

Термодинамика қонунига мувофиқ реакция вақтида иссиқлик ажралиб чиқса, системанинг иссиқлик тутими камайганлиги сабабли, реакциянинг иссиқлик эффекти манфий (-) ишора билан, иссиқлик ютилса мусбат (+) ишора билан кўрсатилади. Демак, реакциянинг термодинамик иссиқлик эффекти ΔH термокимевии иссиқлик эффекти Qp нинг тескари ишора билан олинган қийматига тенгдир:

$$-\Delta H = Q_p \text{ ёки } \Delta U = -Q_p$$

Кимёнинг термокимё бўлими реакциянинг иссиқлик эффектлари ва уларнинг турли факторлар билан қандай боғланганлигини ўрганади. Термокимё иккита асосий қонун ва улардан келиб чиқадиган натижалардан иборат. Бу бўлимнинг асосий қонунларидан бири Гесс қонуни ҳисобланади. Энергиянинг сақланиш қонуни, яъни термодинамиканинг биринчи қонуни рус олими Г.И. Гесс тажрибалари асосида 1840 йилда таърифланган: **"Кимёвий реакцияларнинг ўзгармас ҳажми ва ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти системанинг бошланғич ва охирги ҳолатига боғлиқ бўлиб, жараённинг бориш йўлига, қандай оралиқ босқичлар орқали ўтганлигига боғлиқ эмас.** Термокимёнинг амалда кўп татбиқ қилинадиган бу мухим қонуни яна қуйидагича талқин қилиниши ҳам мумкин: "Реакциянинг иссиқлик эффекти жараённинг қандай усулда олиб борилишига боғлиқ эмас, балки фақат реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг дастлабки ва охирги ҳолатига боғлиқ" Келтирилган таърифларнинг исботи мисолида CO_2 гази С ва O_2 дан икки хил йўл билан бевосита, углерод ва кислороднинг бирикиши ҳамда СО ҳосил бўлиши орқали олиниши мумкин.

Бу ерда Гесс қонунига мувофиқ CO_2 ҳосил бўлиш иссиклик эффекти ΔH_1 барча босқичларда кузатиладиган иссиқлик эффектларининг йиғиндисига тенг бўлади, яъни:

$$\Delta H_1=\Delta H_2+\Delta H_3$$

Дарҳақиқат, CO_2

$$C + O_2 = CO_2 + \Delta H_1 \qquad а)$$

реакцияси ёрдамида бир босқичда ёки

$$C + ½\ O_2 = CO + \Delta H_2 \qquad (б)$$

$$CO + ½\ O_2 = CO_2 + \Delta H_3 \qquad (в)$$

реакциялари орқали икки босқичда ҳосил қилиниши мумкин. (б) ва *(в)* тенгламалар қўшилса, *(а)* тенглама келиб чиқади. Демак, $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ бўлади. Тажрибада $\Delta H°_1$ = -393,3 кЖ/моль, $\Delta H°_2$ = -111,3 кЖ/моль ва $\Delta H°_3$=-282,8 кЖ/моль эканлиги аниқланган. Шулар асосида CO_2 нинг ҳосил бўлиш иссиклиги $\Delta H_1 = -\Delta H_2 + \Delta H_3$ = 111,3+(-282,8) -394,1 кЖ/моль га тенглигини топамиз. Яна бир мисол: Гесс қонунини татбиқ этиб SO_3 ва H_2O дан H_2SO_4 ҳосил бўлиш реакциясининг иссиклик эффектини хисоблаймиз:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 - \Delta H \qquad (а)$$

$$S + 1{,}5O_2 = SO_3 - \Delta H_1 \qquad (б)$$

$$H_2 + 0{,}5O_2 = H_2O - \Delta H_2 \qquad (в)$$

$$H_2 + S + 2O_2 = H_2S0_4 - \Delta H_3 \qquad (д)$$

Бунда: ΔH_1 ΔH_2, ΔH_3 - SO_3, H_2O, H_2SO_4 ларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари. Агар (д) тенгламадан (б-в) ни олиб ташласак, *(а)* тенглама чиқади, демак: $\Delta H = \Delta H_3 - \Delta H_1 + \Delta H_2$, яъни $\Delta H = +\Sigma\Delta H_{х.б.}$. Юқорида келтирилганлардан кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффекти маҳсулотлар ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисидан дастлабки моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисини айириб ташланганига тенг деган хулоса келиб чиқади, яъни:

$$\Delta H = \Sigma n H_{маҳ.} - \Sigma p H_{даст.модда}$$

бунда: *n, p* - маҳсулот ва дастлабки моддаларнинг стехиометрик коэффициентлари.

Шундай қилиб, Гесс қонуни ва ундан келиб чиқадиган натижадан фойдаланиб, иссиқлик эффекти номаълум ёки ўлчаш қийин бўлган жараёнларнинг иссиқлик эффектини топиш мумкин. Гесс қонунининг натижаларидан бири маълум бир мураккаб модданинг оддий моддаларга ажралиш иссиқлиги қиймат жиҳатдан ўша модданинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлигига тенг бўлиб, ишора жиҳатдан қарама-қарши эканлигини тасдиқловчи қонундир. Бу натижани **Лавуазье-Лаплас** қонуни ҳам деб юритилади. Шунга кура:

$$\Delta H_{х.б.} = -\Delta H_{ажр.}$$

Гесс қонунидан келиб чиқадиган яна бир термодинамик хисоблаш учун муҳим бўлган натижа қуйидагича изохланади: реакциянинг иссиқлик эффектини топиш учун реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларнинг ҳосил бўлиш

иссиқликлари йиғиндисидан, реакцияга киришуви моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндисини айириш керак. Масалан, ушбу умумий реакция учун:

$$aA + вB = cC + dД$$

реакциянинг иссиқлик эффекти қуйидагича ёзилади:

$$\Delta H_р = (c\Delta H_с + d\Delta H_д) - (a\Delta H_А + в\Delta H_в)$$

бунда:

($c\Delta H_с + d\Delta H_д$) - реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси;

($a\Delta H_А + в\Delta H_в$) - реакция учун олинган моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси;

а, в, с, ва *d* - моддаларнинг олдидаги стехиометрик коэффициентлар.

Шуни ҳам айтиш керакки, Гесс қонуни "реакция иссиқликлари йиғиндисининг доимий қонуни" деб ҳам юритилади:

$$\Delta H_р = \Sigma\Delta H_{маҳ.} - \Sigma\Delta H_{даст.модда}$$

Шунга кўра, Гесс қонунига яна қуйидагича таъриф ҳам берилади: *Кетма-кет борадиган бир қатор реакциялар иссиқлик эффектларининг йиғиндиси дастлабки модда ва маҳсулотларга эга бўлган бошқа реакциялар қаторининг иссиқлик эффектлари йиғиндисига тенг.* Буни яна бир мисолда кўрайлик. Метаннинг ёниш реакцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O(с) - \Delta H \text{ кЖ.}$$

Масала. Нормал шароитда 100 л метан ёндирилганда қанча иссиқлик ажралиб чиқади?

Е ч и ш. Гесс қонунига асосан реакциянинг иссиқлик эффекти $\Delta H = (\Delta H_{CO_2} + 2\Delta H_{H_2O}) - (\Delta H_{CH_4} + 2\Delta H_{O_2})$ га тенг бўлади. Жадвалдан CH_4, CO_2 ва H_2O(с) ларнинг ҳосил бўлиш иссиқликларининг қийматларини топамиз:

$$\Delta H_{CH_4} = -74{,}85 \text{ кЖ/моль}, \Delta H_{CO_2} = -393{,}51 \text{ кЖ/моль}$$

$$\Delta H_{H_2O(с)} = -285{,}84 \text{ кЖ/моль.}$$

Стандарт шароитда оддий моддаларнинг (элементларнинг) ҳосил бўлиш иссиқликларининг қиймати нолга тенг деб қабул қилинган. Шунга кура, $\Delta H_{O_2} = 0$ бўлади. Жадвалда топилган қийматларни тенгламага қўйиб, реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисблаймиз:

$$\Delta Hр = [-393{,}6 + 2\cdot(-285{,}91)] - (-74{,}87) = -890{,}57 \text{ кЖ.}$$

Реакция тенгламасига асосан пропорция тузиб, 100 л метан ёнганда ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдорини ҳисоблаб топамиз:

22,4л CH_4 ёнганда 890,57 кЖ иссиқлик чиқса, 100 л CH_4 ёнганда *х* кЖ иссиқлик чиқади, бундан:

$$x = \frac{890,57 \cdot 100}{22,4} = 3976,2 кЖ$$

Реакция вақтида иссиқлик чиқишидан (ёки ютилишидан) ташқари система кенгайиши учун иш бажарилиши ҳам мумкин; масалан, сульфат кислотага рух таъсир эттириш реакциясида буни яққол кўриш мумкин:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 + 143 кЖ$$

1-ҳолат 2-ҳолат

U_1 U_2

Баъзан реакцияда иссиқликдан ташқари электр энергияси ҳам ҳосил бўлади. Агар биз фақат реакция иссиқлигини билмоқчи бўлсак, реакция вақтида энергиянинг умумий ўзгаришидан бажарилган иш миқдорини (ёки ҳосил бўлган электр энергияни) чиқариб ташлашимиз керак. Реакция вақтида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган умумий энергия миқдоридан кенгайиш учун бажарилган иш миқдорини айириб ташлагандан кейин қоладиган максимал иссиқлик реакциянинг иссиқлик эффекти деб аталади. Система ички энергиясининг ўзгариши системага берилган иссиқлик ва система бажарган иш А қийматларига боғлик. бўлади:

$$\Delta U = Q - A$$

Энди термодинамиканинг биринчи қонунини турли кимёвий жараёнларга татбиқ қиламиз.

Гесс қонуни ва ундан келиб чиқадиган натижалардан фойдаланиб турли термокимёвий хисоблар юритиш мумкин; термокимёвий тенгламалар реакцияларнинг иссиқлик эффектларини топишга имкон беribгина қолмай, балки улар асосида турли жараёнлар, жумладан: эриш, кристалланиш, нейтралланиш, гидратланиш, ёниш, парчаланиш ва ҳоказо каби амалда кўп учрайдиган кимёвий ва физик ҳодисаларнинг иссиқлик эффектларини келтириб чиқариш мумкин. Қуйида шу жараёнлар ва уларнинг иссиқлик эффектларини топиш усуллари билан танишиб чиқамиз.

5.1. Ёниш реакциясининг иссиқлик эффекти

Ёниш иссиқлиги деб бир моль модда тўла ёниб, юқори оксид ҳосил бўлиши учун сарфланган иссиқлик миқдорига айтилади. Бу стандарт шароитда аниқланади ва ҳисобланади. Масалан, NH_3 молекуласининг ёниш реакцияси тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\mathbf{2NH_3 + 4O_2 = N_2O_5 + 3H_2O + 2\Delta H\ (д)}$$

бу ерда:

$$\mathbf{N_2 + 3H_2 = 2NH_3 - \Delta H\ (а)}$$

$$N_2 + 2{,}5O_2 = N_2O_5 - \Delta H_1 \text{ (б)}$$

$$3H_2 + 1{,}5O_2 = 3H_2O + \Delta H_2 \text{ (в)}$$

реакцияларининг иссиқлик эффектлари ҳисобга олинган ҳолда, (б) ва *(в)* тенгламалардан (д) тенгламани айириб ташлаб (а) тенглама келиб чиқишини кўзда тутган ҳолда

$\Delta H = \frac{\Delta H_1 + 3\Delta H_2 + 2\Delta H_3}{2}$ ни келтириб чиқарамиз

1 моль-экв. кислота билан 1 моль-экв. ишқорнинг ўзаро таъсири натижасида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори ***нейтралланиш реакциясининг иссиқлик эффекти*** деб аталади. Нейтраллаш иссиқлиги қуйидаги формула ёрдамида ҳисоблаб топилади:

$$\Delta H_H \text{ ёки } Q_H = \frac{t(m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2 \cdot Э_{кислота})}{m_{кислота}}$$

Бунда: c_1- шишанинг солиштирма иссиқлик сиғими, 0,753 кЖ/г- град;

c_2- эритувчининг солиштирма иссиқлик сиғими, 4,184 кЖ/г-град

$Э_{кислота}$ - кислота эквиваленти;

m_1 - ички стаканнинг массаси, г;

m_2 - эритманинг массаси, г.

1 моль модда эриши жараёнида ажралиб чиқадиган ёки ютиладиган иссиқлик миқдори эриш иссиқлик эффекти дейилади ва у реакциянинг иссиқлик эффекти каби $Q_э$ ёки $\Delta H_э$ билан белгиланади. Эриш иссиқлиги қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$\Delta H_э \text{ ёки } Q_э = \frac{C \cdot m \cdot \Delta t \cdot M_{модда}}{m_1 \cdot 1000}$$

бунда: С - эритувчининг солиштирма иссиқлик сиғими (сув учун С = 4,18 кЖ/г-град га тенг) m - эритма, Δt -температуралар айирмаси, $M_{модца}$ - эриган модданинг нисбий молекуляр массаси, m_1 - эриган модданинг массаси. Сувсиз туз билан сувдан 1 моль туз гидрати ҳосил бўлишида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори ***гидратланиш иссиқлиги*** дейилади.

Гидратланиш иссиклиги Q_r *ёки* ΔH_r ни топиш учун сувсиз тузнинг эриш иссиқлиги $Q_э$ дан ҳосил бўлган гидратнинг эриш иссиқлиги $Q_э^1$ айириб ташланади:

$$Q_r = Q_Э - Q_Э^1 \text{ ёки } \Delta H_r = \Delta H_э - \Delta H_э^1$$

Масала: 2 г сувсиз $CuSO_4$ 50 г сувда эритилганда температура 4 градусга кўтарилади. $CuSO_4$нинг гидратланиш иссиқлигини ҳисобланг.

Е ч и ш: а) сувсиз $CuSO_4$ нинг эриш иссиқлигини ҳисоблаймиз:

$$\Delta H_э \text{ ёки } Q_э = \frac{C \cdot m_{H_2O} \cdot M_{CuSO_4} \cdot \Delta t}{m \cdot 1000} = \frac{4{,}187 \cdot 50 \cdot 4 \cdot 160}{2 \cdot 1000} = 66{,}992 \text{ кЖ}$$

б) $\Delta H_r = \Delta H_э - \Delta H_э^1$ = -66,992 - (-11,52) = 73,512 кЖ/моль

(гидрат-молланиш-экзотермик жараён). Моддаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликларини бир-бирига таққослаш натижасида қуйидагилар аниқланади:

1. Д.И. Менделеев жадвалининг маълум қаторида турган элементлардан бирикмалар ҳосил бўлишида кузатиладиган иссиқлик ўзаро бирикувчи элементларнинг тартиб рақамлари орасидаги фарқнинг ортиши билан ортиб боради. Масалан:

$$\Delta H_{NaCl} = -413{,}0\,кЖ/моль;$$

$$\frac{1}{2}\Delta H_{MgCl} = -321{,}0\,кЖ/моль;$$

$$\frac{1}{3}\Delta H_{AlCl} = 231{,}1\,кЖ/моль;$$

Бу ерда битта кимёвий боғ учун тўғри келадиган иссиқлик миқдори берилган. Бу сонларни бир-бирига таққослаб, қуйидаги қоида аниқланган: ўхшаш бирикмалар ҳосил бўлганда оралиқ элемент бирикмасининг ҳосил бўлиш иссиқлиги унинг ёнидаги иккала элемент бирикмалари ҳосил бўлиш иссиқликларининг ўртача арифметик қийматига тенг бўлади. Масалан: $MgC1_2$ ҳосил бўлиш иссиқлиги:

$$\frac{1}{2}\Delta H_{MgCl} = \frac{413{,}0 - 232{,}1}{2} = \frac{-645{,}1}{2} = 232\,кЖ/моль;$$

Бу қоида 1928 йил А. М. Беркенгейм томонидан таърифланган.

2. Бирор металл даврий жадвалнинг маълум группасидаги металлмас элемент билан бирикма ҳосил қилиш иссиқлиги унинг атом массаси ортиши билан камаяди. Масалан:

$\Delta H°_{AgF}$ = -202,9 кЖ/моль; $\Delta H°_{AgC1}$ = -126, 8 кЖ/моль.

$\Delta H°_{AgBг}$ = - 99,16 кЖ/моль; $\Delta H°_{AgJ}$ = - 64,2 кЖ/моль.

3. Бир металл металлмас элемент билан бир неча хил бирикма ҳосил қила оладиган бўлса, уларнинг биринчи атомлари бирикканда энг кўп иссиқлик чиқади, кейинги атомлари бирикканда эса камроқ иссиқлик чиқади. Масалан: ΔH_{FeCl2} = -341,0 кЖ/моль, ΔH_{FeC13} = -405,0 кЖ/моль.

Бу қоидага асосланиб, бирикмадаги энг кейинги металл бўлмаган атомни чиқариб юбориш осон, деган хулоса чиқара оламиз.

4. Кимёвий хоссалари жиҳатдан яқин бўлган элементларнинг ўхшаш бирикмаларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари бир-бириникига яқин бўлади:

ΔH_{NaOH} = - 426,6 кЖ/моль; ΔH_{LiOH} = - 487,8 кЖ/моль;

ΔH_{CsOH} = - 406,5 кЖ/моль; $\Delta H_{кон}$ = - 425,93 кЖ/моль.

Кристалл модданинг ҳосил бўлиш иссиқлиги аморф модданинг ҳосил бўлиш иссиқлигидан ортиқдир. Бирикмаларнинг атомлардан ҳосил бўлиш иссиқлиги уларнинг молекулалардан ҳосил бўлиш иссиқлигидан юқори бўлади.

Кимёвий бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари билан элементларнинг даврий системада жойлашган ўрни орасида ҳам маълум боғланиш бор. Бу

боғланишни абсциссалар ўқига элементларнинг Д.И. Менделеев даврий системасидаги тартиб ракдмлари, ординаталар ўқига уларнинг маълум синфга оид бирикмаларининг ҳосил бўлиш иссиқликларини қўйиб, ҳар бир синфнинг ўзига хос диаграммасини хосил қилиш мумкин.

5.2 Энтропия

Иссиклик машиналарида иссиқликнинг анча қисми бекорга сарфланади. Бошқа турдаги энергиялардан фойдаланилганда ҳам энергиянинг маълум қисми иссиқликка аиланиб, бир қисми бекорга исроф бўлади. Масалан, электр лампочкасида электр энергиясининг фақат озгина қисми ёруғликка, қолган қисми эса иссикликка айланади. Иссиқликка айланган энергия атрофидаги мухитга тарқалиб кетади ва ундан фойдаланиб бўлмайди; демак, энергия миқдори ўзгармаса ҳам, унинг сифати ўзгаради, яъни энергия ўз қийматини йўқотади. Қийматини йўқотган бундай энергия миқдорини ифодалаш учун термодинамикага энтропия тушунчаси киритилган.

Изотермик (ўзгармас температурада) жараёнда ютилган иссиқликлар йиғиндисининг мутлақ температурага нисбати системанинг энтропиясининг ўзгариши деб аталади ва қуйидаги қийматга эга бўлади:

$$\Delta S = Q/T$$

Мувозанат ҳолатидаги ҳар қандай система "энтропия" номли ўзига хос ҳолат функциясига эга бўлиб энтропиянинг қайтар жараёнларда ўзгариши $\Delta S = S_2 - S_1 = Q/T$ тенглама асосида ҳисобланади (бу ерда, Q - мазкур температура T да ютиладиган ёки ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдори).

Агар жараён ўзгарувчан температурада содир бўлса, энтропия ўзгаришини ҳисоблаш учун барча температуралардаги Q/T ларнинг йиғиндисини олиш керак. Энтропиянинг ҳақиқий маъносини қуйидагича тушуниш мумкин.

Энтропия моддада юз бериши мумкин бўлган ва узлуксиз ўзгариб турадиган ҳолатларини акс эттирувчи функциядир. Модданинг айни шароитдаги ҳолати жуда кўп турли-туман микроҳолатлар туфайли юзага чиқади, чунки модда заррачалари доимо узлуксиз тўлқинсимон ҳаракатда бўлиб, бир микроҳолатдан бошқа микроҳолатга ўтиб туради.

Мисол: 1 моль сув 100°С да буғлатилди. Сувнинг солиштирма қайнаш иссиқлиги 225,8 кЖ бўлса, 1 моль сув 100°С да буғланганда унинг энтропияси қанчага ортади?

Ечиш. Сувнинг қайнаш температурасида буғланиш изотермик жараён бўлгани учун сув энтропиясининг ортиши S = Q/T формула билан ҳисоблаб топилади.

$$Q = 539{,}8 \cdot 18 = 9716{,}4 \text{ кал};$$

$$T = 273{,}2 + 100 = 373{,}2°;$$

$$\Delta S = \frac{9716,4}{373,2} = 26,04\ кал/град{\cdot}моль\ ёки\ 108,85\ Ж/град{\cdot}моль$$

Демак, энтропия 108,85 Ж/град·мольга ортар экан.

Ўзгармас босимда содир бўладиган қайтар изотермик жараён вақтида бажариладиган максимал ишнинг қиймати дастлабки ва охирги изобарик потенциаллар G_1 ва G_2 орасидаги айирмага тенг бўлади:

$$\mathbf{A = G_2 - G_1 = - \Delta G}$$

Амалда эркин энергиянинг ҳаммаси фойдали иш бажариш учун сарфланавермайди, балки унинг бир қисми нур, иссиқлик ва бошқа кўринишда бекорга сарф бўлади. Қайтар жараёнда эса энергия фақат иш учун сарфланади.

Демак, системадаги эркин энергиянинг камайиши изотермик қайтар жараёнда ҳосил бўлиши мумкин бўлган максимал ишнинг ўлчовидир. Бу иш эса ўз навбатида моддаларнинг кимёвий реакцияга киришиш хусусияти ўлчовидир.

Боғланган энергия $\boldsymbol{Q=T\Delta S}$ формула билан ифодаланади; ΔS - жараён вақтида энтропиянинг ўзгариши.

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари бирлашган тенгламаси. Эркин ва боғланган энергия деган тушунчалар аниқлаб олинди. Энди термодинамиканинг биринчи ҳамда иккинчи қонунларининг бирлашган тенгламасини ёзиш мумкин. Агар қайтар жараёнда иссиқликнинг ишга айлана олмайдиган энг кичик миқдорини ΔQ билан ифодаласак, бу иссиқлик боғланган энергияга тенг бўлади:

$$\Delta \boldsymbol{Q=T\Delta S}$$

Демак, қайтар жараёнлар учун:

$\boldsymbol{\Delta S = \Delta Q / T}$ формула ҳосил бўлади.

Агар боғланган энергия ифодасини термодинамиканинг биринчи қонуни формуласига, яъни:

$$\boldsymbol{\Delta Q = \Delta U + \Delta A} \quad қўйсак,$$

$$\boldsymbol{T\Delta S = \Delta U + \Delta A}$$

ёки $\boldsymbol{T\Delta S = \Delta U - \Delta F}$ **ёки** $\boldsymbol{\Delta F = \Delta U - T\Delta S}$ ўзгармас босимдаги жараён учун эса

$$\mathbf{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

тенглама келиб чиқади. Бу тенглама термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари қайтар жараёнлар учун хос бўлган умумий тенгламасидир.

Энтропия ва энтальпия факторлари $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенгламада; ΔH - энтальпия фактори, $T\Delta S$ эса - унинг энтропия фактори деб юритилади. Улар бир-бирига қарама-қарши интилишларни ифодалайди. ΔH системада тартибсизлик даражасини камайтиради ёки тартибсизлик даражасини камайтиришга интилади. $T\Delta S$ эса тартибсизлик даражасини кўпайтиришга интилади. $\Delta G = 0$ бўлганида энтальпия фактори унинг энтропия факторига тенг бўлади:

$$\Delta H° = T\Delta S$$

Бу шароитда система мувозанатда бўлади. Ўз-ўзича содир бўладиган реакциялар учун $\Delta G<0$ дир. Бу шароитда система мувозанат ҳолатга келади. Бу ерда учта мухим ҳолат бўлиши мумкин.

1. ΔH^0 ҳам, ΔS ҳам реакциянинг боришига ёрдам беради. Бунинг учун $\Delta H<O$ ва $\Delta S>O$ бўлиши керак. Бунда асосий вазифани энтальпия фактори бажаради.
2. Реакциянинг боришига фақат ΔH^0 ёрдам беради. Бу ҳолда ΔH^0 манфий қийматга эга бўлади: $\Delta H<O$, $T\Delta S<O$ энтропия қаршилик қилади.
3. $\Delta H^0>O$ бўлиб, энтропия фактори $T\Delta S\Delta H^0$ дан ката бўлганида ҳам реакция ўз-ўзича бориши мумкин. Демак, экзотермик реакцияда энтальпия ΔH^0 нинг ортиши энтропия фактори $T\Delta S°$ нинг ортишини "босиб кетади". Эндотермик реакцияларда (юқори температураларда) энтальпия фактории "боса олмайди" Масалан:

$$½\ N_2 + ½\ O_2 = NO$$

реакция учун ΔH^0=91,37кЖ. $T\Delta S$=298·[210,6-(1/2·199,9 – 1/2·205,4)]=3кЖ.

Назорат учун саволлар.

1. Экзотермик жараёнларни эндотермик жараёнлардан фарқлай олиш.
2. Энтальпия ва энтропия катталикларини ҳисоблаш.
3. Кимёвий материал ва хом ашёлар калорияларининг миқдорини билиш ва аниқлаш усулларини ўрганиш.
4. Бир иссиқлик бирлилигини бошқасига ўтказа олиш ҳамда моляр иссиқлик катталикларидан солиштирма катталикларга ўтишни уддалай олиши керак.

6 БОБ. КИМЁВИЙ КИНЕТИКА ВА МУВОЗАНАТ

Реакция – бу икки ёки ундан ортиқ заррачалар тўқнашиши натижасида янги модда ёки заррачанинг хосил бўлиши тушунилади.

Кимёвий кинетика реакциялар тезлиги ҳақидаги ва унга таъсир этувчи факторларни ўрганувчи фан кисми бўлиб, турли реакциялар учун турлича бўлади. Масалан, портлаш жараёнлари секунднинг ўн мингдан бир улушларида борса, баъзи реакциялар соатлар ва кунлар давомида содир бўлади. Кимёвий реакциялар кинетикасини ўрганиш амалий ва илмий аҳамиятга эгадир. Саноатда маҳсулот олиш учун ўтказиладиган реакциянинг қандай тезликда бориши унинг иқтисодий самараси билан ўлчанади. Мазкур реакциянинг тезлигини ошириш ва реакция тезлигига халақит берувчи омил ва реактивларни камайтириш ишлаб чиқариш унумини оширишга, хом ашёдан тўлароқ фойдаланиш ва кам вақт ичида кўп маҳсулот ишлаб чиқаришга имкон беради. Шунинг учун реакцияларнинг қайси шароитда тез ёки секин боришини аниқлаш ва шунга қараб, уларнинг тезликларини бошқара билиш ҳозирги илмий техника прогресс асрида ғоят муҳимдир.

Илмий жиҳатдан олганда эса, кимёвий реакцияларнинг кинетикасини ўрганиш турли реакцияларнинг қандай йўллар билан боришини, яъни уларнинг механизмини ўрганишга ёрдам беради. Бу эса кимёвий реакциянинг йўналишини ва уларнинг тезлигини бошқариш имконини туғдиради. XIX аср охирларигача реакцияларнинг классификатцияси, шу билан бир қаторда фақат оддий реакцияларинигина бошқарадиган тенгламалари билан шуғулланишган, физик-кимёнинг бу қисми **формал кинетика** деб юритилади[30]. XXаср бошларидан кинетикани ўрганишда асосий эътибор кимёвий реакцияларнинг моҳияти ва механизмини ўрганишга қаратилди, реакциялар кинетикасини мумкин қадар чуқур ва тўла ўрганишга киришилди. Умуман, кимёвий реакцияларнинг тезлиги ҳақидаги тушунча кимёдаги энг муҳим тушунчалардан бири бўлиб, моддаларнинг ўзгариши ва уларни саноат миқёсида олишнинг иқтисодий самарадорлиги ҳақидаги тасаввурлар билан боғлиқдир. Кимёвий жараёнларни бошқарувчи энг муҳим факторлар (моддалар табиатидан ва эритувчилардан ташқари) тўрттадир: 1) температура; 2) босим; 3) реакцияга киришувчи моддалар концентрацияси; 4) катализатор; реакциянинг активланиш энергияси кимёвий реакциялар тезлигига оид муаммоларни хал қилишда Х.Р.Рустамов, А.Абдурахимов, А.С.Султанов ва унинг шогирдлари бажарган ишлари муҳим хисса бўлиб қўшилди.

[30] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr “Inorganic chemistry”,Pearson Edu., 2014, 437 p.

Реакциялар **гомоген ва гетероген** реакцияларга бўлинади[31]. Юқорида реакциялар ҳар хил тезлик билан боради, деб айтгандик. Тез борувчи реакцияларга электролитлар орасида бўладиган реакциялар киради. Мисол тариқасида $BaSO_4$ чўкмаси ҳосил бўлиш реакциясини кўриш мумкин:

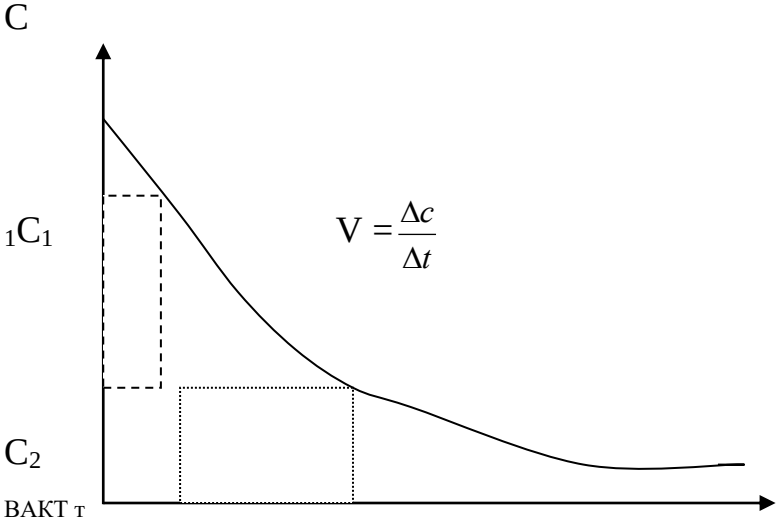
$$\mathbf{BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl}$$

Айрим реакциялар эса, масалан, ер қаърида борувчи реакциялар минглаб йиллар давом этиши мумкин. **Реакция тезлиги маълум вақт ичида ҳажм ёки юза бирлигида ўзаро таъсир этувчи моддалар миқдорининг (концентрациянинг) ўзгаришидир.**

Реакция тезлигини аниқлашда реакцияга киришаётган моддаларни ёки реакция маҳсулотларини олишнинг аҳамияти йўқ. Одатда, қайси модданинг миқдорини ўлчаш қулай бўлса, реакция тезлиги шу модда концентрациясининг ўзгариши билан ўлчанади. Аммо реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари вақт ўтиши билан камаяди, маҳсулотларники эса, аксинча, ортиб боради. Натижада турли вақт ичида реакция тезлиги турлича боради. Шунинг учун реакциянинг "ҳақиқий тезлиги" ва "ўрташа тезлиги" деган тушунчалар киритилади. Одатда концентрация молларда, вақт эса секундлар **ёки** минутларда ифодаланади. Масалан, реакцияга киришаётган моддалардан бирининг бошланғич концентрацияси 2 мол/л бўлиб, реакция бошланганидан кейин 8 секунд ўтгаш 1,2 мол/л бўлиб қолса, реакциянинг ўртача 2-1,2 / 8 = 0,1тезлиги мол/л сек га тенг бўлади. Қуйидаги умумий тенглама билан борадиган реакциянинг тезлигини кўриб чиқамиз:

$$A + B = C + Д$$

А - модда сарфланган сари реакциянинг тезлиги расмда кўрсатилган каби камая боради.



Реакцияга киришаетган моддаларнинг вакт оралигида ўзгариши.

[31] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr “Inorganic chemistry”,Pearson Edu., 2014, 438 p.

Кимёвий реакциянинг тезлиги–реакцияга киришаётган моддалар концентрациясининг вақт бирлигида ўзгариши билан ўлчанади. Ўзгармас ҳажм ва ўзгармас температурада таъсирлашаётган моддалардан бирининг концентрацияси t_1 дан t_2 гача ўтган вақт мобайнида C_1 дан C_2 гача камайса,

ўтган вақт оралиғида реакция тезлиги : $\vartheta = \frac{C_{бошлаюш} C_{дастлабки}}{t_2 - t_1}$

ϑ - реакция тезлиги

В- системанинг ҳажми

Δt -реакция давом этган вақт

ΔC - концентрация

γ -реакция тезлигининг температура коэффициенти.

К - тезлик константаси

Кимёвий реакция тезлиги

$$\vartheta = -\frac{\Delta C}{\Delta t} \quad \vartheta = +\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$\vartheta = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$ -реакция ўртача тезлигини топиш формуласи

$$\Delta C = \vartheta \cdot \Delta t \qquad \Delta t = \frac{\Delta C}{\vartheta}$$

Бундай реакциянинг тезлиги фақат муайян вақт оралиғи учун келиб чиқади. Агар А модданинг концентрацияси бирор t_1 вақт Δc_1 катталикка, t_2 вақтда эса c_2 катталикка тенг бўлса, Δt = t_1 - t_2 вақт бирлигида модда концентрациясининг ўзгариши Δc = c_2 - c_1 бўлади, бунда реакциянинг ўрташа тезлиги қуйидагича топилади[32]:

$$\Delta V = c_2 - c_1 / t_1 - t_2 = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Қуйидаги реакция сифат ўзгари билан тушунтириш мумкин. Толуолга бром таъсир эттирганда биринчи аралашма тўқ қўнғир ранг бўлади, сўнг вақт ўтиши билан очариб боради. Рангсизланиши бензил ва бромид кислота ҳосил бўлишидан дарак беради.

$$C_7H_8 + Br_2 = C_7H_7Br + HBr$$

Толуолга бром таъсир эттиришда 15 минут вақт ўтиши билан рангсизланади. Бу бензил ва бромид кислота ҳосил бўлиши.

[32] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr “Inorganic chemistry”,Pearson Edu., 2014, 439 p.

Реакциянинг тезлиги доимо ўзгариб турганлиги учун кимёвий кинетикада фақат реакциянинг ҳақиқий тезлиги "V" кўриб чиқилади; ҳақиқий тезлик деганда маълум вақтда реакциянинг айни моментдаги тезлиги тушунилади. бунда ишорага эътибор берилмайди. Моддалар ўзаро таъсир этишлари учун уларнинг молекулалари тўқнашиши керак. Вақт бирлигида тўқнашишлар сони молекулаларнинг ҳаракат тезлигига боғлиқ бўлади. Лекин, ҳар қандай тўқнашиш ҳам янги модда ҳосил бўлишигаолиб келмайди. Ўзаро таъсир фақат маълум энергия захирасига эга бўлган молекулалар ўртасида содир бўлади**. Бундай молекулалар актив молекулалар дейилади. Бир мол модда таркибидаги барча молекулаларни "актив" ҳолатга келтириш учун зарур бўлган энергияга активланиш энергияси ($E_{актив.}$) дейилади.** У ккал /мол,кЖ/мол билан ифодаланади. Шу каби заррашаларнинг тўқнашиш сони ҳажм бирлигидаги молекулаларнинг сонига, яъни реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

6.1 Реакция тезлигининг концентрацияга боғлиқлиги

Концентрация – бу ҳажм бирлигидаги модданинг миқдори. Маълум ҳажмда атом ёки молекулалар сони қанча кўп бўлса концентрация шунча юқори бўлади (концентрланган).

Кимёвий реакциянинг тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига боғлиқ; концентрация қанча катта бўлса, ҳажм бирлигида шунча кўп молекула бор бўлиб, уларнинг тўқнашув эхтимоли шунча ортади ва реакция маҳсулотига айланади, натижада реакция шунча тез боради. Вақт ўтиши билан кимёвий реакциянинг тезлиги камаяди. Бунга сабаб шуки, реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияси вақт ўтиши билан камайиши молекулаларнинг бир-бири билан тўқнашув эҳтимолини камайтиради. Реакция тезлигининг реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига боғлиқлигини ўрганиш **массалар таъсири қонунининг** кашф этилишига (1867) сабаб бўлди. Бу қонун **Гулдберг ва Вааге** томонидан кашф этилган бўлиб қуйидагича ифодаланади**: "Ўзгармас температурада кимёвий реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришувчи моддаларнинг моляр концентрацияларининг кўпайтмасига тўғри пропорционалдир**". Агар реакция тенгламасида стехиометрик коэффициентлар бўлса, улар ҳисобга олинади ва даража кўрсатгичида ёзилади:

Умумий кўринишда ёзилган қуйидаги реакция тенгламаси учун

$$aA + bB = cC + dD$$

жараёни учун массалар таъсири қонунига асосан реакция тезлиги қуйидагича ифодалаш мумкин бўлади[33]:

[33] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr “Inorganic chemistry”,Pearson Edu., 2014, 440 p.

$$\mathbf{V = КС^a_A +\cdot C^b_Б}\ \text{ёки}\quad \mathbf{V = К[А]^a \cdot [В]^b}$$

C_A ва C_b лар - А ва Б моддаларнинг айни вақтдаги моляр концентрация-лари, мол/л;

а ва b лар реакцияга киришаётган моддаларнинг стехиометрик коэффициентлари

К - реакциянинг тезлик константаси (ҳар бир реакция учун аълохида танланади).

Реакцияга тезлиги реакцичга киришувчи моддалар концентрацияларининг кўпайтмасига тўғри пропорционалдир.

$$A + B = AB \qquad \vartheta = K \cdot [A]\,[Б]$$

$$2A + 3B + 2C = E \qquad \vartheta = К\,[A]^2 \cdot [Б]^3 \cdot [C]^2$$

ϑ *-реакция тезлиги* к-*тезлик константаси*

Тезлик константаси (К) нинг қиймати реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига, температурага ва катализаторга боғлиқ бўлиб, концентрацияга боҳлиқ эмас.

Реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси оширилса реакция тезлиги ортади, камайтирилса камаяди.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

Системада CH_4 концентрацияси 4 марта $[O_2]$- 3 марта оширилса реакция тезлиги қандай ўзгаради.

$\vartheta = 4 \cdot 3^2 = 36$ марта ортади.

$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$

системада босим 3 марта камайтирилса реакция тезлиги қандай ўзгаради.

$\vartheta = 3 \cdot 3^3 = 81$ марта камаяди.

$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

реакцияда босим 5 марта оширилса реакция тезлиги қандай ўзгаради қаттиқ моддаларга босим таъсир этмайди.

$\vartheta = 5^3 = 125$ марта ортади.

Реакцияга киришаётган молекулалар сонига қараб моно-, би- ва тримолекуляр реакциялар фарқланади.

1) Парчаланиш ва изомерланиш реакциялари мономолекуляр реакцияларга киради. А =С + … Рекциянинг тезлик ифодаси: ***В*** = К[А] бўлади.

2) Икки молекула тўқнашганда содир бўладиган реакциялар бимолекуляр реакциялардир. А + В → С + … ***В =К***[А][Б] масалан: $Х_2 + Сл_2 \rightarrow 2ХСл$

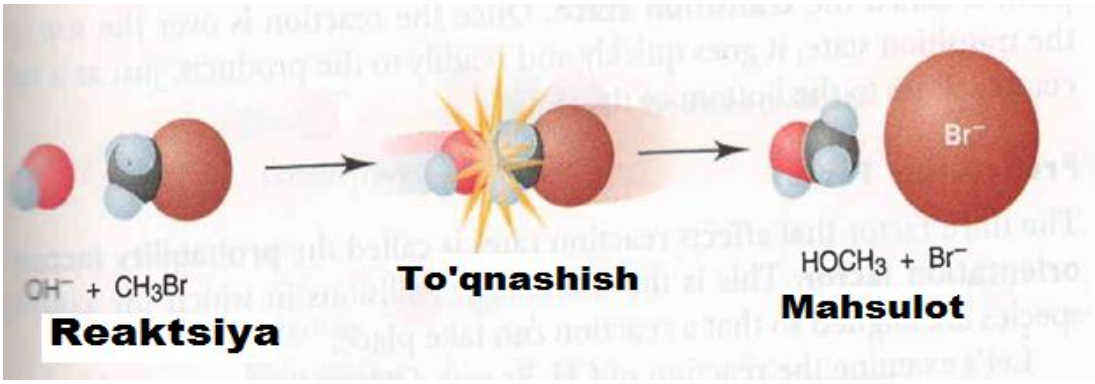
3)Тримолекуляр реакциялар бир йўла уч молекула тўқнашганда содир бўлади. 2А + В →С ***В =К***$[А]^2$ [Б] масалан : $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Мисол учун метил бромидга натрий гидроксид таъсир этишини кўриб чиқамиз.

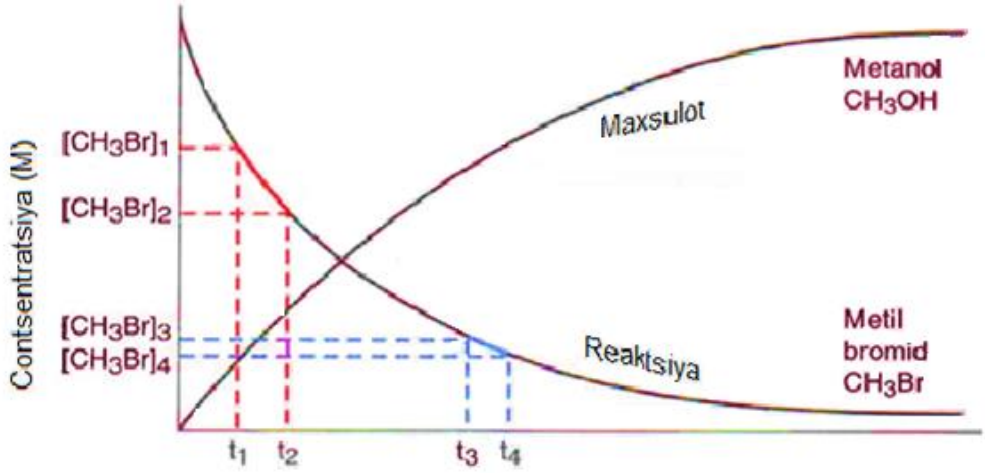
$CH_3Br + NaOH = CH_3OH + NaBr$

Тезлик = $\frac{Концентрация\ ўзгариши}{маълум\ вақт\ ичида}$ ифодадан

Тезлик = $\frac{[CH_3Br]_2-[CH_3Br]_1}{t_2-t_1}$ келиб чиқади.



$$V = k[CH_3Br][NaOH]$$



$CH_3Br + NaOH = CH_3OH + NaBr$ реакциянинг концентрация ва вақт ўртасидаги мувофиқлиги.

Агар кимёвий реакцияга газ ҳолатдаги моддалар киритилса, у ҳолда ҳажм бирлигидаги молекулалар сони газлар босимига пропорционал бўлади, яъни босим қанча ортса, концентрация шунча марта ошади.

Масалан, $\mathbf{2H_2 + O_2 = 2H_2O}$ **(буғ)**

$$\mathbf{V = K \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}$$

Бу ерда P_{H_2} ва P_{O_2} водород билан кислороднинг парциал босимлари.

Мисол. $2CO_2+O_2=2CO_3$ реакцияда аралашманинг ҳажми икки марта кичиклаштирилганда тезликнинг қандай ўзгаришини аниқланг.

Ечиш. Ҳажмнинг ўзгаришидан олдин CO_2 ва O_2 ларнинг буғ босимлари тегишлича P_{CO2} ва P_{O2}га тенг бўлсин.

Бу ҳолда:

$V = KP^2_{CO2} \cdot P_{O2}$ бўлади, ҳажмнинг икки марта кичрайтирилиши тезлик тенгламасида қуйидагича ўз ифодасини топади:

$V = K \cdot 2P^2_{co2} \cdot$ $2P_{co2} = K\ 8\ P^2_{co2}\ P_{O2} \cdot$

Демак, тезлик олдингига нисбатан 8 марта ошар экан.

Бир неча оралиқ реакциялар орқали содир бўладиган мураккаб кимёвий жараёнларнинг тезлиги мана шу энг секин борадиган оралиқ реакцияларнинг стехиометрик тенгламаси билан аниқланади. Гетероген тизимдаги кимёвий реакцияларда, яъни реакцияларда газ, эриган моддалар билан бир қаторда қаттиқ моддалар ҳам иштирок этса, у қаттиқ моддалар реакцияга чегара сирт – юзаси билан киришади. Қаттиқ модда қанча майда бўлса, реакцияга киришувчи юза шунча катта ва кимёвий реакция тезлиги ҳам шунча юқори бўлади. Шунга кўра, қаттиқ модда юзасининг катта ёки кичиклиги тезликка таъсир этувчи омиллардан бири бўлиб ҳисобланади.

Массалар таъсири қонунини қуйидаги гетероген тизимдаги реакция учун қўллайлик:

$$CuO_{(к)} + H_{2(г)} = H_2O_{(г)} + Cu_{(к)}$$

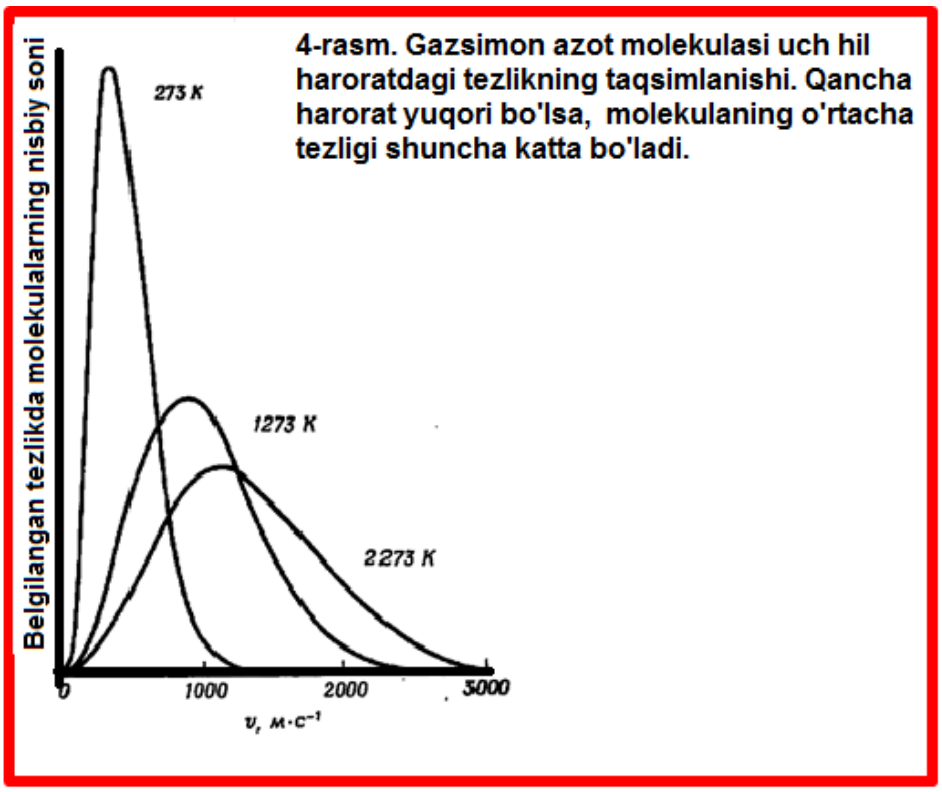
$$V = K \cdot C_{H2}$$

Юқоридаги тенгламадан қўриниб турибдики, бу реакция тезлигининг ифодасига қаттиқ моддалар кирмайди, чунки, уларнинг концетрацияси ўзгармасдир, яъни бу реакциянинг тезлиги фақат водороднинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

6.2 Реакция тезлигига температуранинг таъсири

Атом ва молекулаларнинг қўзғалган ҳолатларида реакцияга киришиш хусусияти кучаяди. Заррачаларни қўзғатиш учун, масалан, температурани ошириш, босимни кўпайтириш, реакцияга киришаётган моддаларга рентген нурлари, ултра-бинафша нурлар, γ- нурлар таъсир эттириш керак. Температура ўзгарганда реакция тезлигининг ўзгаришига сабаб, унинг тезлик константаси "К" нинг ўзгаришидир. Масалан, 0^oC да реакциянинг тезлик константаси 1 га тенг бўлса, 10^oCда 2 га тенг бўлади, $2O^o$ С да 4 га, 30^o С да 8 га, 40^oC да 16 га, 50^oC да 32га, 60^oC да 64 га, 70^oC да 128га, 80^oC да 256 га, 90^oCда 512 га, 100^oC да эса 1024 га тенг бўлади. Реакция тезлигининг температурага боғлиқлигини **Вант-Гофф** аниқлади ва қуйидаги қоидани эълон қилди: **“Кимёвий реакциянинг тезлиги унинг температураси ҳар 10 градусга кўтарилганда реакциялар тезлиги тахминан 2-4 марта ортади**". Фараз қилайлик, бирор реакциянинг тезлиги ҳар 10^oC да 8 марта ёки 100% ортсин.

У ҳолда агар 0^oC да реакция тезлиги 1 га тенг бўлса, температура 100^oортганда реакция тезлиги 1000 марта ортади.



Агар T_1°C даги тезликни $V_{т1}$ билан, T_2°C градусдаги тезликни $V_{т2}$ билан белгиласак, реакция тезлигининг температура билан боғлиқлиги қуйидаги математик ифода билан ифодаланади[34]:

$$\mathbf{V_{т2}= V_{т1}.\gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}}$$

Бу ерда: γ - температура 10°C кўтарилганда реакция тезлигининг неча марта ортишини кўрсатувчи сон, **у реакциянинг температура коэффициенти** деб аталади.

$$\frac{\vartheta_{t_2}}{\vartheta_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_2}{10}} \qquad \frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} \qquad \frac{K_2}{K_1} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} \qquad \vartheta = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Бу ерда: t_1 ва t_2 –температуралар, τ_1 ва τ_2 лар реакциялар учун кетган вакт, γ - кимёвий реакциянинг температура коэффициенти.

Вант-Гофф қоидасига биноан, гомоген реакциялар тезликларининг температура коэффициентлари 2-4 га тенг бўлади. Кўпчилик реакцияларнинг температура коэффициентлари бир-биридан кам фарқ қилади, баъзан фарқ қилган ҳоллар кам учрайди. Юқоридаги мисолларда температура арифметик прогрессия бойича кўпайган ҳолларда реакция тезлиги геометрик прогрессия бойича ортишини кузатдик. 1889 йили Аррениус тезлик константаси билан температура ўртасида

[34] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr “Inorganic chemistry”,Pearson Edu., 2014, 443 p.

боғланиш борлигини аниқлаб, бу боғланишни қуйидаги эмпирик формула билан ифодалади[35]:

$$\lg K = CV/T$$

бу ерда: К - реакциянинг тезлик константаси, С ва V - айни реакция учун хос константалар. Т-абсолют температура.

Реакцияга киришаётган моддалар молекулаларини (заррачаларини) актив зарраларга айлантириш учун унга берилиши лозим бўлган энергия активланиш энергияси дейилади. Активланиш энергияси қанча катта бўлса температура ошиши билан кимёвий реакция тезлиги шунча кўп ортади.

Фақат заррачалар (атом ёки молекулалар) эффектив тўқнашувларгина кимёвий реакция содир бўлишига олиб келади. **Эффектив тўқнашув** дейилганда актив молекулаларнинг тўқнашуви тушунилади. Реакциянинг тезлиги активланиш энергиясига тескари пропосионалдир. Бу назарияга асосан реакциянинг тезлиги, икки хил характерланади: 1.Актив молекулалар сонини ошириш учун температура кўтарилади. 2.Активланиш энергиясини камайтириш йўли билан реакция тезлиги ўзгартирилади. Бунга мувофиқ кимёвиий реакцияга – айни реакцияни амалга ошириш учун йетарли энергияси бўлган актив молекулаларгина киришади. Ноактив молекулаларга керакли қўшимча энергия бериб, уларни актив молекулаларга айлантириш мумкин, бу жараён активланиш дейилади. Молекулани активланиш усулларидан бири юқорида эслатиб ўтилганидек темпратурани ошириш йўлидир.

Температура кўтарилганда актив молекулалар сони геометрик прогрессия бойича кўпаяди, натижада реакция тезлиги ортади. **Реакцияга киришувчи моддалар молекулаларини актив молекулаларга айлантириш учун берилиши лозим бўлган энергия - активланиш энергияси** дейилади. Унинг катталиги тажриба йўли билан аниқланади ва Еа ҳарфи билан белгиланади. Одатда кЖ/мол да ифодаланади.

6.3 Катализ жараёнлари

Реакция тезлигини ўзгартириб, реакция маҳсулотлари таркибига кирмайдиган моддалар катализаторлар дейилади. Илгари айтилганидек, реакция тезлигини ошириш йўлларидан бири реакциянинг активланиш энергиясини камайтиришдир. Реакцияларнинг активланиш энергияси катализаторлар ёрдамида камайтирилади: кўпчилик катализаторлар реакциянинг тезлигини минглаб марта ошириб юборади. Қайтар жараёнларда катализатор тўғри ва тескари реакциялар тезлигини бир хил даражада ўзгартиради.

[35] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr “Inorganic chemistry”,Pearson Edu., 2014, 443 p.

Демак, мувозанат константаси катталигини ўзгартирмагани ҳолда мувозанатнинг тез қарор топишига имкон беради. **Реакция тезлигининг катализатор таъсирида ўзгариши катализ ходисаси** дейилади. Катализ икки хил: **гомоген ва гетерген** катализга бўлинди. Агар катализатор ҳамда реакцияга киришувчи моддалар бир фазада бўлса, бу **гомоген катализ** дейилади.**Гетероген катализда**[36] реакцияга киришувчи моддалар ва катализатор ҳар хил фазада бўлади. Гетероген катализда катализатор, кўпинча қаттиқ модда бўлади. Катализаторнинг реакция тезлигига таъсирининг моҳияти шундани боратки, реакцияга киришувчи модда билан катализатор орасида оралиқ бирикма ҳосил бўлади. Секин борадиган реакция

$$А + Б = АБ$$

Реакцияга кириша оладиган оралиқ бирикма АКат ҳосил қилиши натижасида тезлашади

$$\mathbf{А + Кат = АКат}$$

Оралиқ бирикма АКат дастлабки олинган иккинчи модда Б билан реакцияга киришиб АБ моддани ҳосил қилади

$$\mathbf{АКат + Б = АБ + Кат}$$

Кўриб ўтилган схемадан катализаторнинг ҳар бир заррачаси реакцияда жуда кўп марта қатнашиши мумкин эканлиги маълум бўлди. Гомоген катализга сулфит кислотанинг ҳаводаги кислород билан оксидланиши мисол бўла олади:

$$\mathbf{O_2 + 2\ H_2SO_3 = 2\ H_2SO_4}$$

$$\mathbf{(А) \quad (Б) \quad (АБ)}$$

Бу реакция жуда секин боради. Лекин, азот (II)-оксид иштирокида бу реакция қуйидаги жараёнлар содир бўлиши натижасида анча тез боради:

$$\mathbf{O_2 + 2\ NO = 2\ NO_2}$$

$$(А) \quad (Кат) \quad (АКат)$$

$$\mathbf{2NO_2 + 2H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + 2NO}$$

$$\mathbf{(АКат) \quad (Б) \quad (АБ) \quad (Кат)}$$

Катализатор (Кат) ролини ўйнаган азот (II)-оксид ўзгармай қолганлиги тенгламадан кўриниб турибди.

Гетероген катализда ўзаро таъсир этувчи моддалар катализатор сиртида реакцияга киришади. Реакцияга киришувчи моддалар молекулалари катализ ҳодисасидан олдин, адсорбент сиртида алоҳида нуқталарга адсорбсияланади.

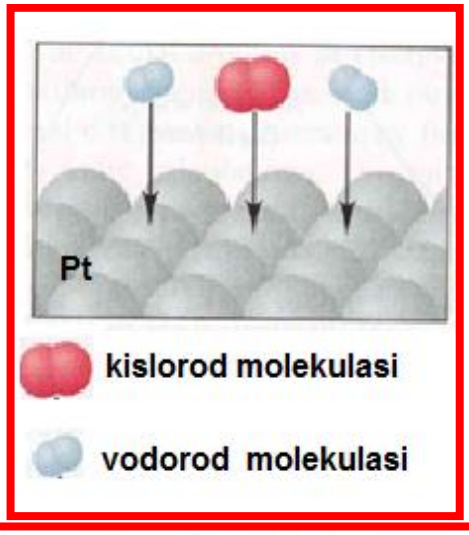
Катализаторнинг актив марказлари деб аталадиган бу нуқталардан адсорбсияланган молекулалар ўзгаради, бунинг натижасида охирги маҳсулот ҳосил бўлиши тезлашади

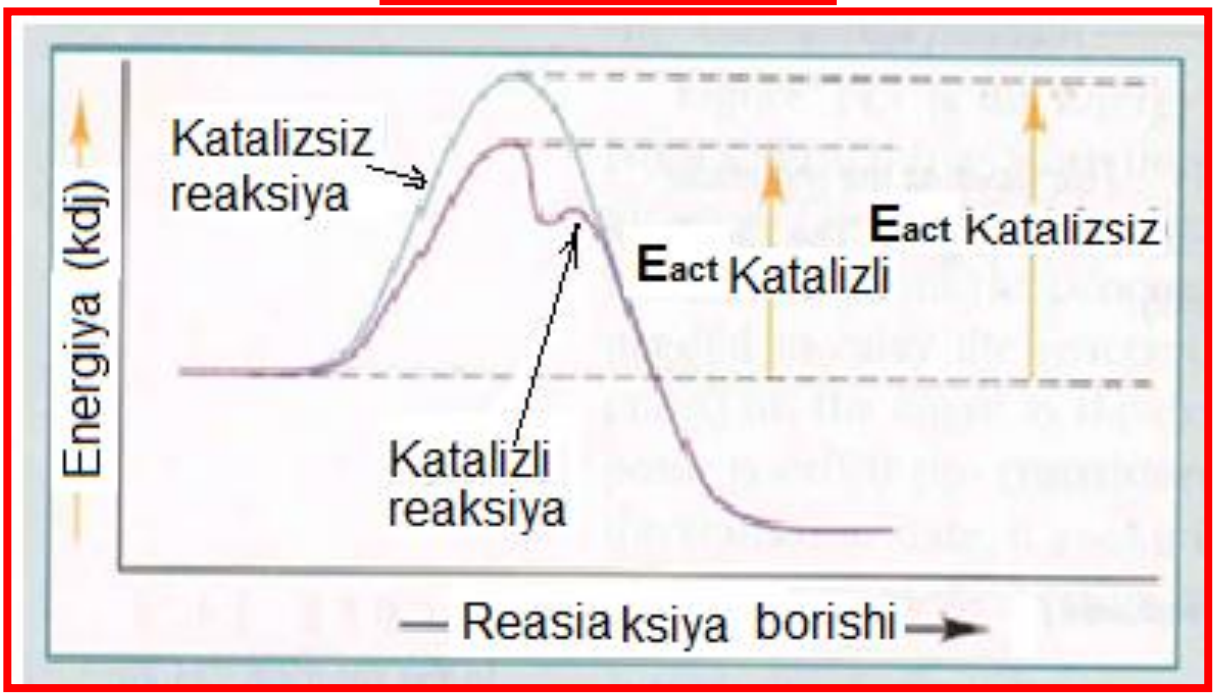
[36] D.Shriver, M.Weller,T.Overton, J.Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 742 p.

Гетероген катализга водород ва кислород билан Пт катализатори орқали оксидланиши мисол бўлаолади:

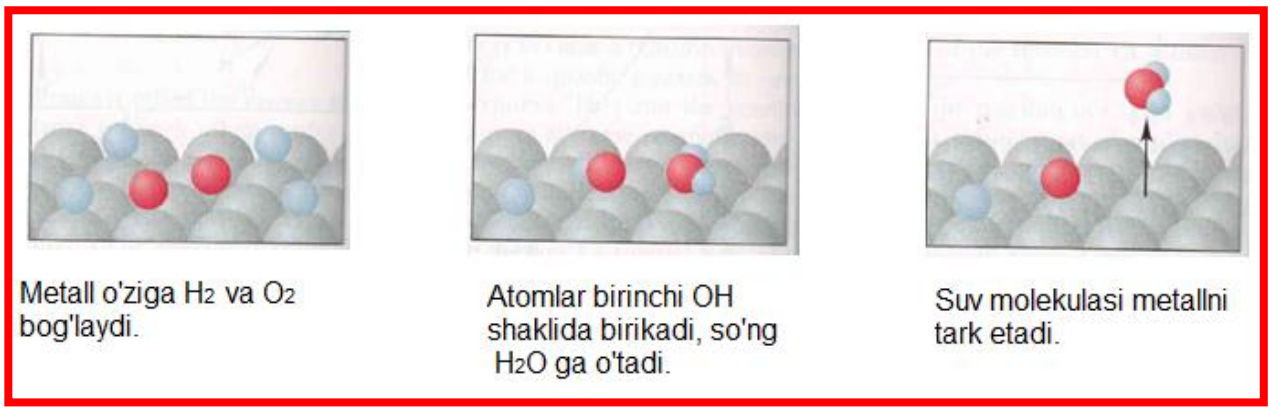
$$O_2 + 2\,H_2 = 2\,H_2O$$

(А) (Б) (АБ)





6.1-расм. Катализсиз ва катализли реакцияларда активланиш энергияси ўзгариши диаграммаси.



6.2-расм. Катализ реакцияларда атомларнинг ҳаракатлари.

Гетероген катализни А.С.Султонов, Ғ.Х.Хўжаев, А.Абдуқодиров ва бошқалар чуқур ўрганишиб, бу соҳада анчагина янгиликлар яратдилар. Олимлар ишламалари нефтни қайта ишлаш, иккиламчи маҳсулотларни ишга солиш ваюқори унумли катализаторлардан фойдаланишни кўзда тутгандир.

ЗАНЖИР РЕАКЦИЯЛАР

Илгариги мавзуларда реакцияларнинг турли турлари билан танишган эдик (бирикиш, парчаланиш, оксидланиш қайтарилиш, ўрин олиш, нейтралланиш ва бошқалар). Булар билан бирга занжир реакциялари ҳам бор. Бу реакциялар олдинги реакциялардан фарқли бўлиб механизми мураккаброқ:

1. Актив марказларнинг хосил бўлиши (радикаллар)
2. Занжирнинг ўсиши
3. Занжирни узилиши каби жараёнларни ўз ичига олади.

Актив марказлар ёки радикаллар атомларни жуфтлашмаган электронлари хисобига хосил бўлади, масалан H*. O*. Cl*. OH* бошқалар.

Занжирли реакцияга **HCl** хлорид кислотасини ҳосил бўлиш механизмини кўриб чиқамиз. Ёруғлик таъсирида реакция шиддат билан боради:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Квант энергияси хлорга ютилиши натижасида хлор молекуласи Cl_2 ғалаёнланадиа натдажада хлор атоми Cl^* радикал ҳосил бўлади. Фотохимиявий диссоцияланиш ёрдамида $Cl_2 + hy = 2Cl^*$ актив марказ (радикал) хосил бўлади. Ҳосил бўлган Cl^* радикали H_2 билан осонгина реакцияга киришади. $Cl^* + H_2 = HCl + H^*$ (занжирни ўсиши). Шундан кейин H^* радикали Cl_2 молекуласи билан реакцияга киришади.

$H^* + Cl_2 = HCl + Cl^*$ (занжирни ўсиши)

Агар иккита актив марказ тўқнашса занжирнинг узилиши вужудга келади.

$H^* + Cl^* = HCl$ (занжирни узилиши)

Тармоқланмаган занжирли реакциялар шу тарзда давом этади. Реакцияда бир неча миллионгача актив марказлар ҳосил бўлиши мумкин. Реакциялар актив

марказларни тугугунича давом этади. Академик Н.Н.Семенов бу соҳадаги ишлари учун Нобель мукофотига сазовор бўлган.

Тармоқланган занжирли реакцияларда эса битта актив заррача бир нечта актив заррачаларни хосил қилади. Масалан: кислород водород билан реакцияга киришганда ғалаёнланган водород молекуласи кислородга таъсир этади ва реакция қуйидагича боради:

$$H_2 + O_2 = OH^* + OH^*$$

Шундан сўнг занжирни тармоқланиши бошланади.

1. $OH^* + H_2 = H_2O + H^*$
2. $OH^* + O_2 = H_2O + O^*$
3. $O^* + H_2 = OH^* + H^*$

Реакция шунчалик тез борадики ёпиқ идишда портлаш ҳосил бўлади.

Фотохимиявий реакциялар эса электромагнит нурланиш спекторининг кўзга кўринадиган сохаларидаги нурланиш энергияси таъсирида боради.

6.4 Кимёвий мувозанат

Маълум чегараланган ҳажмдаги жисмлар гуруҳи тизим дейилади. Тизимни ташкил қилувчи моддалар бир-бирига таъсир этиб туради. Тизим гомоген, яъни бир жинсли (масалан: газлар аралашмаси, газлар ёки тузлар эритмаси) ва гетероген, яъни бир-биридан физик ва кимёвий хоссалари жиҳатдан фарқ қиладиган ажратиш юзаси билан чегараланган ёки бир неча қисмдан тузилган бўлади. Сув билан керосин, симоб билан сув, сув билан қаттиқ моддалар аралашмаси бунга мисол бўла олади. Гомоген тизим бир фазада, гетероген тизим эса икки ёки ундан ортиқ фазалардан тузилган бўлади. Кимёвий реакцияларнинг кўпи охиригача боради. Масалан, бертоле тузи қиздирилганда калий хлорид тузига ва кислородга парчаланади:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Лекин шу шароитда калий хлорид туз билан кислород бирикиб, қайтадан бертоле тузини ҳосил қилмайди. Шунинг учун бундай реакциялар амалий жиҳатдан қайтмас, бошқача айтганда, **бир томонлама борувчи реакциялар** деб аталади[37]. Водород билан йод орасидаги бўладиган реакция эса бошқача характерга эга:

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

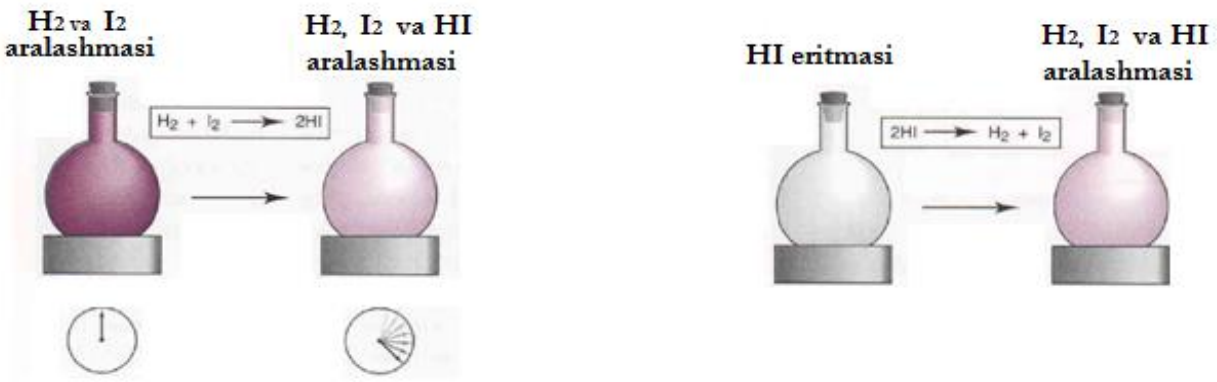
Шу шароитнинг ўзида водород йодид, дастлабки моддаларни ҳосил қилиши мумкин:

$$2HI = H_2 + I_2$$

Шундай қилиб, айни температурада бир-бирига қарама-қарши бўлган икки реакция боради. **Бир шароитнинг ўзида икки томонга бора оладиган жараён**

[37] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr “Inorganic chemistry”,Pearson Edu., 2014, 446 p.

қайтар, бошқача қилиб айтганда икки томонлама борадиган жараён дейилади. Кимёвий жараёнларнинг қайтар эканлигини кўрсатиш учун, реакция тенгламасидаги тенглик белгси ўрнига қарама-қарши йўналган иккита стрелка хам қўйиш мумкин бўлади.



6.3-расм. $H_2 + I_2$ аралашмаси 400^0C температурада HI га ўтиши ва аксинча.

Бир вақтнинг ўзида ҳам тўғри томонга, ҳам тескари томонга борадиган реакцияларга *қайтар реакциялар* дейилади.

$$H_2 + I_2 \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} 2HI$$

Чапдан ўнг томонга борадиган реакция *тўғри реакция* (тезлик доимийлиги K_1), ўнгдан чапга борадиган реакция эса *тескари реакция* (тезлик доимийлиги K_2) дейилади. Тўғри ва тескари реакцияларнинг тезликлари тенг бўлган ҳолатга *кимёвий мувозанат* деб айтилади. Кимёвий мувозанат миқдор жиҳатидан мувозанат доимийлиги (константаси) билан характерланади.

аА + бБ ↔ сС + дД қайтар реакция учун мувозанат доимийлиги

$$K_м = K_1/K_2 = ([C]^c [Д]^д)/([A]^a [Б]^б)$$

бўлади. Бу формула кимёвий мувозанат учун массалар таъсири қонунини ифодалайди. Тенгламанинг ўнг томонидаги қийматлар реакцияга киришаётган моддаларнинг мувозанат концентрацияларидир.

Мувозанат доимийлиги температура ва реакцияга киришаётган моддаларнинг табиатига боғликдир. Мувозанат доимийлиги қанча катта бўлса, мувозанат ўнг томонга шунча кўп силжиган бўлади.

Айни шароитнинг ўзида қарама-қарши йўналишда кетадиган реакциялар одатда охиригача бормайди. Кўпчилик кимёвий реакциялар қайтар бўлиб, улар бир вақтнинг ўзида қарама-қарши томонга боради, чунки бунда ҳосил бўлган реакция маҳсулотлари ўзаро реакцияга киришиб яна қайтадан реакция учун олинган моддаларни ҳосил қилади.

Қайтар реакциялар умумий тарзда қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$\rightleftarrows \qquad \mathbf{aA + bB} \qquad \mathbf{cC + дД}$$

Массалар таъсири қонунига кўра, тўғри (чапдан ўнгга борадиган) реакциянинг тезлиги А ҳамда В моддаларнинг концентрациялари кўпайтмасига тўғри пропорционалдир (моддалар концентрациялари одатда моляр концентрацияда ифодаланади). Шундай қилиб тўғри реакциянинг тезлиги:

$$V_1 = К_1 C_A^{а} \cdot C_в^{в}$$

формула билан ифодаланади.

Бу ерда: V_1- тўғри реакциянинг тезлиги, $К_1$ - тўғри реакциянинг тезлик константаси, C^a_A - А модданинг концентрацияси, C^b_B - В модданинг концентрацияси. Тескари реакциянинг тезлиги эса ўз навбатида қуйидагича ифодаланади[38]:

$$V_2 = К_2 \cdot C_c^{c} \cdot C_д^{д}$$ бу ерда

$К_2$ - тескари реакциянинг тезлик константаси, V_2 - тескари реакциянинг тезлиги, C^c_C - С модданинг концентрацияси, $C^д_Д$ - Д модданинг концентрацияси.

Вақт ўтиши билан реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрациялари камайиши натижасида тўғри реакциянинг тезлиги V_1 камаяди, тескари реакциянинг тезлиги V_2 эса ортади, чунки олинган моддаларнинг концентрациялари камайиб, ҳосил бўлаётган моддаларнинг концентрациялари ортиб боради. Ниҳоят, маълум бир вақтдан кейин уларнинг тезлиги ўзаро тенглашиб қолади ($V_1 = V_2$) ва натижада кимёвий мувозанат қарор топади. Тўғри реакция билан тескари реакцияларнинг тезликлари ўзаро тенглашган ҳолат кимёвий мувозанат деб аталади. **Реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг мувозанат ҳолатдаги концентрациялари эса мувозанат концентрациялари** дейилади. Юқорида қайд қлинганидек кимёвий мувозанат вақтида $V_1 = V_2$, яъни

$$\mathbf{К_1 . C_A^{a} \cdot C_B^{b} = К_2 \cdot C_c^{c} \cdot C_д^{д}}$$ бўлади.

Маълум бир температурада $К_1$ ва $К_2$ ўзгармас катталиклар бўлгани учун уларнинг нисбати ҳам ўзгармас катталикдир Г. Л. Миесслер, П. Ж. Фисчер, Д. А. Тарр “Инорганис чемистрй”,Пеарсон эди., 2014, 449 п.:

$$\frac{K_1}{K_2} = К \quad ёки \quad К_с = \frac{C_S^s \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Бу ерда: Кс - моляр концентрация ёрдамида ифодаланган мувозанат константаси. Кс турли реакциялар учун маълум қийматга эга бўлиб фақат температура ўзгариши билан ўзгаради. Маълумки, доимий температурада модданинг буғ босими унинг концентрациясига пропорционал бўлади. Шунинг учун газ муҳитида борадиган реакцияларда концентрация ўрнига буғ босимдан

[38] G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr “Inorganic chemistry”,Pearson Edu., 2014, 447 p.

фойдаланилади. Бу ҳолда мувозанат константаси қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\text{Км} = = \frac{P_S^s \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Бунда: Км - буғ босимлар билан ифодаланган мувозанат константаси.

Кс ва Км ўртасидаги муносабатни топиш учун Менделеев - Клапейрон тенгламаси PV = nRT дан фойдаланиб, P = n / v *· RT ни келтириб чиқарамиз.

V концентрацияни ифодалагани учун P = CRT деб ёзиш мумкин. Масалан, А модда учун босимни қуйидагича ифодаласак,

$$\boldsymbol{P_A = C_A \cdot RT}$$

Кимёвий мувозанат ҳолатига қуйидаги учта қоида тааллуқли бўлади:

1. Агар тизим бир шароитда кимёвий мувозанат ҳолатдабўлса, вақт ўтиши билан унинг таркиби ўзгармайди.

2. Агар кимёвий мувозанатда турган тизим ташқи таъсир орқали мувозанат ҳолатидан чиқарилса, ташқи таъсир йўқотилганда тизим яна мувоназат ҳолатига қайтади.

3. Қайтар реакция маҳсулотларини ўзаро реакцияга киритиш йўли билан ёки реакция учун олинган моддаларни бир-бирига таъсир эттириш йўли билан кимёвий мувозанат ҳолатига эришиш мумкин.

Кимёвий мувозанатни силжитишда концентрация, босим ва температуранинг таъсиридан фойдаланилади. Кимёвий мувозанатни силжиши Ле-Шателье принципи ёрдамида тушунтирилади.

Ле-Шателье принципи қуйидагича таърифланади: **«Кимёвий мувозанат ҳолатидаги тизимга ташқаридан таъсир этилиб, унинг бирор шароити ўзгартирилса, тизимда ўша ташқи таъсирни камайтиришга интиладиган жараён кучаяди".**

Кимёвий мувозанатга концентрация, температура ва босим таъсирини Ле-Шателье принципи асосида кўриб чиқамиз.

Кимёвий мувозанат ҳолатига температуранинг таъсири. Ле-Шателе принципига мувофиқ, кимёвий мувозанатдаги тизимнинг температураси оширилганда кимёвий мувозанат температура пасаядиган, яъни иссиқлик ютиладиган реакция томонига силжийди. Аксинча, температуранинг пасайтирилиши кимёвий мувозанатни иссиқлик ажралиб чиқадиган реакция томонига силжитади(эндотермик эффект томонига силжийди). Демак, температуранинг кўтарилиши эндотермик реакциянинг боришига, пасайиши эса, экзотермик реакциянинг боришига ёрдам беради.

Масалан: $2SO_2 + O_2 = 2\ SO_3$+19,6 кЖ тенглама билан ифодаланган мувозанат тизими олсак, SO_3 нинг ҳосил бўлиши экзотермик реакция бўлганлиги учун Ле-

Шателе принципига кўра, температура оширилганда O_2 ажралади, яъни мувозанат ўнгдан чапга қуйидаги йўналишда силжийди:

$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$$

Аксинча, температура пасайтирилганда SO_2 билан O_2 бирикиб SO_3 ҳосил қилади, яъни мувозанат

$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ реакция томонга силжийди.

Аммиакнинг диссоцияланиши $2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$ эндотермик реакция бўлиб, иссиқлик ютилиши билан боради. Ле-Шателе принципига кўра,температура ошиши диссотсиаланган NH_3 молекуласи иссиқлик ютишига қаршилик қилади.



6.4-расм. Кимёвий мувозанатгатемпературанинг таъсири.

Кимёвий мувозанатга концентрациянинг таъсири. Кимёвий мувозанат ҳолатидаги тизимда моддалардан бирининг концентрацияси оширилса, тизимда мумкин бўлган реакциялардан шундай реакция кучаядики, натижада концентрацияси оширилганда модда сарф бўлади. Масалан, бизга

$FeCl_3$+ 3KCNS $\rightleftarrows$ $Fe(CNS)_3$+3KCl

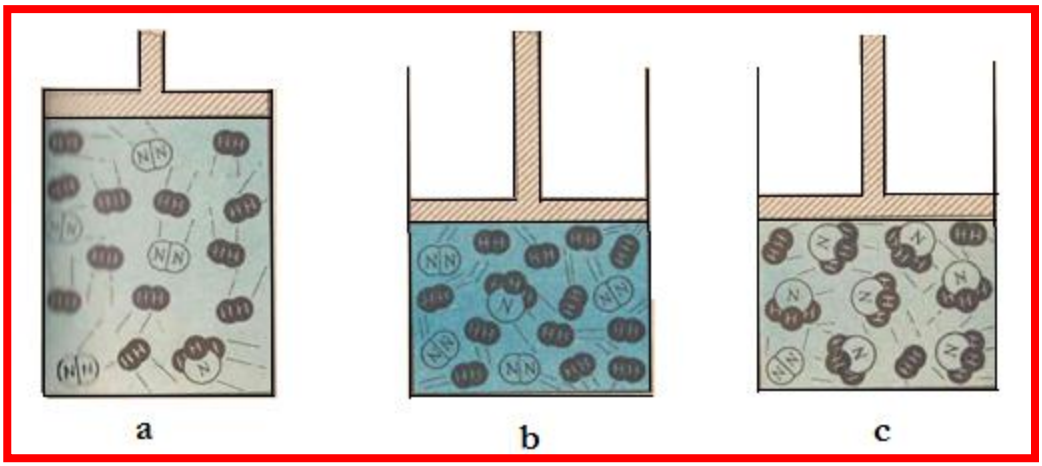
Тенгламаси билан ифодаланган мувозанат тизим. Бу реакцияда $FeCl_3$нинг концентрацияси оширилса, мувозанат тўғри реакциянинг тезлиги ортадиган томонга, яъни ўнг томонга силжийди. KCl нинг концентрацияси оширилса, мувозанат тескари реакциянинг тезлиги ортадиган томонга қараб, яъни чапга силжийди.

Кимёвий мувозанат ҳолатига босимнинг таъсири. Газсимон моддалар иштирок этадиган ва ҳажм ўзгарадиган тизимларда кимёвий мувозанат босим ўзгариши билан ўзгаради. Ле-Шателе принсипига мувофиқ агар мувозанат ҳолатда турган тизимнинг босими оширилса, кимёвий мувозанат босимини камайтирувчи реакция томонга силдийди: аксинча босим камайтирилса, мувозанат босимни оширувчи реакция томонга силдийди. Лекин шуни ҳам эсда тутиш керакки, ўзгармас температурада ва реакция олиб борилаётган берк идишда босим ўзгариши учун молекулаларнинг умумий сони кимёвий реакция

натижасида ўзгариши лозим. Мисол тариқасида N_2 ва H_2 дан NH_3 ҳосил бўлиш реакциясини кўриб чиқамиз:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Реакция тенгламасидан бир молекула азот ва уч молекула водород билан бирикиб, икки молекула аммиак ҳосил бўлиш кўриниб турибди. Масалан, шундай мувозанатда турган тизимнинг босимини оширсак, мувозанат ҳажми камайиши билан борадиган реакция томонга силжийди. Аксинча, босим пасайтирилса, мувозанат молекулалар сони кўпаядиган реакция томонига силжийди. Кимёвий кинетика таълимотига кўра кимёвий мувозанат
$V_1 = V_2$ бўлгандагина амалга ошади.



6.5-расм. Мувозанатга босимнинг таъсири:
а – мувозанатнинг дастлабки ҳолати; б – газ сиқилишдна босим ортади, тўқнашишлар сони кўпаяди; с–аммиак молекулалари ҳосил бўлиш ҳисобига босим пасайишига олиб келади.

Шундай қилиб, мувозанатда турган системада бошланғич моддаларнинг концентрациялари оширилганда мувозанат реакция маҳсулотлари томонга (тўғрига), реакция маҳсулотларнинг концентрациялари ошганда эса дастлабки моддалар томонга (тескари) силжийди.
Мувозанатда турган системанинг босими оширилса (ҳажми камайтирилса), мувозанат босим камаядиган томонга силжийди, яъни газсимон моддалар молекулалари камаядиган томонга силжийди.
$2CO_2 + O_2 \leftrightarrow 2CO_3$ Реакция тенгламасининг чап томонидаги газ молекулалари 2+1=3 моль, ўнг томонидаги молекулалари эса 2 молга тенг бўлгани учун босимнинг ошиши кимёвий мувозанатни ўнг томонга силжитади.

$$2CH_4 \leftrightarrow C_2H_2 + 3H_2$$

Реакция тенгламасининг чап томонидаги газ молекулалари 2 молга тенг бўлиб, ўнг томонидаги газ молекулалари 4 молга тенг бўлганлиги учун босимнинг ортиши мувозанатни чапга силжитади.

Агар реакциянинг ўнг ва чап томонидаги газ молекулалар сони тенг бўлса, босим мувозанатга таъсир қилмайди.

$$H_2 + O_2 \leftrightarrow 2HO$$

Мувозанатда турган системанинг температураси оширилса мувозанат температура камаядиган томонга силжийди (яъни эндотермик реакция тезлиги ортади).

$$N_2 + 3H_3 \leftrightarrow 2NH_3 + 92{,}4\ кЖ$$

$$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO - 180{,}8\ кЖ$$

Температуранинг ортиши биринчи реакцияни чап томонга, иккинчи реакцияни ўнг томонга силжитади.

Катализаторлар кимёвий мувозанатни силжитмайди, балки кимёвий мувозанат қарор топишини тезлаштиради.

Назорат учун саволлар

1. Кимёвий кинетика нима?
2. Гетероген ва гомоген реакциялар деб қандай жараёнларгаайтилади?
3. Кимёвий реакциялар тезлиги қандай омилларга боғлиқ бўлади?
4. Каталитик жараёнлар қандай омилларга боғлиқлигини мисолларда тушунтиринг.
5. Қандай реакциялар қайтар ва қайтмас реакциялар деб аталади?
6. Кимёвий мувозанат содир бўлишига қандай омиллар таъсир этади?
7. Кимёвий мувозанатдаги тизимни қандай омиллар таъсирида силжитиш мумкин?
8. Ле-Шателе принсипи ва ундан қандай хулосалар келиб чиқади?
9. Кимёвий реакциянинг тезлиги қандай омилларга боғлиқ бўлади? Қуйидаги тенгламалар билан ифодаланган кимёвий реакциялар тезлигининг математик ифодасини ёзинг:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

$$C_{(k)} + O_2 = CO_2$$

10. Реакция тезлигининг температура коэффициенти деб нимага айтилади? Температура коэффициенти 2 га тенг бўлганда, температурани 20℃ дан 50℃га кўтарилганда реакция тезлиги неча марта ортади?
11. Қуйидаги реакцияларнинг активланиш энергияси тегишли равишда 167 кг/моль ва - 138 кг/молга тенг. Бир хил температурада қайси реакция тез боради?

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$$

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$$

12. Азот билан водород ўртасидаги реакция мувозанатда бўлиб, қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 [N_2] = 0{,}01$моль/л, $[H_2] = 3{,}6$ моль/л, $[NH_3] = 0{,}4$ моль/л га тенг. Водород ва азотнинг дастлабки концентрациясини ва реакциянинг мувозанат константасини топилсин.

13. Ле-Шателье принципини таърифланг. Қуйидаги қайтар реакциялар мувозанати босим ортиши билан қайси тарафга силжийди?

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$$

$$H_2 + CO_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

Ушбу реакцияларга температуранинг пасайиши қандай таъсир кўрсатади:

$$COCl_2 = CO + Cl_2 + \Delta H$$

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \quad -\Delta H$$

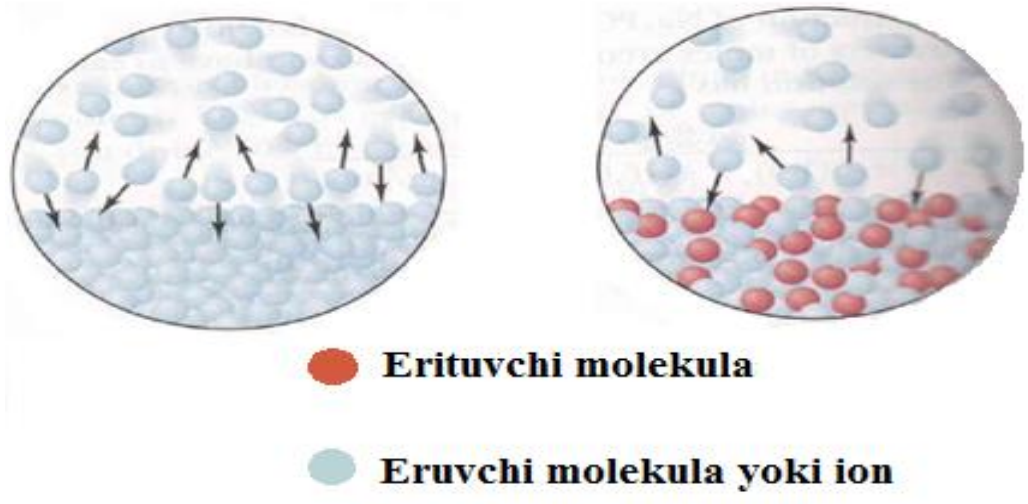
14.Қуйидаги система тўғри реакциянинг тезлигини 4 марта ошириш учун углерод (II) оксид (CO) нинг концентрацияси ўзгартириш керак?

$$2CO = CO_2 + C_{(к)}$$

7 БОБ. ЭРИТМАЛАР.
ЭРИТМАЛАРНИНГ ҲОССАЛАРИ

Табиатда мавжуд нарсаларнинг барчаси эритма ҳолида бўлади. Чунки абсалют тоза модданинг ўзи мавжуд эмас. Эритмалар кенг тарқалган бўлиб, атрофимизни ўраб ва бизга ҳаёт бағишлаб турган ҳаво, ҳаммага таниш бўлган латун, билогик суюқликлар бўлган қон, лимфа ва бошқалар уларга мисол бўла олдаи.

Нисбий миқдори кенг кўламда ўзгара олувчи икки ва ундан ортиқ компонент - таркибий қисмлардан ташкил топган қаттиқ ёки суюқ **гомоген** фаза эритма дейилади.



7.1. Эритмаларнинг умумий хоссалари

Барча эритмалар эриган моддалар (дисперс фаза) ва эритувчидан (дисперсион муҳит) ташкил топган бўлади, бундай муҳитда бир модда иккинчисида бир текисда молекула ёки ионлар холида тарқалган бўлади. Эритмалар таркибининг доимий эмаслиги уларни механик аралашмаларга яқинлаштиради, аммо ўзининг бир жинслилиги билан улардан фарқланади.

Эриган модда билан мувозанатда бўлган эритма тўйинган ҳисобланади. Булар кам тарқалганлиги сабабли у қадар амалий аҳамиятга эга эмас. Амалиётда тўйинмаган эритмалар, яъни таркибида эриган модда концентрацияси камроқ бўлган эритмалар кўп ишлатилади.

Маълум ҳажмидаги эритмада эриган модданинг миқдори эритманинг концентрацияси дейилади.

Эритмада эриган моддани миқдори юқори бўлганда концентрланган, кам бўлганда суюлтирилган эритма деб юритилади[39].

Дисперс системалар

Бир модда ичида икинчи модданинг жуда кичик заррачалар ҳолида тарқалишидан ҳосил бўлган гетероген системага ***дисперс система*** дейилади.

Дисперс система дисперс муҳит ва дисперс фазадан иборат бўлади.Дисперс системалар заррачаларнинг, ўлчамига кўра 3га бўлинади.

1.Ўта нозик дисперс системалар (чин эритмалар) заррачалар ўлчами 1нм дан кичик.

2.Нозик дисперс системалар (коллоид эритмалар) заррачалар ўлчами 1-100 нм.

3.Дағал дисперс системалар заррачалар ўлчами 100 нм дан катта.

Ўта нозик дисперс системалар (чин эритмалар) фильтирланганда эриган модда заррачалари фильтир қоғозда қолмайди.Чин эритмалар эскирмайди.

Нозик дисперс системалар (коллоид эритмалар) -вақт ўтиши билан эскиради.Коллоид эритмалар ҳат тиниқ, нуртуширилганда ёруғ конус шаклини ҳосил қилади фильтрланганда эринан модда заррачалари фильтр қоғозда қолади.Заррачаларнинг ўлчами чин эритма заррачаларидан катта бўлади.

Дағал дисперс системалар 3 га бўлинади.

1.*Суспенция.*

2.Эмульция.

3.Аэрозол.

Суспензия – қаттиқ модда заррачалари суюқликда тарқалиши(лойқа сув).

[39] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 105 p.

Эмульция – суюқликнинг суюқликда тарқалиши (ёғ ва сув аралашмаси).
Аэрозол – қаттиқ ва суюқ моддаларнинг газ фазада тарқалиши(туман).
Эритма – эритувчи молекулари билан эриган модда молекулаларидан ташкил топган, ҳамда улар орасида физик-кимёвий ўзаро таъсир бўлиб турадиган бир жинсли системадир. Эритмалар агрегат ҳолатига кўра қаттиқ, суюқ ва газсимон бўлиши мумкин.
Концентрацияни ифодалашнинг бир неча миқдорий усуллари маълум.

1. Масса улуши (ω) – эрувчи модда массаси эритма мссасига нисбатига айтилади.

$$\omega = \frac{m_{\text{эриган модда}}}{m_{\text{эритма}}} = \frac{a}{a+b}$$

$$m_{\text{эритма}} = m_{\text{эриган модда}} + m_{er\text{эритувчи}} = \text{а+б}$$

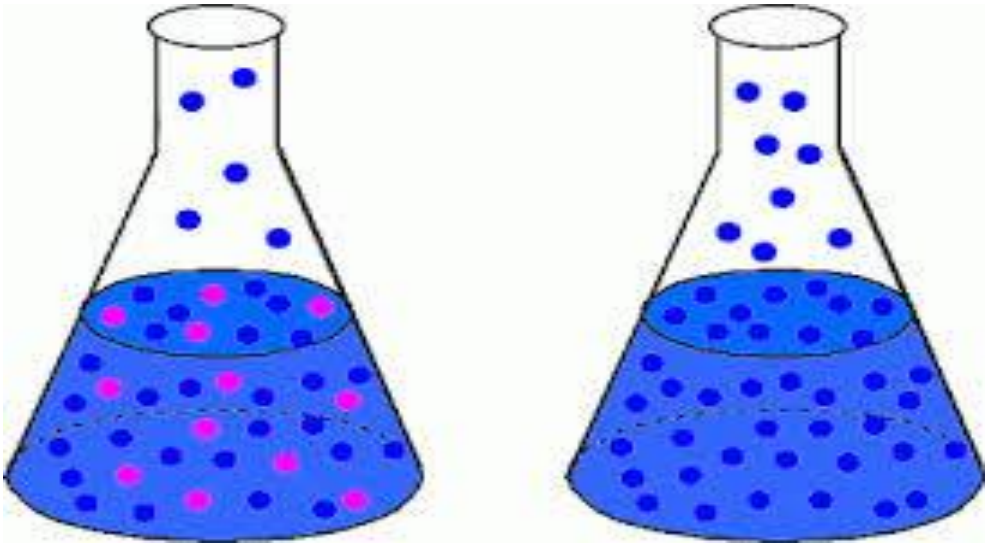
Агар $m_{\text{еритма}} = \rho \cdot V_{\text{эритма}}$,

$$\text{унда } \omega = \frac{m_{\text{эриган модда}}}{\rho \cdot V_{\text{эритма}}}$$

Бу ерда, ρ- эритма зичлиги(г/см^3)
$V_{\text{эритма}}$ - эритма ҳажми (л)
Масса улушининг эски таърифи- **Фоиз концентрация** - бу эритманинг 100 бирлик массасида эриган модданинг массалар сони (масалан, граммлар сони) билан белгиланади.

$C\% = \frac{m_{erugan\ modda}}{m_{eritma}}\ 100\% = \frac{a}{a+b}\ 100\%$.

Фоиз концентрация С% = э**риган модда массаси** .100 эритманинг умумий массаси
Мисол: натрий хлориднинг 10 фоизли эритмаси дейилгандашундай эритма тушуниладики, унинг 100 грамида10 г NaCl ва 90 г H_2O бўлади.



Эриган модданинг масса улуши деб – эриган модда массасининг эритма массасига нисбатига айтилади.

$C_p = \frac{C_m \cdot M}{\rho \cdot 10}$ - фоиз концентрацияни топиш

$C_p = \frac{C_н \cdot Э}{\rho \cdot 10}$ фоиз концен. топиш

$\omega = \frac{m \cdot 100}{M}$ - фоиз концен. топиш

Эриган модданинг масса улуши бирнинг улушларида ёки фоизларда ифодаланади.

2. Моляр концентрация (молярлик)- 1л эритмада эриган модда моллари сони билан белгиланади.

Моляр концентрациянинг математик ифодаси

$C_м = \frac{n}{V_{eritma}}$ мол/л. билан ифодаланади.

Бу ерда $c_м$ - моляр концентрация, н- модда миқдори (моллари сони), V_{eritma} - эритма ҳажми (л).

Агар $n = \frac{m}{M}$ унда $\mathbf{C_м} = \frac{\boldsymbol{m \cdot 1000}}{\boldsymbol{V_{eritma} \cdot M}}$

Бу ерда, М – мадда моляр массаси.

Мисол. Нитрат кислотанинг 2 моляр эритмаси дейилганда ҳар литрида икки мол, яъни 126 г HNO_3 бўлган эритма тушунилади.

Моляр концентрация 1 литр эритмадаги эриган модда миқдорини кўрсатади.

$C_m = \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot V}$ -моляр концентрацияни топиш

$m_1 = \frac{C_m \cdot M \cdot V}{1000}$ - эриган моддани массасини топиш

$M = \frac{m \cdot 1000}{C_m \cdot V}$ -молекуляр массани топиш

$C_m = \frac{C_p \cdot \rho \cdot 10}{M}$ - моляр концентрацияни топиш

$C_m = \frac{T \cdot 1000}{M}$ моляр концентрацияни топиш

Моляр концентрация моль/л ларда ифодаланади.

3. Нормал концентрация ёки нормаллик - эритманинг бир литрида эриган модда эквивалентлар сони билан топилади (н.ҳарфи билан белгиланади).

$$\mathbf{C_н} = \frac{m \cdot 1000}{V_{eritma} \cdot E}$$

Бу ерда, э – мадда эквивалент моляр массаси.

Мисол. Нитрат кислотанинг 2н эритмаси дейилганда ҳар литрида икки эквивалент, яъни 126 г. HNOз бўлган эритма тушунилади.

$C_н = \frac{m \cdot 1000}{Э \cdot M}$ -нормал концентрацияни топиш

$Э = \frac{m_1 \cdot 1000}{C_н \cdot V}$ -эриган моддани эквивалентини то.

$m_1 = \frac{C_н \cdot Э \cdot V}{1000}$ - эриган моддани массасини топиш

4. Молял концентрация (молярлик-$C_м$ ҳарфи билан белгиланади)-еритувчининг 1ООООг даги эриган модданинг моллар сонидир. Бу йўлбилан аниқланган концентрация мол-масса концентрацияси (моляллик) дейилади.

$$\mathbf{C_{мл}} = \frac{m \cdot 1000}{m_{erituvchi} \cdot M}$$

Мисол: Нитрат кислотанинг 2 н эритмаси дейилганда 1000г сувда 2 мол ННОз эритилишидан ҳосил бўлган эритма тушинилади.

5. Эритмада мавжуд бўлган барча моддалар моллари умумий сонининг мазкур модда моллар сонига нисбатан натижасида шу модда(компонент)нинг мол қисми келиб чиқади[40].

6. Бир модда иккинчи моддада эриганда эриган модда мол қисми (H_2) қуйидагича топилади:

$$H_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Бу ерда $н_1$ ва $н_2$ – эритувчи ва эриган моддалар моллар сони.

7. *Титр –1 мл эритмада эриган модданинг граммлар сони.*

$T = \frac{m}{V}$ $T = \frac{C_m \cdot M}{1000}$ $T = \frac{C_н \cdot Э}{1000}$ $T = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot Э}$

[40] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 106 p.

Концентрациялари нормаллик билан ифодаланган эритмалардан фойдаланиб, эриган моддалар қолдиқсиз реаксияга киришувлари учун улар қандай ҳажмий нисбатдааралашишларини олдиндан ҳисоблаб топиш мумкин бўлади.

Нормаллиги $Сн_1$бўлган А модданинг $В_1$ литри нормаллиги $Сн_2$ бўлган Б модданинг $В_2$ литри билан реакцияга киришди, дейлик. Бу А модданинг $Сн_1 \cdot В_1$ эквиваленти ва Б модданинг $Сн_2$ $В_2$ эквиваленти реаксияга киришганлигини билдиради. Аммо моддалар эквивалент миқдорларда реакцияга киради, шунинг учун

$Ч_1 \cdot В_1 = Ч_1 \cdot В_2$

ёки $В_1 : В_2 = Ч_1 \cdot Ч_2$ деб ёза оламиз.

Шундай қилиб, реаксияга киришаётган моддалар эритмасининг ҳажми, улар нормалликларига тескари пропорсионалдир.

Бундан реаксиялар учун зарур эритмалар ҳажмини аниқлаш билан бир қаторда аксинча, реакцияга сарфланган эритмалар ҳажми бойича улар концентрацияларини ҳам топиш имконияти туғилади.

7.2. Эрувчанлик

Модданинг у ёки бу эритувчида эриш хусусияти эрувчанлик дейилади[41]. Мазкур шароитда модданинг эрувчанлик ўлчови унинг тойинган эритмаси концентрацияси билан белгиланади. Кўпинча, эрувчанликни 100 эритувчи масса бирлигини мазкур шароитда тойинтирувчи сувсиз модданинг масса бирлиги сони билан белгиланади ва бу йўл билан ифодаланган эрувчанликни э**рувчанлик коэффициенти** дейилади.

100 г сувда1 г дан ортиқ модда эриса - яхши эрийдиган,100г сувда1 г дан 0,001 гаша модда эриса кам эрийдиган, 0,001 г дан оз эрийдиган моддаларга эримайдиган моддалар дейилади.

Қаттиқ жисмларнинг эриши иссиқлик ютилиши билан боради. Бунда энергиянинг кўпгина қисми кристалл панжарани парчалашга сарфланади. Бу энергия гидрат (солватлар) ҳосил бўлишидаяжраладиган энергия билан қопланади.

Ле-Шателе принсипини модданинг кристалл ҳолати ва унинг тойинган эритмасига қўллаб, модда энергия ютиш билан эриганда температранинг кўтарилиши унинг эришини оширади, деган хулоса қилиш мумкин. Аксинча, гидратланиш энергияси эритма ҳоосил бўлиши учун етарли бўлганда, яъни эриш энергия ажралиши билан борса, бундай ҳолда температура кўтарилиши

[41] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 708 p.

эрувчанликни камайтиради. Бундай ҳодиса сувда ишқорлар, литий, магний ваалюминийнинг кўпгина тузлари эриганда рой беради.

Суюқликларнинг бир-бирида эриши чегараланган ҳолатдан чегараланмаган ҳолатга ўтиш температураси эрувчанликнинг критик температураси дейилади.

Агар икки бир-бири билан аралашмайдиган суюқликдан иборат системага буларнинг ҳар бирида эрий оладиган учинчи модда киритилса, унда эриган модда бу суюқликларда эришига мос пропорсионалликда тарқалади. **Бундан тарқалиш қонуни** келиб чиқади, яъни икки аралашмайдиган эритувчида эрий оладиган модда ўзгармас температурада моддалар орасидашундай тарқаладики, бу эритмалардаги унинг концентрациялари нисбатан умумий эриган модда миқдорига боғлиқ бўлмаган ҳолда доимий бўлади[42]:

$$C_1 / C_2 = K$$

Бу ерда c_1 ва c_2 -эриган модданинг биринчи ва иккинчи эритувчидаги концентрациялари; К - тарқалиш коэффициенти.

Газларнинг сувда эриши экзотермик жараёндир. Шу сабабли газларнинг эрувчанлиги температура кўтарилиши билан пасаяди. Органик эритувчиларда газлар эриганда иссиқлик ютилиши ҳоллари учрайди. Бундай ҳолларда температура ортиши билан газлар эрувчанлиги кўпаяди.

Газ суюқликларда эриган мувозанат вужудга келади ва бунда системанинг ҳажми бирмунча камаяди. Демак, босимнинг кўтарилиши мувозанатни ўнгга томон суради, яъни газ эрувчанлигини оширади.

Газ босими масалан, икки баравар оширилса, унинг молекулалари концентрацияси суюқлик устида шунча марта ортади, бунда газ эриши ҳам тезлашади. Мувозанат бузилади. Янги босимда мувозанат вужудга келиши учун эриган молекулалар концентрацияси ҳам икки баравар ортади. Бундай ҳодиса Генри қонуни билан тушунтирилади.

Доимий температурада суюқликнинг мазкур ҳажмида эриётган газ массаси газнинг парциал босимига тўғри пропорционалдир.

Генри қонуни қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$C = кP$$

бу ерда - С тўйинган эритмадаги газнинг концентрацияси; Р-газнинг парциал босими; к -пропорционаллик коэфициенти, уни **Генри константаси (ёки Генри коэффициенти**) деб аталади.

7.3 Осмотик босим

[42] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 708 p.

Эритма гомоген системадан иборат бўлиб, эриган модда ва эритувчи заррачалари тартибсиз ҳаракатда бўлади ва эритманинг бутун ҳажми бойича бир текисда тарқалади.

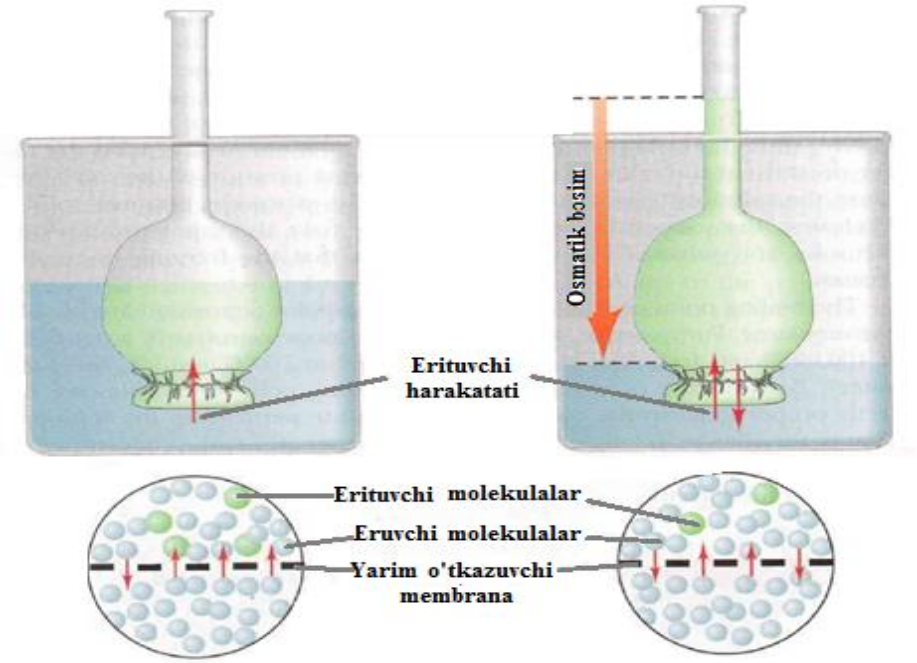
Осмос ҳодисаси ҳайвон ва ўсимликлар ҳаётида муҳим ролойнайди. Осмос туфайли ўсимлик поясидаюқорига сув кўтарилади ва ҳужайраларни таъминлайди.

Турли эритмаларнинг осмотик босими ўрганилган ва унинг катталиги эритма концентрацияси билан температурага боғлиқлиги аниқланган. Бундай тажрибалар осмотик босим ҳосил бўлишда эриган модда ёки эритувчи табиатнинг роли йўқлигини тасдиқлаган.

1886 йилда Вант-Гофф унча юқори концентрацияга эгабўлмаган электролитмаслар эритмалари учун осмотик босимнинг концентрация ва температурага боғлиқлигини қуйидаги тенглама билан ифодалади[43]:

$P_{осм} = 1000\ C_M RT$ ёки $P_{осмотик} = \frac{1000 \cdot m \cdot RT}{V \cdot M}$

буерда, P - осмотик босим (Па); C_M - унинг моляр ҳажм концентрацияси (мол/л), R- универсал газ доимийлиги, 8,314 (Ж/мол.К): Т- абсолют температура.



Расм.-Чапдаги расмда ярим ўтказгичли мемранада эритувчи ва эритма ажралганлигини кузатамиз; эритувчи молекулалари қўпроқ мебранадан ўтганлиги кўрсатилган. Ўнг томондаги расмда мемрананинг ҳажми ошгани намаён этилган. Осматик босим ҳажмлар ўзгариши ҳисобига вужудга келади.

7.4 Эритманинг буғ босими. Рауль қонуни

[43] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 709 p.

Мазкур температурада ҳар бир суюқлик устидаги тойинган буғ босими доимий бирликка эгабўлади. Бирор модданинг суюқликда эриши унинг тойинган буғ босимининг камайишигаолиб келиши тажрибалардан кўринади. Шундай қилиб**, эритма устида эритувчининг тўйинган буғ босими шу температурадаги тоза эритманикига қараганда доимо юқори бўлади.**

1887 йили Рауль тойинган буғ босимига доир қонунини эълон қилади. Э**ритма устидаги тўйинган буғ босимининг нисбий камайиши эриган модданинг мол қисмига тенгдир[44].**

Раул қонунининг математик ифодаси қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

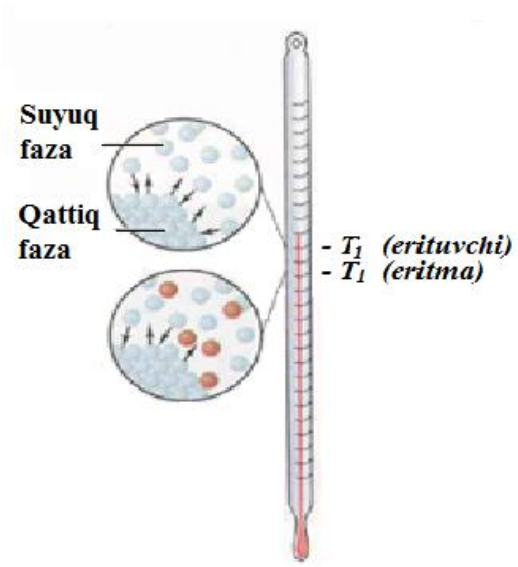
$$\frac{Po - P}{P} = N_2$$

Бу ерда, Ро - тоза эритувчининг тойинган буғ босими; Р - эритманинг буғ босими; N_2 - эриган модда моль қисми.

Рауль эритмалар қайнаши ва музлашини ўрганиб, электролитмасларнинг суюлтирилган эритмалари учун қайнаш температурасининг ошуви ва музлаш температурасининг камайиши эритма концентрациясига пропорционаллигини топди:

$$\Delta t_{қайнаш} = Э\ C_m = \frac{E\ 1000 \cdot m \cdot}{V \cdot M}$$

$$\Delta t_{\ музлаш} = К\ C_m = \frac{k\ 1000 \cdot m \cdot}{V \cdot M}$$



бу ерда: См - мол-масса концентрация (моляллик) а - эриган модда массаси, В - эритувчининг массаси, М - эриган модданинг мол массаси. Э - эбулиоскопик (қайнаш) ва К - криоскопик (музлаш) доимийлиги, улар эритувчи табиатига боғлиқ бўлиб, эриган модда табиатига боғлиқ бўлмайди. Моддаларнинг молекуляр массасини аниқлашда эритмалар қайнаш ва музлаш температураларини ўлчашга мўлжалланган эбулиосопик ва крископик усуллардан фойдаланилади.

[44] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 709 p.

Назорат учун саволлар

1. Эритма деб нимага айтилади?
2. Эритмалар концентрацияси қандай ифодаланади?
3. Эритмалар қандай хоссаларга эга?
4. Вант-Гофф ва Раул қонунларининг моҳиятини тушунтиринг?
5. Моддаларнинг мол массасини қандай усуллар билан аниқлаш мумкин?
6. Кислота ва асос назарияларини қандай тушунтириш мумкин?

8 БОБ. ЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАР

Эритмасидан еки суюқланмасидан электр токини ўтказадиган эритмаларга электролит эритмалар дейилади.

Электролитик диссоциация назариясининг асосий қоидаларини швед олими Сванте Аррениус 1887-йилда ишлаб чикилган.

1.Электролитлар сувда эритилганда мусбат ва манфий зарядланган ионларга ажралади. Диссоциланиш жараёни қайтардир.

2 Электр токи таьсирида мусбат зарядланган ионлар (катион) катодга, манфий зарядланган ионлар(анионлар) анодга томон ҳаракатланади.

3. α –электролит ва эритувчининг табиатига, электролит концентрациясига ва температурага боғлиқ бўлади.

α 0 % дан 3% гача кучсиз электролит. Масалан: HCN, H_2CO_3,CH_3COOH

α 3%дан 30% гача ўртача кучга эга бўлган электролит. Масалан H_3PO_4, H_2SO_3

α 30%дан каттаси кучли электролит хисобланади. Масалан: NaCl, H_2SO_4

К дис.-эритувчининг,электролитнинг табиатига ва температурага боғлиқ. Эритма концентрациясига боғлиқ эмас.

Ҳозирги вақтда кислота ва асослар ҳақида умумлашган бир қанча назариялар маълум. Булардан солвосистемалар назарияси, протон назариясии ва электрон назарияси кенг қўлланилади45. Бу назарияларнинг ҳар бири турлича негизлар асосида келиб чиққан бўлишига қарамай, бир-бирига зид эмас ҳамда кислота-асос бирикмаларининг ўзига хос томонларини очиб беради. Кислота ва асос ҳақидаги назарияларнинг ҳозирги ифодасини ишлаб чиқишда бошқалар билан бир қаторда узбекистонлик олим М.И.Усановичнинг хизмати катта бўлди.

1. Солво системалар назарияси

Сув диссоциаланганда:

$$H_2O = H^+ + OH^-$$

вужудга келган H+ ва OH- ионлари бошқа ионлар каби сувли эритмада гидратланади. Водород иони сув молекуласи билан осонгина бирикиб, гидроксоний ионини хосил қилади.

$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

Гидроксонийни баъзи бирикмаларидан кристалл ҳолдаажратиб олиш мумкинлигини аниқланган.

Шундай қилиб, сувнинг ўзи дисссосиланганда ҳам гидроксоний иони вужудга келиши қуйидаги тенгламадан кўриниб турибди:

$$2H_2O = H_3O^{++} + OH^-$$

[45] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 149 p.

Ўтказилган тажрибалар аминларнинг кўпгинаанорганик тузларни эритиши, уларнинг эритмалари ҳам ток ўтказишини кўрсатдики, бу электролитик диссосиланишдан дарак берди. Электролитларнинг сувдаги эритмаларида ва суюқ аммиакда ўтказилган реаксиялар орасида яқинлик борлиги кўринди. Аммиакнинг ўзи ҳам оз бўлсада диссоциаланиши аниқланган:

$$NH_3 = H^+ + NH_2^-$$

Водород иони эритмада солватланган бўлиб, у эритувчининг бир молекуласи билан тезгина реакцияга киришади:

$$H^+ + NH_3 = NH_4^+$$

Натижада гидроксоний ионига ўхшаш бўлган аммоний иони ҳосил бўлади. Аммиакнинг диссосиланиши ҳам сувники каби борпади:

$$2NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-$$

NH_{2}^{-} иони OH- га ўхшаш иондир.

Аммиак билан ўтказилган илмий кузатишлар металларнинг амидларини гидроксидларга ўхшаш бирикмалар деб қарашга имкон берди.

Бу ўхшашлик OH- ва NH-2 ионлари ҳамда сув билан аммиак молекулаларининг изоэлектронлик хусусиятлари билан янада равшанлашади. Булар орасидаги ўхшашлик уларнинг кўпгина хоссаларида намоён бўлади. Асосларнинг сувдаги эритмалари каби амидларнинг аммиакли эритмалари диссоциаланиши туфайли электр токини ўтказади.

$$Me\,NH_2 = Me^+ + NH_2$$

Мана шу эритмаларда фенолфталеин қизаради, кислота қўшилганда улар нейтралланади. Амидларнинг эриши гидроксидларнинг эришига мос келади. Бундан суюқ аммиак муҳитидаги металл амидлари OH- гуруҳига эга бўлмаслигига қарамай, ўзини кучли асослардек тутади, деган хулоса келиб чиқади.

Агар суюқ аммиакда аммоний тузи эритилиб, унда тегишлича кислота эритмаси ҳосил қилинса ва олинган маълумотлар таққосланса, булар бир хиллигини, яъни ҳар иккала ҳолда ҳам аммоний тузи эритмаси вужудга келганлиги кузатилади.

Франклин суюқ аммиакда эритилган аммоний тузлари металларнинг амидлари билан кислоталар каби реакцияга киришувини кўрсатди. Демак, суюқ аммиакдаги аммоний тузлари ўзини кислота каби тутади. Суюқ аммиакдаги нейтралланиш реакцияси диссосиланмаган эритма молекулаларининг ҳосил бўлишига олиб келувчи жараёндан иборат бўлади. Кўрилган қонуниятлар кислота ваасосларнинг янги солвосистемалар назариясида ўз аксини топди.

Ушбу назарияга биноан эритмада эритувчи диссосиланганда мусбат ионлар ҳосил қилувчи бирикмакислота деб қаралади. Асос бўлиб эритмада эритувчининг ўзи диссосилданганда манфий ионлар ҳосил қилувчи бирикмалар қабул қилинади.

2. Протон назарияси. Бренстед-Лаурилар томонидан таклиф қилинган бу назарияга асосан протон бера олувчи ҳар қандай заррача (молекула ёки ион) кислота бўлади. Протонни бириктириб олувчи ҳар қандай заррача асосдир.

Протон назариясига мувофиқ кислоталар уч хилга бўлинади:

1) нейтрал кислоталар: буларга мисол қилиб хлорид кислота ёки сулфат кислотани кўрсатиш мумкин:

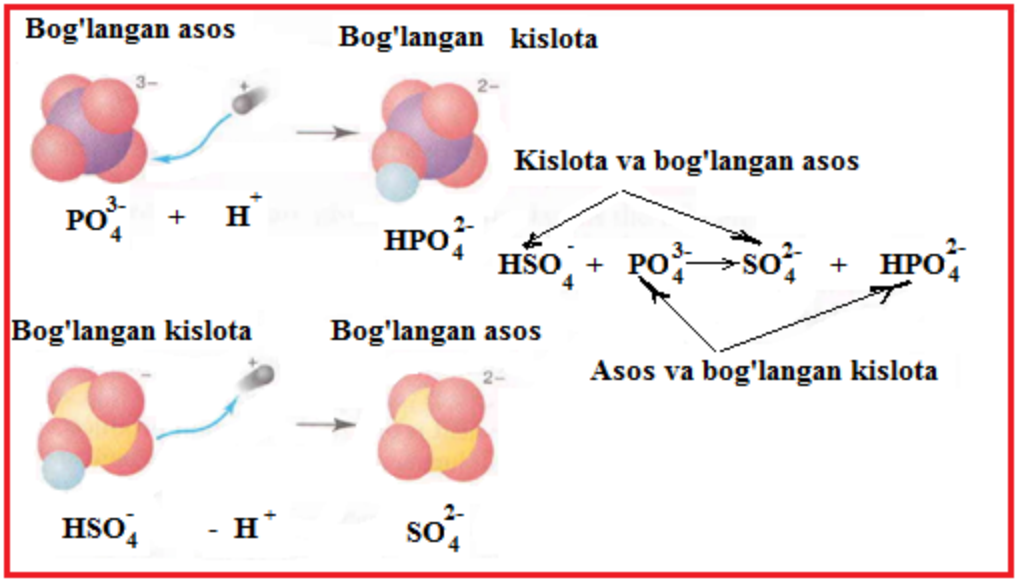
$$HCl = H+ + Cl-$$

$$H_2SO_4 = H+ + HSO_4-$$

2) анион кислоталар: мусбат ва манфий ионлардан иборат бўлади.

$$HSO-4 = H+ + SO24-$$

$$HPO42- = H++ PO43-$$



3) катион кислоталар: мусбат ионлардан иборат бўлади.

$$NH_4+ = NH_3 + H+$$

$$H_3O+ = H_2O + H+$$

Катион кислоталарга кўп валентли металларнинг гидратланган ионлари ҳам киради.

Кислоталаргакўпгина комплекслар киради‌ки, буларнинг ҳам протон беришга қодирлиги маълум.

Асосларни ҳам кислоталар каби нейтрал (сув, аминобирикмалар) анионли (Cl-,OH-) ва катионли (H3O+, NH+4) синфларга ажратиш мумкин.

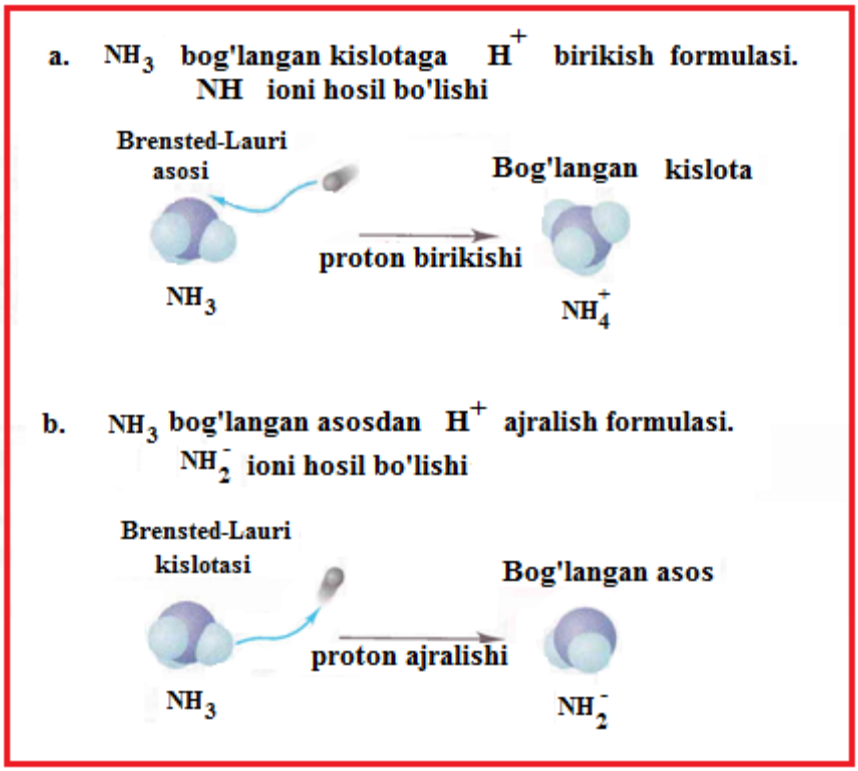
Протон назариясига мувоффиқ протон ажралишининг ҳар қандай реакцияси қуйидаги схема орқали ифодаланади:

Кислота = Асос + H+

Бундай жараёнда иштирок этувчи асос ва кислота мужассамлашган бўлади. Масалан, HSO-4 сульфат кислота H2SO4 билан мужассамлашган асос, H3O+ иони эса асос бўлган H2Oга мужассамлашган кислотадир.

Протон назариясида протон ажралиши билан борадиган эритувчининг ўзи диссоциланиши ката аҳамиятга эгадир. Бунинг миқдорий катталиги автопротолиз константаси (автопротолизнинг ион кўпайтмаси) билан характерланади46.

Эритувчининг ўзи қанчалик кучли диссоциланса, унинг кислоталилиги шунчалик юқори бўлади.



Эритувчининг яна бир муҳим хусусияти унинг протонга яқинлиги бўлиб, мазкур эритувчида протон солватланишида ажралувчи энергия билан белгиланади. Протонга мойиллик қанчалик кўп бўлса, эритувчининг асос хоссалари шунчалик кучли намоён бўлади. Протонга мойилик аммиакда кучли, бундан кейинги ўринда гидразин, сув, этил спирт ва бошқалар туради.

Осонлик билан протон бириктирувчи моддалар протофиллар (аммиак, гидразин ва бошқалар) ва осон узатувчилар эса протогенлар (HNO3 ва бошқалар) дейилади. Протонни бир йўла ҳам бириктириб, ҳам узатувчилар амфипротонлар (сув, метил спирт ва бошқалар) деб аталади.

Кислоталар (ёки асослар) кучининг фарқини сездирмайдиган эритувчилар нивелирловчилар дейилади. Кислоталар (ёки асослар) кучининг фарқини юқори

[46] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 150 p.

даражада сездирадиган эритувчилар дифференцияловчилар дейилади. Кислоталар учун дифференцияловчи эритувчилар сифатида сирка кислота, этил спирт, ацетон ва шу каби сувга қараганда протонга мойиллиги камроқ бўлган органик эритувчиларни кўрсатиб ўтиш мумкин.

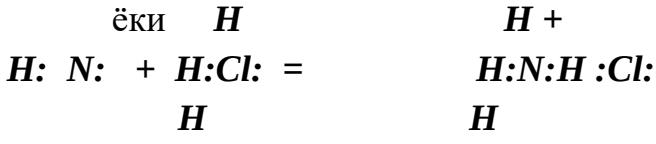
Агар сувсиз сирка кислота кислоталар учун дифференцияловчи эритувчи бўлса, асослар учун инвелирловчи эритувчи бўлади.

Электрон назарияси47. Бу назарияни Люис таклиф қилган бўлиб, асос сифатида кимёвий боғ ҳосил бўлиши учун электрон жуфтини берувчи модда, кислота сифатида эса электрон жуфтларини қабул қилувчи модда-электрон жуфтлари акцептори қабул қилинган. Электрон назариясига кўра кислота - асос реакцияси донор-аксептор боғланиш ҳосил бўлишидан иборатдир. Кислота билан асоснинг бирикишидан аддуктлар деб аталувчи тузсимон модда ҳосил бўлади.

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Асос кислота

ёки



Електрон назария сувли эритмаларда борадиган нейтралланиш, комплекс ҳосил бўлиш, аминобирикмаларнинг баъзи галогенидлар ҳамдаангидридларнинг сув билан реаксияларини ўхшаш жараёнлар сифатида қарайди. Электрон жуфилари донор бўлган моддалар.

Люис асослари, электрон жуфтлари акцептор бўлган моддалар Люис кислоталари дейилади48.

Люис асосларига баъзи аминобирикмалар (аммиак, алифатик вароматик аминлар, галогенид-ионлар, пиридин асослари, хинолин асослари вахоказолар), кетонлар киради.

Люис кислоталарига мисол қилиб бир қатор элементларнинг галогенидлари, кумуш, хром, платина каби ҳамда бошқа ионларни - комплекс ҳосил қилувчиларни кўрсатиш мумкин. Буларнинг баъзилари амалий аҳамиятга эгадир. Кислота - асос назарияси доирасидаги реаксиялар ўзининг тез бориши, катализатор қўллашни талаб қилмаслиги ва маҳсулот унумининг 100% га қадар етиши билан ажралиб туради. Бундай реаксиялар кимёвий анализда кўп қўлланилади. Айниқса сувсиз титрлашда жуда қўл келади. Кислота - асос назариясидан анорганик синтезда фойдаланиб, жудакўплабянги моддалар

[47] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 117 p.
[48] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 132 p.

олинган. Фторлаш процессидаги синтетик материаллар, биологик актив моддалар, медитсина учун зарур препаратлар ва бошқалар бунга мисол бўлаолади. Суюқаммиакдаолиб борилувчи бир қанча реаксиялар ҳам кислота - асос реаксияларидан ҳисобланади. Бошқа йўллар билан олиб бўлмайдиган мод-далар - кремний тетрамид, нитролизамид, сулфамид вашу каби бошқа муҳим бирикмалар шу йўл билан олинганлиги кислота-асос назариясининг фақат назарий аҳамиятга эга бўлиб қолмай, унинг улкан амалий истиқболи борлигидан далолат беради.

8.1 Гидролиз жараёнлари

Модда билан сув орасида содир бўладиган алмашинув реакциясига гидролиз дейилади. Гидролизнинг мазмуни сув теъсирида парчалаш (деструксиялаш) демакдир. Гидролиз «гидро» - сув “лизис” ажралиш яъни сув таъсирида парчаланиш.

Масалан, фосфор (III) фторид сув билан осон реакцияга киришиб, фосфит кислота ва галогенводород ҳосил қилади[49]:

$$PF_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HF$$

Турли хил синфларга кирувчи бирикмалар гидролизга учрайди, Айниқса, тузлар гидролизи муҳим аҳамиятга эга. Тузлар гидролизида кислота ва асослар ҳосил бўлади. Гидролиз реакциясига кучсиз кислота билан кучсиз асосдан, кучсиз кислота ва кучли асосдан ёки кучсиз асос билан кучли кислотадан ҳосил бўлган тузлар учрайди. Сув молекуласи қуйидаги ионлардан ташкил топган бўлади:

$$H+ + OH- = H_2O$$

тескари реакция, яъни сув молекуласининг ионларга диссоциланиши жуда кам даражада боради. Гидролизда жароёни натижасида эримайдиган ёки учувчан модда ҳосил бўлиши, дастлабки модданинг охиригача парчаланганлигини билдиради. Тузлар гидролизи туфайли буфер эритмалар мавжуд бўлади.

Органик бирикмалар кислота ёки ишқорлар иштирокида гидролизланади:

$$RCOOR_1 + H_2O = RCOOH + R_1OH$$

$$RCl + H_2O = ROH + HCl$$

Тузларни гидролизи унинг кучли ёки кучсиз кислота ва кучли ёки кучсиз асослардан хосил бўлганлигига боғлиқ бўлади.

Кучли асослар: LiOH, KOH, NaOH, RbOH, CsOH, FrOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ $Ba(OH)_2$ TlOH

[49] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 145 p.

Кучсиз асослар: NH_4OH, $Mg(OH)_2$ $Be(OH)_2$ $Fe(OH)_2$ $Fe(OH)_3$ $Cu(OH)_2$ $Zn(OH)_2$ $Ni(OH)_2$ $Pb(OH)_2$ $Al(OH)_3$ $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_4$ $Cd(OH)_2$ $Au(OH)_3$ $Cr(OH)3$ $Hg(OH)_2$

Кучли кислоталар: H_2SO_4, HNO_3, H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$,$HClO_4$, HI, HCl, $HMnO_4$, HBr

Кучсиз кислоталар: H_2S, H_2CO_3, HNO_2 H_2SO_3, H_2SiO_3, HF, CH_3COOH, HCOOH, HCN, HCSN, HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, H_3PO_2, H_3PO_3.

Кучли асос кучли кислотадан ташкил топган тузлар гидролизга учрамайди. Улар фақат эритма холига мавжуд бўлади. Масалан:

$$NaCl + H_2O = Na+ n\,H_2O + Cl- m\,H_2O$$

Кучли асос кучсиз кислотадан ташкил топган тузлар гидролизга учрайди.Эритманинг муҳити ишқорий бўлади. Гидролиз анион ҳисобига боради. Лакмус ёки фонолфталеин индикатори томизилса эритманинг ранги ўзгаради, яъни лакмусда кўкартиради, фенолфталеинда малина рангига ўтади.Конкрет мисол тариқасида бир асосли кислота билан бир валентли металлдан ташкил топган туз - натрий ацетатни олайлик. Ушбу туз кучсиз кислота билан кучли асосдан ташкил топган бўлиб, унинг гидролизи қуйидагича боради:

$$CH_3\,COONa + H_2O = CH_3\,COOH + NaOH$$

ёки ион-молекуляр ҳолда ёзсак:

$$CH_3\,COO- + H_2O = CH_3\,COOH + OH-$$

Тенгламадан ушбу мисолда туз аниони гидролизга берилаётгани ва реаксия OH- иони ажралиши билан бораётганлиги кўринади. Аммо сувнинг ион кўпайтмаси [H+].[OH]- доимий катталик бўлганлиги сабабли OH- ионларининг кўпайиб бориши водород ионларининг камайишига олиб келади. Бундан равшанки, кучсиз кислота билан кучли ишқордан ташкил топган тузлар эритмаси ишқорий муҳитга эга бўлади. Кучсиз асос кучли кислотадан ташкил топган тузлар гидролизга учрайди. Эритманинг муҳити кислотали бўлади, лакмусни ёки метилоражни томизилса қизартиради. Гидролиз қайтар хусусиятга эга бўлган жароёндир. Кучсиз асос билан кучли кислотадан ташкил топган туз катиони гидролизга учрайди ва натижада реакция водород ионларининг ҳосил бўлиши билан боради50:

$$\boldsymbol{NH_4\,Cl + H_2O = NH_4\,OH + HCl}$$

$$\boldsymbol{NH}4+ + H_2O = NH_4OH + H+$$

H+ ионларининг йиғилиши OH- ионлари концентрациясининг камайишга олиб келади. Шундай қилиб, кучсиз асос билан кучли кислотадан ташкил топган тузлар эритмаси кислотали муҳитга эга бўлади.

Юқорида келтирилган мисоллардан кўриниб турибдики, эритмада бўлган тузнинг ҳаммаси эмас, балки маълум қисми гидролизланади. Бошқача қилиб

[50] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 147 p.

айтганда, эритмада туз билан у ҳосил қиладиган кислота ва асос орасида мувозанат вужудга келади. Гидролизланадиган модданинг маълум бир қисми - гидролиз даражаси мувозанат константасига ҳамда температура ва туз концентрациясига боғлиқдир.

Кучсиз асос кучсиз кислотадан ташкил топган тузлар гидролизга тўлиқ учрайди. Эритманинг муҳити деярли нейтрал бўлади, гидролиз қайтмас хусусиятга эга бўлади.

Гидролиз тенгламасини умумий ҳолда қуйидагича ёзашимиз мумкин:

$$\textbf{ТУЗ} + H_2O = \textbf{КИСЛОТА} + \textbf{АСОС}$$

Бунда мувозанат константаси қуйидагича ёзилади:

$$K = [\text{КИСЛОТА}] \cdot [\text{АСОС}] / [\text{ТУЗ}] \cdot [H2O]$$

Сув концентрацияси суюлтирилган эритмаларда амалий жиҳатдан олганда доимий катталикка эга. К [H2O] = К2 деб белгилаб гидролиз констрантаси К ни топамиз:

$$K_г = [\text{КИСЛОТА}] \cdot [\text{АСОС}] / [\text{ТУЗ}]$$

Гидролиз константаси қиймати тегишлича тузнинг гидролизга киришиш хусусиятини белгилайди.

Кучсиз кислота билан кучли асосдан ташкил топган туз учун гидролиз константаси кислотанинг диссосиланиш константаси КкиСл билан қуйидагича боғланади51:

$$K_{H2O}\ K = K_{КИСЛ}$$

Ушбу тенгламадан КкиСл қанчалик кичик бўлса, Кг шунчалик катта бўлиши кўриниб турибди. Бошқача сўз билан айтганда кислота қанчалик кучсиз бўлса, унинг тузлари шунчалик юқори даражада гидролизланади.

Кучсиз асос билан кучли кислотадан ташкил топган тузлар учун юқоридагига ўхшаш ҳолда гидролиз константаси асоснинг диссосиланиш константаси Касос билан қуйидагича боғланади.

$$K_{H2O}\ K = K_{АСОС}$$

Бинобарин асос қанчалик кучсиз бўлса, у ҳосил қилган тузлар шунчалик юқори даражада гидролизланади.

Кучсиз кислота билан кучсиз асосдан ташкил топган тузлар учун гидролиз константаси кислота ҳамда асосларнинг диссосиланиш константаси билан қуйидагича боғланади:

$$КГ = K_{H2O} / K_{КИСЛ} \cdot K_{АСОС}$$

Гидролиз даражаси туз табиати, унинг концентрацияси ва температурага боғлиқ бўлади.

Гидролизни кучайтирувчи омиллар:

[51] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 148 p.

1. Эритмани суюлтириш (H_2O қўшиш).
2. Эритмани иситиш (қиздириш).
3.Агар туз Ан (анион кислота қолдиғи) ҳисобига гидролизга учраса, эритмага H+, кислота қўшилса, кислотали муҳит ҳосил қиладиган тузлар қўшилса гидролиз кучаяди.
Б)Агар туз Кат(катион метал атоми) ҳисобига гидролизга учраса эритмага OH- , асос ёки ишқор қўшилса, ишқорий муҳит ҳосил қиладиган туз қўшилса гидролиз кучаяди.
Гидролизни сусайтирадиган омиллар :
1.Эритмадаги H_2O ни миқдорини камайтириш (H_2O буғлатиш)
2. тузнинг миқдорини ошириш
3. эритмани ҳисоблаш
4. А) Агар туз Ан ҳисобига гидролизга учраса H+, кислота ёки кислотали муҳит ҳосил қиладиган тузлар қўшилса гидролиз сусаяди.
Б) Агар туз катион ҳисобига гидролизга учраса OH- , асос ёки ишқорий муҳит ҳосил қиладиган тузлар қўшилганда гидролиз сусаяди.
Na2CO3 гидролизини кучайтириш учун:
1. сув қўшиш
2.Температурани кучайтириш
3.эритмага кислота қўшиш ёки $ZnCl_2$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$ қўшилса гидролиз кучаяди.
Na_2CO_3 гидролизини сусайтириш учун :
Эритмага Na_2CO_3 қўшиш, сувни буғлатиш, эритмага OH-,ишқор ёки асос қўшилганда гидролиз сусаяди.
Кучсиз асос кучли кислотадан ва кучли асос кучсиз кислотадан ташкил топган тузлар босқич билан гидролизга учрайди. Бу турдаги гидролизлар қайтар бўлади. CuSO4 гидролизи катион ҳисобига боради катионнинг катионнинг валентлиги 2 га тенг, шунинг учун гидролиз икки босқичда боради. Гидролиз қайтар.

$$CuSO_4 + H_2O = Cu(OH)_2 + H_2SO_4$$

I босқич $2CuSO_4 + 2\ H_2O = (CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4$

II босқич $(CuOH)_2SO_4 + 2H_2O = 2Cu(OH)_2 + H_2SO_4$

Гидролиз саноатда ва ҳаётда муҳим аҳамиятга эга: саноатда спиртлар, феноллар, ўсимлик мойлари ва ҳайвон ёғидан юқори алифатик кислоталар олинади. Мураккаб эфирлар, гликозид ва амид боғлари гидролизи тирик организмлар ҳаёт фаолиятида муҳим рол ойнайди.

Назорат учун саволлар

1. Электролит эритмалар деб қандай моддаларга айтилади.
2. Электролитларнинг турлари.
3. Диссоцияланиш даражаси ва константаси.
4. Кучли, ўртача ва кучсиз электролитларга мисол келтиринг.
5. Тузлар гидролизи қандай жараёнга киради? Эритма муҳити қандай аниқланади?
6. Гидролиз жараёнининг содир бўлишига қандай омиллар таъсир этади?
7. Гидролиз даражаси ва гидролиз константаси.

9 БОБ. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.

Кимё технологиясида электр токи билан боғлиқ бўлган кўпгина жараёнлар учрайди. Электркимё заводлари, электркимё комбинатлари ва ишлаб чиқариш бирлашмаларида ана шундай жараёнлар амалга оширилади.

Электр токи билан боғлиқ бўлган кимёвий реакциялар орасидаги боғланишларни электрокимё ўрганади.

Электрокимёвий жараён саноатда, техника ва турмушда кенг тарқалган. Электр батареялар, аккумуляторлар тайёрлаш, металларни электр токи ёрдамида ажратиб олиш, металл қопламалар олиш учун металларни чўктириш, металлар коррозияси каби ва бошқа қатор электрокимёвий жараёнлар шулар жумласидандир. Ўзбекистонда электрокимё жараёнларини А.М.Муртазаев,Ф. Қ. Қурбонов, С . Эшонхўжаевлар ўрганишди.

Электр токи электр зарядларининг кўчиши билан боғлиқдир. Шу сабабли электрокимёда электронларнинг бир моддадан иккинчисига ўтишии билан боғлиқ бўлган реакциялар ўрганилади. Бундай реакциялар оксидланиш-қайтарилиш реакциялари дейилади[52].

9.1 Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари

Бир қатор реакцияларда иштирок этаётган элементларнинг валентликлари ўзгаргани тажрибаларда исботланган:

$$2K(qat) + Cl(gaz) \longrightarrow 2KCl(qat)$$

$$F(qat) + 2HCl(ga) \longrightarrow FeCl(qat) + H2(gaz)$$

Калий ва хлор атомлари ўзаро бирикиб, KCl ҳосил бўлиш реакцияси калий атомидан хлор атомига электрон кўчиш билан боради.

Ушбу жараёнларнинг ҳар бирини ярим реакция дейилади. Ана шу ярим реакциялар йиғиндиси,яъни нейтрал атомлардан ион ҳолатдаги заррашаларнинг ҳосил бўлиши тўлиқ реакция ҳисобланади:

$$K + Cl \longrightarrow K+ + Cl-$$

Шундай қилиб, электрон йўқотиш билан борадиган реакциялар оксидланиш, электрон қабул қилиш билан борадиган реакциялар эса қайтарилиш реакциялари дейилади.

Оксидланишни оксидланиш даражасининг ошуви, қайтарилишни эса оксидланиш даражасининг камайиши билан борадиган жараён деб белгиласа бўлади.

[52] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 154 p.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида оксидланишга сабаб бўлувчи модда оксидловчи дейилади. Оксидловчи электронни бириктириб ўзи қайтарилади. Шунингдек, қайтарилишни вужудга келтирувчи модда қайтарувчи дейилади.

Реакцияда водород хлорид - оксидловчи, темир эса қайтарувчидир. Реакцияда қайтарилувчи модда доимо оксидловчи, оксидланувчи модда эса қайтарувчи ҳисобланади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялар айни вақтда биргаликда содир бўлади. Даврий жадвалдаги элементларнинг оксидловчилик ва қайтарувчилик хоссалари ҳам даврий равишда узгариши аниқланган.

9.2 Оксидланиш даражаси

Молекулаларда атомларнинг оксидланиш даражасини аниқлашда уларнинг тузилиш формуласидан фойдаланиш мумкин. Аммо амалда бу йўл кам қўлланилади. Оксидланиш даражасини аниқлашда қуйидаги қоидаларга риоя қилиш зарур.

1.Модданинг элемент ҳолатидаги оксидланиш даражаси нолга тенг.Na, Cl_2, H_2, P_4 да ҳар бир атомнинг оксидланиш даражаси нолга га тенг, чунки боғ ҳосил бўлишда иштирок этаётган электрон атомлар орасида баравар тарқалади[53].

2.Бирикмаларда, кўпроқ электр манфийликка эга элементларнинг оксидланиш даражаси манфий, камроқ электрманфийликка эга бўлганларининг оксидланиш даражаси мусбат деб қабул қилинади. Оксидланиш даражасининг абсолют катталиги элемент валентлигига яқинроқ бўлади ёки унинг атомларини ҳосил қилувчи боғлари орасида жойлашган электрон жуфтлари сонига тенг бўлади.

3.Ҳар бир молекула ёки молекуляр ионда барча атомларнинг манфий ва мусбат оксидланиш даражалари йиғиндиси молекуляр қисмдаги умумий зарядга тенг бўлиши керак. Элементларнинг даврий жадвалидан маълум қонуният асосида уларнинг оксидланиш даражаларини билиб олиш мумкин.

Пастдаги жадвалда баъзи элементларнинг реакцияларда кўпроқ учрайдиган оксидланиш даражалари келтирилган. Жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, элементларда битта, иккита, учта, тўртта, беш ва ҳатто олтита оксидланиш даражаси ҳам бўлиши мумкин. Бу жиҳатдан азот, марганес, бром ва бошқа элементлар диққатга сазовор. Элементларнинг юқори ва қуйи оксидланиш даражаси атомнинг тартиб номери билан даврий равишда боғлиқ эканлиги ҳам яққол кўриниб турибди. Ишқорий металлар бирикмаларида оксидланиш даражалари +1 га тенг. Бу элементлар бошқа элементлар билан бирикиб кимёвий боғ ҳосил қилишида битта электрон бериб, мусбат зарядланган ионга айланади. 2А гуруҳ элементлари +2 оксидланиш ҳолатида, 3А гуруҳдаги табиатда кўп учрайдиган алюминий доимо +3 га тенг бўлган оксидланиш

[53] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 155 p.

даражасини намоён қилади. Кучли электроманфий элемент бўлган фтор доимо - 1 га тенг оксидланиш даражасига ега бўлади. Кислород асосан - 2 га тенг оксидланиш ҳолатида учрайди. Фақат пероксидларда ушбу қоидадан четга чиқилади. Пероксид ионида ва пероксидли бирикмаларда кислороднинг оксидланиш даражаси - 1 га, фтор оксидида эса +2 оксидланиш даражасини намоён қилади.[54]

Даврий жадвалдаги дастлабки элементларнинг оксидланиш даражаси

Элемент	Атомнинг тартиб номери	Оксидланиш даражаси
Литий	3	+1
Бериллий	4	+2
Бор	5	+3
Углерод	6	+2; +4; -4
Азот	7	+1; +2; +3; +4; +5; -3
Кислород	8	-2
Фтор	9	-1
Натрий	11	+1
Магний	12	+2
Алюминий	13	+3
Кремний	14	+4; -4
Фосфор	15	+5; -3
Олтингугурт	16	+4; +6; -2
Хлор	17	+7; -1
Калий	19	+1
Кальций	20	+2
Скандий	21	+3
Титан	22	3; +4
Ванадий	23	4; +5
Хром	24	2; +3; +6
Марганец	25	2; +3; +4; +5; +6; +7
Темир	26	2; +3
Кобальт	27	2; +3
Никель	28	2; +3
Мис	29	1; +2
Рух	30	2
Галлий	31	3
Германий	32	2; +4; -4
Мишяк	33	3; +5; -3
Селен	34	4; +6; -2
Бром	35	1; +3; +5; -14

[54] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 156 p.

Шундай қилиб, бирор бирикма бутунлай ионларга айланган деб фараз қилинганда унинг таркибидаги исталган элементнинг шартли заряди айни элементнинг оксидланиш даражаси деб қабул қилинади.

Оксидланиш даражасини аниқлашда кислороднинг оксидланиш даражаси доимо - 2 га, водородники еса +1 га тенглигидан фойдаланилади. Еркин элементларнинг оксидланиш даражаси нолга тенг бўлади.

Сувда водороднинг оксидланиш даражаси +1, кислородники -2 дир. Ош тузида натрийники +1, хлорники -1 дир. Калий перманганат ($KMnO_4$) да бўлган марганец атомининг оксидланиш даражасини аниқлаш учун кислороднинг оксидланиш даражаси -2 га тенглигини ҳисобга олиб, қуйидаги тенгламадан фойдаланиш керак. K^{+1} Mn x O_4^{-2}

$$1 + X + 4\ (-2) = 0$$

$$X = +7$$

x - марганецнинг оксидланиш даражаси.

Калий перманганат KMnO4 да марганецнинг оксидланиш даражаси +7 га, сулфат SO_4^{2-} ионида олтингугуртнинг оксидланиш даражаси +6 га, NO_3- ионида азотнинг оксидланиш даражаси +5 га тенг. Метанда углероднинг оксидланиш даражаси -4 га, углерод диоксид (CO_2)да + 4, формалдегид (CH_2O) да нолга, чумоли кислота (HCOOH) да +2 га ва этиленда эса -2 га тенгдир. Бунинг боиси "оксидланиш даражаси" нинг формал тушунча эканлигидадир. Бунда қутбли ва ковалент бирикмалар ҳам ионли бирикмалар сифатида қаралади, яъни у ҳақиқий боғланишларни ифодаламайди. Шундай бўлса-да, бу тушунча анчагина масалаларни ҳал қилишда қўл келади. Реакцияга киришётган модданинг қайси бири оксидловчи, қайси бири қайтарувчи эканлигини билиб олишга ёрдам беради.

9.3 Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари турлари[55]

Мазкур реакцияларнинг уч тури бўлиб, булар қуйидагилар:

1) Молекулалараро (ионлараро) реакциялар;

2) Молекула (ион) нинг ўзиа содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари;

3) Оксидловчилик ва қайтарувчилик вазифаларини мазкур атомнинг ўзи бажарадиган диспропорсияланиш реакциялари;

Биринчи турдаги реакцияларда оксидловчи элемент бир модда таркибида, қайтарувчи элемент еса иккнчи модда таркибида блади. Оксидланиш-

[55] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 158 p.

қайтарилиш реакциялари бораётганда ҳар хил молекулалардаги элементларнинг оксидланиш даражаси ўзгаради:

$$NiO + CO \longrightarrow Ni + CO2$$

Бунда никелнинг оксидланиш даражаси пасаяди, углеродники ортади. Иккинчи тур реакцияларда айни бир молекула таркибига кирувчи турли элементларнинг оксидланиш даражаси ўзгаради. Қуйидаги реакцияда:

$$2KClO3 \longrightarrow 2KCl + 3O2$$

Хлор иони Сл+5 оксидловчи, кислород иони қайтарувчи бўлиб, иштирок етади. Учинчи турга кирувчи диспропорсияланиш реакциясига мисол қилиб, лабораторияда тоза азот олишда қўлланиладиган аммоний нитратнинг парчаланишини кўриш мумкин:

$$NH4\ NO2 \longrightarrow N2 + 2H2O$$

Бу ерда: NH+4 иони оксидланиб, NO-2 иони еса азотга айланиб қайтарилади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари

Элементларнинг оксидланиш даражалари ўзгариши билан борадиган реакциялар оксидланиш-қайтарилиш реакциялари дейилади.

Оддий моддалардаги атомларнинг оксидланиш даражаси нолга тенг.

А)Элемент электрон берса қайтарувчи, жараён эса оксидланиш

Б) Элемент электрон олса оксидловчи, жараён эса қайталиш

Электрон бериш(-): Электрон олса (+)

Оксидланиш жараёнида элементнинг мусбат ва манфий оксидланиш даражаси ортади. Кайтарилиш жараёнида элементнинг мусбат ва манфий оксидланиш даражаси камаяди. Оксидланиш жараёни: элемент паст оксидланиш даражасидан юқори оксидланиш даражасига ўтади. (элемент электрон беради ва қайтарувчи бўлади.)

Fe^{0}-----Fe^{+2} N^{-3}-------N^{0} S^{+4}------S^{+6} SO_3^{-2}----SO_4^{-2}

Cr^{+3}----CrO_4^{-2} K^{0}--------K^{+} Mn^{+4}--------Mn^{+7} Al^{0}----AlO_2^{-}

S^{-2}------S^{0} Cr^{+3}---$Cr_2O_7^{-2}$ Mn^{+2}-----MnO_4^{-} N^{-3}--- N^{+3}

NO^{2}------NO^{3-} NH_4+-----N_2 MnO_2---- MnO_4^{-} S^{0}----SO_4^{-2}

V^{+2}------VO_3^{-} Sn^{0}------Sn^{+4}

Қайтарилиш жараёни: элемент юқори оксидланиш даражасидан паст оксидланиш даражасига ўтади (элемент электрон олади ва оксидловчи бўлади).

N^{+5} .....N^{o}	Cl^{O}.....Cl-
MnO_4^{-}.....MnO_2	S^{+6} ..... S^{+4}
SO_4^{-2}..... S^{o}	$Cr_2o_7^{-2}$.....Cr^{+3}
P^{+5}..... P^{+3}	Sn^{+4}.....SnO
H_2O_2.....O^{-2}	Na^{+}.....Na^{o}

Cro_4^{-2}.....Cr^{+3} N^{-3} .....N^o

N^{+3} .....N^{-3}

Оксидланиш қайтарилиш реакцияларининг турлари:

1. молекулалараро
2. ички молекуляр
3. диспропорция (дисмутация)
4. синпропорция (коммутация)

1.Молекулалараро оксидланиш-қайтарилиш реакциялари:

оксидловчи ва қайтарувчи турли молекулалар таркибида бўлади.

$Cu+4HNO_3=Cu(NO_3)_2+2NO_2+2H_2O$

$PbS + HNO_3 \rightarrow S + Pb(NO_3)_2 + NO + H_2O$;

$Fe + KNO_3 \rightarrow N_2 + K_2O + Fe_2O_3$

$Zn + HNO_3$(juda suyul.) $\rightarrow Zn(NO3)2 + NH_4NO_3 + H_2O$;

$I_2 + HNO_3$(kons.) $\rightarrow HIO3 + NO_2 + H_2O$;

$Ca + HNO_3$(suyul.) $\rightarrow Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$

$Al + KNO_3 + KOH + H_2O \rightarrow NH_3 + K[Al(OH)_4]$;

$P + HNO_3$(kons.) $\rightarrow H_3PO_4 + NO_2 + H_2O$;

$S + HNO_3$(cuyul.) $\rightarrow NO + SO_2 + H_2O$;

$S + HNO_3$(kons.) $\rightarrow H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$;

2.Ички моллекуляр оксидланиш оксидланиш-қайтарилиш реакциялари: оксидловчи ва қайтарувчи битта молекула таркибида бўлади. Оксидловчи ва қайтарувчи бошқа элемент.

1.$(NH_4)_2Cr_2O_7=N_2+Cr_2O_3+2H_2O$

2.$KNO_3=KNO2+O_2$

3.$Pb(NO_3)_2=PbO+NO_2+O_2$

4.$KClO_3=KCl+O_2$

5.$2KMnO_4=K2MnO_4+MnO_2+O_2$

6.$HgO=Hg+O_2$

3. Диспропорция (дисмутация)

Айни бир элемент оралиғ оксидланиш даражасидан паст ва юқори оксидланиш даражаларига ўтади. Оксидловчи ва қайтарувчи бирта элемент бўлади.

1. $S+KOH=K_2S+K_2SO_3+H_2O$
2. $4KClO_3=KCl+3KClO_4$
3. $Cl_2+KOH=KCl+KClO_3+H_2O$
4. $Na_2SO_3=Na_2S+Na_2SO_4$
5. $KClO=KCl+KClO_3$
6. $K_2MnO_4+CO_2=KMnO_4+MnO_2+K_2CO_3$
7. $GeO=GeO_2+Ge$

4.Синпропорция (коммутация)

турли хил оксидланиш даражасидаги битта элементлар бир хил оксидланиш даражасига ўтади, бунда шу элементнинг ўзи ҳам оксидловчи, ҳам қайтарувчи бўлади.

1. $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$
2. $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$
3. $2H_2S + SO_2 = 3S + \underline{2H_2O}$

Энг муҳим оксидловчи ва қайтарувчилар

Фақат оксидловчилар(марказий атом энг юқори оксидланиш даражасига эга бўлиши керак)

H_2SO_4, Na_2SO_4, SO_3,K_2SO_4, $HMnO_4$, $KMnO_4$, $NaMnO_4$, $Mn_2O_7SrO_3$, H_2CrO_4, K_2CrO_4, Na_2CrO_4, Li_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$,HNO_3, $NaNO_3$, KNO_3,$Ca(NO_3)_2$, N_2O_5, P_2O_5, H_3PO_4, $Ca_3(PO_4)_2$ Na_3PO_4, CO_2 , H_2CO_3, K_2CO_3, Cl_2O_7, $HClO_4$,$NaClO_4$, $RbClO_4$, $LiClO_4$, F_2.

Фақат қайтарувчилар (марказий энг паст оксидланиш даражасига эга бўлиши керак)

NH_3, PH_3, H_2S, N_2H_4, $(NH_4)_2S$, Rb_2S, K_2S, Na_2S, Cs_2S, Li, Na, K,Rb (барча металлар фақат қайтарувчи бўлади.)

Ҳам оксидловчи ҳам қайтарувчи(марказий атом оралиқ оксидланиш даражасида бўлиши керак)CO_2 , P_2O_3

Оксидланиш -қайтарилиш реакция тенгламалари

$4HNO_3+3S=4NO+3SO_2+2H_2O$

$6HNO_3+2MnO_2+3NaBiO_3=2HMnO_4+3BiONO+3NaNO_3+2H_2O$

$32HNO3+3CuFeS_2=3Cu(NO3)2+3Fe(NO_3)3+6H_2SO_4+17NO+10H2O(35+39)$

$22HNO_3+CuFeS_2$ (CuS FeS) $=Cu\ (NO_3) +2\ Fe\ (NO_3)_3+2H_2SO_4+17NO_2+9H_2O$

$22HNO_3+3Cu_2S=6Cu(NO_3)_2+10NO+3H_2SO_4+8H_2O$ (25+27)

$1OHNO_3+4Zn=4Zn(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$ (14+8)

$4\ HNO_3+P_4O_{10}=4HPO_3+2N_2O_5(5+6)$

$8HNO_3+3HgS+6HCl=3HgCl_2+3H_2SO_4+8NO+4H_2O$ (17+18)

$HNO_3 +Au+3HCl =AuCl_3+NO+2H_2O(5+4)$

$6HNO_3 +2Mn(NO_3)_2+5PbO_2=2HMnO_4+5Pb(NO_3)_2+2H_2O(13+9)$

$4HNO_3 +3Pt+12HCl=3PtCl4+4NO+8H_2O(19+15)$

$6HNO_3+5PbO_2+2MnSO_4=2HMnO_4+2PbSO_4+3Pb(NO_3)_2+2H_2O$ (13+9)

$18HNO_3+FeS_2=Fe\ (NO_3)_3+2H_2SO_4+15NO_2+7H_2O$ (19+25)

$HNO_2+N_2H_4 =2H_2O+HN_3(2+3)$

$3HNO_2= HNO_3+2NO_2+H_2O(3+4)$

$2\ HNO_2+2KJ+H_2SO_4=J2+2NO+2H_2O+K_2SO_4(5+6)$

$2HNO_2+H_2SO_3=H_2SO_4+2NO+H_2O(3+4)$

$KClO_3+Cr_2O_3+4KOH=2K_2CrO_4+KCl+2H_2O$ (6+5)

$5KClO_3+3Mn_3O_4+9K_2CO_3=9K_2MnO_4+5KCl+9CO_2$ (17+23)

$KClO_3+3H_2O_2=KCl+3O_2+3H_2O$ (4+7)

$H_2O_2+2FeSO_4+H_2SO_4=Fe_2(SO_4)_3+2H_2O$ (4+3)

$3KNO_3+Cr_2(SO_4)_3+5K_2CO_3=2K_2CrO_4+3K_2SO_4+5CO_2+3KNO_3$ (9+13)

$3Cl_2+2NH_3=N_2+6HCl$ (5+7)

$NaClO_3+3MnO_2+6NaOH=NaCl+3Na_2MnO_4+3H_2O$ (10+7)

$3Mn_3O_4+8Al=4Al_2O_3+9Mn$ (11+13)

$2Cu(OH)_2+CH_3CHO=Ch_3COOH+Cu_2O+2H_2O$ (3+4)

$PbO_2+H_2O_2+2CH_3COOH=Pb(CH_3COO)_2+O_2+2H_2O$ (4+4)

$3KNO_3+2Fe(OH)_3+4KOH=2K_2FeO_4+3KNO_2+5H_2O$ (9+10)

$2NO_2+2NaHCO_3=NaNO_2+H_2O+2CO_2$ (4+5)

$H_2SO_4+8KJ+4H_2O=H_2S+4J_2+8KOH$ (13+13)

$3KNO_3+8Al+5KOH+18H_2O=8K[Al(OH)_4]+3NH_3$ (34+11)

$2Ca(ClO_3)_2+6H_2O_2=2CaCl_2+9O_2+6H_2O$ (8+17)

$3Mn_3O_4+8Al=4Al_2O_3+9Mn$ (11+13)

$3H_2O_2+CrCl_3+10KOH=2K_2CrO_4+6KCl+8H_2O$ (15+16)

$14NaOH+2TaCl_4=Na_2TaO4+8NaCl+6H_2O+H_2$

$KOH+3Cl_2=5KCl+KClO_3+3H_2O$

$2Ca(OH)_2+2Cl_2=CaCl_2+Ca(OCl)_2+2H_2O$

$2AuCl_3+3H_2O_2+6KOH=2Au+6KCl+3O_2+6H_2O$

$2Fe(OH)_3+3KNO_3+4KOH=2K_2FeO_4+3KNO_2+5H_2O$

$3MnO_4+5KClO_3+9K_2CO_3=9K_2MnO_4+5KCl+9CO_2$

$3H_2O_2+2CrCl_3+10KOH=2K_2CrO_4+6KCl+8H_2O$

$2Fe+4HCl+3[O]=2Fe(OH)Cl_2+H_2O$

$Ca(PO_4)2+5C+3SiO_2=3CaSiO_3+2P+5CO$

$2HNO_2+2HJ=J_2+2NO+2H_2O$(4+5)

$3FeCl2+3AgNO_3=Fe(NO_3)_3+2Ag$(6+6)

$3S+6NaOH=6Na_2S+Na_2SO_3+3H_2O$(9+6)

$2CrCl_3+3NaClO+10NaOH=2Na_2CrO_4+9NaCl+5H_2O$(15+16)

$2AlCl_3+3Na_2CO_3+3H_2O=2Al(OH)_3+6NaNO_3+3CO_2$(8+11)

$FeCl_2+Na_2CO_3+H_2O=Fe\ OH)_2+2NaCl+CO_2$(3+4)

$(NH_4)_2Cr_2O_7=N_2+Cr_2O_3+4H_2O$(1+6)

$Ca_3N_2+8HCl=3CaCl_2+2NH_4Cl$(9+5)

$Li_3N+4H_2O=3LiOH+NH_4OH$ (5+4)

$NH_3+H_2O_2=NH_2OH+H_2O$ (2+2)

$2CH_4+O_2+2H_2O=2CO_2+6H_2$(5+8)

$2Al+2NaOH+H_2O=2Na[Al(OH)_4]+3H_2$(10+5)

$Si+2NaOH+H_2O=2Na_2SiO_3+2H_2$(4+4)

$PH_3+HClO_4=PH_4ClO_4$ (2+1)

$2H_2O+2F_2=4HF+O_2$ (4+5)
$SiF_4+4H_2O=H_4SiO_4+4HF$(5+5)
$2F_2+2NaOH=2NaF+O_2+H_2O$ (4 +4)
$CaCl(OCl)+2HCl=CaCl_2+H_2O+Cl_2$ (3+3)
$2Cu+O_2+4HCL=CuCl_2+2H_2O$(6+5)
$Cl_2+2NaOH=NaCl+NaClO+H_2O$ (3+3) laborak suvi
$Cl_2+2KOH=KCl+KClO+H_2O$ (3+3) javel suvi
$4HClO_2=2ClO_2+HClO_3+HCl+H_2O$ (4+5)
$2NaClO_3+H_2SO_4+SO_2=2NaHSO_4+2ClO_2$(4+4)
$3KClO=2KCl+KClO_3$ (3+3)
$6KOH+3Cl_2=5KCl+KClO_3+3H_2O$(9+9)
$2HClO_3+2HCl=2ClO_2+Cl_2+2H_2O$(4+5)
$4KClO_3=KCl+3KClO_4$(4+4)
$2\ KClO_3=2KCl+3O_2$(2+5)
$2HClO_4+P_2O_5=Cl_2O_7+2HPO_3$(3+3)
$KClO+2KI+H_2O=KCl+I_2+2KOH$(4+4)
$3H_2SO_4+KClO_3+6KI=KCl+3K_2SO_4+3I_2+3H_2O$(10+10)
$4HBr+MnO_2=MnBr_2+2H_2O+Br_2$(5+4)
$H_2S_2O_8+2H_2O=2H_2SO_4+H_2O_2$ (3+3)
$5H_2SO_4+4Zn=4ZnSO_4+H_2S+4H_2O$(9+9)
$H_2S+Br_2=2HBr+S$(2+3)
$BaS+4Br_2+4H_2O=BaSO_4+8HBr$(9+9)
$S+3Br_2+4H_2O=6HBr+H_2\ SO_4$(8+7)
$2H_2S+SO_2=3S+2H_2O$(3+5)
$3S+6NaOH=Na_2SO_3+2Na_2S+3H_2O$(9+6)
$2Na_2S_2O_3+I_2=2NaI+Na_2S_4O_6$(3+3)
$F_2+H_2SO_4=SO_4+2HF$(2+3)
$SO_3+HCl=HSO_3Cl$(2+1)
$2HBr+H_2SO_4=Br_2+SO_2+2H_2O$(3+4)
$I_2+5H_2SO_4=2HIO_3+5SO_2+4H_2O$(6+11)
$2HI+H_2SO_4=I_2+2H_2O+SO_2$(3+4)
$2H_2SO_4+P_4O_{10}=4HPO_3+SO_3$(3+6)
$2Sb+6\ H_2SO_4=Sb_2(SO_4)_3+3SO_2+6H_2O$(8+10)
$10NaBiO_3+4MnSO_4+14H_2SO_4=4NaMnO_4+5Bi_2(SO_4)_3+3Na_2SO_4+14H_2O$(28+26)
$Ca_3(PO_4)_2+3H_2SO_4=3CaSO_4+2H_3PO_4$(4+5)
$Ca_3(PO_4)_2+2H_2SO_4=Ca(H_2PO_4)_2+2CaSO_4$(3+3)
$Br_2+Cl_2+6H_2O=2HBrO+10HCl$(8+12)
$KBrO_3+5KBr+6HCl=3Br_2+6KCl+3H_2O$(12+12)
$2KBrO_4=2KBrO_3+O_2$(2+3)

$2Ag+O_3=Ag_2O+O_2(3+2)$

$2KI+O_3+H_2O=2KOH+I_2+O_2(4+4)$

$2NH_3+3CaOCl_2=N_2+3H_2O+3CaCl_2(5+7)$

$2Na+2NH_3=2NaNH_2+H_2(4+3)$

$NH_3+NaOCl=NaOH+NH_2Cl(2+2)$

$CO_2+2NH_3=CO(NH_2)_2+H_2O(3+2)$

$NCl_3+3H_2O=NH_3+3HClO(4+4)$

$2NF_3+3H_2O=N_2O_3+6HF(5+7)$

$NaNH_2+N_2O=NaN_3+H_2O(2+2)$

$HN_3+2KI+2H_2O=J_2+2KOH+N_2+NH_3$ (5+5)

$2\ KNO_3+3C+S=K_2S+3CO_2+N_2(6+5)$kora porox

$8P(ok)+3Ba(OH)_2+6H_2O=2PH_3+3Ba(H_2PO_4)_2(17+5)$

$4H_3PO_3(fosfit)=3H_3PO_4+PH_3(4+4)$

$2H_3PO_4=H_4P_2O_7+H_2O(2+2)$

$2H_3PO_2(gipofosfit)=PH3+H_3PO_4(2+2)$

$6NaOH+As_2O_3=Na_3AsOS_2(7+5)$

$CO+NaOH=HCOONa(2+1)$

$2NaHCO_3=Na_2CO_3+CO_2+H_2O(2+3)$

$Si+2NaOH+H_2O=Na_2SiO_3+2H_2(4+3)$

$Mg_2Si+4HCl=SiH_4+2MgCl_2(5+3)$

$2FeSi+7Cl_2=2FeCl_3+2SiCl_4(9+4)$

$Sn+2NaOH=Na_2SnO_2+H_2(3+2)$

$2Pb+4CH_3COOH+O_2=2Pb(CH_3COO)_2+2H_2O(6+4)$

$Pb+NaOH+H_2O=Na[Pb(OH)_3]+H_2(3+2)$

$Pb(NO_3)_2+Cl_2+2H_2O=PbO_2+2HCl+2HNO_3(4+5)$

$Pb(CH_3COO)_2+Cl_2+4KOH=PbO_2+2KCl+2CH_3COOK+2H_2O(6+7)$

$2KJ+Pb3O4+8CH_3COOH=2CH_3COOK+J_2+3Pb(CH_3COO)_2+4H_2O(11+10)$

$2Na_2O_2+2CO_2=2Na_2CO_3+O_2(4+3)$

$3FeCl_2+3AgNO_3=Fe(NO3)_3+2Ag(6+6)$

$2FeCl_3+2KJ=2FeCl_2+J_2+2KCl(4+5)$

$2Pb(NO_3)_2=2PbO+4NO_2+O_2(2+7)$

$2Cu(NO_3)_2=2CuO+4NO_2+O_2(2+7)$

$2AgNO_3=2Ag+2NO_2+O_2(2+5)$

$NH_4NO_3=N_2O+2H_2O(1+3)$

$2Ca_3(PO_4)_2+6SiO_4+10C=P4+6CaSiO_3+10CO(18+17)$

$Ca_3(PO_4)_2+4H_3PO_4=3Ca(H_2PO_4)_2(5+3)$

$5Br^- + BrO_3^- +6H^+=3Br_2+3H_2O$ (12+6)

$2Cr_2O_7\text{-}2+6FeBe_3+28H^+=4Cr^{+3}+9Br_2+14H_2O+6Fe^{+2}$

$3FeS_2+24HNO_3=3Fe(NO_3)_3+6H_2SO_4+15NO+6H_2O$

$6Hg+2KNO_3+4H_2SO_4=3Hg_2SO_4+2NO+4H_2O+K_2SO_4$

$4Sn+10HNO_3(c)=4Sn(NO_3)_2+NH_4NO3+3H_2O$

$Sn+4H_2SO_4(k)=4Sn(SO_4)_2+2SO_2+4H_2O$

$8Al+3HNO_3+8NaOH+15H_2O=8Na[Al(OH)_4]+3NH_3$

$Mg_3N_2+6H_2O=3Mg(OH)_2+2NH_3$

$Al_4C_3+12H_2O=4Al(OH)_3+3CH_4$

$Cr_2O_3+3KNO_3+2Na_2CO_3=Na_2CrO_4+KNO_2+2CO_2$

$3PbO_2+2MnO_2+6HNO_3=Pb(NO_3)_2+2HMnO_4+2H_2O$

$Al_2(SO_4)_3+Ca(HCO_3)_2+H_2O=Al(OH)_3+CO_2+CaSO_4$

$Cr_2(SO_4)_3+2Na_2CO_3+H_2O=Cr(OH)_3+Na_2SO_4+CO_2$

$Na_2S+Fe(NO_3)_2+H_2O=Fe(OH)_2+NaNO_3+H_2S$

$FeCl_2+Na_2CO_3+H_2O=Fe(OH)_2+NaCl+CO_2$

$FeSO_4+K_2CO_3+H_2O=Fe(OH)_2+K_2SO_4+CO_2$

$Cr_2(SO4)_3+(NH_4)_2S+H_2O=Cr(OH)_3+(NH_4)_2SO_4+H_2S$

$4K_2O_4+3NH_3=3KNO_3+2H_2O+5KOH$

$AlCl_3+Na_2CO_3+H_2O=Al(OH)_3+CO_2+NaCl$

$3H_2S+2KMnO_4=3S+2MnO_2+2KOH+2H_2O$

$NaClO_3+3MnO_2+6NaOH=NaCl+3Na_2MnO_4+3H_2O$

$Cu_2C_2+16HNO_3=2Cu(NO_3)_2+2CO_2+8H_2O+2NO_2$

$FeS_2+14HNO_3=Fe(NO_3)_3+2SO_2+11NO_2+7H_2O(15+21)$

$Cr_2(SO_4)_3+10KOH+3H_2O_2=2K_2CrO_4+3K_2SO_4+8H_2O$

$2KMnO_4+3H_2S=3S+2MnO_2+2KOH+2H_2O$

$C_2H_5OH+4CrO_3=2Cr_2O_3+2CO_2+3H_2O$

$Na_2S_2O_3+H_2SO_4=Na_2SO_4+H_2SO_3+S$

$2KMnO_4+3H_2SO_4+Na_2SO_3=2MnSO_4+K_2SO_4+2H_2O+5Na_2SO_4+3H_2O$

$4Mg+10HNO_3$(;juda suyul)$=4\ Mg\ (NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$

$4Mg+10HNO_3(c)=4\ Mg\ (NO_3)_2+N_2O+5H_2O$

$8Zn+11H_2SO_4=8ZnSO_4+SO_2+S+H_2S+10H_2O$

$KClO_3+6HCl=KCl+3Cl_2+3H_2O$

$2KJ+H_2O_2+H_2SO_4=J_2+K_2SO_4+2H_2O(4+4)$

$H_2S+4Cl_2+4H_2O=H_2S0_4+8HCl$

$Cr(OH)_3+3KOH=K_3[Cr(OH)_6]$

$MnO_2+K_2CO_3+KNO==K_2MnO_4+KNO_2+CO_2$

$2K_2MnO_4+Cl_2=2KMnO_4+2KCl$

$3K_2MnO_4+H_2O=2KMnO_4+4KOH+MnO_2+4KOH$

$2K_2MnO_4+CI_2=2KMnO_4+2KCI$

$2KMnO_4+H_2SO_4(k)=Mn_2O_2+K_2SO_4+H_2O$

$2Fe+6H_2SO_4(k)=Fe_2(SO_4)_3+3SO_2+6H_2O$

$Fe+4HNO_3=Fe(NO_3)_3+NO+2H_2O$

$FeCO_3+CO_2+H_2O = FeCI_3+2H_2O$

$RiCI_3+Na_2SnO_2+NaOH=Ri+Na_2SnO_3+NaCI+H_2O$

Назорат учун саволлар

1. Мураккаб моддаларнинг таркибидаги элементларнинг оксидланиш даражалари қандай аниқланади?
2. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг қандай турларини биласиз?
3. Оксидланиш-қайтарилиш реакция тенгламаларини тенглаштиришда кайси усуллардан фойдаланиш мумкин?

10 БОБ. МЕТАЛЛАРНИНГ УМУМИЙ ҲОССАЛАРИ

Элементлар шартли равишда «металлар» ва «металлмаслар»га ажратилади[56].

Ўзбекистонда ҳозирги кунда 40 та қимматбаҳо металл конлари қидириб топилган.

Олтиннинг заҳиралари бўйича Ўзбекистон дунёда 4 - ўринда туради.

Олтин конлари Қизилқумдаги Мурунтов, Ажибугут, Булуткон, Балкантов, Аристонтов, Тўрбой ва бошқа ерларда жойлашган.

Кумуш конлари Навоий вилоятидаги Високоволтное, Оқжетпес, Космонавтчи ; Наманган вилоятидаги Оқтепада жойлашган.

Олмалиқ кон - металлургия комбинати энг йирик корхоналар дан бири бўлиб, Қолмақир конида қазиб чиқарилган руда асосида ишлайди ва рангли металлар ишлаб чиқаради.

Шунингдек Ўзбекистонда Au, Ag, Cu, Re, Mo, Pb, Zn, W, Cd, Ni, Os, Cs, Te, Se каби кўплаб металлар конлари мавжуд.

Даврий системадаги элементларнинг 22 таси металлмас бўлса, қолганлари металлардир. 12 таси s – элементлар, 10 таси p – элементлар, 28 таси f – элементлар ва қолганлари d – элементлар оиласига киради. Металлар техникада иккита группага ажратилади.

1) Қора металлар – темир (марганец ва хром қўшимча) ва унинг қотишмалари (пўлат ва чўян).

2) Рангли металлар – бошқа барча металлар ва уларнинг қотишмалари.

Металлар механик хоссаларига қараб қуйидагича синфланади:

1) Енгил металлар – Li, Na, K, Rb, Al, Mg, Ti, Cs, Be, Ca

2) Оғир металлар – Cu, Pb, Ni, Zn, Sn, Sb, Hg, Ag

3) Нодир металлар – Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os

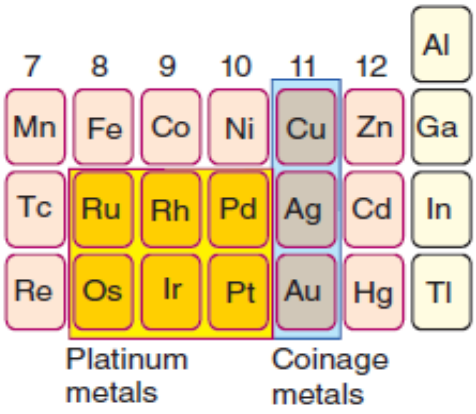
4) Тарқоқ металлар – Ga, In, Tl, Ge, Re

5) Ноёб металлар – Co, Cd, Mo, W, Sb, Hg, Bi

6) Сийрак ер металлар – La ва лантаноидлар

7) Радиоактив металлар – Ra, Po, Ac, U, Pu ва актиноидлар.

[56] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 292 p.

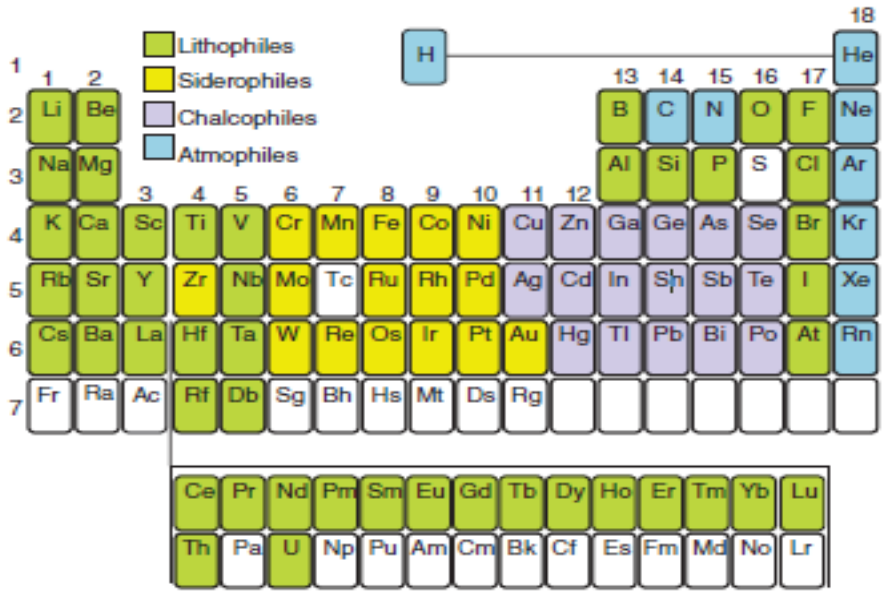


10.1 Металларнинг табиатда учраши[57]

Металларнинг асосий қисми ер пўстлоғида учрайди. Деярли барча металлар бирикма ҳолатида учрайди, айрим металлар табиатда эркин “ёмби” ҳолатда учрайди. Масалан: нодир металлар – олтин, платина, кумуш, симоб ва ҳ.к.

Металлар саноатда тоза (соф) ҳолатда табиий бирикмалардан ажратиб олинади. Металларнинг саноатда олиниши учун яроқли табиий хомашёси “руда” дейилади. Рудалар тоза бўлмайди, уларга бекорчи жинслар – қум, лой, оҳактош ва бошқалар аралашган бўлади. Ҳар қандай руда ишлатилишидан олдин бекорчи жинслардан тозаланади, яъни бойитилади. Рудаларнинг бойитилган шакли “концентрат” дейилади. Руда таркибида металлар оксид, сулфид, карбонат, сулфат, фосфат ва ҳ.к. кўринишларда учрайди. Масалан: қизил темиртош – Fe_2O_3, қўнғир темиртош – $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, магнитли темиртош – Fe_3O_4, темир колчедани – FeS, пирит – FeS_2, алюминий рудаси (боксит) – $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, марганец рудаси (пиролюзит) – MnO_2, қалай рудаси – SnO_2, висмут охраси – Bi_2O_3, мис колчедани – $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$, мис ялтироғи – Cu_2S, киновар – HgS, қўрғошин ялтироғи – PbS, рух алдамаси – ZnS, карналлит – $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, силвинит – $KCl \cdot NaCl$, тош туз – NaCl, каинит – $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, гипс – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, галмей – $ZnCO_3$ ва ҳ.к.

[57] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 280 p.



10.2 Металларнинг олиниш усуллари

Рудадан металларни тоза ҳолатда ажратиб олишга металларнинг олиниши дейилади. Металлар рудадан турли усулларда ажратиб олинади. Бу усуллар қайтарилиш, термик парчаланиш, алмашиниш, электролиз жараёнларига асосланган. Саноатда металларнинг олиниш усулларини ўрганадиган соҳага металлургия дейилади.

Металлар қуйидаги усулларда ажратиб олинади.

1) Пирометаллургия – металларни оксид кўринишигача куйдириб, қайтарувчилар ёрдамида олиш усуллари.

а) Карботермия усули – металларни оксидидан углерод, исгази ёрдамида қайтариш.

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

$$ZnO + CO = Zn + CO_2$$

б) Водородотермия усули – металларни оксидидан водород ёрдамида қайтариш.

$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

в) Металлотермия – металларни оксидидан бошқа металлар (Cu, Mg, Al, Na, Fe) ёрдамида қайтариш.

Алюминотермия

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$

г) Термометрия – моддаларни парчалаб тоза металлар (Zr, Ni, Ge, Cr, Ti, Nb, Ta металлар олинади) олиш.

$ZrI_4 = Zr + 2I_2$ $Ni(CO)4 = Ni + 4CO$ $2GeI_2 = GeI_4 + Ge$

2) Гидрометаллургия – металл рудалари кислоталар ёрдамида эритмага ўтказилади ва эритма таркибидан қайтарувчилар ёрдамида ажратиб олинади.

$Cu_2S + 2O_2 = 2CuO + SO_2$ $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$

$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4$ $2K[Au(CN)_2] + Zn = K_2[Zn(CN)_4] + 2Au$

3) электрометаллургия – металларни уларнинг бирикмаларини сувдаги эритмаларидан ёки суюқланмаларидан электролиз ёрдамида ажратиб олиш.

10.3 Металларнинг физик хоссалари[58]

Симобдан ташқари барча металлар ўзига хос ялтироқ қаттиқ моддалардир. Металларнинг физик хоссаларига уларнинг оптик, термик, механик, электр ва бошқа хоссалари киради. Металларнинг оптик хоссаси – ялтироқлиги ва шаффоф эмаслиги. Металлар яхлит ҳолда ялтироқ, кукун ҳолда ялтироқ эмас (алюминийдан ташқари). Кумуш, палладий индий энг кўп ялтироқ, шунинг учун кумуш ва палладий кўзгу ишлаб чиқаришда ишлатилади. Кўпчилик металларнинг ранги оқ ранг билан тўқ кул ранг орасида бўлади. Олтин ва сезий сариқ, висмут қизғиш, мис тўқ пушти рангда бўлади. Металлар алангага тутилса олов рангини ўзгартиради. Масалан: натрий – сариқ, калий – бинафша, стронций – қизил, кальций – қовоқ рангига алангани бўяйди.

Металлар хона температурасида қаттиқ моддалар бўлиб, фақат симобдан ташқари, симоб хона ҳароратида суюқ ҳолида бўлади. Осон газланувчан ва осон ишлов бериладиган металлар: Al, Cu, Ag, Sn, Pb. Олтиндан 0,003мм қалинликдаги пластинкалар хам тайёрлаш мумкин.

Энг қаттиқ металл Cr у билан шишани кесиш мумкин.

Металларнинг ичида энг енгили - Li Энг оғири-Os

Металларнинг электр ўтказувчанлиги – металлар орқали электр токи ўтганда ҳеч қандай кимёвий ўзгариш содир бўлмайди. Металларнинг электр ўтказувчанлиги температура пасайиши билан ортади ва “нол” градусда (T0C = 00C) металл ўта ўтказувчан бўлиб қолади. Металларда электр ўтказувчанлик ҳар хил.

Ag, Cu, Au, Cr, Al, Mg ,Na, Ir, W, Be, Li, Fe, Hg, Bi қаторда металлар чапдан ўнг томонга сурилган сари электр ўтказувчанлиги камайиб боради.

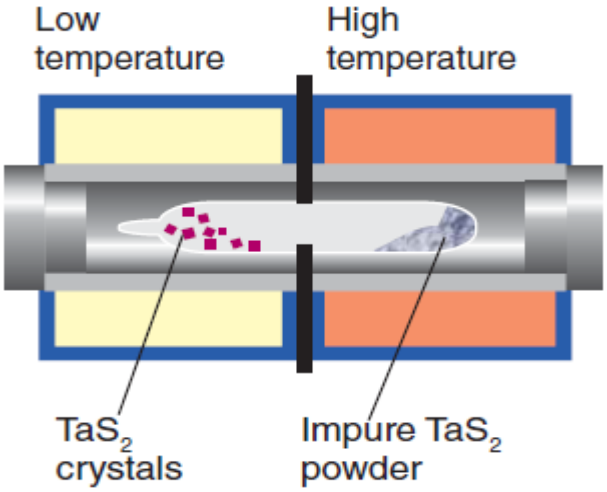
Металлар суюқланиш температурасига қараб:

1) Осон суюқланувчан (Cs, Hg, Pb, Tl) Тсуюқл = 8000C дан паст

2) Қийин суюқланувчан (W, Os, Pt, Cr) Тсуюқл = 8000C дан юқори группаларга бўлинади.

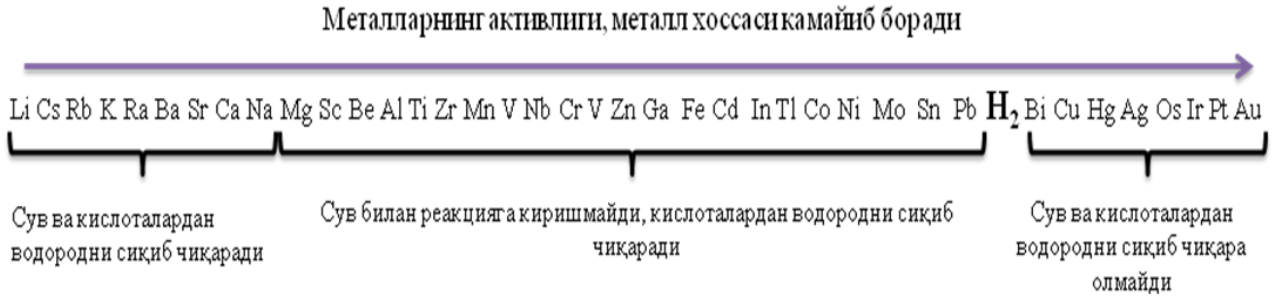
[58] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 278 p.

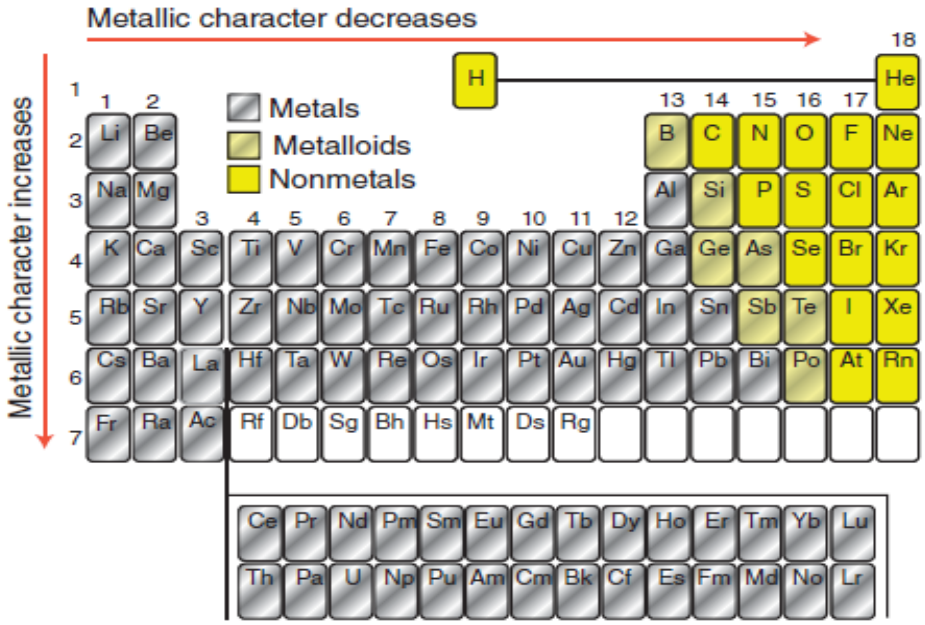
Металлар кристалл тузилишига кўра:
1) Ёқлари марказлашган куб панжарали – Pb, Pd, Pt, Rn, Al, Ag, Au, Ca, Cu, Co, Ge, Ir, Ni.
2) Ҳажмий марказлашган куб панжарали – Ba, Cr, Cs, Fe, K, Li, Mo, Pb, Ta, W.
3) Гексагонал панжара – Be, Cd, Ge, Co Hg, Mg Os, Ru, Ti, Zr синфларга бўламиз.
Металларнинг магнит хоссалари:
Диамагнит – магнит майдонидан итариладиган металлар – Ag, Cu, Au, Zn, Cd, Hg, Zn.
Парамагнит – магнит майдонига тортиладиган металлар – Cs, La, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.
Ферромагнит – магнитга кучли сезгир металлар – Fe, Co, Ni.



10.4 Металларнинг кимёвий хоссалари

Металларнинг дейярли барча кимёвий хоссалари уларнинг активлик қатори (Бекетовнинг металларни активлик қатори) билан боғлиқ.





Металларни реакцион қобилиятига қараб[59]:

1) Оддий шароитда сув билан ҳам кислоталар (HNO3 дан ташқари) билан ҳам реакцияга киришиб водородни сиқиб чиқарадиган металлар – Li, Na, K, Ba, Ca, Mg (ишқорий ва ишқорий-ер металлар (Be дан ташқари)).

2) Оддий шароитда сув билан реакцияга киришмайди ва кислоталар (HNO3 дан ташқари) билан реакцияга киришиб водородни сиқиб чиқарадиган металлар – Fe, Co, Cr, Mn, Ni, Zn, Be, W, Mo Ti ва ҳ.к.

3) Оддий шароитда сув билан реакцияга киришмайди ва кислоталар билан реакцияга киришиб водородни сиқиб чиқара олмайдиган металлар – Bi, Cu, Hg, Ag, Os, Ir.

4) Оддий шароитда сув билан ҳам кислоталар билан ҳам реаксияга киришмайдиган металлар – Pt ва Au.

5) Асослар билан реаксияга киришадиган металлар – Al, Be, Zn, Sn, Pb

10.5 Металларнинг коррозияси ва ундан ҳимояланиш

Кўпчилик металлар ҳаво, сув, кислоталар, асослар ва тузларнинг эритмалари таъсирида емирилади. Бу ҳодисага коррозия дейилади. Сорродере – лотинча емириш сўзидан олинган. Коррозия кимёвий ҳодиса бўлиб, икки хил бўлади.

1) Кимёвий коррозия – нейтрал мухитда газ ва суюқ моддалар таъсирида емирилиш

2) электрокимёвий коррозия – электролитлар ёки металларни бир-бири таъсирида емирилиши.

[59] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 281 p.

Металларни коррозиядан сақлаш усуллари:
1) Металл сиртини бошқа металл билан қоплаш – металл активлик қаторида ўзидан чапдаги металл билан қопланса ҳимояланади. Масалан: темир рух билан қопланса анод қоплам, темир қалай билан қопланса катод қоплам дейилади.
2) Металлни металл бўлмаган бошқа моддалар билан қоплаш. Масалан: лак, бўёқ, резина, эмаль, вазелин, солидол ва ҳ.к.
3) Металларга турли қўшимчалар киритиш. Масалан: пўлатга 0,2 – 0,5% мис қўшилса мустаҳкамлиги 1,5 – 2 марта ортади, 12% хроми бўлган пўлат зангламайдиган пўлат дейилади, таркибида 18% хром ва 8% никел бўлган пўлат ҳеч қачон зангламайди.
4) Металл сиртини кимёвий бирикмалар билан қоплаш. Металларни сиртини кимёвий усулда оксид, фосфат, хромат пардалар билан қоплаш.

10.6 Металларнинг ишлатилиши[60]

Металлар техникада тоза ҳолда жуда кам ишлатилади. Улар асосан аралашма ҳолида ишлатилади. Икки ва ундан ортиқ металлар аралашмалари қотишма дейилади.
99 % мис ва 1 % бериллийдан ташкил топган қотишма мисдан 7 марта қаттиқ бўлади.
50,1 % висмут , 24,9 % қўрғошин , 14,2 % қалай , 10,8 % кадмийдан иборат қотишма 65,5 0С да суюқланади. (висмут - 271,3 0С , қалай - 231,9 0С , кадмий - 320,9 0С , қўрғошин - 327,4 0С да суюқланади).
Рух, мис, алюминий алоҳида бўлганда сувда эримайди, лекин 5 % Рух, 50 % мис , 45 % алюминийдан иборат қотишма одатдаги шароитда сув билан таъсирлашиб, водород ажратиб чиқаради.
Гомоген қотишмалар - атом радиуслари ўлчамлари яқин металлар орасида ҳосил бўлган , кристалл панжара тугунларида атомлари алмашиб жойлаша оладиган қотишмалар (Су-Ау, Аг-Ау, На-К, Би-Сб)
Гетероген қотималар - атом радиуслари ўлчамлари кескин фарқланувчи металлар орасида ҳосил бўлган , кристалл панжара тугунларида атомлар алмашиб жойлаша олмайдиган қотишмалар (Сн-Ал, Зн-Ал).
Интерметалл (металлараро) қотишмалар - электроманфийлик қийматлари бир - биридан кескин фарқланувчи металлардан ҳосил бўлган қотишмалар. Уларда металлар турли эквивалент миқдорларда бирикиб, кимёвий бирикмалар ҳосил қилади (СуЗн, Су3Ал , Су5Зн8)

[60] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 278 p.

Чўян - таркибида 1,7-4,4% углерод сақлаган темирнинг қотишмаси. Унинг таркибида Си, П, Мн каби қўшимчалари бўлади.
Пўлат - таркибида 1,7%дан кам сақлайди. Таркибида Ср,Мо, W, Б, Ли, На, К, Со, Ни, В каби қўшимчалари бўлади.
Жез -таркибида 10% дан 5% гача рух сақлаган мис котишмаси.
Бронза-миснинг таркибида20%гача қалай (бериллий) сақлаган қотишма
Константан - 60% мис, 38-40% Ни дан иборат қотишма.
Нихром - 60% Ни, 14-18% Фе қолгани Ср дан иборат.
Дюралюмин - 95% Ал, 1,8-2,5 % Ни, 1,8-2,2%Мн, 0,88-1,15% Си дан иборат қотишма.

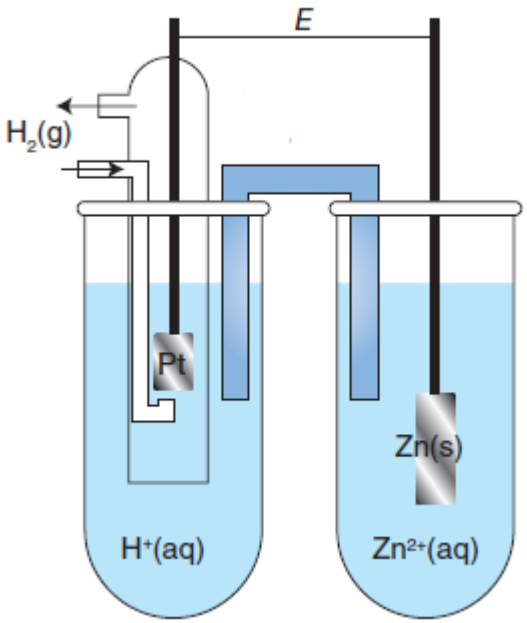
Назорат учун саволлар

1. Металларни табиатда учраши.
2. Металларни олиниши.
3. Металларни физиковий хоссалари.
4. Металларни химиявий хоссалари
5. Металларни ишлатилиши

11 БОБ. ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР. ГАЛВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР.

11.1 Гальваник элементлар

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида электронлар бир атом ёки ионлардан бошқа атом ёки ионларга ўтади. Бунда кимёвий реакция энергияси иссиқлик энергиясига айланади. Шунга ўхшаш оксидланиш-қайтарилиш процессларида кимёвий энергияни электр энергиясига айлантириб берувчи ускунага галваник элементлар деб аталади. Галваник элементлардаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида реакцияга киришувчи моддалар бир-бирига бевосита тегиб турмайди, ҳамда электронлар оксидловчи билан қайтарувчини туташтириб турадиган метал ўтказгич ёрдамида ўтади. Галваник элементларнинг таъсирлашув механизми металларнинг кристалл тузилиш хусусияти билан чамбарчас боғлиқ. Маълумки металларнинг кристаллик панжаралари тугунларида ионлар бўлади.



Бирон бир метал сувга ёки шу метал иони бўлган эритмага ботирилганда сиртқи қаватидаги ионлар сувнинг ёки эритманинг қутбли молекулалари таъсирида металдан узилади, гидратланган ҳолатда сувли муҳитга ўтади. Бунинг натижасида металл яқинидаги эритма мусбат зарядланади. Ионларнинг сувга ўтиши натижасида металда ортиқча эркин электронлар пайдо бўлиб, металл манфий зарядланиб қолади. Сувга ўтган мусбат зарядли ионлар металда манфий заряд вужудга келганлиги сабабли қайтадан металга тортилади. Натижада вақт бирлигида металлдан эритмага ўтаётган ионлар сони металга қайтаётган ионлар сонига тенглашиб тез орада мувозанат қарор топади.

Металл + Сув ↔ Металлнинг гидратланган ионлари + электронлар
эритмада металл кристалида

Металл билан уни қуршаб олган сув муҳити орасида маълум даражада потенциаллар айирмаси юзага келади, бу потенциаллар айирмаси металлнинг электрод потенциали дейилади. Ионларнинг эритмага ўтиш тезлиги уларнинг қайтадан металлга ўтиш тезлигига тенг бўлади, яъни мувозанат ҳолатига тўғри келувчи электрод потенциали мувозанат потенциали дейилади. Турли металлар сув ботирилганда вужудга келадиган потенциалларнинг қиймати турлича бўлади.

Металл қанча актив бўлса, уни қуршаб турувчи сув муҳитига шунча кўп ион ўтади, демак, металл пластинкада пайдо бўладиган манфий зарядларнинг қиймати шунча юқори бўлади. Бироқ барча ҳолларда мувозанат қарор топганда эритмадаги металл ионлар концентрацияси кам бўлади. Электронларни металлдан йўқотиш йўли билан мувозанатни ўнгга силжитиш мумкин. Галваник элементларда ана шундай шароит вужудга келтирилади.

Мис рухли галваник элементнинг схемаси кўрсатилган. ZnSO4 ва CuSO4 эритмаларига солинган рух ва мис галваник элементнинг электродлари дейилади. Ҳар иккала туз эритмаси бир-биридан ғовак тўсиқ П орқали ажратиб қўйилган. Активроқ металл-рух ионлари туз эритмасига ўтади: шу шароитда мис ионлари мис пластинка сиртига адсорбсиланади. Ҳар иккала электрод сим орқали туташтирилса, электронлар рухдан мисга ўтади. Электронларнинг ўтиши натижасида ҳар иккала металл билан уларни қуршаб турувчи эритма ўртасидаги чегараларда мувозанат бузилади. Рух электроддан Zn2+ ионларнинг янги миқдорлари эритмага ўтади, яъни рух эрийди, оксидланади. Мис сулфат эритмасидаги Cu2+ ионлари мис электродга ўтади ва унга келаётган электронларни бириктириб олади, яъни қайтарилади: бунинг натижада нейтрал мис атомлари ҳосил бўлади, улар мис электрод сиртига чўкади.

Оксидланиш процесси бораётган электрод анод, қайтарилиш протсесси бораётган электрод эса катод дейилади. Хозир биз кўриб чиқаётган элементда анод-рух, катод-мисдир. Электродларда қуйидаги процесслар содир бўлади.

$$Zn - 2e = Zn^{2+} \quad \text{(оксидланиш)}$$

$$Cu^{2+} + 2e = Cu^{0} \quad \text{(қайтарилиш)}$$

Галваник элементдаги реакция умумий қилиб қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

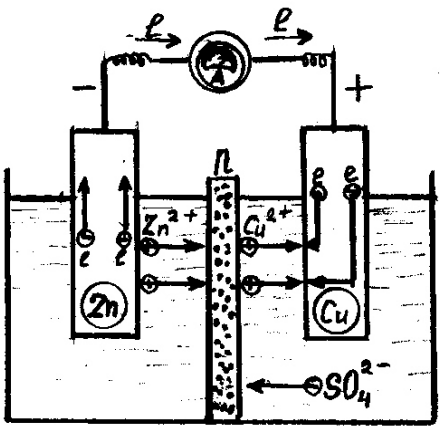
Zn2+ ионлар ҳамма вақт эритмага Cu^{2+} ионлар эса аксинча эритмадан металл пластинкага ўтиб туриши сабабли ҳар қайси электродлар атрофидаги эритманинг электронейтраллиги бузилади.Cu^{2+} ионлар зарядсизланган сари, идишнинг ўнг қисмида ортиқча SO_4^{2-} ионлар тўпланади. Бунинг оқибатида SO_4^{2-}

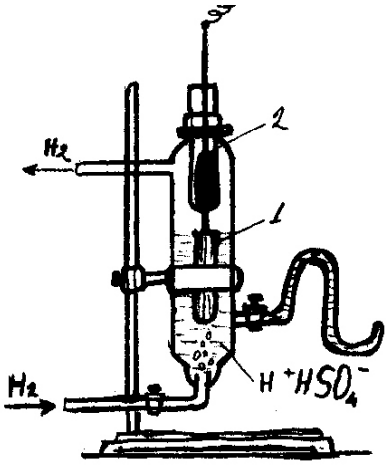
ионлар ғовак тўсиқ – П орқали ўнгдан чапга ўтади ва электр занжир ёпишиб қолади.

Электр токининг пайдо бўлиши, яъни электронларнинг ташқи занжир бўйлаб рух электроддан мис электродга ўтишининг сабаби рух ва мисда вужудга келадиган потенциаллар айирмасидир. Равшанки, бу фарқ қанча катта бўлса, бошқача қилиб айтганда, олинган металларнинг химиявий активлиги ўзаро қанча фарқ қилса, гальваник элементда оксидланиш-қайтарилиш реакцияси шунча шиддатли боради.

Галваник элемент – кимёвий энергияни электр энергиясига айлантириб берувчи элемент (аккумляторлар, батарейкалар).

Фотоэлемент – ёруғлик энергиясини электр энергиясига айлантириб берувчи элемент (индий, германий, кремний).

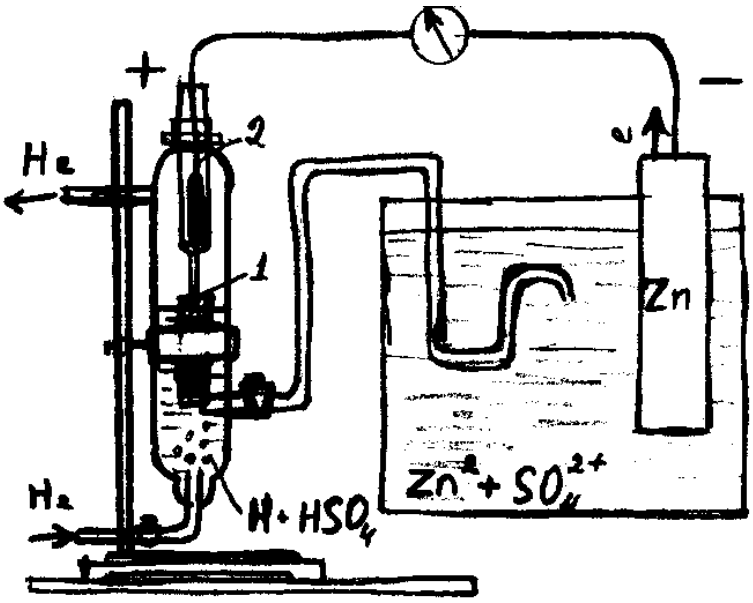




Металларнинг химиявий активлигини таққослаш учун стандарт водород электроддан фойдаланилади. У платина кукундан иборат қатлам билан қопланган ва H2SO4 нинг 2H эритмасига ботириб қўйилган платина пластинкадан иборат. Бу эритмада водород ионларининг активлиги 1000г сувда 1г ионга тенг. Шу эритма орқали нормал босим остида 25ºС температурада газ ҳолидаги тоза водород ўтказилади, у кўп миқдорда платинага адсорбиланади. Электродда қуйидагича процесс боради:

$$H_2 - 2e = 2H^+$$

Водород ионлари водород электроддан эритмага ўтади.Натижада водородга тўйинган платина пластинка билан H2SO4 эритмаси орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади.У шартли равишда нолга тенг деб олинади.



Бирор металлнинг химиявий активлигига миқдорий характеристика бериш учун стандарт водород электрод ва ўз тузи эритмасига ботириб қўйилган текширилаётган металдан иборат галваник элемент тузиш керак: эритмадаги металл ионларининг активлиги 1000 г сувда 1 г-ион (61-расм) бўлиши лозим. Стандарт водород электрод билан ўз тузи эритмасга ботирилган (эритмада метал ионларининг активлиги 1000 г сувда 1 г-ион бўлади) метал орасидаги потенциаллар айирмаси металлнинг стандарт электрод потенциали дейилади. Стандарт водород электрод билан Zn^{2+} ионларининг активлиги 1000г сувда 1г-ион бўлган $ZnSO_4$ эритмасига ботирилган рух электродидан иборат галваник элементда потенциаллар айирмаси 0,76 в га тенг. Бу қиймат рухнинг стандарт электрод потенциали бўлиб, қуйидагича ифодаланади:

$$E^\circ_{Zn\,/\,Zn2+} = -0{,}76 \text{ в.}$$

Агар металл-стандарт водород электроди жуфтида металда оксидланиш процесси борса стандарт электрод потенциал манфий; агар металда қайтарилиш процесси бораётган бўлса, потенциал мусбат ҳисобланади. Шундай қилиб, минус ишора ушбу металл водородга қараганда осон оксидланиши, металл ионлари эса водород ионларига қараганда қийинроқ қайтарилишини кўрсатади. Агар металл водородга нисбатан қийинроқ оксидланса, металл ионлари эса водород ионларига қараганда осонроқ қайтарилса, электрод потенциалининг қиймати плюс ишора билан кўрсатилади.

11.1- жадвал

Электрод	Стандарт электрод потенциали
K / K+	-2,92
Ca / Ca2+	-2,87
Na / Na+	-2,71
Mg / Mg2+	-2,37
Be / Be2+	-1,85
Al / Al2+	-1,66
Ti / Ti2+	-1,63
Mn / Mn2+	-1,18
B / B2+	-1,18
Zn / Zn2+	-0,76
Cr / Cr2+	-0,74
Fe / Fe2+	-0,44
Cd / Cd2+	-0,4

Металлнинг стандарт электрод потенциалининг алгебраик қиймати қанча кичик бўлса, унинг химиявий активлиги шунча катта, қайтарувчилик хусусиятишунча кучли бўлади. Металлар химиявий активлигига кўра стандарт электрод потенциаллар қатори ёки бошқача айтганда кучланишлар қатори деб аталувчи (11.1-жадвал) қаторга жойлаштирилади.

Электрод потенциаллар қатори металларнинг химиявий хоссаларига оид қуйидагича хулосалар чиқаришга имкон беради.

1. Ҳар бир металл электрод потенциаллар қаторида ўзидан кейин турувчи, яъни стандарт электрод потенциалининг алгебраик қиймати катта бўлган ҳар қандай бошқа металлни шу металл тузининг эритмасидан сиқиб чиқара олади. Демак, ҳар қандай

металл стандарт электрод потенциаллар қаторида ўзидан кейин турувчи бошқа барча металларнинг ионларига нисбатан қайтарувчидир.

2. Суюлтирилган кислоталардан водородни фақат стандарт электрод потенциаллари манфий бўлган металлар таъсиридагина сиқиб чиқариш мумкин.

3. Металл стандарт электрод потенциалининг алгебраик қиймати бир вақтнинг ўзида металл атомларининг қайтарилиш хусусиятини ҳамда ионларнинг оксидланиш хусусиятини кўрсатади. Стандарт электрод потенциалининг алгебраик қиймати қанча кичик бўлса, шу металлнинг қайтарувчанлик хусусияти шунча кучли ва аксинча унинг ионининг оксидланиш хусусияти шунча паст

бўлади. Электрод потенциаллар қаторида пастдан юқорига чиқилган сари металлар атомларининг қайтарувчанлик хусусияти ортиб боради. Демак, жадвалда келтирилган металлардан қайтариш хусусияти энг кучлиси К металидир. Металлар ионларининг оксидлаш хусусияти аксинча, юқоридан пастга томон ортиб боради, яъни энг актив оксидловчи-Au иони Au3+ дир.

4. Галваник элементда активроқ металл яъни стандарт электрод потенциалининг алгебраик қиймати кичик бўлган металл анод вазифасини ўтайди. Металларнинг стандарт электрод потенциалларини билган ҳолда, галваник элементнинг ЭЮК ҳисоблаб топиш мумкин. Бунинг учун алгебраик қиймати катта электрод потенциалидан алгебраик қиймати кичик электрод потенциалини айириб топиш керак. Масала, мис-рух галваник элементнинг ЭЮКсини ҳисоблаётганда, миснинг стандарт электрод потенциалидан (E°Cu/Cu2+ = 0,34 в) рухнинг стандарт электрод потенциалини (E°Zn/Zn2+ = –0,76 в) айириш керак:

$$ЭЮК = E°_{Cu/Cu2+} – E°_{Zn/Zn2+} = 0,34 – (–0,76) = 1,10 в.$$

Металлар электрод потенциалининг қиймати жиҳатидан бир-биридан қанча кўп фарқ қилса, шу металлдан тузилган галваник элементнинг ЭЮК шунча катта бўлади. Металл ўзининг металл ионлари активлиги 1000г сувда 1г-иондан ортиқ ёки кам бўлган тузи эритмасига туширилса, металлнинг потенциали E0 стандарт потенциалдан фарқ қилади. бу ҳолда унинг қиймати қуйидаги В.Нернст формуласидан ҳисоблаб чиқарилади:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg a$$

бунда, E°-металлнинг стандарт электрод потенциали; n-металл ионининг валентлиги; a-эритмадаги метал ионларининг активлиги.

Агар ЭЮКни жуда аниқ ҳисоблаш зарур бўлмаса, Нернст формуласидаги а ни С га алмаштириш мумкин, бунда С- эритмадаги металл ионларининг концентрацияси (1000г сувда г-ион ҳисобида).

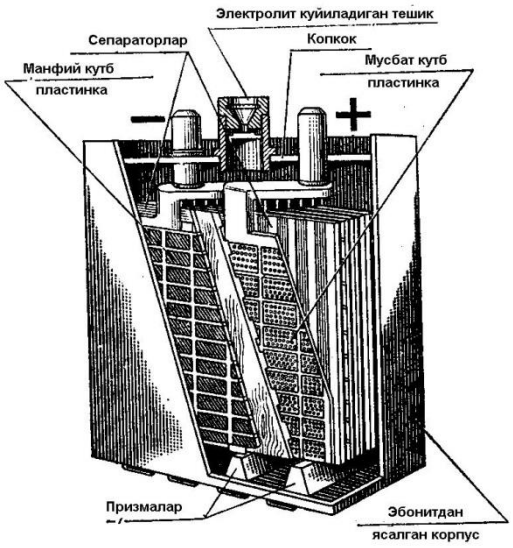
Галваник элементлар худди электр токи манбалари сифатида техникада кенг кўламда ишлатилади. 1-галваник элементни 1799 йилда италиялик физик А.Волт яратган. Сулфат кислотанинг суюлтирилган эритмасига ботирилган рух ва мис электродлардан иборат. Бунинг сабаби шуки, катод потенциали камаяди, демак, галваник элемент потенциалларининг фарқи ҳам камаяди. Галваник элементларнинг ишлаши натижасида электродлар потенциалларининг ўзгариши галваник поляризация дейилади.

Галваник элементлар поляризациясининг камайиши деполяризация, шу мақсадда ишлатиладиган моддалар эса деполяризаторлар дейилади. Деполяризаторлар

сифатида MnO_2, O_2, $K_2Cr_2O_7$, Cu^{2+} ионлари ва бошқа оксидловчилар ишлатилади. Мис-рух элементида (59-расм).Cu^{2+} ионлари деполяризаторлардир.

Аккумляторлар. Керак бўлганда электр энегиясига айлантириладиган кимиявий энергияни тўплаш мақсадида ишлатиладиган асбоблар аккумляторлар дейилади. Ҳар қандай тескари галваник элемент аккумлятор вазифасини бажара олади.Електролиз ёрдамида электр энергияси кимёви энергияга айлантирилгандан кейин асбобдан галваник элемент сифатида фойдаланилса шу энергияни қайтадан электр энергиясига айлантириш мумкин.

Қуйидаги типда тузилган аккумлятор амалда энг кўп ишлатилади, кислотали (қўрғошин) ва ишқорли (темир-никелли, кадмий-никелли, кумуш-рухли) аккумляторлар. Қўрғошинли аккумлятор (63-расм) қўрғошин (II)-оксид PbO пастаси тўлдирилган панжара шаклидаги қўрғошин пластинкалардан тузилган. Пластинкалар H_2SO_4 нинг зичлиги 1,18-1,22 г/см3 бўлган 25-30 %ли эритмасига ботирилган бўлади. PbO нинг H_2SO_4 билан ўзаро таъсири натижасида пластинка сифатида қийин эрувчан қўрғошин сулфат қатлами ҳосил бўлади.



$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$$

Аккумлятор кимёвий энергия тўплаш учун уни зарядлаш керак.Бунинг учун қўрғошин пластинканинг бири доимий электр токининг манфий қутбига, иккинчиси эса мусбат қутбига уланади.Електролиз натижасида электр энергияси химиявий энергияга айланади. Электродларда содир бўладиган протсессларни қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

катод: $PbSO_4+2e = Pb0 + SO_4^{2-}$

анод: $PbSO_4-2e + 2H_2O = PbO_2 + 4H+ + SO_4^{2-}$

Тенгламадан кўриниб турибдики, манфий электродда Pb^{2+} ионлар 2 тадан электрон бириктириб оли, қўрғошин атомига айланади. Мусбат электродда $PbSO_4$, PbO_2 га айланади. PbO_2 ҳосил бўлишига сабаб шуки, Pb^{2+} ионлари 2тадан электрон йўқотиб, Pb^{4+} ионларига айланади.Ҳар иккала тенгламани қўшиб аккумляторни зарядлаш протсессини ифодаловчи умумий тенгламани ҳосил қиламиз.

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb0 + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Аккумляторни зарядлаш натижасида 1та электродда қайтарувчи хоссасига эга бўлган металл ҳолидаги рух, иккинчи электродда эса оксидловчи хоссасига эга бўлган қўрғошин (IV)-оксид ҳосил бўлади. Демак, электродлар оксидланиш-

қайтарилиш хусусиятига кўра ҳар хил бўлиб қолади ва улар орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади. Бошқача қилиб айтганда, аккумлятор зарядланганда галваник элемент ҳосил бўлиб, унда қўрғошин манфий электрод, PbO^2 эса мусбат электрод вазифасини ўтайди:

(–) Pb [H_2SO_4] PbO_2 (+).

Зарядланган аккумляторнинг электродлари ўтказгич орқали туташтирилса электронлар манфий электроддан мусбат электродга томон ҳаракатланади, яъни электр токи пайдо бўлади ва химиявий энергия электр энергиясига айланади. Электродларда қуйидаги протсесслар боради:

Манфий электрод: $Pb^0 –2e + SO_4^{2–} = Pb+2\ SO_4^{2–}$

Мусбат электрод: $Pb+4O_2 +2e + 4H^+ + SO_4^{2–} = Pb+2SO_4^{2–} + 2H_2O$

Агар иккала тенгламани қўшсак, аккумляторнинг зарядсизланиш протсессини ифодаловчи умумий тенглама келиб чиқади:

$Pb0+ PbO2 + 4H^+ + 2SO_4^{2–} = 2PbSO_4 + 2H_2O$

Аккумляторни зарядсизлашда уни зарядлашдагига тескари протсесс бори-шини назарда тутиб, ҳар иккала протсессни 1та тенглама билан ифодалаш мумкин:

зарядланиш

$2PbSO_4 + 2H_2O \leftrightarrow Pb0 + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2–}$

зарядсизланиш

Қўрғошин аккумлятор зарядсизланганда пайдо бўладиган электр токининг кучланиши 2 в дан юқори.

Ишқорий аккумляторлар.Темир-никелли аккумляторлар катта амалий аҳамиятга эга. Манфий электрод HgO ва бошқалардан иборат махсус қўшимча қўшиб прессланган кукун ҳолидаги темирдан, мусбат электрод эса электр ўтказувчанлигини кучайтириш учун тоза графит қўшилган никел гидроксид Ni(OH)3 дан иборат. Электролит ўювчи калийнинг зичлиги 1,21 г/$см^3$ бўлган 23 %ли эритмасидир. Темир-никелли аккумляторни зарядсизлашда қуйидаги химиявий протсесслар содир бўлади.

Манфий электрод: $Fe^0 –2e + 2OH– = Fe(OH)_2$

Мусбат электрод: $Ni(OH)_3 + ye = Ni(OH)_2 + OH–$

Темир атомлари 2 тадан электрон йўқотиб, $Фе_2$+ ионларга айланади ва Fe 2+ ионлар ОҲ– иомлар билан бирикиб гидроксид $Fe(OH)_2$ ҳосил қилади. $Ni(OH)_3$ нинг Ni^{3+} ионлари 1тадан электрон бириктириб Ni^{2+} ионларга айланади ва бу ионлар Ни(ОҲ)2 таркибига киради; бу реаксияда гидроксид ионларининг бир қисми эркин ҳолда қолади. Аккумлятор зарядлашда тескари протсесс боради. Шунинг учун темир-никелли аккумляторни зарядлашда ва зарядсизлантиришда электродларда содир бўладиган реаксияларни қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

зарядсизланиш

$$Fe^0 + 2Ni^{3+}(OH)_3 \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

зарядланиш

Темир-никелли аккумлятор 1,35 в кучланишли электр токи беради. Кейинги вақтларда кумуш-рухли аккумлятор амалда кенг кўламда ишлатила бошланди. Бу аккумляторларнинг битта электроди металл ҳолидаги кумушдан, 2чиси эса Зн(ОҲ)2 дан тайёрланади. Зичлиги 1,4 г/см3 бўлган ўювчи калий электролит вазифасини ўтайди. Кумуш-рухли аккумляторни зарядлашда ва зарядсизлантиришда содир бўладиган кимёвий реаксияларни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин: зарядлаш

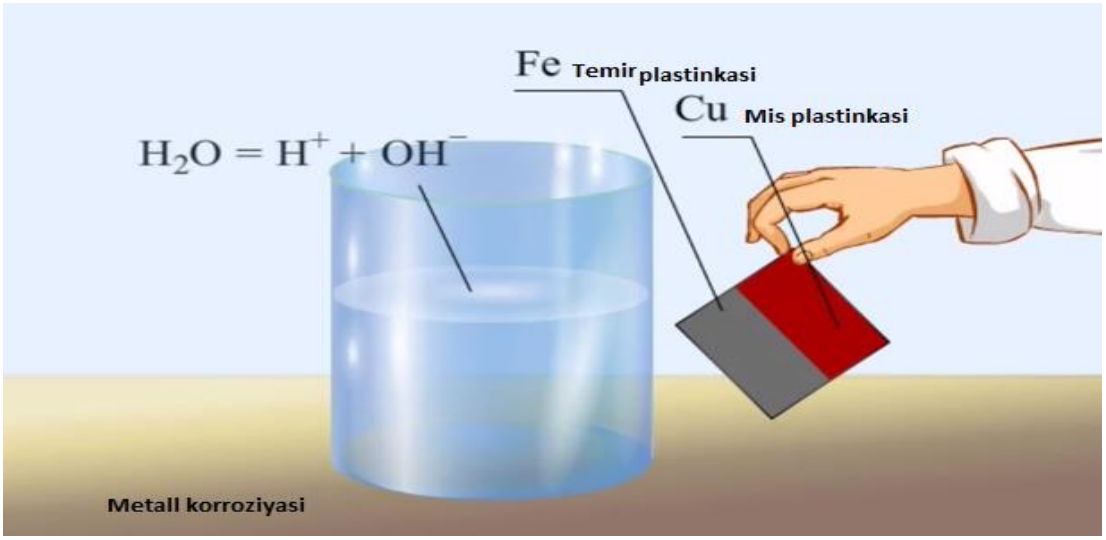
$$Ag + Zn(OH)_2 \leftrightarrow AgO + Zn + H_2O$$

зарядсизланиш

Бундай аккумляторда кучланиш 1,85 в бўлади. Аккумляторлардан телефон ва телеграф стансиялари, радиоустановкалар, типловозлар, сув ости кемалари, электрокарлар ва автомобилларни таъминлаш ҳамда поездларни ёритишда фойдаланилади.

Металларнинг коррозияланиши. Металлнинг теварак-атрофидаги муҳит билан химиявий ёки электрохимиявий таъсири натижасида емирилиши коррозия дейилади. Металлга қуруқ газлар, масалан, кислород, сулфат ангидрид, HCl, H_2S ва бошқа газлар таъсир этганда у химиявий коррозияланади. Кўпинча металларнинг емирилишига электрохимиявий коррозия сабаб бўлади, бундай коррозия металларнинг нам ҳаво ёки электролит эритмаси билан ўзаро таъсири натижасида содир бўлади ва бунда шу жойнинг ўзида электр токи пайдо бўлади.

Техникада ишлатиладиган металларга ҳамма вақт бошқа металлар аралашган бўлади.Шунинг учун металлар электролит эритмасига текканда узлуксиз ишлайдиган галваник элемент ҳосил бўлади, бунда активроқ метал емирилади.Металл ҳавода айниқса кўп коррозияланади.Масалан, нам ҳаводаги темир билан мис бир-бирига тегиб турганда галваник элемент вужудга келади, бунда темир анод, мис эса катод вазифасини ўтайди. Бундай галваник элемент ишлаганда темир оксидланади, емирилади, чунки у ўзининг электронларини тўхтовсиз равишда мисга бериб, ўзи Fe^{2+} ионларга айланади.



$$Fe^0 - 2e = Fe^{2+}$$

Катод сиртига келаётган электронлар электролит эритмасидаги кислородни қайтаради. $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH-$

Фе2+ ионлар ОҲ– ионлар билан бирикиб, Fe(OH)2 ҳосил қилади, $Fe(OH)_2$ ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб $Fe(OH)_3$ га айланади.

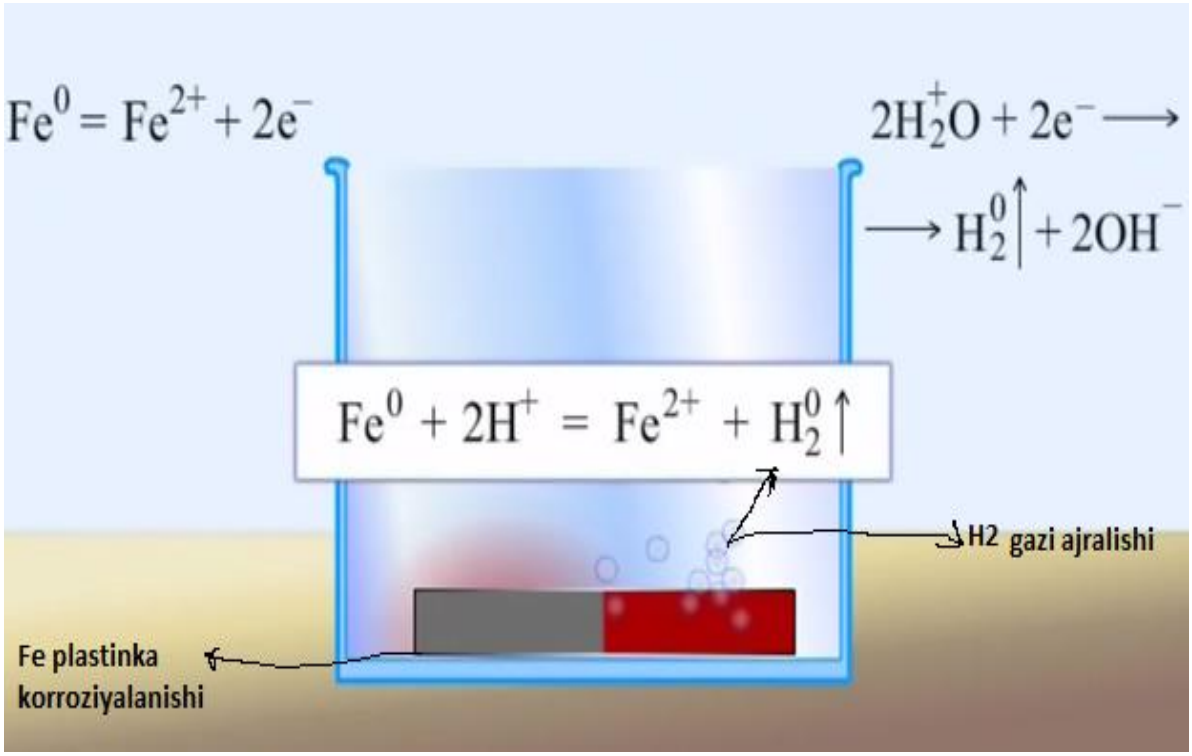
$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)3$$

Кислороднинг қайтарилиши билан борадиган коррозия сувда, ҳавода ва тупроқда содир бўлади. Водород ионлари консентратсияси бир мунча кўп бўлган муҳитда O_2 молекулалари эмас балки H+ ионлари оксидловчи ролини ўтайди:

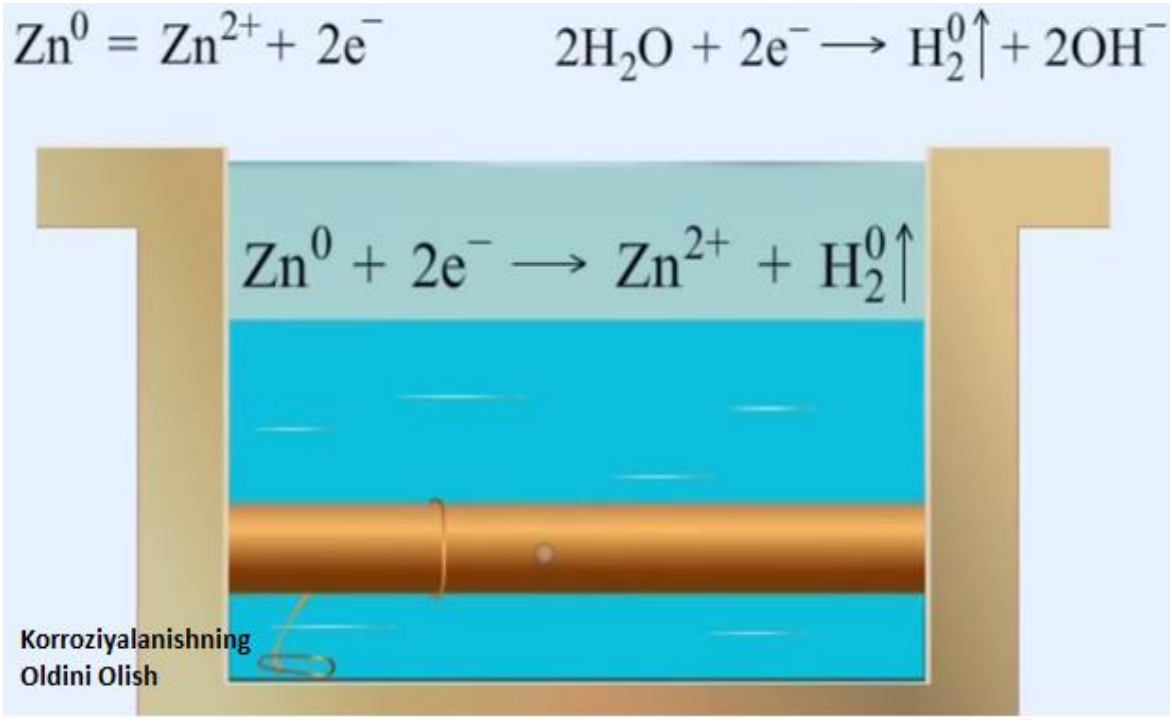
$$2H+ + 2e = H_2$$

Оксидланиш-қайтарилиш протсесси фақат бир-бирига тегиб турадиган турли металлардагина эмас, балки бир металлнинг ҳар хил қисмида ҳам содир бўлади, пўлатнинг коррозияланиши бунга мисол бўла олади. Пўлат асосан сементит деб аталадиган темир карбид Fe_3C билан углерод доначалари аралашган темирнинг жуда майда кристалларидан иборат.

Пўлат электролитга тегиб турганда унинг сиртида кўпгина микрогалваник элементлар ҳосил бўлади, уларда анод-темир, катод-сементит ёки углероддир.Бундай галваник элементлар ишлаганда электронлар Fe дан Fe_3C ёки С га, сўнгра кислородга ёки водород ионларига ўтади, темир атомлари эса ионларга айланади.Натижада Fe емирилади.



Пўлатнинг коррозияланиши натижасида ҳосил бўлган занг эрувчан таркибли модда н $FeO \cdot мFe_2O_3 \cdot пH_2O$ бўлиб, бунда намлик, босимга, хавони таркибига ва температурага муҳитнинг намлигига, кислород таъсирига ҳамда занг ҳосил бўладиган бошқа шароитларга боғлиқ. Ҳавонинг намлиги ортиши билан коррозияланиш протсесси анча тезлашади.



Тупроқда корризияланиш натижасида қозиқлар, газ, сув ва нефт қувурлари ҳамда турли металлконструциялар емирилади.

Тупроқда коррозияланиш тезлиги тупроқда кислота ва бошқа кучли таъсир қилувчи моддалар борлигига боғлиқ:

Машқлар

Мисол. $ZnSO_4$ нинг 0,001 моляр эритмасига ботирилган рух электроднинг потенциалини аниқланг.

Нернст формуласига биноан: $E_{Zn/Zn2+} = -0,76 + \frac{0,058}{2} \lg 0,001 = -0,847$ в.

Демак, эритмадаги металл ионларининг концентрацияси камайтирилса, ушбу металл электрод потенциалининг алгебраик қиймати камаяди. Равшанки, эритмадаги металл ионларининг концентрацияси оширилса электрод потенциалининг алгебраик қиймати ортади. Нернст формуласидан фойдаланиб металл ионларининг консентратсияси 1000г сувда 1г-иондан катта ёки кичик бўлган тузлари эритмаларига ботирилган металлардан иборат гальваник элементнинг ЭЮКни ҳисоблаб топиш мумкин.

Мисол. $ZnSO_4$ нинг 0,01 моляр эритмасига ботирилган рух ҳамда AgNO3 эритмасининг 2 моляр эритмасига ботирилган кумушдан иборат галваник элементнинг ЭЮКни ҳисоблаб топинг.

Ечиш: Металлар ионларининг берилган концентрацияларида Zn ва Ag нинг электрод потенциаллари қанчага тенг бўлишини аниқлаймиз:

$$E_{Zn/Zn2+} = -0,76 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-2} = -0,818 \text{ в.}$$

$$E_{Ag/Ag+} = 0,8 + \frac{0,058}{1} \lg 2 = 0,817 \text{ в.}$$

Энди ЭЮК ни ҳисоблаб топамиз:

$$ЭЮК = E_{Ag/Ag+} - E_{Zn/Zn2+} = 0,817-(-0,818) = 1,635 \text{ в.}$$

Галваник элементларни схемалар тарзида тасвирлаш қабул қилинган. Масалан, мис-рух элементнинг схемаси: (–) Zn | $ZnSO_4$ | | $CuSO_4$ | Cu (+) дан кўриниб турибдики, ионлари эритмага ўтадиган рух электрод манфий қутблидир, мис ионлари қайтариладиган мис электрод эса-мусбат қутблидир. Схемадаги битта тик чизиқ металл билан унинг тузи эритмаси ўртасидаги чегарани, иккита тик чизиқ эса ҳар иккала туз эритмалари орасида чегарани ифодалайди.

$$\Delta_r S^{\ominus} = \frac{\nu F\left[E^{\ominus}_{cell}(T_2) - E^{\ominus}_{cell}(T_1)\right]}{T_2 - T_1}$$

11.2 Электоролиз. Фарадей қонунлари.

Электролит эритмасидан ёки суюқланмасидан доимий электр тўки ўтганда электродларда содир бўладиган оксидланиш- қайтарилиш жараёнига – электролиз дейилади.

Электролиз сўзи маъноси электр тўки ёрдамида парчалаш деган маънони англатади.

Электролизни амалга оширувчи махсус идиш, электролизёр ёки электролитик ванна деб номланган идиш электролит эритмаси ёки суюқланмаси билан тўлдирилади. Унга тўк ўтказадиган пластинка (электродлар) тушурилади.

Мусбат қутбга уланган электродга – анод дейилади.

Манфий қутбга уланган электродга – катод дейилади.

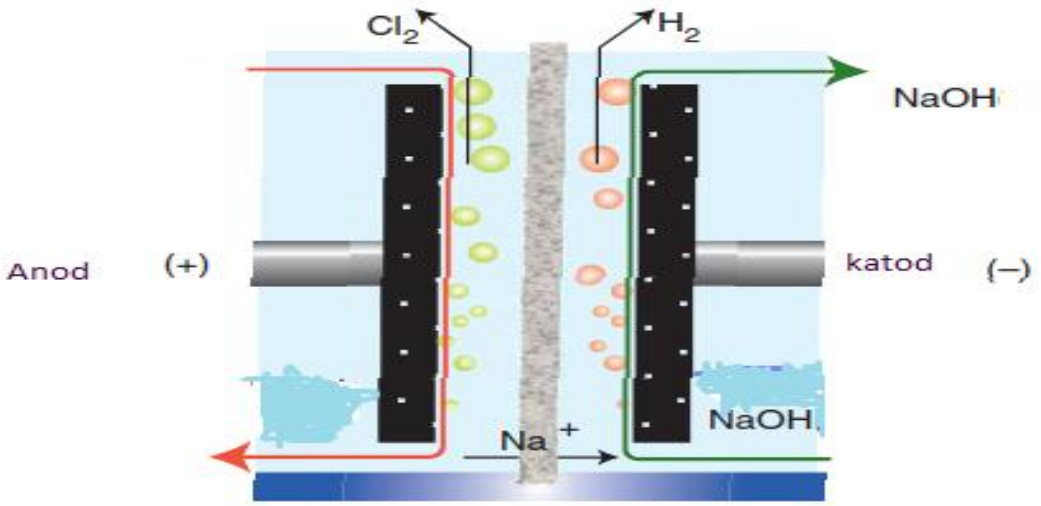
Электролит электролизёрга солинганда ионлар аввал тартибсиз (ҳаотик) ҳаракатда бўлади. Электр токи ўтказилгандан эса ион заррачалар тартибли ҳаракатланади. Мусбат ионлар манфий зарядланган электрод (катод) томон, манфий ионлар мусбат зарядланган электрод (анод) томон ҳаракатланади. Шунга қараб ионлар номланади.

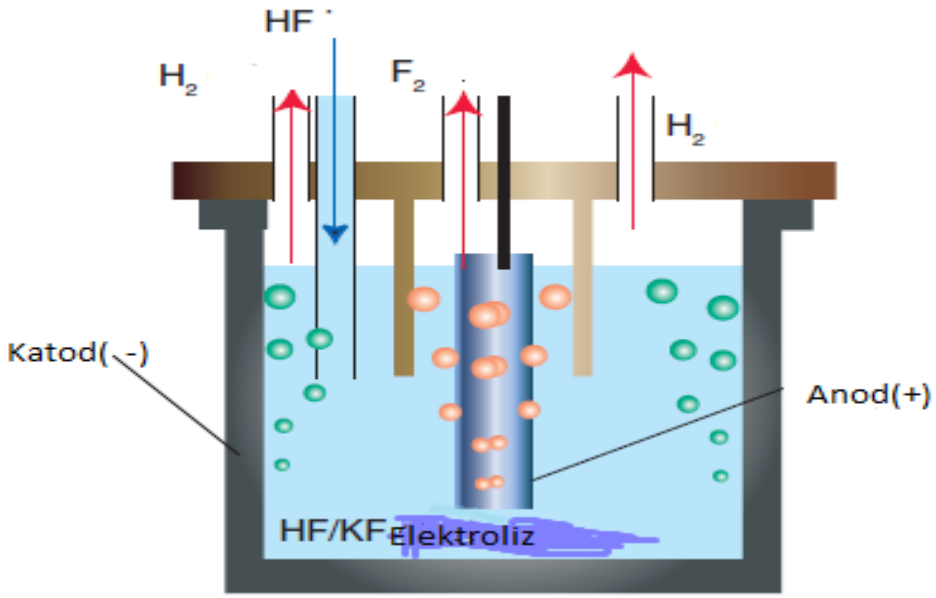
- Анионлар (А-м) – анодга тортиладиган ион.
- Катионлар (Ме+н) – катодга тортиладиган ион.

$$2\,NaCl(s)+2\,H_2O(l)\rightarrow 2\,NaOH + H_2(g)+Cl_2(g)$$

Anod $: 2\,Cl^-_{(ion)}\rightarrow Cl_2(g)+2\,e^-$

katod $: 2\,H_2O(l)+2\,e^-\rightarrow 2\,OH^-_{(ion)}+H_2(g)$





$O_2(g)+4\ H^+(aq)+4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O(l)$	$E^{\ominus}=+1.229\ V$
$Br_2(l)+2\ e^- \rightarrow 2\ Br^-$	$E^{\ominus}=+1.087\ V$

Анодга келган анионлар электронларни беради ва нейтрал атомга ёки малекулаларга айланади.

$$A^{m-} - m^{-e} \rightarrow A^0$$

Катодга келган катионлар электронлар олиб, нейтрал атомга ёки малекулаларга айланади.

$$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$$

Электронларни бериш – оксидланиш, қабул қилиш жараёни қайтарилиш деб аталади. Шунинг учун эритмадан ёки суюқланмадан электр тўки ўтади.

- Анодда анионларнинг ёки сув малекуласининг оксидланиш жараёни боради.
- Катодда катионларнинг ёки сув малекуласининг қайтарилиш жараёни содир бўлади.

Агар юқори температурада моддани қиздирсак модда суюқланади. Моддалар суюқланганда ҳам электр тўкини ўтказади. Демак, суюқланмада ионлар мавжуд шу ионлар тўкни ўтказади ва суюқланмаларнинг электролизи содир бўлади. суюқланмаларнинг электролизи осон содир бўлади, лекин моддаларни суюқ ҳолатга келтириш учун катта миқдорда иссиқлик керак бўлади. суюқланманинг электролизи электрод материалларига ва ионларнинг табиатига боғлиқ эмас.

Агар суюқланмада хар ҳил электродлар ионларнинг аралашмаси бўлса, у ҳолда уларнинг электрод потенциаллари (Е) билан аноиқланади.

- анодда анионлар (E_0) ортиб бориши тартибида оксидланадилар яъни анодда биринчи бўлиб электрод потенциали энг кичик бўлган анион оксидланади. Масалан; E(Cl)=-1.395 В, E(I)=-0.536 В, биринчи бўлиб хлир иони, кейин эса ёд иони оксидланади.
- катодда катионлар электрод потенциалларини э0 камайиб бориши тартибида қайтариладилар яъни катодда биринчи бўлиб электрод потенциали энг катта бўлган катион қайтарилади. Масалан; $E_{Ag^+}/_{Ag}$ = 0.79 В, $E_{Cu^+}/_{Cu}$ = 0.34 В, биринчи бўлиб кумуш иони , кейин эса мис иони қайтарилади.

Электролитлар эритмасининг электролизи

Суюқланмаларнигн электролизига нисбатан эритмаларнинг электролизи мураккаб жараён. Бунга сабаб сув малекуласининг иштирок этиши ҳамда электрод материалига, ионлар табиатига, электролиз шароитига (температурага, эритма консентратсияси, пҲ – муҳитга, тўк кучи) га боғлиқ бўлади. Булар орасида анод материалининг қандай материалдан тайёрланганига боғлиқ бўлади. Ажралиб чиқадиган моддалрни аниқлашда қуйидаги қоидаларга амал қилинади.
Катоддаги жараёнлар /металлнинг кучланишлар қаторига боғлиқ.

- Биринчи навбатда кучланишлар қаторидаги Ҳ2 дан ўнгда жойлаҳсган кам актив металлар катионлари қатнашади. $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$
- Ўртача активликдаги металларнинг катионлари, кучланишлар қаторида Ал ва Ҳ2 оралиғида турадиганлар сув малекуласи билан биргаликда қайтариладилар ва катодда бир вақтнинг ўзида ҳам металл ҳам водород чиқади.

1. $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$ 2. $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

- Актив металларнинг катионлари Ли дан Ал гача (Ал ҳам киради) сувли эритмаларининг электролизида металл катионлари қайтарилмай унинг ўрнига Ҳ2О малекулалари қайтарилади. $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$
- Кислоталарнинг эритмалари электролизида катодда Ҳ+ ионлари қайтарилади. $2H^+ + e \rightarrow H^0$ Ҳ атомлари тезлик билан бирлашиб Ҳ2 ҳосил қилади.
- Агар эритмада ҳар хил катион бўлса, уларнинг э қиймати камайиши тартибида қайтарилади.

Дастлаб кам актив металларнинг катионлари қайтарилади. Кейин ўртача активликдаги металларнинг катионлари сув малекулалари билан биргаликда қайтарилади. Энг оҳири сув малекулалари қайтарилади (кислотали муҳитда Ҳ+).

Катод жараёнлари учун жадвал

Актив металларнинг катионлари.	Ўртача активликдаги металларнинг катионлари.	Кам актив металларнинг катионлари.	Водород катионлари. Ҳ+
Li+, Cs+, Rb+, K+, Ba^{+2}, Ca^{+2}, Na^{+}, Mg^{+2}, Al^{+3}, NH_4^{+} ва бошқаларда. Металларнинг ўрнига сув малекулалари қайтарилади. $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	Mn^{+2}, Zn^{+2}, Cr^{+3}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Sn^{+2}, Pb^{+2} ва бошқаларда. Сув малекулалари билан биргаликда металл ионлари ҳам қайтарилади. 1. $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$ 2. $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$	Cu^{+2}, Hg^{+2}, Ag^{+}, Pt^{+2}, Au^{+3} ва бошқаларда. Фақат металл ионларигина қайтарилади. $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$	Фақат кислоталарнинг эритмалари электролизида қайтарилади. $2H^+ + e \rightarrow H^0$

Анoддаги жараёнлар.Бу жараёнда анод материалига ва анод табиатига боғлиқ. Анод икки хил: эрийдига ва эримайдиган бўлади. Анод эримайдига (инерт) бўлса, кўмир, графит, платина ёки олтингугуртдан ясалади. Бунда қуйидаги жараёнлар содир бўлади.

- Биринчи навбатда кислородсиз кислота аниони оксидланади. $2J^- - 2e \rightarrow J_2$

$2Br^- - 2e \rightarrow Br_2$

- Агар кислородли кислотанинг анионлари (SO_4^{-2}, NO_3^-, CO_3^{-2}, PO_4^{-3} …) ва F- сувли эритмаларининг электролизида оксидланмайдилар уларнинг ўрнига сув малекулалари оксидланади. $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+$

- Ишқор эритмаларининг электролизида анодда OH^- ионлари оксидланади. $4OH^- - 4e \rightarrow O_2 \uparrow + 2H_2O$

- Агар эритмада ҳар хил анионлар иштирок этса, улар э0 ортиб боришлари тартибида оксидланадилар. Дастлаб кислородсиз кислоталарнинг анионлари оксидланадилар I^-, Br^-, S^{-2}, Cl^-, (F дан ташқари). Кейин эса сув малекулалари оксидланадилар (ишқорий муҳитда OH- ионлари)

- Кислородсиз кислоталарнинг анионлари I^-, Br^-, S^{-2}, Cl^-, ўзгармасдан қолади.

Агар анод эрувчан (актив) Cu, Ag, Zn, Ni, Fe ва бошқа металлардан (Pt, Au дан ташқари) таёрланган бўлса, анион табиатига боғлиқ бўлмаган ҳолда ҳамма вақт анод таёрланган металл атомлари оксидланади. $Me^0 - ne^- \rightarrow Me^{+n}$ бунда ҳосил бўлган Ме+н катионлари эритмага ўтади. Анод массаси камаяди. Шунинг учун бу анод эрувчан анод дейилади. Эритмадаги ионларнинг сони ўзгармайди.

Эритмалардаги анод жараёнлари.

Эримайдиган анод (инерт) жараёни.	
Кислородсиз кислоталарнинг анионлари I^-, Br^-, S^{-2}, Cl^- Оксидланадилар $A^{-m} - me \rightarrow A^0$	Кислородли кислота анионлари SO_4^{-2}, NO_3^-, CO_3^{-2}, PO_4^{-3}… H_2O малекулалари оксидланади $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 \uparrow +4H^+$
OH^- анионлар Фақат ишқор эритмасининг электролизида оксидланадилар $4OH^- - 4e \rightarrow O_2 \uparrow +2H_2O$	F- анионлари Унинг ўрнига H_2O малекулалари оксидланади $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 \uparrow +4H^+$
Эрувчан анод (актив) жараёни.	
Анионлар оксидланмайди. Металл анод атомларининг оксидланиши боради; $Me^0 - ne^- \rightarrow Me^{+n}$. Ме+н катионлари эритмага ўтади. Анод массаси камаяди.	

Бирор бир кимёвий оксидловчи F- анионини оксидлай олмайди. Бу фақат фторидларнинг суюқланмалари электролизидан олинади.

$2F^- - 2e \rightarrow F_2{}^0 \uparrow$

Анодда анионлар берган электронлар сони, катодда катионлар қабул қилган электронлар сонига тенг бўлади.

Електролизда ҳамма миқдорий ҳисоблар электролиз схемаси асосида тузилган малекуляр тенглама бўйича ёки Фарадей қонуни тенгламаси бўйича ҳисобланади.

Фарадей қонуни

Фарадейнинг биринчи қонуни: электролиз жараёнида электродда ажралиб чиқадиган модданинг массаси электролит эритмаси ёки суюқланмасидан ўтган электр тўки миқдорига тўғри пропорционал бўлади:

$$\mathbf{m = Э \cdot Q = Э \cdot I \cdot t}$$

бу формулада Q – электр миқдори (Кл), I – ток кучи (А), t – вақт (с ёки соат), Э – айни элементнинг электрокимёвий эквиваленти (г/К)

Фаредейнинг иккинчи қонуни: Агар турли электролитларнинг эритмаси ёки суюқланмаси орқали бир хил миқдорда электр тўки ўтказилса, электродларда ажралиб чиқадиган моддаларнинг масса миқдорлари ўша модданинг кимёвий эквивалентларига тўғри пропорционал бўлади.

$$K = \frac{1}{96500} \cdot E$$

бунда э – модданинг кимёвий эквиваленти (г)

Фарадейнинг биринчи ва иккинчи қонунларини бирлаштириб қуйидаги фўрмулага эга бўламиз.

$$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{F} = \frac{E \cdot Q}{F}$$ ёки $$m = \frac{Ar \cdot I \cdot t}{nF} = \frac{Ar \cdot Q}{nF}$$

Бу ерда F – Фарадей доимийси вақт секундда олинса қиймати - 96500 К, вақт соатда олинса қиймати – 26.8 А·с, Ар – электродда ажралиб чиққан элементнинг нисбий атом массаси, n – электродлардаги жараёнда иштирок этган электронлар сони.

Ток бўйича унум: $$h = \frac{m_1 \cdot 96500}{E \cdot I \cdot t} \cdot 100\%$$ буда м 1-амалда ажралиб чиққан модда миқдори (г), m – назарий миқдор.

Машқлар

1-мисол. мис (II) сулфат эритмасининг электролиз қилинганда 30 дақиқа давомида катодда 6.4 г мис ажралиб чиқди. Бунда қанча ток кучи билан амалга кераклигини аниқланг?

Ечиш: Фарадей қонунинг формуласидан фойдаланган ҳолда ток кучини аниқлаймиз.

$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{F}$ дан I ни топамиз. $$I = \frac{m \cdot F}{E \cdot t} = \frac{6.4g \cdot 96500}{64/2 \cdot 1800\,sek} = 10.72\ \text{A}$$

2-мисол. Калий хлорид эритмасининг 10 А ток кучи билан электролиз қилинганда 4 г водород ажралиб чиқиш учун қанча вақт электролиз қилиш керак?

Ечиш: KCl эритмасининг электролизи қуйидаги жараён содир бўлади.

Анод Катод

$$2KCl + 2H_2O = 2KOH + Cl_2 + H_2$$

Фарадей қонуни бўйича t ни аниқлаймиз.

$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{F}$ дан t ни аниқлаймиз. $$t = \frac{m \cdot F}{E \cdot I} = \frac{4g \cdot 96500}{1 \cdot 10A} = 38600\ \text{sekund} = 1072\ \text{soat}$$

3-мисол. 15% ли 1 л сулфат кислотанинг (зичлиги 1.15 г/мл) эритмасининг консентратсиясини 3 марта ортириш учун 5 А токни қанча вақт давомида ўтказиш керак?

Ечиш: H_2SO_4 нинг электролизида катодда H_2, анодда O_2 ажралиб чиқади. Шунинг учун сульфат кислотанинг массаси ўзгармайди. Фақат сувнинг массаси камайиб сульфат кислотанинг масса улуши ортиб боради.

$2H_2O = 2H_2 + O_2$ кўринишда бўлади.

Сулфат кислотанинг эритмасининг массасини аниқлаймиз.

$m_{eritma} = \rho \cdot v = 1000\,ml \cdot 1.15\,g/ml = 1150\,g$

Шу эритмада қанча масса кислота борлигини аниқлаймиз.

$m_{kislota} = m_{eritma} \cdot W = 1150\,g \cdot 0.15 = 172.5g$ H_2SO_4 бор.

Канцентрациясини 3 марта ошириш деган бу масса улушини 3 марта кўпайганидир. 15 % ·3=45 % га етказишимиз керак.

Сульфат кислотанинг массаси ўзгармагани учун шу масса 45 % га тенг бўлади.

Масса улушнинг формуласидан масса янги эритманинг массасини аниқлаймиз.

$W_x = \frac{m_x}{m_{eritma}}\ m_{eritma} = \frac{m_{kislota}}{W^2{}_{kislota}} = \frac{172.5g}{0.45} = 383.33g$ эритма бўлиши керак.

Бошланғич эритмадан қолиши керак бўлган эритмани айирсак, электролиз бўлган сувнинг массаси келиб чиқади. Фарадей қонуни бўйича шунча сувни электролиз қилиш учун қанча вақт 5 А тўкни ўтказиш кераклигини аниқлаймиз. Сувнинг эквиваленти. Э(сув)=18/2=9 м.а.б га тенг.

$m = \frac{E \cdot I \cdot t}{F}$ дан t ни аниқлаймиз. $t = \frac{m \cdot F}{E \cdot I} = \frac{766.67\,g \cdot 96500}{9 \cdot 5A} = 1644074\ ssekund = 456.7soat$

давомида тўк ўтказиш керак экан.

<u>4-мисол</u>. 310 г 14,9% ли мис сулфат эритмаси электролиз қилинганда анодда 1,86 л (н.ш.) газ ажралгандан сўнг жараён тўхтатилди. Мис сульфатнинг масса улуши (%) да аниқланг?

Ечиш:1) эритмадаги мис(II) сульфатнинг массасини аниқлаймиз;

$m(CuSO_4)=310\times14,9\%=46,19$ г

2) Реакция тенгламасидан фойдаланиб, электролизга учраган мис(II) сульфат массасини, ундан эса ортиб қолган мис(II) сульфат массасини топамиз;

$2CuSO_4+2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2Cu + 2H_2SO_4+O_2\uparrow$

320 г 22,4 л

x г 1,86 л x=26,57 г $CuSO_4$

$m(CuSO_4$ ортиб қолган) = 46,19-26,57=19,62 г

3) эритмада ортиб қолган мис(II) сулфат масса улушини (%) аниқлаймиз. Бунинг учун эритма массасини аниқлаб олиш зарур. Эритма массаси эса катодда ҳамда анодда ҳосил бўлган моддалар массаларига боғлиқ бўлади.

$2\ CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2Cu + 2H_2SO_4+O_2\uparrow$

126 г 22,4 л

x г 1,86 л x=10,46гСу

$m(O_2) = \frac{V(O_2)}{V_m} \times M_r(O_2) = \frac{1,86}{22,4} \times 32 = 2,657\ г$

м(эритма)=310-10,46 (Су)-2,66(О2)=296,88 г

$$\omega(CuSO_4) = \frac{m(CuSO_4)}{m(эритма)} \times 100\% = \frac{19{,}62}{296{,}88} \times 100\% = 6{,}61\%$$

Демак, электролит эритмасидан ёки суюқланмасидан электр токи ўтказилганда содир бўладиган оксидланиш қайтарилиш жаранига электролиз дейилади

Электролитнинг моҳияти -катодда қайтарилиш жараёни, анодда оксидланиш жараёни содир бўлади.Электролиз суюқланмада ёки эритмада бориши мумкин.

Суюқланманинг электролизи

Суюқланмада борадиган электролиз натижасида анода шу модда таркибига кирган анион оксидланади,катода эса шу модда таркибидаги катион қайтарилади.

$2NaCI \rightarrow 2Na + CI_2$

$2NaNO_3 \rightarrow Na + NO_2 + O_2$

$2LiBr \rightarrow 2Li + Br_2$

Эритманинг электролизи

Анод жараёни учун:

1.Агар эритмада кислородсиз кислотанинг анионлари мавжуд бўлса, анодда кислородсиз кислота анионлари оксидланади Cl^-, Br^-, I^-, S^{-2}

2.Агар эритмада кислородли кислота анионлари: CO_3^{-2}, SO_4^{-2}, PO_4^{-3}, NO_3^-, MnO_4^-, ClO_4-, бўлса анода сув молекулалари оксидланади.

Катод жараёни учун:

1.Li^+ дан Al^{+3} гача катодда водород ҳосил бўлади

2. Al^{+3} дан Pb^{+2} гача катодда бир вақтнинг ўзида ҳам водород, ҳам металнинг ўзи қайтарилади.

3.Металларнинг активланиш қаторида водоорддан кейин турган металлар катодда ўзи қайтарилади.

Фарадейнинг биринчи қонуни

Электролиз натижасида электродларда ажралиб ажралиб чиқадиган моддалар миқдори эритмадан ўтган электр миқдорига тўғри пропорционал

2- қонуни

Электродларда ажралиб чиққан моддалар миқдори шу моддаларнинг кимёвий эквивалентига тўғри пропорционалдир.

Эритмадан 1Кл электр миқдори ўтганда ажралиб чиқадиган мода массасига электрокимёвмй эквивалент денйилади.

$$m = \frac{I \cdot t \cdot Э}{F} \quad V = \frac{I \cdot t \cdot V_э}{F} \quad \eta = \frac{m \cdot F \cdot 100}{I \cdot t \cdot Э} \quad I = \frac{m \cdot F}{t \cdot Э} \quad t = \frac{m \cdot F}{I \cdot Э}$$

м-массаси
И-ток кучи
В-ҳажм
т-вақт

F-фарадей сони

Э-эквивалент

Vэ- эквивалент ҳажми

F- 26,8 соат

F-1608-минут

Мисол: Катодда 30г мис ажралиб чикиши учун $CuSO_4$ эритмасидан канча микдор электр токи утиши керак. Анодда кандай моддалар ва улардан канча микдорда ажралиб чикади.

ечиш: $CuSO_4$ эритмасининг электролиз схемаси.

катод(-)____ $Cu^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow$ (+)

$Cu^{2+} + 2e = Cu$ $2H_2O - 2e = O_2 + 4H^+$

$2H_2 + SO_4^{2-} = H_2SO_4^{2-}$

m= Q Э/F бундан Q=mF/Э келтирилган формулага тегишли қийматлар m=30 г , F= 96500 кулон Эcu=32 ни қўйиб , электр миқдорини топамиз :

Q=30*96500/32 ≈90468 кулон .

1 экв. O_2 н.ш да 5.6 л бўлишини билган холда пропорция тузиб ажралиб чиққан кислороднинг хажмини хисоблаймиз :

96500 кулон ---- 5.6л O_2

90468 кулон ---- х л O_2

х=90468*5.6/96500=52.5л O_2

эритмада ҳосил бўлган кислотанинг миқдорини аниқлаймиз:

$m_{H2SO4} = Э_{H2SO4} / F * Q = 49/95600*90468 \approx 44.92$

Назорат учун саволлар

1. Галваник элемент нима?
2. Металларнинг коррозияланиши нима?
3. Галваник элементнинг ЭЮК си нима?
4. Элекролиз нима?
5. Эритма ва суюқланма электролизларнинг фарқи нимада?
6. Катода ва анода қандай жараён боради

12 БОБ. I-А ГУРУҲИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

12.1 Гурух элементларини умумий хоссалари

Биринчи группа асосий группачаси элементлари ишқорий металлар деб аталиб, улар Li, Na, K, Rb, Cs ва Fr элементларидан иборат. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида s^1 электронлари мавжуд. Шунинг учун бу элементлар кимёвий реакция вақтида 1 та s электронни осонгина йўқотиб кучли қайтарувчи хоссасини намоён қилади ва доимо +1 оксидланиш даражасига эга бўлади. Бу элементларда Li дан Fr га томон атом радиуслари катталашади, аммо ион зарядлари ўзгармайди. Шунинг учун бу элементларнинг металлик ва қайтарувчилик хоссалари ортиб боради. Бу элементларни ишқорий металлар деб аталишига сабаб, улар сув билан шиддатли реакцияга киришиб, сувда эрийдиган гидроксидлар-ишқорлар ва водород ҳосил қилади. Ҳосил бўлган асослари кучли ишқорлардир.

Табиатда учраши. Ишқорий металлар соф ҳолда табиатда учрамайди. Кўпгина элементларга ўхшаб, улар алюмосиликатлар таркибида учрайди. Литийнинг энг мухим минераллари лепидолит K_2O, $2Li_2O \cdot A1_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot Fe(OH)_2$ ва бошқалар. Натрий минераллари тош туз NaC1, Глабуер тузи $Na_2SO_4 \bullet 10H_2O$, криолит Na_3A1F_6, бура $Na_2B_4O_7 \bullet 10H_2O$, чили селитраси $NaNO_3$, хинд селитраси KNO_3, дала шпати $Na_2O \bullet A1_2O_3 \bullet 6SiO_2$ холида учрайди. Калий минераллари сильвинит $NaC1 \bullet KC1$, дала шпати $K_2O \bullet A1_2O_3 \bullet 6SiO_2$, ва ўсимлик кули таркибида K_2CO_3 холида учрайди.

Рубидий элементи табиатда кенг таркалган булишига карамай, мустакил минераллар хосил килмайди. Табиатда у калийнинг йулдоши хисобланиб, турли тоғ жинслари, айникса, алюмосиликатлар таркибида учрайди. Цезий элементи рубидийга караганда анча сийрак элемент хисобланади. Таркибида энг кўп цезий бўлган минерал- полуцит $4Cs_2O \bullet 4A1_2O_3 \bullet 18SiO_2 \bullet 2H_2O$ дир.

Франций элементи минераллари табиатда учрамайди, унинг изотоплари суньий равишда хосил килинади.

Олиниши. Таркибида ишқорий ер металлари бўлган элементлари бўлган минераллар биринчи навбатда бойитилади (ортикча жинслар чикариб ташланади). Бойитилган рудалар таркибидаги элементларни эритмага ёки қайта ишлаш учун кулай холатга келтирилиб куйидаги усуллар билан олинади:

1. $Li_2O \bullet A1_2O_3 \bullet 2SiO_2 + H_2SO_4 = Li_2SO_4 + A1_2O_3 \bullet 2SiO_2 + H_2O$

Хосил килинган Li_2SO_4 ни карбонатлар холида чўктирилади:

$$Li_2SO_4 + Na_2CO_3 = Li_2CO_3 + Na_2SO_4$$

Хосил килинган карбонатлар HC1 иштирокида эритмага ўтказилади.

$$Li_2CO_3 + 2HC1 = 2LiC1 + H_2O + CO_2$$

Хосил килинган LiC1 ни 1:1 нисбатда КС1 тузи билан аралаштириб суюқдантирилади ва электролиз килинади. Бунда анод сифатида графитдан, катод сифатида темир электродлардан фойдаланилади.

Катодда Li метали кайтарилади: $Li^+ + e = Li^o$

Анодда эса хлор иони оксидланади**:** $2C1^- + 2\ e = Cl_2$.

$$Li_2O \bullet A1_2O_3 \bullet 2SiO_2 + 4CaCO_3 =$$
$$= 2(Li_2O \bullet A1_2O_3) + 4\ (CaO \bullet SiO_2)_4 + 4CO_2$$

Хосил килинган литий минерали ишқор таъсирида эритмага ўтказилади:

$$Li_2O \bullet A1_2O_3 + Ca(OH)_2 = 2LiOH + CaO \bullet A1_2O_3.$$

Хосил килинган LiOH эритмаси HCl таъсирида LiC1 тузига айлантирилади, эритмани буғлатиб колган LiC1 тузи суюклантириб электролиз килинади.

3. Тоза ҳолдаги литий метали литий оксида Li_2O ни кремний ёки алюминий билан қайтариб олинади:

$$2\ Li_2O + Si = SiO_2 + 4\ Li$$

Натрий метали асосан икки хил усул билан олинади:

1. Натрий гидроксидни суюқдантириб, электролиз килинади. Бунда катод темирдан, анод эса никелдан ясалади, катодда Na^+ иони қайтарилади:

$$Na^+ + e = Na^o$$

Анодда эса OH^- ионлари оксидланиб, кислород ажралиб чикади:

$$4OH\text{--} - 4\ e = O_2 + 2H_2O$$

Бу усул тоза натрий олиниши ва жараённинг паст температурада олиб борилиши каби афзалликларга эга. Лекин хом-ашё сифатидаги NaOH нинг таннархи бирмунча юқорилигини эслатиб ўтиш лозим.

2. NaC1 тузи суюклантириб, электролиз килинади. Бу усулда хом ашё сифатида тоза ҳолдаги NaC1 ишлатилса, NaCl билан Na металининг суюкданиш температуралари бир-бирига якин бўлгани учун натрий металини соф холда ажратиб олиш анчагина нокулайдир. Бундан ташк.ари, натрийнинг туйинган буғ босими тахминан хавонинг туйинган буғ босимига якин кийматга эга, бу эса натрийнинг кўп йўқотилишига сабаб бўлади. Шунинг учун NaC1 тузига NaF , КС1 ёки $CaCl_2$ тузлари аралаштирилиб, унинг суюкданиш температурасини ка-майтириб, электролиз килинади. Катодда Na ва K ионлари қайтарилади. Бу аралашма буғлатилиб, хайдаб Na ажратиб олинади. Анодда эса Cl^- иони оксидланади:

$$2C1\text{—}2e = Cl_2$$

Юқорида кўриб ўтилган усулларни калий металини олиш учун кўллаб бўлмайди. Чунки калийнинг реакцияга киришиш хусусияти кучли, яъни ажралиб чикдётган кислород билан тезда оксидланиб кетади. Шунинг учун калийни олишда куйидаги усуллардан фойдаланилади:

1. Суюклантирилган NaOH ёки NaCl эритмасига калий билан сикиб чикарилади:

$$NaOH + K = Na + KOH$$

$$NaC1 + K = Na + KC1$$

2. КС1 ва NaC1 тузлари аралашмасини суюклантириб электролиз килинади. Катодда к.айтарилган Na ва К аралашмалари вакуумда хайдалиб калий ажратиб олинади.

3. КС1 тузи вакуумда алюминий ёки кремний билан қайтариб олинади:

$$6\,KC1 + 2A1 + 4CaO = 3CaO, + CaO \cdot A1_2O_3 + 6K$$

$$4KCl + 4CaO + Si = 2CaC1_2 + 2CaO \cdot SiO_2 + 4K$$

Рубидий ва цезийни олишнинг энг кулай усуллари куйидагилардан иборат:

1. Хлорли бирикмаларини киздириб, вакуумда Са билан к.айтарилади:

$$2RbCl + Ca = CaCl_2 + 2Rb$$

$$2CsC1 + Ca = CaC1_2 + 2Cs$$

2. Карбонатлари ёки хлоридлари юқори температурада Mg ёки $CaCl_2$ иштирокида кайтарилади:

$$3Mg + Rb_2CO_3 \text{ - > } 3MgO + C + 2\,Rb$$

$$CaC_2 + 2CsCl = 2C + CaCl_2 + Cs$$

Li, Na, К — металлари саноатда герметик беркитилган темир идишларда, лабораторияда эса керосин остида сакданади. Rb ва Cs металлари пайвандланган шиша ампулаларда сакданади.

Хоссалари. Li, Na, К, Rb элементлари окиш кумуш рангли ялтирок., Cs сарғиш-тилла рангли, осон суюқланадиган металлардир. Хавода ўз-ўзидан оксидланади. Оксидланиш жараёни нам хавода шиддатли равишда руй беради. Бу элементлар иссикдикни ва электр токини яхши ўтказади. Калий ва рубидий кучсиз радиоактив хосса намоён қилади. Франциянинг узок, яшайдиган изотоплари йук. Энг узок. яшайдиган изотопининг ярим емирилиш даври 21 минутни ташқил этади. Хамма ишқорий металлар кучли кайтарувчилардир. Уларнинг стандарт электрод потенциаллари манфий бўлиб, мутлақ кийматга эга. Ишқорий металлар хосил килган бирикмаларда кўпинча ион боғланиш мавжуд. Бу боғланиш литийдан цезийга томон группа буйича камайиб боради. Суюкдантирилганда элементлар ионлашган холатда бўлиб, электр токини яхши ўтказади. Ишқорий металлар ионлари комплекс бирикмалар хосил килмайди, чунки уларнинг мусбат зарядлари кичик, радиуслари эса каттадир. Бундан ташқари, уларнинг ташки электрон қаватларида d-электронлар мавжуд эмас.

Бирикмалари. Ишқорий металлар водород билан киздирилганда бирикиб гидридлар ҳосил қилади:

$$2Э + H_2 = 2ЭН \quad (Э = Li, Na, K, Rb, Cs)$$

Бу гидридлар ионли панжарага эга бўлган қаттик. кристалл моддалардир. Гидридларда водород иони H^+ анион ролини бажаради. Буни суюқлантирилган ёки аммиакли эритмаларини электролиз килиш натижасида анодда водород молекуласининг хосил бўлиши билан исботлаш мумкин. Гидридларнинг термик баркарорлиги LiH дан CsH га томон группа бўйича камайиб боради. Ишқорий металларнинг гидридлари кучли қайтарувчилардир. Сув билан шиддатли реакцияга киришиб водородни сикиб чиқаради:

$$ЭН + H_2O = ЭОН + H_2$$

Қиздирилганда гидридлар CO_2 билан бирикиб органик бирикмалар хосил қилади:

$$NaH + CO_2 = HCOONa$$

Ишқорий металлар гидридларининг реакцияга кириш хусусияти LiH дан CsH га ўтган сари ортиб боради. Хамма ишқорий металлар кислород билан осон реакцияга киришади.

Литий ва **натрий** оксидлари рангсиз, **калий** ва **рубидий** оксидлари сарик., **цезий оксиди** эса қизғиш тусли моддалардир. Бу металларнинг пероксидлари диамагнит O_2^{2-} ионига, қўш пероксидлари эса парамагнит O_2^{-} ионига эга бўлиб, нейтрал молекуласидан боғланиш энергияси билан қисман фарқ килади. Пероксидлар ва қўш пероксидлар кучли оксидловчилардир. Ишқорий металларнинг пероксидлари водород пероксиднинг тузлари бўлиб, сувда эриши натижасида тўлиқ гидролизланади:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = NaOH + H_2O_2$$

Хосил бўлган H_2O_2 ишқорий мухитда тезда сувга ва кислородга парчаланиб кетади. Ишқорий металларнинг кўш пероксидларига сув таъсир эттирилса, кислород ажралиб чикдци:

$$4KO_2 + 4H_2O = 4KOH + 2H_2O_2 + 2O_2$$

Ишқорий металларнинг оксидлари сув билан яхши реакцияга киришиб, гидроксидлар ҳосил қилади:

$$Э_2O + H_2O = 2ЭОН$$

Ишқорий металларнинг гидроксидлари рангсиз, сувда яхши эрийдиган, осон суюкланувчи кристалл моддалардир. Саноатда энг кўп ишлатиладиган ишқорлар асосан ўювчи натрий (NaOH) ва ўювчи калий (KOH) дир. Бу ишқорлар кучли кристаллогидратлар бўлгани учун хаводаги намни осон ўзига бириктириб олади. Суюклантирилган ишқорлар чинни ва шишаларни эрита олади:

$$2NaOH(к) + SiO_2(k) = Na_2SiO_3(к.) + H_2O$$

Ўювчи натрий техникада асосан NaC1 эритмасини электролиз қилиш усули билан олинади. Бунда катод сифатида темирдан, анод сифатида графитдан ясалган электродлар ишлатилади.

Катодда сув кайтарилади:

$$2H_2O+2e = H_2+2OH-$$

анодда хлор иони оксидланади:

$$2C1—2e = Cl_2$$

Катодда қайтарилмаган Na^+ ионлари билан OH" бирикиб NaOH ни хосил килади. Бундай NaOH унча тоза бўлмайди, чунки унинг таркибида электролизга учрамаган NaC1 бўлади. Тоза холдаги NaOH олиш учун, катод сифатида симобдан фойдаланилади. У ҳолда катодда водород ажралиб чикмай, натрий иони кайтарилади:

$$Na^+ + e = Na^o$$

Ажралиб чиккан Na металлини симоб ўзида эритиб амальгама хосил килади. Амальгама сувли идишларга солинганда таркибидаги Na эриб, NaOH хосил қилади.

Баъзи холларда NaOH ни сода эритмасини охакли сув билан ишлов бериш усули оркали олиш мумкин:

$$Na_2CO_3+Ca(OH)_2 = CaCO_3 +2NaOH$$

Хамма ишкорий металлар кислоталар билан реакцияга киришиб, туз хосил қилади ва водородни сикиб чикара олади:

$$Э + 2HC1 = 2ЭC1 + H_2$$

Ишқорий металлар озгина киздирилганда галогенлар билан бирикиб галогенидларни хосил қилади:

$$2Э +Г_2 = 2ЭГ \quad (Г = F_2, Cl_2, Вг_2, I_2)$$

Металларга олтингугурт таъсир эттириб ёки ишқорларни водород сульфид билан нейтраллаб ишқорий металларнинг сульфидлари хосил килинади:

$$2Э + S = Э_2S$$

$$2 ЭOH + H_2S - > Э_2S + 2H_2O$$

Ишқорий металлардан факатгина Li оддий шароитда азот билан бирикиб нитрид хосил килади:

$$6Li + N_2 = 2Li_3N$$

Литийнинг бу нитриди сув билан шиддатли реакцияга киришади:

$$Li_3N + 3\ H_2O =3\ LiOH + NH_3$$

Бошка ишқорий металларнинг нитридлари юкори температурада ва электр учкунлари таъсирида хосил килинади, улар оддий шароитда бекарор бўлган газлардир. Ишкорий металлар кўп асосли кислоталар қолдиқлари билан ўрта $Э_2CO_3$, $Э_2SO_3$, $Э_2SO_4$, $Э_3PO_4$ ва нордон $ЭHCO_3$, $ЭHSO_3$, $ЭHSO_4$, $ЭH_2PO_4$, $Э_2HPO_4$, ЭHS тузлар хосил килади.

Бу элементларнинг нордон тузлар хосил килиши ва уларнинг термик баркарорлиги группа буйича Li дан Cs га караб ортиб боради. Ишкорий металларнинг тузлари асосан сувда яхши эрийдиган моддалардир.

Халк хужалигининг кўпгина сохаларида кенг кўлланилувчи сода хозирги пайтда куйидаги уч усул билан олинади:

1. Леблан усули. Бу усулда ош тузига концентрланган сульфат кислота таъсир эттириб натрий сульфат хосил килинади. Хосил килинган натрий сульфат охактош ва кўмир билан аралаштирилиб печда киздирилади, яъни:

$$2NaCl + H_2S0_{4(конц)} = Na_2S0_4 + 2HC1$$

$$Na_2S0_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$$

2. Сольвей усули. Бу усулда ош тузи аммиак ва карбонат ангидрид билан туйинтирилиб $NaHCO_3$ чўкмага туширилади.

$$NaC1 + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4C1$$

Чўкмани киздириб сода ажратиб олинади:

$$2\ NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

3. Электролитик усул. Ош тузи эритмасини электролиз килиш натижасида хосил бўлган ўювчи натрийни карбонат ангидрид таъсирида чўктириб, сўнгра уни киздириб сода олинади:

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$$

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Хосил бўлган CO_2 яна кайта ишлатилади.

Ишлатилиши. Ишқорий металлар ва уларнинг бирикмалари органик моддаларни синтез килишда, алюминий ишлаб чикдриш, шиша ва керамик модцалар олиш, сунъий тола ишлаб чикдриш ва минералитлар олишда ишлатилади. Ватанимизда курилаётган сода заводи (Қоракалпогистонда)

12.2. I ”A” гуруҳ элементларини бошқа маълумотлари

I^A гуруҳча элементлари – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

Li – юнонча сўздан олинган бўлиб “тош” деган маънони билдиради.

1818 йилда Деви томонидан олинган.

Na - қайнаб кетувчи модда“сода”маъносини билдиради.

K – арабча ишқор “емирувчи” маъносини англатади.

Fr – лотинча “франция” ни англатади. 1939 йил Перей ажратиб бу металлардан барчаси s – элементлар оиласига киради деган фикрни илгари суради. Энг кучлиси Fr .

Литий бирикмалари алангани “қизғиш”, натрий ”сариқ”, калий “оч лола”, рубидий қизил ва цезий кўк рангга бўяйди. Ишқорий металлар электр токини жуда осон оксидланади. Улар керосин остида сақланади.

Олиниши.

I ^{A} гуруҳча элементлари - Li, Na, K, Rb, Cs, Fr металлари улар тузларининг суюқланмасидан электролиз қилиб олинади.

Тоза ҳолдаги Li $2Li_2O + Si \rightarrow SiO_2 + 4Li$ олинади.

Na-асосан икки усул билан олинади.

1. $NaOH \rightarrow Na + O_2 + H_2O$ (суюқланмасини электролиз қилиш)
2. $2NaCl \rightarrow 2Na + Cl_2$ (суюқланмасини электролиз қилиш)

Кимёвий хоссалари.

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr гача металлик хоссаси кучаяди, кимёвий активлик ортади.

1. Бу металлар хона ҳароратида сув билан реакцияга киришиб гидроксид ва H_2 ҳосил қилади.

$$\mathbf{2Li + 2H_2O \rightarrow 2Li\,OH + H_2}$$
$$\mathbf{2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2}$$

2. Фақат Li оксид ҳосил қилади, қолган ишқорий металлар пероксидлар ҳосил қилади.

$$\mathbf{4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O}$$
$$\mathbf{2K + O_2 \rightarrow K_2O_2}$$

3. Ҳаво азоти билан фақат Li хона температурасида реакция киришади.

$$\mathbf{6Li + H_2 \rightarrow 2Li_3H}$$

Қолганлари қиздирилганда реакцияга киришади.

4. Галогенлар билан таъсирлашади:

$$\mathbf{2Li + Cl_2 \rightarrow 2LiCl}$$
$$\mathbf{2K + Br_2 \rightarrow 2KBr}$$

5.Углерод билан қиздирилганда карбид ҳосил қилади.

$2Li + 2C \rightarrow Li_2C_2$

6. $Li + C \rightarrow Li_2C$
7. $2Na + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2$
8. $2Na + H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{Na_2SO_4 + H_2}$

Кислородли бирикмаларнинг кимёвий хоссалари(ишқорий металларнинг оксидлари хона ҳароратида сув билан реакцияга киришади.)

1. $Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$
2. $Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2$
3. $Na_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O_2$
4. $K_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2O_2 + O_2$
5. $KO_2 + H_2O \rightarrow \mathbf{KOH + H_2O_2 + O_2}$

NaOH – ўювчи натрий, техник номи каустик сода.

1. $2\ NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$
2. $NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$ (мўл миқдор CO_2 олинган)
3. $NaOH + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$
4. $2NaHCO_3 \rightarrow CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O$
5. $Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$ (юқори температурада)
6. $2NaCl + H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2 + Cl_2$(сувли эритмаси электролиз қилинганда)
7. $NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$
8. $NaH + CO_2 \rightarrow HCOONa$
9. $NaOH + CO \rightarrow HCOONa$ (т. к. п)
10. $Li_3N + H_2O \rightarrow NH_3 + LiOH$
11. $NaOH + NH_4Cl \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$

Назорат учун саволлар

1. Ишқорий металларнинг олиниши.
2. Ишқорий металларнинг табиатда учраши.
3. Ишқорий металларнинг физиковий хоссалари.
4. Ишқорий металларнинг кимёвий хоссалари.
5. Ишқорий металларни ишлатилиши.

13 БОБ. II ”А” ГУРУҲЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Иккинчи гуруҳнинг асосий элементларига Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra лар киради. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида s^2 электронлари мавжуд. Шунинг учун кимёвий реакция пайтида s^2 электронларини бериб, +2 га тенг оксидланиш даражасини намоён қиладилар[61].

Уларнинг қайтарувчилик хоссалари ишқорий металларникига қараганда кучсизроқ ифодаланган. Иккинчи гуруҳ асосий гуруҳчаси элементларининг ион радиуслари ишқорий металларнинг ион радиусларидан кичик. Шунинг учун бу элементларнинг гидроксидлари ишқорий металларнинг гидроксидларига қараганда кучсизроқ асос хоссасини намоён қилади. Бу элементларнинг гидроксидларини асос хоссалари гуруҳ бўйича Be дан Ra га томон ортиб боради, чунки элементларнинг ион радиуслари ортиб боради. $Be(OH)_2$ - амфотер, $Mg(OH)_2$ -_кучсиз асос, Ca, Sr, Ba лар кучли асос хоссасига эга. Be билан Mg бир гуруҳда ёнма-ён жойлашганига қарамай, хоссалари бир-биридан кескин фарқ қилади: бериллий оксиди ва гидроксиди амфотер хоссага, Mg элементининг оксиди ва гидроксиди эса асос хоссасига эга. Бунга сабаб шуки, Be нинг ион радиуси мг нинг ион радиусига қараганда икки марта кичиклигидир.

Бериллий. Бериллий иккинсни гуруҳ асосий гуруҳснасига жойлашган бўлиб, $1s^2$ $2s^2$ электрон конфигурациясига эга. Унинг оксидланиш даражаси +2 га тенг. Бериллийни биричи бўлиб 1827 йилда Велёр бериллий хлоридни калий билан қайтариб олишга муваффақ бўлган.

Табиатда учраши. Бериллий табиатда асосан берилл $Al_2O_3 \cdot 3BeO \cdot \cdot 6SiO_2$, феникит $2BeO \cdot SiO_2$, хризоберилл $Al_2O_3 \cdot 3BeO$ минераллари холида учрайди.

Олиниши. 1. Таркибида бериллий бўлган рудалар бойитилади. Хосил қилинган концентрат охактош билан аралаштириб куйдирилади, сўнгра бу қоришма концентрланган H_2SO_4 билан ишланади[62];

$$\mathbf{Be_{(руда)} + H_2SO_{4\,(конц)} = BeSO_4 + SO_2 + H_2O}$$

$$\mathbf{BeSO_4 + 2NaOH = Be(OH)_2 + Na_2SO_4}$$

$$\mathbf{Be(OH)_2\ т = BeO + H_2O}$$

$$\mathbf{BeO + 2HCl = BeCl_2 + H_2O}$$

Хосил қилинган бериллий хлорид тузини натрий хлорид билан аралаштириб (суюқланиш температурасини пасайтириш мақсадида) суюқлантирилади ва электролиз қилинади. Катодда бериллий металл холида қайтарилади.

[61] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 336 p.

[62] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 338 p.

2. Бериллийнинг фторли бирикмасини индукцион электр печларда магний билан қайтариб металл холида олиш мумкин:

$$\mathbf{BeF_2 + Mg = Be + MgF_2}$$

Хосил бўлган Be металини 1300° С да суюқлантириб MgF_2 шлакидан ажратилади.

Хоссалари. Бериллий гексагонал кристалл тузилишга эга бўлган, кулранг кумушсимон ялтироқ металл. У сувда ва хавода BeO холида юпқа парда билан қопланади. Оддий шароитда хлорид, концентрланган сульфат кислоталар ва ишқорлар билан реакцияга киришиб,тузлар хосил қилади.

$Be + 2HCl = BeCl_2 + H_2$

$Be + 2H_2SO_4(конц) = BeSO_4 + CO_2 + 2H_2O$

$Be + NaOH = Na_2BeO_2 + H_2$

$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2$

Бериллий концентрланган кислота таъсирида пассивланади, суюлтирилган HNO_3 да яхши эрийди.

$4Be + 10\ HNO_3 = 4Be(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

бериллий қиздирилганда N_2,P,S ва галогенлар билан Be_3N_2, Be_3,P_2, Be_2S, $BeГ_2$ таркибли бирикмалар хосил қилади.

Бериллий бирикмалари[63]. Бериллий оксид BeO - амфотер хоссасига эга бўлган, юқори температурада суюқланувчи, сувда эримайдиган оқ рангли кукун. Юқори температурада суюқлантирилганда кислотали ва асосли оксидлар билан реакцияга киришиб туз хосил қилади:

$BeO + SiO_2 = BeSiO_3$

$BeO + Na_2O = Na_2BeO_2$

Бериллий оксиди қайноқ кислоталар ва ишқорлар билан реакцияга киришади:

$BeO + 2HCl = BeCl_2 + H_2O$

$BeO + H_2SO_4 = BeSO_4 + H_2O$

$BeO + 2NaOH = Na_2BeO_2 + H_2o$

$BeO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Be(OH)_4]$

Бериллий оксиди ўтга ва иссиқликка чидамли шиша ва чинни материалларни олишда, атом техникасида, органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади. Бериллий гидроксид $Be(OH)_2$ амфотер хоссага эга бўлган, сувда эримайдиган оқ рангли чўкма. Кислота ва асос хоссасига эга эканлигини қуйидаги схема билан тушунтириш мумкин:

$$\mathbf{Be^{+2} + 2OH^- \ ^{[н+]} \ Be(OH)_2 \ ^{[он-]} \ 2H^+ + BeO_2^{-2}}$$

Шунинг учун $Be(OH)_2$ кислоталар ва ишқорлар билан реакцияга киришади:

$$\mathbf{Be(OH)_2 + 2HCl = BeCl_2 + 2H_2O}$$

[63] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 339 p.

$Be(OH)_2 + H_2SO_4 = BeSO_4 + 2H_2O$

$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4]$

Бериллий нитрид Be_3N_2 жуда қаттиқ, юқори температурада суюқланадиган рангсиз кристалл модда.қиздирилганда сув ва кислоталар таъсирида парчаланади:

$Be_3N_2 + 6H_2O = 3$**$Be(OH)_2$** $+ 2NH_3$

$Be_3N_2 + 6$**$HCl = 3BeCl_2$** $+ 2NH_3$

Бериллий гидриди BeH_2 - кучли қайтарувчи хоссага эга бўлган полимер модда. Уни $BeCl_2$ га эфир эритмасида LiH таъсир эттириб хосил қилиш мумкин:

$BeCl_2 + 2\ LiH = BeH_2 + 2\ LiCl$

BeH_2 сув таъсирида осон парсналаниб водород ажралиб сниқади:

$BeH_2 + 2H_2O = Be(OH)_2 + 2H_2$

BeH_2 амфотер хоссага эга бўлгани учун ишқорий ва кислотали гидридлар билан бирикиб комплекс бирикмалар хосил қилади:

$BeH_2 + 2\ LiH = Li_2[BeH_4]$

$BeH_2 + SiH_4 = Be[SiH_6]$

Бериллий карбидлар BeC_2 ва Be_2C - бериллий кукунига юқори температурада ацетилен ёки бериллий оксидига чўғлатилган кўмир таъсир эттириб хосил қилинади:

$Be + C_2H_2 \xrightarrow{T} BeC_2 + H_2$

$2BeO + 3C \xrightarrow{T} Be_2C + 2CO$

Бериллий карбидлар сув билан шиддатли реакцияга киришади:

$BeC_2 + 2H_2O = Be(OH)_2 + C_2H_2$

$Be_2C + 4H_2O = 2Be(OH)_2 + Ш_4$

Бериллий фторид BeF_2- сувда осон эрийдиган, шишасимон бир неча модификацияга эга бўлган модда, у ишқорий металларнинг фторидлари билан сувда яхши эрийдиган комплекс бирикмалар хосил қилади:

$BeF_2 + 2NaF = Na_2[BeF_4]$

Бериллий хлорид $BeCl_2$ сувда яхши гидролизланадиган рангсиз кристаллгидрат моддалар носил бўлади:

$BeCl_2 + H_2O = BeOHCl + HCl$

$BeOHCl + H_2O = Be(OH)_2 + HCl$

Шунга кўра бериллийнинг кислородли тузлари $Be(NO_3)_2$, $BeSO_4$ мавжуд.

Булар кўпгина тузлар билан қўшалоқ бирикмалар носил қилади:

$BeSO_4 + Na_2SO_4 = Na_2[Be(SO_4)_2]$

$BeCO_3 + (NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$

Бериллий тузлари мазаси ширин таъмга эга бўлишига қарамасдан захарли моддалардир.

Ишлатилиши. Бериллий ва унинг бирикмалари иссиқликка ва ўтга чидамли, шиша, керамик буюмлар олишда, цемент саноатида, медицинада, қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашишда, тўқимачилик ва кондитер саноатида органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

Магний. Магнийнинг электрон конфигурацияси $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$ дир.тоза холатда магнийни биринчи бўлиб 1829 йили А.Бюсси ажратиб олган. Тартиб номери 12, атом массаси 24,3. Магнийнинг учта барқарор изотопи маълум. Табиатда магний асосан силикатлар Mg_2SiO_3- оливин минерали холида, карбонатлар - доломит $CaMg(CO_3)_2$ ва магнезит $MgCO_3$ минераллари холида, хлоридлар - карналлит $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$ минерали холида учрайди. Бундан ташқари денгиз сувлари таркибида $MgCl_2$ холида учрайди.[64]

Олиниши. 1.Тузлари $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$ ёки $MgCl_2$ ни суюқлантириб электролиз қилиш усули билан олинади. Бунда катодда Mg эркин холда, анодда эса Cl_2 ажралиб чиқади.

2. Металлотермик усул. Бу усулда ваккум электр печларида 1200-1300° С да қиздирилган доломитни кремний билан қайтариб олинади:

$2(CaO{\cdot}\ MgO) + Si = Ca_2SiO_4 + 2Mg$

3.Углеродотермик усул. Бу усулда магний бирикмалари юқори температурада қиздирилиб оксидларга айлантирилади ва чўғлатилган кўмир билан қайтарилади.

$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$

$MgO + C \longrightarrow Mg + CO$

Хоссалари. Магний оқ кумуш ранг, ялтироқ, асос хоссасига эга бўлган металл, зичлиги 1,74 г/см³, суюқланиш температураси 650°с, қайнаш температураси 1103°С. Магний хавода оксидланиб, хиралашади, ўз бирикмаларида хамма вақт икки валентли бўлади, координацион сони 6 га тенг.

Магний совуқ сув билан жуда суст, қайноқ сув билан тезда реакцияга киришади:

$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$

Магний HF ва H_3PO_4 кислоталарда кам эрийди, HCl, H_2SO_4, HNO_3 кислоталарда яхши эрийди.

$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$

Магний ишқорларда эримайди. Магний қиздирилганда кўпгина металлар таъсирида Mg_3Al_2, Mg_3Ga_2, Mg_2Pt таркибли интерметалл бирикмалар хосил қилади. Бундан ташқари магний қиздирилганда кўпгина металлмаслар билан

[64] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 342 p.

бирикиб, MgSi, Mg_3P_2, MgS, $MgCl_2$ таркибли бирикмалар хосил қилади. Магний водород билан оддий шароитда бирикмайди. Фақат 200 атмосфера босимида ва 570°с да, катализаторлар иштирокида бирикади. Магнийнинг водородли бирикмаси асосан билвосита усул билан олинади. Масалан:

$$\mathbf{Mg(CH_3)_2 \xrightarrow{T} MgH_2 + C_2H_4}$$

Магний гидрид $\mathbf{MgH_2}$ кукун холидаги кумуш ранг, қаттиқ модда, сув таъсирида осон парчаланади. Алюминий ва бериллий гидридларига қараганда термик барқарор. Бундан ташқари магнийнинг гидрид-борат $Mg[BH_4]_2$ ва гидрид-алюминат $Mg[Al_4]_2$ бирикмалари хам маълум.

Магний оксид[65]. MgO - юқори температурада суюқланадиган, асос хоссасига эга бўлган оқ тусли кристалл модда. Техникада асосан магний карбонатни термик парсналаниш натижасида олинади:

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$$

Магний оксид қайноқ сувда жуда оз эрийди, кислоталар билан реакцияга киришиб туз хосил қилади:

Магний гидроксид. $Mg(OH)_2$ - сувда кам эрийдиган, асос хоссасига эга бўлган кристалл модда. Магний гидроксид аммоний тузларидан аммиакни сиқиб чиқара олади.

$$\mathbf{2NH_4Cl + Mg(OH)_2 = MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O}$$

Магний хлорид $MgCl_2$ октаэдрик тузилишига эга бўлган, ион боғланишли оқ тусли кристалл модда. Магний оксидни кўмир иштирокида хлорлаш усули билан олинади:

$$\mathbf{MgO + Cl_2 + C \longrightarrow MgCl_2 + CO}$$

Магний хлорид кристалл гидрати $\mathbf{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$ денгиз сувларини қуритиш усули билан олинади.

Магний сульфат $MgSO_4$ оқ тусли кукун. Сув таъсирида моногидрит $MgSO_4 \cdot H_2O$ ва гептагидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ хосил қилади. Магний сульфат ишқорий металларнинг тузлари билан қуйидаги қўшалоқ тузлар хосил қилади.

$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$

$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ $K_2SO_4 \cdot 2\,MgSO_4$

$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ $3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2\,CaSO_4 \cdot 2H_2O$ $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4\,CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Магний нитрат $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ сувда яхши эрийдиган гигроскопик модда.

Термик беқарор бўлгани учун қиздирганда MgO хосил қилиб парчаланади:

$$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = MgO + N_2O_5 + 6H_2O$$

[65] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 344 p.

Магний карбиди MgC_2 кальций карбидига магний хлорид таъсир эттириш натижасида хосил бўлади:

$CaC_2 + MgCl_2 \xrightarrow{T} MgC_2 + CaCl_2$

Магний карбиди сув таъсирида шиддатли парчаланиб ацетилен хосил қилади.

$MgC_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + C_2H_2$

Магний нитриди Mg_3N_2 магнийни азот атмосферасида қиздириш натижасида хосил қилинади, сув таъсирида аммиак хосил қилиб парчаланади:

$Mg_3N_2 + 6\,H_2O = 3Mg(OH)_3 + 2NH_3$

Магнийни юқорида келтирилган бирикмаларидан ташқари сувда ёмон эрийдиган тузлари $Mg_3(PO_4)_2$,$Mg_3(AsO_4)_2$,$MgCO_3$,MgF_2 хам бор.

Ишлатилиши. Магний ва унинг бирикмалар интерметалл бирикмалар хосил қилишда, ракета техникасида, керамик, шиша ва цемент олишда, тўқимачиликда, аччиқтош олишда ишлатилади.

Кальций гуруҳчаси элементлари. Кальций гуруҳчаси элементларига кальций Ca, стронций Sr, барий Ba ва радий Ra киради. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида s^2 электронлар мавжуд. Гуруҳ бўйича элементларнинг атом ва ион радиуслари ортиб боради. Шунинг учун бу элементларнинг активлиги хам ортиб боради.

Табиатда учраши. Ер қобиғида кальцийнинг олтита, стронцийнинг тўртта, барийнинг еттита барқарор изотопи бор. Булардан энг кўп тарқалганлари Ca, Sr ва Ba лардир. Радий радиоактив элемент бўлгани учун унинг барқарор изотоплари йўқ. Лекин сунъий равишда хосил қилинган саккизта радиоактив изотоплари маълум.

Кальций ер қобиғида энг кўп тарқалган элементлардан хисобланади. Табиатда асосан силикатлар $CaSiO_3$ ва алюмосиликатлар $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ холида учрайди. Булардан ташқари кальций карбонат $CaCO_3$, ангидрит $CaSO_4$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ флюорит CaF_2 , апатит $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$ фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ лар холида учрайди. Барий ва стронцийлар асосан стронцит $SrCO_3$, витерит $BaCO_3$, целистин $SrSO_4$ барит $BaCO_4$ минераллари холида учрайди. Радий эса уран рудаси таркибида қисман учрайди.

Олиниши. Кальций, стронций, барий металларини, биринчи марта Хеви томонидан электролиз қилиб олинган. Электролиз қилишда уларнинг тузларини юқори температурада суюқлантирилади. Катодда металлар ажралиб чиқади. Бу элементлар тузларини суюқлантиришда уларни суюқлашниш температураларини камайтириш учун баъзи тузлардан фойдаланилади.

Бундан ташқари кальций, стронций, барий металларини вакуумда алюмотермия усули билан хам олиш мумкин[66]:

[66] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 347 p.

$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

$6CaO + 2Al \longrightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 + 3Ca$

$BaCO_3 + C \longrightarrow BaO + 2CO_2$

$3BaO + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 3Ba$

Хозирги пайтда бу элемент карбидларини юқори температурада парчалаб олиш усули хам маълум. Бунда элементлар буғ холида учиб чиқади, углерод эса қаттиқ графит холида қолади. Металл холидаги радийни 1910 йилда Мария Кюри ва Андре Дебьерну томонидан $RaCl_2$ тузи эритмасини электролиз қилиш усули билан олинган. Бунда симобдан ясалган катод ва платина билан иридий аралашмасидан тайёрланган қотишмадан ясалган анoддан фойдаланилган. Катоддаги симобни 700°Сда водород оқими билан найдан, радий тоза холда ажратиб олинган.

Физик хоссалари. Иккинчи гуруҳнинг асосий гуруҳчаси элементлари бериллийни истишо қилганда металлик хоссаларга эга. Эркин холда кумуш ранг - оқ юмшоқ моддалар бўлиб, ишқорий металларга қараганда қаттиқроқ, эриш ва қайнаш температураси анча юқоридир. Радийдан бошқа элементлар зичлиги бўйича енгил металларга киради. Бериллий ўз хоссалари билан алюминийга, магний эса хоссалари билан тоқ гуруҳча элементлари, айниқса рухга яқин туради.

Кальций 850°с да эрийди, хавода оксид пардаси билан қопланади, қизитилганда қизғиш аланга бериб ёнади. Барий 710°с да эрийди, 1638°С да қайнайди, зичлиги 3,76 г/см³ . Стронцийнинг эриш температураси 770° С, қайнаш температураси 1380°С, зичлиги 2,63 г/см³.

Кимёвий хоссалари. Бу металлар актив металлмаслар билан одатдаги шароитда бирикади. Азот, водород, углерод, кремний каби металлмаслар билан бир оз қиздирилганда реакцияга киришади. Бу реакциялар иссиқлик ажралиб чиқиш билан боради. Бу металлар қиздирилганда кўпгина металлар билан бирикиб интерметалл бирикмалар хосил қилади. Металларнинг реакцияга киришиш хусусияти Ca-Sr-Ba-Ra қаторида ортиб боради. Бу элементлар совуқ сув билан хам реакцияга киришади. Реакцияга киришиш хусусияти Са дан Ra га ўтган сари ортиб боради. Бу элементлар кислоталар билан шиддатли реакцияга киришади ишқорлар эса таъсир этмайди.

Бирикмалари. Кальций гуруҳчаси элементлари кимёвий боғланиш хосил бўлишида - орбиталлар катта роль ўйнайди. Шунинг учун бу элементларнинг координацион сонлари 6,8 га тенг бўлади.

Бу элементларни $ЭН_2$ таркибли гидридлари маълум. Бу гидридлар ташқи кўриниши ва хоссалари билан ишқорий металларнинг гидридларига ўхшаш. Лекин уларни парчаланиш температуралари бирмунча юқори. Бу гидридлар сув таъсирида осон парчаланади.

$ЭH_2 + 2H_2O = Э(OH)_2 + 2H_2$ (э = Ca,Sr,Ba)

Оксидлари ва гидроксидлари. Бу элементлар ЭО таркибли оксидлар хосил қилади. Элементларнинг оксидлари уларнинг карбонатларини термик парчалаш усули билан хосил қилинади.

$$ЭCO_3 = ЭO + CO_2$$

Элементларнинг оксидлари юқори температурада суюқланадиган моддалардир. Суюқланиш температуралари CaO дан BaO га томон камайиб боради. Бу оксидлар қиздирилганда сувда эриб, $Э(OH)_2$ таркибли асос хоссасига эга бўлган гидроксидлар хосил қилади. Бу гидроксидларнинг сувда эриши $Ca(OH)_2$ дан $Ba(OH)_2$ га қараб ортиб боради.

Кальций гуруҳчаси элементлари хам ишқорий металлар каби кислород билан оқ рангли $ЭO_2$ таркибли пероксидлар, сариқ рангли $ЭO_4$ таркибли қўш пероксидлар хосил қилади. Бу бирикмалар элемент гидроксидларига водород пероксид таъсир эттириш билан хосил қилинади:

$Э(OH)_2 + H_2O_2 = ЭO_2 + 2H_2O$

Уларнинг пероксидлари сув таъсирида осон гидролизланади ва кислоталар билан реакцига киришади:

$ЭO_2 + 2H_2O = Э(OH)_2 + H_2O_2$

$ЭO_2 + H_2SO_4 = ЭSO_4 + H_2O_2$

$ЭO_4 + H_2SO_4 = ЭSO_4 + H_2O_2 + O_2$

Бу элементларнинг галогенидларидан кальций фторид CaF_2 ни, кристалл холатдаги кальций карбонатни фторид кислота билан нейтраллаб хосил қилинади:

$CaCO_3 + 2HF = CaF_2 + H_2CO_3$

CaF_2 сувда қийин эрийдиган осон коллоид эритма хосил қиладиган кукун модда. Сулютирилган кислоталарда эримайди, лекин концентрланган кислоталарда эрийди:

$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$

CaF_2 ва BaF_2 хам олиниши ва хоссалари билан CaF_2 га ўхшашдир. Уларнинг хлоридлари $ЭCl_2$ таркибига эга. Бу бирикмалар элементларнинг карбонат бирикмаларига хлорид кислота таъсир эттириб хосил қилинади. $ЭCO_3 + 2HCl = ЭCl_2 + CO_2 + H_2O$

Элементларнинг хлоридлари кучли кристаллгидратлар бўлгани сабабли уларнинг эритмалари буғлатилганда

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ холида кристалланади.

Бу элементлар Э$(NO_3)_2$ таркибли нитратлар хосил қилади. Уларнинг карбонатларига нитрат кислота таъсир эттириб ёки оддий алмашиниш реакцияси натижасида нитратлари хосил қилинади[67]:

$ЭCO_3 + 2HNO_3 = Э(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

ёки

$ЭCl_2 + 2NaNO_3 = Э(NO_3)_2 + 2NaCl$

Кальций карбонат $CaCO_3$ оқ рангли, сувда жуда кам эрийдиган, термик парчаланадиган модда. Табиатда охактош ва мармар холида жуда кўп учрайди. Кислоталарда ва аммоний тузларида осон парчаланади:

$CaCO_3 + 2HCl = Ca\ Cl_2 + H_2O + CO_2$

$CaCO_3 + 2NH_4Cl = CaCl_2 + NH_3 + H_2O + CO_2$

Ортиқча олинган карбонат кислотада сувда яхши эрийдиган бикарбонат бирикмаларига айланади.

$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2$

Стронций карбонат $SrCO_3$ табиатда ромбик тузилишга эга бўлган стронцианит минераллари холида учрайди. Бу минерал техникада асосан $SrSO_4$ ни махсус печларда суюқлантириб, сода таъсир эттириш йўли билан олинади:

$SrSO_4 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + Na_2SO_4$

Тоза холатдаги стронций $SrCO_3$ тузлари эритмаларидан аммоний карбонат таъсирида чўктириб олинади:

$SrCl_2 + (NH_4)_2\ CO_3 = SrCO_3 + 2NH_4Cl$

Барий карбонат $BaCO_3$ табиатда асосан витерит минерали ҳолида учрайди.

Техникада $BaCO_3$ икки хил усулда олинади:

1. $BaSO_4$ га юқори температурада снўғлатилган кўмир таъсир эттириб, носил бўлган BaC ва CO_2 ни сув таъсирида конденсатлаб носил қилинади:

$BaSO_4 + C \xrightarrow{T} BaC + CO_2$

$BaC + CO_2 + H_2O = BaSO_4 + H_2S$

2. Кукун холатдаги $BaSO_4$ га юқори температура ва босимда калий карбонат таъсир эттириб басо$_3$ олинади:

$BaSO_4 + K_2CO_3 = K_2SO_4 + BaCO_3$

Басо$_3$ термик барқарор бўлиб юқори температурада парсналанади:

$BaCO_3 \xrightarrow{1400} BaO + CO_2$

барий карбонат карбонат кислота таъсирида сувда осон эрийди:

$BaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ba(HCO_3)_2$

Кальций сульфат $CaSO_4$ табиатда сувсиз ангидрит холида ва Сувли гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ холида ухрайди. Стронций сульфат $SrSO_4$ эса

[67] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 350 p.

Табиатда целистин минерали ва оғир шпат барий сульфат $BaSO_4$ холида учрайди. Бу бирикмалар сувда кам эрийдиган моддалардир.

Табиий сувларда кальций ва магний тузларининг бўлиши сув қаттиқлигини вужудга келтиради. Бу эса табиий сувни техникада ишлатишига кўпгина тўсқинлик қилади. Табиий сувда асосан доимий ва муваққат қаттиқликлар кузатилади. Табиий сув таркибида кальций ва магний гидрокарбонат ионлар бўлса **муваққат қаттиқлик**, сульфат ва хлорид ионлари бўлса **доимий қаттиқлик**да вужудга келади.

Табиий сувларнинг қаттиқлигини икки хил: физик ва кимёвий усуллар билан йўқотиш мумкин. Таркибида гидрокарбонатлар бўлган қаттиқликни сувни қайнатиш йўли билан йўқотилади. Бунда гидрокарбонатлар эримайдиган карбонатларга айланиб, чўкмага тушади[68]:

$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$

Сувнинг қаттиқлигини кимёвий усул билан йўқотишда таркибида CO_3^{2-} ва OH^- ионлари бўлган эритмалар билан ишланиб, кальций ва магнийни қийин эрийдиган тузлари ҳолида чўктирилади. Кўпгина холларда сўндирилган оҳак ёки сода ишлатилади:

$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$

$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$

$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaSO_4$

Ҳозирги вақтда техникада сувнинг қаттиқлигини йўқотиш учун ион алмашиниш методларидан фойдаланилмоқда. Бу усул сув таркибидаги ионларни сунъий олинган кўп молекулали ионитлар билан алмаштиришга асосланган. Ўрин алмаштирлаётган ионлар табиатига қараб ионитлар катионит ва анионитларга бўлинади. Алюмосиликатлар, масалан, $Na_2[Al_2Si_2O_8]n\ H_2O$ катионитларга мисол бўла олади. Қаттиқ сув билан алюмосиликатлар орасидаги ионлар алмашинишини қуйидаги схема орқали кўрсатиш мумкин:

$Na_2R + Ca(HCO_3)_2 = CaR + 2NaHCO_3$

$Na_2R + CaSO_4 = CaR + Na_2SO_4$

Бу ерда р- мураккаб алюмоксиликат аниони, яъни $([Al_2Si_2O_8]\cdot нн_2о)^{-2}$ дир.

Ишлатилиши. Бу элементлар ва уларнинг бирикмалари керамика, шиша, семент саноатида, қурилиш материаллари олишда, бўёқчиликда, органик моддаларни синтез қилишда, катализатор тайёрлашда, металлургия ва интерметалл бирикмалар олишда ишлатилади. Кальций кўпгина қийин эрийдиган металларни қайтаришда муҳим аҳамиятга эга.

[68] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 348 p.

Бу йўл билан торий, ванадий, цирконий, бериллий, ниобий, уран ва тантал каби металлар қайтарилади. Кальцийдан мис, никел. Бронза ва махсус пўлат тайёрлашда хам фойдаланилади. Стронций металларни тозалашда хизмат қилади. Мисга қўшилганда унинг қаттиқлиги ортади. Радийни бирикмалари нур қайтарувчи бўёқлар тайёрлашда, медицинада, қишлоқ хўжалигида ва радон олишда ишлатилади.

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra → атом радиуси, ион радиуси, металлик хоссаси, қайтарувчилик хоссаси, кимёвий активлиги ортади. Оксид ва гидроксидларнинг асослик хоссаси ортади. Сув билан, кислород билан таъсирлашуви ортади. Зичлиги ортади.

Be→Mg→Ca→Sr→Ba→Ra → электроманфийлиги, ионланиш энергияси, қайнаш ва суюқланиш ҳарорати камаяди.

Оксиди ЭО

Гидроксиди $Э(OH)_2$

Гидриди $ЭH_2$

- 1793 йил Вокелен берилл минерали таркибида бериллий борлигини аниқлаган.
- 1827 -йилда Вёлллер бериллий хлоридни калий билан қайтариб бериллий олган.

$Be(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Sr(OH)_2 \rightarrow Ba(OH)_2 \rightarrow Ra(OH)_2$

Қаторида асослик хоссаси ортади, диссоциланиш даражаси ортади.

$Be(OH)_2$- амфотер

$Mg(OH)_2$- кучсиз асос

$Ca(OH)_2 \rightarrow Sr(OH)_2 \rightarrow Ba(OH)_2$- кучли асос

Магний 1829 - йили А.Бюсси томонидан ажратиб олинган .

Бериллийнинг табиатда учрайдиган бирикмалари:

$Al_2O_3 \cdot 3BeO \cdot 6SiO_2$- берилл

$2BeO \cdot SiO_2$- феникит

$Al_2O_3 \cdot BeO$-хризоберилл

Кимёвий хоссалари:

$Be + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2$

$Be + H_2SO_4 \rightarrow BeSO_4 + H_2$

$Be + H_2SO_{4\,(кон)} \rightarrow BeSO_4 + CO_2 + H_2O$

$Be + 2NaOH \rightarrow Na_2BeO_2 + H_2$

$Be + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2$

$Be + C_2H_2 \rightarrow BeC_2 + H_2$

$Be + C \rightarrow BeC$

$3\,Be + 2P \rightarrow Be_3P_2$

$Be + Cl_2 \rightarrow BeCl_2$

$3Be + H_2 \rightarrow Be_3H_2$

$4\ Be + 10HNO_3 \rightarrow 4Be(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

БИРИКМАЛАРИ:

$Be_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Be(OH)_2 + 2NH_3$

$BeH_2 + 2H_2O \rightarrow Be(OH)_2 + 2H_2$

$BeC_2 + 2H_2O \rightarrow Be(OH)_2 + C_2H_2$

$Be_2C + 4H_2O \rightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$

$Be(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$

Магний ва кальций

Mg- табиатда 3та изотопи тарқалган

Ca- табиатда 6 та изотопи тарқалган

Табиатда тарқалиши:

$MgCO_3$- магнезит (магний карбонат)

$CaCO_3$- кальцит (бўр,мармар,оҳак тош) кальций карбонат

$MgCO_3\ CaCO_3$- доламит

$CaCO_4 \cdot 2H_2O$ - гипс (ўлик гипс)

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ -тахир туз

$CaO - 3MgO \cdot 4\ SiO_2 \rightarrow$ асбест

$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ - карналит

$Ca_3(PO_4)_2$ - кальций фосфат

- Ўзбекистонда 20 га яқин мармар кони мавжуд. Ғозғон, Нурота, Зирбанд конларидан қазиб олинмоқда.

Назорат учун саволлар

1. Ишқорий ер металларини ташқи электрон формуласи асосида қандай хоссалари намоён бўлади?
2. С- элементлари қандай усуллари билан олинади?
3. С-элементларнинг физик ва кимёвий хоссаларини ва халқ хўжалигидаги аҳамиятини тушунтиринг.
4. Сувнинг қаттиқлиги қандай метод ёрдамида йўқотилади?

14 БОБ. III-А ГУРУХ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

14.1 Бор ва алюминий элементларининг хоссалари

Даврий системанинг учинчи асосий группачасига кенг таркалган бор B, алюминий A1, бирмунча кам таркалган галлий Ca, индий In, ва таллий Tl элементлар киради. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида $s^2 \bullet p^1$ электронлари мавжуд. Шунинг учун бу элементлар ўзларининг ташқи электрон қаватларидаги учта электронни йўқотиб, +3 оксидланиш даражасини намоён килади. Факат таллий +3, +1 оксидланиш даражасини намоён кила олади. Бунинг сабаби элементларнинг атом радиуслари B-A1-Ga-In-Tl катори буйлаб ортиб боришидир Атом радиус ортган сари 8-электронлар билан p-электронлар орасида энергетик айирма кучая боради. Шунинг учун таллийнинг p-электрони биринчи навбатда валент электронга айланиб кетади.

Учинчи группа асосий группача элементларининг оксид ва гидроксидларининг асос хоссалари $A1(OH)_3$. $Ga(OH)_3$ -$In(OH)_3$ - $T1(OH)_3$ каторида кучайиб, кислотали хоссалари кучсизланиб боради. Чунки $A1^{+3}$ дан $T1^{+3}$ га ўтган сайин ион радиуслари катталашиб боради.

Таллийнинг гидроксиди TlOH кучли асос хоссасини намоён қилади. Чунки T1+ иони катта радиус ва кичик зарядга эга.

Бор. Борнинг ташқи электрон каватида $s^2 \bullet p^1$ электронлар мавжуд. Унинг иккита табиий баркарор105, 115 изотопи маълум.

Табиатда учраши. Бор табиатда эркин холатда учрамайди, Кўпинча унинг кислород билан ҳосил килган бирикмалари учрайди . Бор вулқонларнинг отилиши натижасида вужудга келган иссик. сувлар таркибида H_3BO_3 холида учрайди. Табиатда эса шу кислота хосил килган минераллар холида кенг таркалган. Бундай бирикмаларга бура $Na_2B_4O_7$, • $10H_2O$, борацит $Mg_3B_3O_{15}$ • $МгС_{12}$, пардермит $Ca_2B_6O_{11}$ • $ЗH_2O$, колеманит $Ca_2B_6O_{11}$ • $5H_2O$, кернит $Mg_2B_4O_7$ • $5H_2O$ ва бошқалар мисол бўла олади.

Олиниши. Тоза бўлмаган борни биринчи булиб 1908 йили Гей-Люссак ва Тенарлар бор ангидридини юқори температурада калий билан кайтариб олишга муваффак булишган. Хозирги пайтда бор асосан металлотермия усули билан олинади:

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$$

Бу реакцияларда ажралиб чиққан аморф бор термик ишлов бериш натижасида кристалл борга айлантирилади. Металло-термик усул билан олинган бор унча тоза бўлмайди. Тоза холатдаги бор унинг бирикмаларини суюкдантириб электролиз килиш усули билан олинади. Жуда тоза ҳолдаги борни, буғ холатдаги бор бромидни чўғлатилган танталдан ясалган сим иштирокида водород билан қайтариб хосил қилиш мумкин:

$$2BBr_3 + 3H_2 = 2B + 6HBr$$

Шунингдек, бор унинг водородли бирикмаларини термик парчалаб хосил килиш хам мумкин:

Хоссалари. Тоза ҳолдаги бор икки хил—аморф ва қристалл модификацияга эга. Аморф бор кўнғир тусли, хидсиз, мазасиз кукун. Кристалл бор қорамтир-кулранг тусли каттик. модда. Тоза ҳолда бор инерт модда. Оддий шароитда факатгина фтор билан бирика олади. Киздирилганда бор хлор, бром ва олтингугурт билан реакцияга киришади. Борга суюлтирилган кислоталар таъсир этмайди. Киздирилганда концентрланган H_2SO_4 кислоталарда , зар сувида эрийди:

$$2B + 3H_2SO_4 = 2H_3BO_3 + 3SO_2$$

Бор ишқорлар билан яхши реакцияга киришади:

$$2B + 2NaOH + 2H_2O = 2NaBO_2 + 3H_2$$

Юқори температурада бор кўпгина металлар билан бирикиб Me_3B_2, MeB, Me_3B_4, MeB_2, MeB_6 таркибли иссиққа ва кислоталарга чидамли интерметалл бирикмалар хосил килади. Айниқса борнинг d- оиласи элементлари билан ҳосил килган бирикмалари котишмалари юқори температурада суюкланадиган қаттик. моддалардир.

Бирикмалари. Бор $B_н$ $H_{2н+4}$ таркибли водородли бирикмаларга эга. Борнинг водородли бирикмалари боранлар деб аталади. Булар ичида халк. хужалигида кенг ишлатиладигани диборан B_2H_6 дир. Диборан электр заряди таъсирида бор галогенидларга водород таъсир эттириш нули билан хосил килинади. Бу реакция куйидаги боскичларда боради:

$$2BBг_3 + 5H_2 = B_2H_5Bг + HBг$$

$$6B_2H_5Bг = 5B_2H_6 + 2BBг_3$$

Борнинг водородли бирикмалари ковалент ва водород боғланиш ҳосил килиб полимерланади:

Диборан киздирилганда кислород таъсирида ёнади, сув билан шиддатли реакцияга киришади:

$$B_2H_6 + H_2O = 2H_3BO_3 + H_2$$

Диборан ишқорий ва ишқорий - ер металлар хамда уларнинг гидроксидлари билан реакцияга киришади:

$$B_2H_6 + 2KOH -> K_2[B_2H_4(OH)_2] + H_2$$

Диборан аммиак билан бирикиб $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ таркибли бирикма [хосил қилади. Бу бирикма термик ишлов бериш натижасида боразолга айланади:

$$3B_2H_6 \cdot 2HH_3 = 2B_3H_3H_6 + 12H_2O$$

Боразол структурасининг тузилиш формуласи худди бензолникига ўхшаш бўлгани учун, у **"анорганик бензол"** деб хам юритилади:

Бор киздирилганда галогенлар билан бирикиб $BC1_3$, $BBг_3$ таркибли газсимон, суюк. ва каттик. агрегат хрлатларга эга бўлган галогенидлар ҳосил қилади. Бор

галогенидлари аммиак ва ишқорий металлар галогенидлари билан бирикиб комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

B_2O_3 киздирилганда металл таъсирида кайтарилади. Борат кислота, H_3BO_3 — ок. тусли, ялтирок. кристалл модда. Бор тузларига кислота таъсир эттириб ёки бор галогенидларини гидролиз килиб ҳосил килинади:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

Алюминий. Алюминийнинг ташқи электрон каватида $s^2 \bullet p^1$ электронлар мавжуд. Алюминий атомининг ташқи каватидан олдинги каватида бўш p-орбиталлар бўлгани учун кўпгина хоссалари билан бордан фарқ килади. Бундан ташкари, алюминий атоми $3p^1$ Шунинг учун алюминий катион, анион, комплекс бирикмалар хосил қилади. Алюминийнинг оксидланиш даражаси +3 га, координацион сонлари эса 4 ва 6 га тенг.

Табиатда учраши. Алюминий табиатда асосан алюмосиликатлар
холида кенг таркалган.

Олиниши. Алюминийни биринчи булиб Эрстедт ва Вёлер алюминий хлоридни калий металли билан қайтариб олишган. Кейинчалик Девиль алюминий кўшалок. тузларини $AlCl_3 \bullet NaCl$ натрий металли билан қайтариб, тоза алюминий олишга эришган. Алюминий олишнинг саноатда электролиз усули кашф этилгандан сўнг уни П. Т. Федотов назарияси асосида олиш одат бўлди. Бу усул термик ишлов берилган бокситни суюкдантириб, графитдан ясалган электродлар ёрдамида электролиз килишга асосланган. Бунда бокситнинг суюкланиш температурасини пасайтириш мақсадида фторид (CaF_2, MgF_2, $A1F_3$) лар кўшилади. Бунда электролиз жараёни куйидагича боради:

Катодда алюминий қайтарилади, анодда эса кислород оксидланади:

$$\text{катодда } 2Al^3 + 6e - = 2A1^\circ$$

$$\text{анодда } 2O^{-2} — 4e - = O_2$$

Хоссалари. Алюминий — оқиш кумушранг, ялтирок., енгил, пластик, электр ва иссикликни яхши ўтказадиган, кучсиз парамагнит хоссасига эга бўлган амфотер металл. Кукун холидаги алюминий хавода киздирилганда оксидланади ва $A1_2O_3$ ҳосил бўлади:

$$4A1 + 3O_2 = 2A1_2O_3 + Q$$

У амфотер хоссасига эга бўлгани учун кислоталар, ишқорлар билан реакцияга киришади:

$$2A1 + 6HC1 = 2A1C1_3 + 3H_2$$

$$2A1 + 5NaOH + 6H_2O = 2Na_3[A1(OH)_6] + 3H_2$$

Алюминий юқори температурада d- оиласи элементлари билан иссикликка чидамли котишмалар, киздирилганда галогенлар билан бирикиб $A1Г_3$ таркибли галогенидлар ҳосил қилади (Г= F_2, $C1_2$, I_2 ва ҳоказо).

Алюминийнинг бу галогенидлари яхши гидролизга учрайди ва ишқорий металларнинг гидридлари билан бирикиб комплекс бирикмалар ҳосил килади:

$$A1C1_3 + 3H_2O = A1(OH)_3 + 3HC1$$

Алюминий тўғридан-тўғри водород билан бирикмайди. Унинг водородли бирикмалари билвосита усул билан хосил килинади

$A1H_3$ — алюминий гидрид термик бекарор бирикма, ишқорий металл гидридлари билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади.

Алюминий киздирилганда азот билан бирикиб AlN алюминий нитрид, олтингугурт билан бирикиб $A1_2S_3$ алюминий сульфид, углерод билан бирикиб $A1_4C_3$ алюминий карбид ҳосил қилади. Алюминийнинг деярли барча тузлари кристаллогидратлардир. Шунинг учун таркибига бир нечта сув молекулаларини бириктириб олади:

$$A1C1_3 \cdot 6H_2O; \quad A1_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O; \quad A1(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

Алюминийнинг бу бирикмалари кўпгина тузлар билан кўшалок. туз аччиктош ҳосил қилади. Алюминийнинг саноатда энг кўп ишлатиладиган бирикмалари $A1_2O_3$ ва $A1(OH)_3$ дир.

Алюминий оксид —$A1_2O_3$, ок кукун, туққиз хил модификацияга эга. Булар ичида энг бекарор модификацияси кристалл панжарасига эга бўлган ромбоэдрик ва кубсимонидир. Кристалл холатидаги $A1_2O_3$ кимёвий баркарор сув ва кислоталар таъсирига жуда чидамли, ишқорда узоқ кизди-рилганда қисман эрийди. Кукун холатдаги $A1_2O_3$ амфотер хоссага эга бўлгани учун кислота ва ишқорларда эрийди:

$$A1_2O_3 + 6HC1 = A1C1_3 + 3H_2O$$

$$A1_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[A1(OH)_4]$$

Саноатда дала шпатлари махсус печларда қиздирилиб, охактошлар иштирокида пиширилади. Хосил бўлган хомашёни сувда эритиб карбонат ангидрид таъсирида $A1(OH)_3$ чўктирилади. Чўкмага термик ишлов бериш йўли билан уни $A1_2O_3$ га айлантирилади.

Алюминий гидроксид $A1(OH)_3$ —оқ рангли, амфотер хоссасига эга бўлган чўкма. Кислота ва ишқорларда яхши эрийди.

$$A1(OH)_3 + 3HC1 = A\ лC13 + 3H_2O$$

$$A1(OH)_3 + NaOH = Na[A1(OH)_4]$$

Ишлатилиши. Алюминий ва унинг бирикмалари электро-техникада турли хил қотишмалар олишда, кондитер ва тўкимачилик саноатида, иссиққа ва ўтга чидамли моддалар тайёрлашда, керамика, цемент ва шиша олишда, органик моддаларни синтез килишда ишлатилади.

14.1 Галлий группачаси элементлари

Галлий группачаси элементларига галлий Ga, индий In ва таллий T1 киради. Бу элементларнинг ташқи электрон қаватларида s^2, p^1 электронлар мавжуд. Бу элементларнинг оксидланишдаражаси +3 гатенг, факат таллий +1 оксидланиш даражасини хам намоён қилади. Галлий ва индий p^3 s^2 гибридланган орбиталлар хосил килганида координацион сони 6 га , таллий эса p^3 s^2 гибридланган орбитал хосил килгани учун координацион сони 8 га тенг бўлади.

Табиатда учраши. Табиатда галлий, индий ва таллийнинг 2 тадан изотоплари бор. Бу элементлар табиатда галлит лорандит ва авиценит минераллари холида алюминий, рух, кўрғошин рудалари таркибида жуда оз микдорда учрайди.

Олиниши. Галлийни биринчи бўлиб Л.Буабодран 1875 йили рух рудаларини спектр нурлари билан текшириш натижасида топган. Галлийни ажратиб олиш усули бир мунча мураккабдир. Бунинг учун лаборатория шароитида галлийни биринчи навбатда цианоферратлар холида чўктириб, киздириш натижасида Ga_2O_3 ва Fe_2O_3лар аралашмаси ҳосил килинади. Бу аралашмани калий гидросульфат иштирокида суюклантириб ищқорий мухитда темир бирикмалари чўктирилади. Эритмада галлий бирикмалари қолади. Эритмадан $Ga(OH)_3$ ни хлорид кислота ва аммиак иштирокида чўктириб, киздирилади. Ҳосил бўлган галлий оксиди Ga_2O_3 ни водородли мухитда қайтариб тоза ҳолда галлий метали ажратиб олинади.

Индий элементини биринчи булиб 1863 йили Райх ва Рихтер рух рудалари таркибидан ажратиб олишга муваффак. бўлганлар. Лабораторияда индийни олишда таркибида индий элементи кўп бўлган кўрғошин ва рух рудалари хлорид кислота билан ишланади. Натижада, у баъзи оғир металлар билан биргаликда куйка таркибида қолади. Бу куйкадаги оғир металлар водород сульфид таъсирида чўктирилади. Эритма аммиак таъсирида ишланиб, индий кристаллгидрати ҳосил килинади. Хосил бўлган кристаллгидратга термик ишлов бериб In_2O_3 га айлантирилади. Ҳосил бўлган индий оксиди водород билан қайтарилади ёки суюклантирилиб электролиз килиш натижасида тоза индий ажратиб олинади.

Таллий элементини биринчи бўлиб 1861 йили Қоукс сульфат кислота ишлаб чикарадиган заводлардаги кўрғошин камераларида тўпланган куйқани спектр анализ қилиш жараёнида учратган. Лабораторияда таллийни олиш учун таркибида таллий мўл бўлган колчеданлар кайнок. сувда ювилиб, эритмага ўтган хлоридлар холида чўктирилади. Чўкмани сульфатлар холида эритмага ўтказиб, электролиз қилиш натижасида тоза таллий ажратиб олинади.

Хоссалари. Галлий — кумушранг оқиш, ялтирок. металл. Галлий даврий системада алюминий жойлашган каторда тургани учун ўзининг кимёвий хоссалари билан алюминийга жуда ўхшаш.

Галлий киздирилганда кислород билан бирикади.

$4Ga + 3O_2 = 2Ga_2O_3$

Галлий алюминийга ўхшаб амфотер хоссага эга бўлганлиги учун кислота ва ишқорларда эрийди:

$2Ga + 6HC1 = 2CaC1_3 + 3H_2$

$2Ga + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Ga(OH)_4] + 3H_2$

Галлий киздирилганда кўпгина металлар билан паст температурада суюкданадиган қотишмалар ҳосил қилади.

Индий — оқиш кумушранг, ялтирок., юмшок, паст температурада суюкданадиган металл. Оддий шароитда индий кислород таъсирида ялтироқлигини ўзгартирмайди, киздирилганда юпқа парда ҳосил килиб оксидланади. Индий суюкданиш температурасидан юқорида жуда тез оксидланади. Индий киздирилганда хлорда шиддатли ёнади. Хлорид кислотада яхши, сульфат ва нитрат кислоталарда кисман эрийди. Қиздирилганда эриш жараёни тезлашади. Индий киздирилганда ишқорларда оз микдорда эрийди, хаво ва сув таъсирида осон коррозияланади.

Тоза холда таллий ок, ялтирок., юмшок., 302, 5°С да суюқланадиган металл. Хавода жуда тез оксидланади, чунки бир валентли таллий бирикмалари ишқорий металларнинг бирикмаларига ўхшаб асос хоссага эга. Таллий хлорид ва сульфат кислоталарда ёмон, суюлтирилган нитрат кислотада яхши эрийди. Суюлтирилган ишқорлар таллийга таъсир этмайди. Оддий шароитда таллий галогенлар билан туғридан-туғри бирикади. Қиздирилганда олтингугурт группачаси элементлари билан реакцияга киришади. Суюклантирилганда мишьяк ва сурма билан бирикади. Таллий бор, кремний, азот, фосфор билан реакцияга киришмайди. Таллий молекуляр водород билан бирикмайди.

Бирикмалари. Галлий хлорид $GaC1_3$ — оқ кристалл модда. Электр токи таъсирида галлийга хлор таъсир эттириб ёки металлни хлорид кислотада эритиб олиш мумкин:

$2Ga + 3C1_2 = 2GaC1_3$

$2Ga + 6HC1 = 2GaC1_3 + 3H_2$

Галлий хлорид сувда яхши эриши натижасида катта иссиклик энергияси ажралиб чиқади:

$GaC1_3 + 3H_2O = Ga(OH)_3 + 3HC1 + Q$

Галлий бромид GaBr3,— галлий йодид GaI_3, галлий фторид GaF_3 сувда ва суюлтирилган кислоталарда кийин эрийдиган рангсиз кристалл моддалардир. Хоссалари билан $GaC1_3$ га ўхшайди.

Галлий оксид Ga_2O_3- ок рангли кукун. Уни галлий нитрат ва галлий сульфатни термик парчалаш натижасида ҳосил килинади. Ga_2O_3 киздирилганда кислота ва ишқорларда эриш хоссасини йўқотади. Ga_2O_3 электр токида водород таъсирида галлий металлигача қайтарилади. Бу жараён икки боскичда боради:

Галлий оксид алюминий оксидга ухшаш а -модификацияга эга. Галлий гидроксид $Ga(OH)_3$ — оч-кулранг тусли амфотер хоссага эга бўлган аморф модда. Уч валентли галлий тузларига ишқорлар таъсир эттириш натижасида хосил килинади. Галлий сульфид Ga_2O_3 оч-сарғиш кукун. Галлийга юқори температурада олтингугурт таъсир эттириш натижасида хосил килинади. Индий хлорид $InC1_3$ оч кулранг, ялтирок. кристалл, киздирилган индий металлига ёки индий оксидига чуғлантирилган кўмир иштирокида хлор таъсир эттириб олинади. Индий хлорид сувда яхши гидролизланади. Индий хлорид эритмаси буғлатилганда $InC1_3 \cdot 4H_2O$ холида кристалланади. киздирилганда кислоталарда эрийди, ишқорларда кам эрийди. Узок, вакт қиздириш натижасида кукун In_2O_3 кристалл тузилишга айланади. Индий гидроксид $In(OH)_3$ билвосита усулда, унинг тузларига ишкор таъсир эттириб олинади. Таллий ўз бирикмаларида +1 ва+3 оксидланиш даражасини намоён қилади. Лекин таллийнинг бир валентли бирикмалари баркарор моддалардир. Уч валентли таллийнинг бирикмалари бир валентли таллий бирикмасига тезда қайтарилади, шунинг учун улар кучли оксидловчи хисобланади. Бир валентли таллий бирикмалари хоссалари билан ишқорий металларнинг бирикмаларига, уч валентли бирикмалари эса, алюминий бирикмаларига ўхшайди. Масалан, таллий (I) гидроксид сувда яхши эриб кучли асос хоссасини намоён қилади.

Таллийнинг уч валентли бирикмалари комплекс бирикмалар ҳосил килиш хоссасига эга. Уч валентли таллийнинг сульфат ва нитрат бирикмалари, хатто нам хавода секин-аста гидроксидга айланиб колади. Уч валентли таллий тузлари гидролиз натижасида кислотали мухит намоён килади.

Ишлатилиши. Галлий, индий, таллий ва уларнинг бирикмалари юқори хароратларни ўлчашда қўлланиладиган термометрларни, ярим ўтказгичларни, паст хароратда суюқланадиган котишмалар ишлаб чиқаришда, вакуум асбоблари, электронай ва фотоэлементлар тайёрлашда, тиббиётда, органик моддаларни синтез килишда ишлатилади.

Ш А гуруҳча элементлари хақида маълумотлар

B, Al, Ga, In– амфотер хоссага эга бўлгани учун кислота ва ишқорларда эрийди.
Tl – амфотер хоссага эга эмас, у кўпроқ асосли хоссаларни намоён қилади**.**

B, Al, Ga, In, Tl га ўтган сари атом радиуслари, ион радиуслари, металлик хоссалари ортиб боради.

Оксид: B_2O_3 , Al_2O_3 B_2O_3 In_2O_3
Гидроксиди: $B(OH)_3$, $Al(OH)_3$ $Ga(OH)_3$)
Оксидланиш даражаси +3 (фақат Tl +1 оксидланиш даражасини намоён қилади.
Ташқи поғонаси ….. ns^2 np^1

B, Al, Ga, In, Tl ўтган сари, асослик хоссаси ортиб боради
амфотерлик хоссаси камаяди.

Борни биринчи бўлиб 1808 йилда Гей-Люссакк ва Тенар томонидан олинган.
Борни иккита изотопи мавжуд 10, 11
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ натрий тетраборат,бура (тинкал)
$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ кернит
$2\,MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ – ашарит
$2CaO \cdot B_2O_3\, CиO_2 \cdot H_2O$ -датолит
Al_2O_3- корунд, боксид, гилтупроқ
$Na_3[AlF_6]$ – криолит

Олиниши:

$B_2O_3 + 6Na \rightarrow 2B + 3Na_2O$
$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO$
$K[BF_4] + 3Na \rightarrow 3NaF + KF + B$
$2BBr_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HBr$ (энг тоза бор олинади)

Кимёвий хоссалари:

$2B + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3BO_3 + 3SO_2$
$B + 3HNO_3 \rightarrow H_3BO_3 + 3NO_2$
$2B + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow 2NaBO_2 + 3H_2$
$4B + 3SiO_2 \rightarrow 2B_2O_3 + 3Si$
$4B + 3CO_2 \rightarrow 2B_2O_3 + 3C$

Бирикмаларининг кимёвий хоссалари:

$B(OH)_3 + 4HF \rightarrow H[BF_4] + 3H_2O$
$2B(OH)_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$
$B_2H_6 + 6H_2O \rightarrow 2B(OH)_3 + 6H_2$
$BCl_3 + 3H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3HCl$
$B(OH)_3 + 3C_2H_5OH \rightarrow B(C_2H_5O)_3 + 3H_2O$
$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O$
$H_2B_4O_7 \rightarrow 2B_2O_3 + H_2O$
$4H_3BO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2B_4O_7 + 7H_2O$

$Na_2B_4O_7 + 2NaOH \rightarrow 4NaBO_2 + H_2O$

$4H_3BO_3 + Na_2O_2 \rightarrow Na_2B_4O_7 + 6H_2O + 0{,}5O_2$

$Na_2B_4O_7 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$

Al-саноатда электролиз усули билан олинади.

Кимёвий хоссалари:

$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$

$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$

$2Al + 3S = Al_2S_3$

$8Al + 30HNO_3 \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$

$2Al + 6KOH + 6H_2O \rightarrow 2K_3[Al(OH)_6] + 3H_2$

$2Al + 6NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2$

$2Al + 2KOH + 6H_2O \rightarrow 2K[Al(OH)_4] + 3H_2$

$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3$

$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$

$8Al + 3Fe_3O_4 = 4Al_2O_3 + 9Fe$(термит)

$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$

$3V_2O_5 + 10Al \rightarrow 6V + 5Al_2O_3$

Бирикмаларининг кимёвий хоссалари:

$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3NaCl$

$2AlCl_3 + 12NaOH = 2Na_3[Al(OH)_6] + 6NaCl$

$Al(OH)_3 + H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + H_2O$

$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6]$

$Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$

$Al(OH)_3 + NaOH = NaH_2AlO_3 + H_2O$

$Al(OH)_3 + OH^- = H_2AlO_3^- + H_2O$

$AlCl_3 + 4NaOH = Na[Al(OH)_4] + 3NaCl$

$2Al_2(SO_4)_3 + 3Pb(NO_3)_2 = 3PbSO_4 + 2Al(NO_3)_3$

$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 = 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3 + 6CO_2$

$Al(C_2H_5)_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 2C_2H_6$

Назорат учун саволлар

1. Даврий системанинг III А гурухи элементларини олиниши.
2. Даврий системанинг III А гурухи элементларини табиатда учраши.
3. Даврий системанинг III А гурухи элементларини физиковий хоссалари.
4. Даврий системанинг III А гурухи элементларини кимёвий хоссалари.
5. Даврий системанинг III А гурухи элементларини ишлатилиши.

15 БОБ. IV “ А” гуруҳча элементлари:

15.1 Даврий системанинг IV А гурух элементлари.

Углероднинг тўртта барқарор изотопи ^{12} С (99,892 %) ва ^{13}С(1,108) лар бор. Радиоактив изотопларидан бири муҳим аҳамиятга эга (унинг ярим емирилиш даври 5600 йил) бўлиб, изотоп индикатори Сифатида қўлланилади. Углерод қуёшда ҳам учрайди. Углерод ва унинг бирикмалари табиатда кенг тарқалган. Бунинг сабаби шундаки, углерод бошқа кимёвий элементлардан фарқ қиладиган ўзига хос хусусиятларга эга[69].

1. Углерод кўпгина элементлар билан бирика олади. Унинг ушбу хусуСияти даврий системадаги ўрни, электронейтраллиги ва ковалент боғ ҳоСил қилиши билан боғлиқ.

2. Углерод атомлари бир-бири билан бирикиб, турли ҳилдаги углерод занжирлари ҳосил қила олади. Тўғри занжирли оддий углеводородлар, тармоқланган юқори молекулали бирикмалар, бир ҳалқали ва кўп ҳалқали ароматик бирикмалар шулар жумласидандир.

3. Органик бирикмаларнинг катта қисми фақат кимёвий тузилиши билан фарқ қиладиган изомерларга эга. Бу изомерия ҳодисаси билан боғликдир. Шунинг учун ҳам углерод ўзининг бирикмаларининг кўплиги, тирик организмлар оламида, шунингдек техникада бениҳоя аҳамиятли бўлгани учун ҳам бошқа барча элементлардан ажралиб туради.

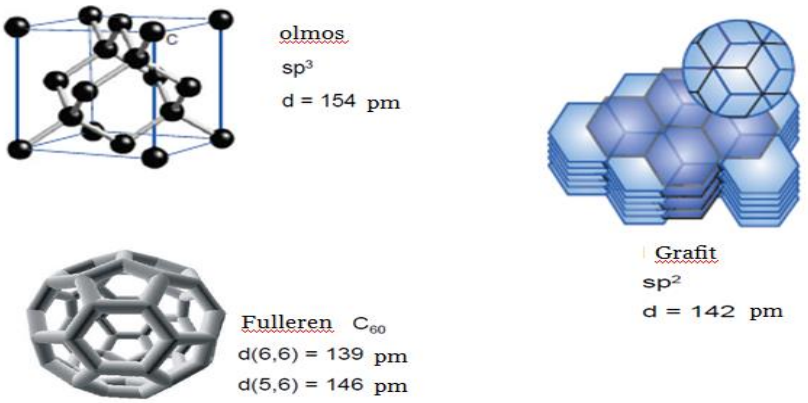
Углерод бирикмаларисиз табиатни, ҳаётимизни ва борликни тасаввур қилиб бўлмайди. У ҳаётнинг асоси бўлган оқсиллар, мева-сабзавот, ўсимликлар, кўмир, нефт, газлар, оламни ўраб турган минглаб ҳил бойликлар таркибига киради. Ҳозирги вақтда бир неча миллион органик бирикма маълум, буларнинг катта қисми саноат миқёсида ишлаб чиқарилмоқда. Буларга ҳар йили миллион-миллион тонна ишлаб чиқарилаётган полимерлар, спиртлар, озиқ маҳсулотлари, кислоталар, ёғлар, мойлар, ёқилғилар мисол бўлади. Ушбу маҳсулотларнинг асосий қисми халқ хўжалиги, медицина, техника ва саноат учун зарур бўлган бирикмалардир. Агар ҳали синтез қилиб олинмаган, лекин олимлар фикрида яшаётган изомер бирикмаларни ҳисобга олсак, бу ҳали математика фанига ҳам маълум бўлмаган улкан сонларни ҳосил қилган бўларди. Буни қуйидаги мисолда исботлаш мумкин: таркибида йигирмата углероди бўлган эйкозаннинг изомерлар сони 366 319 га, 25 та углероди бўлган углеводороднинг изомерлар сони 36 797 588 га ва 30 та углероди бўлган бирикмада изомерлар сони

[69] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 382 p.

4111846763 га тенгдир. Изомерлар сони шундай тез ўсиб борадиган шароитда таркибида 100 та углероди бўлган гектан номли углеводороди бўлган гектан номли углеводородни изомерлар сони қандай улкан бўлиб кетишини кўз олдимизга келтира оласизми?

Углерод даврий жадвалда тўртта гуруҳга мансуб элемент бўлиб, уни эркин ҳолатда дастлаб А.Лавуазе текширган. Углерод *"карбониум"* деб аталувчи лотинча номидан олинган бўлиб, *"карбо"* сўзи кўмир демакдир[70].

Углерод аллотропияси. Углерод табиатда бир неча ҳил кўринишда учрайди. Буни илмий адабиётда *углерод аллотропияси* деб юритилади.[71]



Углерод аллотропияси

1. Yonish reaksiyasi

$C\ (olmos) + O_2 = CO_2$ $\qquad$ $C\ (grafit) + O_2 = CO_2$

$C\ (olmos) \Leftrightarrow C\ (grafit)$ $\qquad \Delta_{ф.п}G^{o}_{298} = -2.8$ kJ/mo'l

2. Grafitni oksidlanishi

$12C\ (grafit) + 18HNO_3\ (konts.) \xrightarrow{t^o} C_6(CO_2H)_6 + 18NO_2 + 6H_2O$

3. Grafitni interkalilanishi

$2C + F_2 \xrightarrow[450\ ^oC]{HF} 2CF$ $\qquad (sp^2 \rightarrow sp^3)$

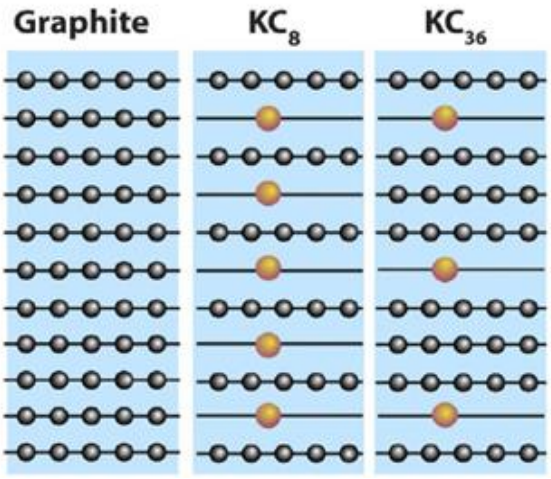
$8C + K \xrightarrow{180\ ^oC} KC_8$ $\qquad$ (bronza rangli metall) $\qquad \delta(C)<0$

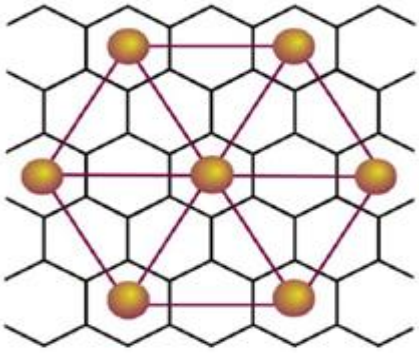
$C + H_2SO_4\ (к) \xrightarrow{HNO_3} [C_{24}^{+}][HSO_4^{-}]\cdot 2H_2O$ $\qquad \delta(C)>0$

Графит ясси қатламсимон структурага эга, *кимёвий хоссалари нуқтаи назаридан графитда унчалик катта бўлмаган таъқиқланган зоналар мавжуд*, шунинг

[70] D.Shriver,M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong "Inorganic chemistry", Oxford University Press, 2014, 382 p.
[71] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong "Inorganic chemistry", Oxford University Press, 2014, 382 p.

учун ҳам унинг қатламлари орасига жойлашиб, интеркалатлар ёки қўшимча бирикмалар хосил қилувчи атомлар ёки ионларга нисбатан у ҳам донор ҳам электронлар актсептори сифатида намоён бўлиши мумкин. Масалан, К атомлари графитни қайтариб, ўз электронларини π-соҳанинг бўш орбиталларига бериб, хосил бўлган K^+ ионлари графитнинг қатламлари орасига жойлашади. Зонага киритилган электронлар, ҳаракатчан бўлади. Графит ва ишқорий металларнинг бу каби интеркалатлари юқори электрўтказувчанликка эга бўлади. Бирикмаларнинг стехиометрияси калийнинг миқдори ва реакция шароитига боғлиқ бўлади. Ишқорий металл атомлари ёки иккита қўшни қатламлар орасига ёки икки қатламдан кейин, ёки яна ҳам сийракроқ жойлашиб, турли стехиометрияга жавоб берувчи қизиқали структуралар ҳосил қилади[72].





Углерод графит, олмос, карбин ва фуллерене C_{60} ва C_{70} Сифатида учрайди. Графит табиий минерал бўлиб, кўп нарсалар таъсирига берилмайдиган ва жуда юқори иссиқликка чидайдиган маҳсулотдир. Сунъий графит ҳам яратилган. Графит - минерал бўлиб, грекча, “графо” - ёзаман сўзидан келиб чиққан. Графит кимёвий жиҳатдан жуда пишиқ бўлиб, унга қайноқ ишқор ва кислоталар таъсир этмайди (тутовчи нитрат кислота бундан мустасно). У 3700°С да суюқликка айланмаган ҳолда буғга ўтади. Уни суюқликка айлантириш учун температурани 3800-3900°С гаша етказган ҳолда босимни ошириш зарур бўлади.

Ер юзида ишлаб чиқарилаётган графитнинг 4 фоизи қалам тайёрлаш учун ишлатилса, қолган қисми атом реакторларида, ёниш камераларида, сополлар тайёрлашда, саноат ва техникада ишлатиладиган конуслар ишлаб чиқаришда қўлланилмоқда. Графит тигелларда рангли металлар эритилади.

Графитдан сунъий олмос тайёрланяпти. У электродлар, қаттиқ подшипниклар материали сифатида ишлатилади. Графитдан конструктцион ва ёрдами материал сифатида фойдаланилаётган техниканинг соҳалари кўп.

[72] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press,2014, 387 p.

Олмос билан графит атомларининг кристалл панжарада қандай жойлашганлиги билан бир-биридан фарқ қилади. Олмос кристалидаги ҳар бир углерод атоми ўзининг атрофида бир ҳил масофада жойлашган бошқа тўртта атом билан ковалент боғ орқали боғланган. Графитнинг кристалл панжараси бошқаша тузилган.

Графит кристаллари олти звеноли ҳалқаларнинг бир-бирига туташувидан ҳосил бўлган атом қатламларидан ташкил топган. Бу қатламлар бир-биридан 0,335 нм га тенг масофада жойлашган бўлиб, ҳаракатчан электронлар воситасида боғланади. Бундай боғ туфайли графитда металлик хоссалар мавжуд. Графитнинг тиниқмаслиги, ялтироқлиги, юқори электр ўтказувчанлиги шунга боғлиқ. Алоҳида ажратиб олинган қатламда атомлар кучли боғланган, лекин қатламлар ораСидаги боғлар кучсиз бўлиб, кристалл юпқа қатламларга осон ажратилади. Моддаларнинг кимёвий таркиби бир ҳил бўлиб, кристалл панжара тузилиши ҳар ҳил бўлганда полиморфизм ҳодисаси вужудга келади. Бундай моддалар полиморф модификациялар дейилади. Шундай қилиб, олмос билан графит (шу жумладан, карбин ҳам) углероднинг полиморф модификациялари ҳисобланади. Олмоснинг зичлиги 3,52 г/см^3 га тенг бўлиб (таркибида аралашма сифатида графит ва бошқалар бўладиган карборундники 3,0 г/см^3 атрофида), графитники 2,23 г/см^3 га тенг. Графит атом структурасининг "пўлатлиги" зичлигини деярли бир ярим марта камайтиришга олиб келади, у Лонсдейлит метеоритларда топилган ва сунъий йўл билан олинган. Унинг тузилиши ва хоссалари ўрганилаяпти.

Олмос барча соҳаларга кириб бормоқда. Энди у техника ва саноатда ўзининг муносиб ўрнини эгаллаган десак янглишмаймиз.

Активланган кўмир газларни яхши ютади (адсорбциялайди), учувчан суюқликларни ҳаводан ва газлар аралашмаларидан ютиб олади, противогазларда қўлланилади (буни Ҳ.Д.Зелинский таклиф қилган) ва кўпгина кимёвий реакцияларда катализаторлик ролини бажаради. Кўмир газлар билан бир қаторда суюқликларни ҳам ютиш хусусиятига эга.

Углероднинг кимёвий хоссалари. Оддий шароитда углерод (графит, кўмир, олмос) инерт бўлиб, қиздирилганда хоссаси ўзгаради. Бунда кўмир кислород билан осонгина бирикади ва қайтарувчи бўлиб ҳисобланади. Рудалардан металларни эритиб ажратиб олиш металлар оксидларини кўмир билан қайтаришга асосланган бўлиб металлургияда кенг қўлланилади:

$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$

$Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + 3CO$

Углерод кислород билан бирикиб, углерод монооксиди (ис гази) ва углерод диокСиди (карбонат ангидрид) ҳосил қилади:

$2C + O_2 = 2CO;$

$C + O_2 = CO_2$

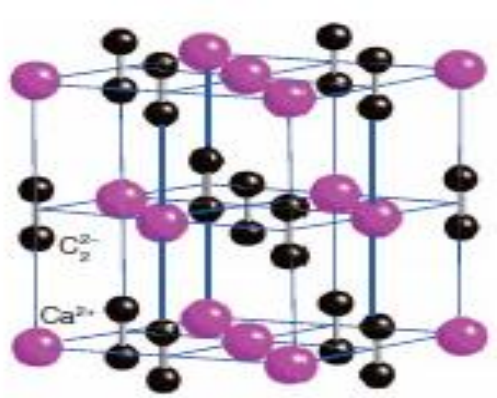
Юқори температурада углерод металмаслар билан бирикиб, турли бирикмалар ҳосил қилади:

$C + 2H_2 = CH_4$

$C + 2Cl_2 = CCl_4$

$C + 2S = CS_2$

Металлар карбидлари.



Кальций карбид молекуласининг тузилиши

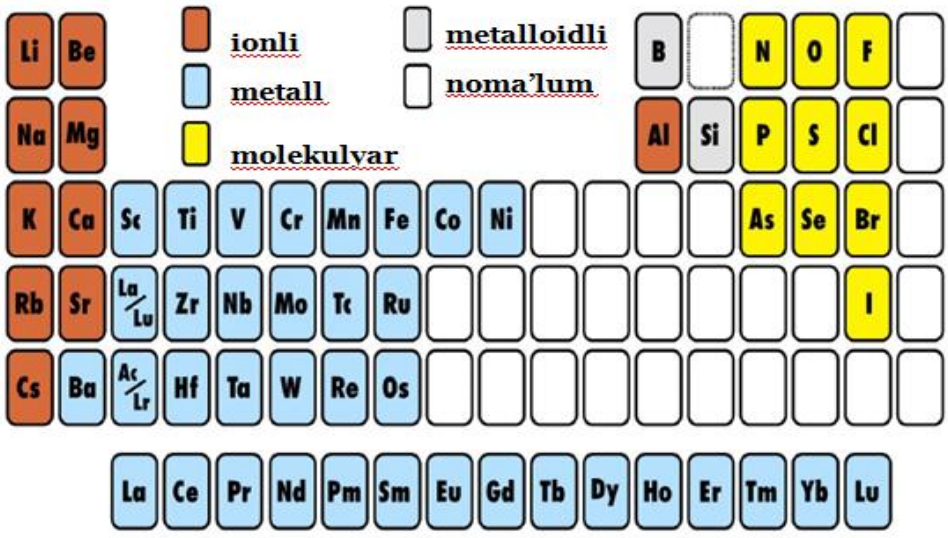
Углероднинг унга нисбатан электромусбат бўлган металлар ва бошқа элементлар билан ҳоСил қилган бирикмалари **карбидлар** дейилади. Металлар кўмир билан қиздирилганда карбидлар ҳосил бўлади. КалтСий карбидни хосил бўлиши:

$Ca + 2C = CaC_2$

$Си + C = СиС$ $4Al + 3C = Al_4C_3$

$Be + 2C = BeC_2$ $2Be + C = Be_2C$

Карбидлар кристалл тузилишга эга бўлиб, уларда кимёвий боғланишнинг асосан уч ҳили маълум: тузсимон (ион боғланишли), металСимон (интерметалл) ва ковалент карбидлар. Углероднинг элементлар билан хосил қилган карбидлардаги кимёвий боғланишлар қуйидагича:[73]



[73] D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong "Inorganic chemistry", Oxford University Press,2014, 399 p.

Тузсимон карбидлар ион ва ковалент боғлар оралиғидаги боғ табиатига эга бўлиб, буларнинг вакилларига Be_2C, MgC_2, CaC_2, BaC_2, Al_4C_3 ва бошқалар киради, улар сув билан ўзаро таъсирлашганда, гидроксидлар ва тегишли углеводородлар ҳосил бўлади:

$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$ (Кучеров реакцияси)

Баъзи металларнинг (айниқса миснинг) углерод билан ҳосил қилган карбидлари ташқи таъсир (зарба) натижаСида тез парчаланади. Буларга Cu_2C, Ag_2C_2, Au_2C_2 ва Hg_2C лар мисол бўлади. Уран карбидига сув таъсир эттирилганда газ ва суюқ ҳолдаги турли углеводородлар аралашмаси ҳосил бўлади.

Металсимон карбидларда углерод атомлари зич жойлашган металл атомлари орасидаги октаедрик бўшлиқларда жойлашади. Бундай бирикмалар ўта қаттиқлиги ва эриш температурасининг юқорили билан ажралиб туради. Масалан, ниобий карбид Nb C 3500 ^{0}, гафний карбид Hf C 3890^o ва тантал карбид TaC 3900^{oC} да суюқланади. Булар қийин суюқланадиган моддалардан бўлиб сув, кислота ва зар суви билан ҳам реакцияга киришмайдиган кимёвий пассив бирикмалар қаторига киради. Электр токини металлар каби яхши ўтказади.

D-қатор элементлари карбидларининг таркиби ўзгарувчан (титан карбидда углерод миқдори 0,6-1,0%, ванадийда 0,58-1,0% атрофида) бўлади.

Кремний карбид SiC ва бор карбид B_4C_3 лар киради. Бу кимёвий тоза бирикмалардаги элементлараро боғланиш ҳақиқий ковалент боғига яқин бўлади. Бунинг сабаби, кремний ва борнинг даврий системада углеродга яқин жойлашганлиги ҳамда атомлар ўлчами ва электроманфийли қиймати жиҳатдан яқинлигидадир.

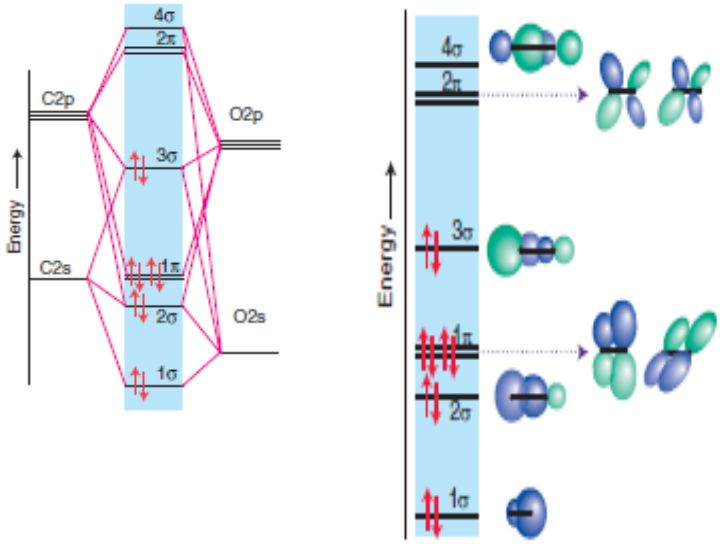
Металлар карбидлари машинасозликда, шиша қирқишда, металлургия, кимё саноати каби ва бошқа соҳаларда қўлланилади.

<u>Углероднинг кислородли бирикмалари.</u> Углероднинг кислородли бирикмаларидан анчагинаси маълум бўлиб, буларга CO, CO_2, C_3O_2, C_5O_2, C_6O_9 ва циклик бирикма (эфир) лардан $C_{12}O_{12}$ билан $(C_4O_3)_н$ лар киради. Булардан углерод моноксид - CO билан диоксид - CO_2 анорганик моддалар, қолганлари эса органик бирикмалар қаторига киритилади.

<u>Углерод монокСид</u>. $CO: 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$

Углерод монооксиди молекуласини тузилиши[74] Рангсиз, сувда кам эрувчан

[74] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 586 p.



ҳамда ҳидсиз газ. Уни "ис гази" (кўмир чала ёнганда ёки органик бирикмалар оксидланганда ҳосил бўлади) деб ҳам юритадилар. Углерод моноксид жуда заҳарли газ бўлиб, одам қонидаги гемоглобинни бузади. Унинг ҳаводаги рухсат этилган концентратцияси 0,02 мг/л ни ташкил этади.

Углерод моноксид ёниб, диоксидга айланади.

$2CO + O_2 = 2\ CO_2$

Лабораторияда CO ни чумоли кислотага сувни тортиб олувчи реагентлар таъсир эттириб олса бўлади (H_2SO_4, P_2O_5) :

$HCOOH = CO + H_2O$

Саноатда углерод моноксид **генератор гази, сув гази ва аралаш газ** ҳолда олинади. Генератор гази ҳавода кўмирни чала ёндириб олинади:

$C + O_2 = CO_2$

$C + CO_2 = 2CO$

Генератор газида 25% углерод моноксид, 70% азот, 4,0% углерод диокСид. 0,3 % миқдорда метан, кислород ва водород бўлади.

Агар чўғланган кўмирдан сув буғи ўтказилса, углерод моноксиднинг водород билан аралашмаси ҳосил бўлади (техникада бу аралашма сув гази номи билан маълум):

$C + H_2O \xrightarrow{T} CO + H_2$

Сув газининг таркиби: CO-40,0%, H_2-50,0 %, CO_2 -5,0%, H_2O - 4,0% ва бошқалар.

Сув гази олиш реакцияси эндотермик бўлганлиги сабабли кўмир совийди. Кўмирни чўғланган ҳолда сақлаб туриш учун генератор гази ва сув гази олиш реакциялари бир вақтнинг ўзида борилиши керак:

$C + CO_2 = 2CO$

Бу реакцияда мувозанат юқори температурада (1000°C) ўнгга Силжиган бўлади, пастда эса чап томонгасилжийди ($H^o = 172$ кЖ, $S^0 = 176$ Ж/к).

Чўғланган кўмирга бир вақтнинг ўзида ҳам сув буғи ва ҳаво берилганда аралаш газ ҳосил бўлади. Унинг таркиби қуйидагичадир (ўрта ҳисобда) : CO - 30,0%, H_2 - 15,0%, CO_2 - 5,0%, H - 50,0%.

Углерод моноксид - кучли қайтарувчи. Унинг молекуласидаги кимёвий боғланиш кучлилиги сабабли, углерод моноксид иштирокида борадиган оксидланиш-қайтарилиш реакциялари юқори температурадагина тез боради. Оксидларни углерод моноксид ёрдамида қатариш металлургияда катта аҳамиятга эга. Углерод моноксид бириктириб олиш реакцияларига киришади:

$CO + Cl \xrightarrow{\text{тем-ра}} COCl$ (катализатор фосген)

$CO + S \xrightarrow{\text{тем-ра}} COS$ углерод сулфоксид

$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{босим}]{\text{тем-ра}} CH_3OH$ метанол

15.2 Кремнийни хоссалари

Табиатда тарқалиши, олиниши ва физик хоссалари. Кремнийнинг табиатда 3 та барқарор изотопи бор: ^{28}Si, ^{29}Si ва ^{30}Si . Кремний ер қабиғини массаси бойича 27,6% ни ташкил этади (кислороддан кейин иккинчи ўринда туради). Кремний табиатда SiO_2 (кремний диоксид, силикат ангидрид, қумтурпоқ) ва Силикат кислота тузлари (Силикатлар) сифатида учрайди. Унинг бирикмаларидан алюмосиликат (дала шпати, Слюда, каолин ва бошқа) лар айниқса кенг тарқалган. Кремний минераллар ва тоғ жинслари таркибидаги бош элемент ҳисобланади. Ўсимлик ва ҳайвонлар организмида ҳам учрайди.

Кремнийнинг электрон конфигурация Si $3s^2\ 3p^2$. Дастлаб Ж.Л.Гей-Люссак билан Л.Ж.Тенар томонидан 1811 йили олинган. Эркин ҳолдаги кремний майда оқ қум (кремний диоксид)ни магний билан қиздириб олинади:

$SiO_2 + 2\ Mg = 2MgO + Si$

аморф кукун

Техникада кремний тетрахлорсилан - $Si\ Cl_4$ дан ажратиб олинади:

$Si\ Cl_4 + 2H_2 = 4HCl + Si$

Кристалл ҳолдаги кремний қўнғир-кулранг бўлиб, смоласимон ялтироқликка эга. Унинг кристалл тўри томонлари марказлашган куб шаклда олмосники каби бўлади.

Кремний ярим ўтказгич бўлиб, УК - спектрларни ўтказади (қайтариш хусусияти 0,3 синдириш кўрсаткичи 3.87). Ундан фотоэлемент, кучайтиргич ва ток тўғирлагичлар тайёрланади. Кремний асосида тайёрланган элементларнинг 250^oC гача ишлай олиши ундан фойдаланиш соҳаларини кенгайтиради.

Кимёвий хоссалари. Кремний суюқлантирилган металларда эрийди, аста-секин совитилганда, октаэдрик панжара ҳосил қилиб кристалланади, оксидланиш

даражаси -4, 0, +2 ва +4. Паст температурада у кимёвий жиҳатдан инерт ҳисобланади. Кислород атмосферасида 400°С дан юқорида оксидланади. Газ ҳолдаги водород фторид билан оддий шароитда, водород хлорид ва водород бромидлар билан эса 400 - 500°С да реакцияга киришади. Кремний галогенлар, водород ва углерод билан бириктиб тегишлича кремний галогенидлар, силанлар ва карбид (карборунд) ҳосил қилади. Олтингугурт ва азот билан (600-1000°С да) ҳам бирикади. Бор билан SiB_4 ва SiB_6 каби бирикмалари маълум.

Кремний водород фторид билан нитрат кислоталар арлашмасида, ишқор ва кўпгина металларнинг суюқлантирилган эритмаларида эрийди. Ишқорлар кремний билан реакцияга киришиб, водород ва силикат кислота тузларини ҳосил қилади:

$Si + 2KOH + H_2O = K_2 Si O_3 + 2H_2$

$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2 Si O_3 + 2H_2$

Кремнийнинг кўпгина металлар билан ҳосил қилган силицидлари

Mg_2 Cu, FeCu, Cr_3Cu ва ҳ.к.) қийин эрийдиган, электр токини ўтказувчи материаллардан ҳисобланади. Булар хоссалари жиҳатдан интерметалл бирикмаларни эслатади.

Кварцнинг тузилиши ва хоссалари. Кварц кристалл ҳолдаги кремний диоксиддан иборат бўлиб, табиатда учрайди. Кварцнинг тиниқ, рангсиз кристаллари олти қиррали пирамидада жойлашган олти қиррали призма шаклига эга бўлиб, тоғ биллури дейилади. Аралашмалар таъсирида бинафша рангга боялган тоғ биллури аметист, қўнғир ранглиси тутунсимон топаз деб ном олган. Кварц кўринишларидан бири чақмоқ - тошдир. Майда кристалл ҳолдаги агат ва яшма ҳам кенг тарқалган. Кварц кўпгина мураккаб тоғ жинслари (гранит, гнейс) таркибига киради. Оддий қум кварцнинг майда қисмчаларидир.

Кварц оддий шароитда сувда деярли эримайди, лекин босим остида қиздирилган сувда 100°С дан юқорида эрийди. Мана шу усулдан фойдаланиб, сунъий кварцнинг йирик монокристаллари (30 см ва ундан юқори) ўстирилади. Кварц кислоталарда эримайди, бундан фақат водород фторид мустаснодир. Кварц билан HF бирикканда қуйидагича реакция боради:

$4HF + Si O_2 = Si F_4 + 2H_2O$

$Si F_4 + 2HF = H_2[Si F_6]$

Кварц ишқорлар билан реакцияга киришиб силикатлар ҳосил қилади. Бундай моддалар кварц билан металл оксидларини аралаштириб қиздирилганда ҳам ҳосил бўлади.

Кварц тоза кремний, кварц шиша, силикат абразив материаллари, қимматбаҳо тошлар тайёрлашда хом ашёдир.

Кварц шиша. Кварц шиша ултрабинафша нурларни ўтказади, юқори температура таъсирига чидамли. Унинг термик кенгайиш коэффициенти жуда

кичик бўлиб, иситалганда ёки совитилганда ҳажми ўзгармайди. Кварц шишани 1500°С гаша қиздириб туриб, совуқ сувга туширилганда ҳам унга ҳеч нарса қилмайди. Ваҳоланки, оддий шишадан ясалган турли буюмлар сал қизиб турганда сув томчиларидан дарз кетади. Кварц шиша кимё саноатида, лаборатория асбобларини ясашда, ўтга ва кучли реагентларга чидамли идишлар, труба ва реакторлар тайёрлашда қўлланилади. Медицина, кино, илмий ишлар ва бошқа қатор соҳаларда кенг қўлланиладиган симоб лампалари ҳам кварц шишадан тайёрланади.

Силикат кислоталар ва уларнинг тузлари. Умумий формуласи n $Si O_2 \cdot mH_2O$ бўлиб, бу ерда n=1-2, m=1-2 га тенг. Эркин ҳолда метасиликат кислота - $H_2 Si O_3$ ортоСиликат кислота - $H_4 Si O_4$ ва диметаСиликат кислота - H_2SiO_5 ажратиб олинган. Булар икки негизли кучсиз кислоталардан ҳисобланади. Тўйинган сувли эритмаларида золлар ҳосил қилади, РН > 5-6 да булар гелларга айланади, қуриганда силикагеллар вужудга келади. Янги олинган гел сув, кислота ва ишқорда маълум даражада эрийди. Силикат кислота сувда коллоид эритма ҳосил қилади. Силикат кислота таркибидаги сувнинг камая бориши унинг сувда кислота ва ишқорларда эрувчанлигини пасайтира боради. У қиздирилганда сув билан силикат ангидридга ажратилади. Силикат кислота силикатларга HCl ёки аммоний хлорид таъсир эттириб олинади. Кремнийнинг полигалогенли бирикмалари ($SiCl_4$) гидролизланганда ҳам силикат кислота ҳосил бўлади. Ишқорий металлар силикатлари сувда эрийди. Булар эрувчан шишалар дейилади. Эрувчан шишалар кремний диоксид - квацни ишқорий металлар карбонатлари ёки гидроксидлари билан қиздириб олинади:

$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$

$SiO_2 + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + CO_2$

Молекуласида икки ва ундан ортиқ кремний атомлари бўлган кислоталар полисиликат кислоталар дейилади. Булар оддий силикат кислоталарнинг конденсатланишидан ҳосил бўлади. Бундай кислоталар тузлари полисиликатлар деб юритилади. Силикат ва полисиликатлар тузилиши рентген нурлари орқали текширилганда кристалл панжараларида тетраэдр шаклидаги SiO_4^{-4} анионлари бир-бири билан кислород атомлари орқали бирикканлигини кўрсатди. Тетраэдр марказида кремний атоми жойлашган бўлиб, унинг чўққиларида кислород атомлари туради. Кристалл тузилишига қараб силикатлар олти синфга бўлинади (якка-якка ортосиликатлар, пиросиликатлар, циклик силикатлар, чексиз занжирлардан ташкил топган пироксин ва амфиболлар ҳамда бошқалар).

Фазовий тўрлардаги кремний атомлари алюминий атомларига алмашиниши натижасида алюмосиликатлар ҳосил бўлади. Табиий Силикатларда кремний билан алюминий атомлари ўзаро кислород билан боғланади. Алюмосиликатларнинг муҳим ва кўп тарқалган вакиллари дала шпатларидир.

Булар таркибига кремний ва алюминий оксидлари билан бир қаторда калий, натрий ёки кальций оксидлари киради. Пластинкасимон тузилишга эга бўлган слюда ҳам алюмосиликатлардан ҳисобланади. Унинг таркиби бирмунча мураккаб бўлади.

Турли тупроқлар асосини каолин ташкил қилади. У оддий дала шпати (ортоклаз)дан қуйидаги реакция натижаСида ҳоСил бўлади:

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2 + CO_2 + nH_2O =$

$= K_2CO_3 + 4\ SiO_2 \cdot (n-2)H_2O + Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 \cdot 2H_2O$

Тоза каолин кам учрайди. Оқ рангли каолин тоза ҳисобланади ва озгина кварц - қум аралашмасига эга бўлади. Тоза каолин чинни ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Ситаллар. Бир гуруҳ олимлар саноат миқёсида металлургия саноати ташландиқлари ҳисобланган шлакдан ажойиб хоссаларни ўзида мужассамлаштирган янги материал - ситаллни яратди. Қисман кристалланган шишасимон фазодан иборат ситал жуда юқори механик пишиқлик ва кимёвий чидамлиликка эгадир. Техникада ситаллар пирокерам, девитрокерам номи билан ҳам маълум. Микрокристаллар катталиги 1 мкм дан кичик бўлади. Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 асосида тайёрланган Ситаллар оптик тиниқ бўлади. MgO-Al_2O_3- SiO_2 асоСидаги радиотиниқликка, Cs_2O - Al_2O_3 - SiO_2 асосидагиси эса иссиқликка чидамли бўлиб, эритилган металларга нисбатан инерт радиатция таъсирига бефарқ бўлади.

Ситаллардан трубопроводлар, кимёвий реакторлар, насос деталлари, филералар, телескоплар учун астрокўзгулар, электролиз ванналари учун футеровка материаллари, электризоляторлар, антикоррозион қурилиш конструкциялари ва бошқалар тайёрланади. Фотоситаллар эса микромодел плиталари, матбуот схемалари панеллари ва фотоэлектрон кўпайтиргичлар тайёрлашда ишлатилади.

Цеолитлар. Умумий формалаСи $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot x\ SiO_2 \cdot nH_2O$ бўлган алюмосиликатлар бўлиб, М - ишқорий ёки ишқорий-ер металл, n-унинг оксидланиш даражаси. Оддий шароитда бир хил тузилиши бўшлиқлари сув молекулалари билан тўлган бўлади. Сув бўшлиқлардан чиқарилиб, яна тўлдирилиши мумкин.

Цеолитлар бошқа моддаларни ютиш (адсорбциялаш) хусусиятига эга. Буларнинг баъзилари эритмалардаги ионларни ўз таркибидаги ионларнинг эквивалент миқдорига алмаштириш хусусиятига эга бўлади. Цеолитлар турли катталикдаги молекулаларни ажратиш хусусиятига эгалиги туфайли молекуляр элаклар сифатида қўлланилади. Му- ҳим цеолитлардан бири натролит - Na_2 $[Al_2 Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ бўлиб, саноат ва халқ хўжалигининг кенг соҳаларида ишлатилади.

Синтетик цеолитлар олиш мақсадида натрий силикат ва алюминат аралашмаси 80-100°С да кристалланади. Кристалитга 15-20 % ёпишқоқ лой қўшилади ва

диаметри 2-4 мм бўлган цеолитдоналари тайёрланади. Катион алмашиниши натижасида ($CaCl_2$ эритмасида) натрий формасидан кальций формасига ўтиши мумкин бўлади. Пермутит номли алюмосиликатлар буғ қозонларида ишлатиладиган сувни юмшатиш мақсадида қўлланилади (сувдаги кальций ўрнини натрий эгаллайди):

$2Na\,[Al\,Si_2O_6] + Ca^{2+} = Ca\,[Al\,Si_2O_6] + 2Na^+$

Ҳосил бўлган кальцийли пермутитни NaCl эритмасига туширсак, у қайтадан ўзининг дастлабки натрийли формасига ўтади:

$Ca\,[Al\,Si_2O_6] + 2NaCl = 2Na[Al\,Si_2O_6] + CaCl_2$

Цеолитларга ион алмаштиргичлар деб қараш мумкин. Оддий цеолитларда $Si\,O_2$ нинг Al_2O_3 га мол нисбати 1 дан 2 гача бўлади. Бу нисбат кислоталарга чидамли цеолитларда (эрионит, морденит, клиноптилолитда) 6 дан 10 гача бўлади. Цеолитлар моддаларни қуритишда, аралашмаларни ажартиш, ионалаштиргичлар, катализатор сифатида қўлланилади.

<u>Кремнийнинг водородли бирикмалари (Силанлар)</u>. Умумий формуласи $Si_нH_{2н+2}$ бўлиб, н= 1 - 8. Булар кремневодородлар деб ҳам аталади (углеводородларга ўхшаш): SiH_4 - моносилан, Si_2H_6-дисилан, Si_3H_8 трисилан, Si_4H_{10}- тетрасилан ва шу кабилар. Si - Si боғи C - C боғига нисбатан анча кучсизлиги сабабли кремний атомлари ўзаро узун занжирли (-Си-Си-Си) бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятига эга эмас. Силанлар углеводородларга қараганда бирмунча беқарор. дастлабки икки вакили газ, қолганлари енгил учувчан заҳарли суюқликлар бўлиб, сув таъсирида парчаланади. Спирт, бензин, олтингугуртда, водородда эрийди, кислоталар билан (HCl бундан мустасно) реакцияга киришмайди, галогенлар билан портлаб реакцияга киришади, ишқорлар билан бирикади.

Моносилан - SiH_4 триэтоксиланни 20 - 80°C да натрий иштирокида парчалаб олиниши мумкин. Уни металлар силицидларига кислота ёки ишқорлар таъсир эттириб олиш ҳам мумкин:

$Mg_2\,Si + 4HCl = Si\,H_4 + 2\,MgCl_2$

Моносилан ҳавода ўз-ўзидан оксидланиб (ёниб), кремний диоксид билан сувга айланади:

$Si\,H_4 + 2O_2 = SiO_2 + 4H_2O$

Сув таъсирида эса кремний диоксид билан водород ҳосил бўлади:

$Si\,H_2 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$

Ушбу реакция ишқорий муҳитда яна ҳам тезроқ боради:

$SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2\,SiO_3 + 4H_2$

Кремнийнинг электромусбат элементлар, асосан, металлар билан ҳоСил қилган бирикмалари салицидлар дейилади. Ишқорий ва ишқорий-ер металлари, мис ва рух гурухчалари металлари билан берган салицидлари сув билан парчаланади,

кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади. Ҳавода қиздирилганда ва галогенлар буғлари таъсирида алангаланади. Буғ ҳолдаги ёки эритилган олтингугурт, фосфор, селен ва теллур билан реакцияга киришади.

Металларнинг салицидлари кремний ва метталлар аралашмаларини қиздириш (500-1200^{o}C), металлар оксидларини Si ёки SiO_2 билан аралаштириб қиздириш, металларни $SiCl_4$ ва H_2 билан реакцияга киритиш ёки K_2SiF_6 ҳамда металлар оксидлари аралашмасини электролиз қилиш йўли билан олинади. Темир, марганец, бор салицидлари, волфрам ва молибден дисалицидлари ана шундай усул билан тайёрланади ва кўплаб ишлатилади.

Салицидлар керметлар компоненти, иссиқлик ва коррозияга чидамли футеровкалар тайёрлаш учун хомашё ҳисобланади.

<u>Кремнийорганик бирикмалар. Силиконлар</u>. Молекуласида битта ёки бир нечта кремний атоми углерод атоми билан тўғридан тўғри ёки бошқа элементлар атомлари орқали боғланган бирикмалар бўлиб, моносилан ҳосилалари сифатила қаралади. Кремнийорганик бирикмаларда барча ўринбосарлар кўрсатилади:

$(CH_3)_2SiClH$ - диметилхлорСилан

$Cl_2SiCH_2SiCl_3$ - бис - (трихлорСилил) метилен

Мономер ҳолдаги кремнийорганик бирикмалар элемент ҳолдаги кремнийни ёки $SiCl_4$, $HSiCl_3$ ёки Si_2Cl_6 ни органик бирикмалар билан реакцияга киритиш асосида ҳосил қилинади. Булар кремнийорганик полимерлар (Силиконлар) олишда хос ашё бўлиб хизмат қилади.

Кремнийорганик полимерлар мономерларни полимерлаб (масалан, анион полимерланиш йўли билан), гидролитик поликонденсатциялаб ёки шунга ўхшаш бошқа йўллар билан олинади.

Молекуляр массалари юқори бўлади. Кремнийорганик бирикмалардан бўлган полидиметилсилоксаннинг молекуляр масса Si 2 800000 га боради.

Кремнийорганик бирикмалар ниҳоятда қимматли ва ўзига хос хусусиятларга эгалиги билан ажралди. Ўта паст температура таъсирига ҳам, юқори температурага ҳам бардош бера олувчи полимерлар кремнийорганика маҳсулидир. Кейинги йилларгача табиий каучук резина саноати учун энг яхши хос ашё ҳисобланар эди. Лекин ҳозир табиий каучук техника талабларига тўлиқ жавоб бера олмай қолди. -60^{o}C температурада табиий каучук таёқ каби мўрт бўлиб қолади - сал букилса синиб кетаверади. Ваҳоланки, кремнийорганик силикон, каучук 70-80^{o}C дан то 500-600^{o}C иссиқгача чидай олади.

Кремнийорганик бирикмалар фақат қаттиқ ҳолдагина эмас, балки суюқ ҳолда ҳам ишлатилиши мумкин. Суюқ ҳолдаги бирикмалар ҳам кўпгина қимматли хоссаларга эга. Масалан, махсус кремнийорганик суюқлик билан ишланган автомобил ойнаси сув юқтирмайди, доимо тоза турадиган бўлиб қолади. Маълумки, чинни, ойна, ёғоч керамикадан ясалган буюмлар нам ҳолида электр

токини ўтказиш хоссасига эга. Агар улар юпқа кремнийорганик плёнка билан қопланса, изоляторлик хоссаси ҳар қандай шароитда ҳам ўзгармайдиган бўлиб қолади. Масалан, пальто материаллари кремнийорганик суюқликлар билан ишланганда кўриниши ўзгармайди.

Этилсилоксан суюқлиги қоғоз, картон, газмол ва бошқа нарсаларга юпқа плёнка сифатида қопланганда уларга сув таъсир этмайдиган бўлади. Шу йўл билан нодир китоблар, қўлёзма ва ҳужжатларни узоқ вақт сақлаш мумкин. Бу суюқликларнинг яна бир ажойиб хусусияти шундан иборатки, улар буюмлардаги майда тешикчаларни бекитмайди. Шундай қилиб, кремнийорганик полимерлар билан қопланган буюмлардан ҳаво бемалол ўтаверади, сув эса асло ўтмайди. Бу суюқлик билан ишланган газмол ва бошқа буюмлар жуда майин ва ялтироқ бўлади. Кремнийорганик полимерлар нон ёпиш саноатида ҳам кенг қўлланилмоқда. Кремнийорганик полимер материалларга қуёш нури, озон ва жуда кучли кислота ҳамда ишқор таъсир этмайди. Кремнийорганик полимерларнинг хизмат даври органик полмерлар хизмат давридан камида беш-ўн баравар кўпдир. Кремнийорганик полимерларнинг кўплари очиқ алангада ёнмайди. Улардан ўт ўчирувчилар, металлурглар, кимё саноати ходимлари учун кийим-кечаклар, кабеллар, электрогенераторлар, трансформатор ва электротехника асбоб-ускуналарини тайёрлашда муваффақият билан фойдаланилмоқда. Кремнийорганик бирикмалар билан қопланган металл зангламай, унинг хизмат даври бир неча ўн баравар ортади. Кремнийорганик бирикмалар асосида яратилган лаклар жуда юқори температура таъсирига чидамли бўлиб об-ҳаво ўзгаришлари, намлик ва турли реагентларга бардош бера олади.

Кремнийорганик бирикмалар медицина ва фармацевтикада кўплаб қўлланила бошланди. Улардан ясалган тиш протезлари нам тортмайди ва овқат юқларини тутмайди.

Кремнийорганик бирикмалар энг қимматли ярим ўтказгич бўлгани сабабли радиотехника саноатида ҳам кенг ишлатилади. Гугурт қутичасидек келадиган чўнтак радиоприёмникларидан тортиб, космик кемаларда қўлланилаётган радиоприёмникларда ҳам ана шу ярим ўтказгичлардан фойдаланилмоқда.

Кремнийнинг галогенли бирикмалари. Кремний галогенлар билан осон реакцияга киришади. Кремний галогенидлардан $SiCl_4$ билан SiF_4 муҳим аҳамиятга эга. $SiCl_4$ қуйидаги реакциялар асосида олинади:

а) $2FeSi + Cl_2 \xrightarrow{180\text{-}200\ C} \cancel{2\ Si}\ Cl_4 + 2\ FeCl_3$

Ушбу реакцияда Si_2Cl_6 ва Si_3H_8 лар ҳам ҳосил бўлади.

б) $SiO_2+2Cl_2+2C = SiCl_4+2CO$

$SiCl_4$ -57°C да қайнаб, - 68°C да қотадиган рангсиз суюқлик, зичлиги - 1,5237 (0°C). Сувда тез гидролизланади:

$SiCl_4+3H_2O = SiO_2 \times H_2O+4\ HCl$

асосан кремнийорганик бирикмалар синтезида қўлланилади.

SiF_4- флюорит H_2SO_4 билан кремний диоксиднинг ўзаро таъсиридан олинади:

$SiO_2+ CaF_2 + 2H_2SO_4 = SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$

SiF_4 ўткир ҳидли рангиз газ бўлиб, сувда гидролизланади. Спирт ва ацетонда эрийди. Фторсиликатларни термик парчаланади. SiF_4- гексафторсиликат кислота $H_2[SiF_6]$ ва анорганик фторидлар олишда хом ашёдир.

Гексафторсиликат кислота SiF_4 гидролизидан ҳосил бўлади. Бу кислота эркин ҳолда турганда HF билан SiF_4 га парчаланади. Сувли эритмасида барқарор, икки негизли кучли кислоталардан ҳисобланади (0,1 н эритманинг диссоциланиш даражаси 76,0 % га тенг). SiF_6^{2-} - октаэдрик тузилишга ($sp^3 d^2$ - гибридланишга) эга.

Гексафторсиликат кислотанинг анчагина тузлари (фторсиликатлар) маълум. Буларнинг кўплари сувда яхши эрийди, фақат натрий, калий, рубидий, сезий ва барий фторсиликатлари кам эрийди.

Гексафторсиликат кислота ва унинг баъзи бирикмалари дезинфекциялаш ишларида ёғоч консервенти сифатида, шиша тайёрлашда, тупроқларни мустаҳкамловчи реагент сифатида ва бошқа соҳаларда қўлланилади.

Кремний карбид (карборунд) SiC - қаттиқ, қийин эрийдиган модда. Унинг кристалл панжараси олмосникига ўхшашдир. Кремний карбид электр печларда кремний диоксидни улгерод билан юқори температурада қиздириб олинади:

$3C+SiO_2 \overset{2300\ C}{=} SiC+2CO$

У кислород иштирокида эритилган ишқорлар билан тез реакцияга киришади. 600°C дан ошганда хлор билан реакцияга киришади, 1200°C дан юқорида эса гидролизланади.

Унинг қаттиқлиги олмосникига яқинлашади. Карборунд ярим ўтказгич хоссага эга. Тоза карборунд эса электр токини яхши ўтказади.

Абразив материал сифатида электр печларда, матритцалар тайёрлашда, ўтга чидамли буюмлар ишлаб чиқаришда, диод ва фотодиодларда кенг қўлланилади.

<u>Кремний ва бирикмаларининг қўлланилиши</u>. Улар техникада пўлат ва рангли металлар саноатида легирловчи қўшимча материаллар сифатида кенг ишлатилади. Тоза кремний электротехника ва электроникада диодлар, транзисторлар, юқори вольтли тиристорлар фото- ўзгартиркичлар сифатида қўлланилади. Қотишмалар тайёрлашда ҳам кремний хизматидан фойдаланилади. Шиша толалар, ситаллар, чинни, цемент керамика буюмлар ва бошқа юзлаб хил материаллар дунёда йилига млн тонналаб ишлаб чиқарилади. Алюмосиликатлар, кремний оксидлари, цеолитлар ва бошқа ўнлаб хил мураккаб таркибли бирикмалар турли саноат реакцияларида катализатор бўлиб хизмат қилмоқда. Кремнийорганик бирикмалардан сув ости кабелларида, кимёвий реакторларни

хайдовчи насос ва трубалар тайёрлашда, сунъий қон томирлари ва клапанлар ясашда кенг фойдаланилаётганлиги маълум. Кремний карбид бурғулаш ишлари, станоксизлик, ойнасозлик, дурадгорлик ва бошқа соҳаларда ишлатилмоқда.

Кремнийнинг кўп бирикмалари минерал хом ашёдир. Улар йилига млн тонналаб қазиб олинмоқда ва қўлланилмоқда. Бўёқлар, пигмент ва бошқа шу каби маҳсулотлар ҳам халқ хўжалигида кенг ишлатилади. Тарихий обидаларимиздаги архитектура деталлари, бўёқларни минг йиллар давомида ўзгартмай сақлаб келаётган глазур қопламалари ҳам кремний бирикмалари асосида тайёрланган.

Кремнийли бирикмаларни асосида олинадиган қурилиш материалларидан энг аҳамиятлиси шиша маҳсулотидир. Шиша тиниқ аморф модда, унинг турлари жуда кўп бўлиб, асосийси оддий шишадир. Оддий шиша қуйидагича реакция асосида хосил қилинади:

$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 \xrightarrow{t^\circ} Na_2O \bullet CaO \bullet 6SiO_2 + 2CO_2$– **оддий шиша**. (дераза ва бутилка шиша Si) Ҳарорат 1000^0C

Кремнийнинг кўпгина тузлари мавжуд бўлиб эрийдиган шишалар деб аталади: K_2SiO_3 Na_2SiO_3

Кварц шиша . Тоза қумдан тайёрланади. У ультрабинафша нурларни яхши ўтказади. Шунинг учун кварц шиша медицинада ва кинога олишда ишлатиладиган ультрабинафша нур берувча лампаларни тайёрлашда ишлатилади.

Рангли шишалар. Шишага CoO қўшилса кўк рангли, Cr_2O_3 қўшилса яшил рангли , FeO қўшилса тўқ яшил рангли , Cu_2O қўшилса қизил рангли, ZnO қўшилса шиша, MnO_2 қўшилса бинафша рангли шишалар ҳосил бўлади. Олтин заррачалари қўшилса **ёқут шиша** (фақат қизил нурни ўтказадиган) ҳосил бўлади. Хрустал (биллур) шиша тайёрлашда PвO қўлланилади. Оптик шиша PbO, BaO, B_2O_3 оксидлари қўшиб олинади. Волфрам, молибден оксидлари қўшилса, юқори ҳароратга чидамли шиша ҳосил бўлади. Ишқорий металлар оксидлари Li_2O, Cs_2O билан алюминий оксиди қўшиб турли хоссали “Ситаллар” – кристалл шиша олинади. Ситаллардан найлар, электроизоляторлар, телескоплар, кимёвий реакторлар, уй-рўзғор буюмлари тайёрланади.

Керамика. Сопол идишлар, ғишт, череписа, сопол қувурлар, кимё саноатида ишлатиладиган ўтга ва кислотага чидамли сопол материаллар, фаянс ва чинни ишлаб чиқарадиган саноат *керамика саноати* дейилади. Керамика саноатининг асосий хом ашёси, тупроқ, кварц, қумли тупроқ – каолиндир. Керамика қурилиш материаллари олишда асосан қуйидаги реакцияларга асосланади:

$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) = 3Al_2O_3 + 2SiO_2 + 4SiO_2 + 2H_2O$

$3Al_2O_3 + 2SiO_2 = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

XV асрда, яни Улуғбек даврида Самарқандда чинни ишлаб чиқарилган.

Европада биринчи чинни завод 1706 йилда Германияда қурилди.

Сопол идишларнинг сиртини сирлаш учун ўчоққа ош тузи ташланади. Ош тузининг буғи идиш сиртида SiO_2 билаб бирикиб, силикат ҳосил қилади, бу силикат (***глаузер дейилади***) идиш сиртидаги ковакларни тўлдиради.

Фаянс ва чинни тоза каолин (оқ тупроқ) дан ишланади.

Цемент. Цемент каолин ва оҳактошдан тайёрланади. Аралашма 1400^o – 1600^{o}C атрофида бўлади. Цемент аввал совутилиб, сўнгра талқон қилинади. 200^{0}C дан 1450^{0}C гача ораликда тутиб турилади. Печда 4 та оксид: CaO; SiO_2; Al_2O_3 ва Fe_2O_3 аралашмаси ҳосил бўлади.

Печда каолин оҳактош билан реакцияга киришиб кальций силикат ва кальций алюминат ҳосил қилади. Демак, цемент белит-$2CaO \cdot SiO_2$ ёки алит-$3CaO \cdot SiO_2$; $3CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ дан иборатдир. Цементни қотиш вақтида қуйидаги жараён содир бўлади :

$2CaO \cdot SiO_2 + 5H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O + Ca(OH)_2$

$Ca_3(AlO_3)_2 + 6H_2O = Ca_3(AlO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$Ca_2SiO_4 + 4H_2O = Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O$

Цемент заводалари Оҳангарон, Қувасой, Жиззаз, Навои, Сурхондарё, Бекобод шаҳарларида бор. Навоийда 1961 йилда қурилган.

Цемент маркалари: 200, 250, 300, 400, 500 ва 600. Шу цемент асосида тайёрланган ва 28 кун қотириб қўйилган қотишманинг ҳар 1 см^2 сирти 200, 250, 300, 400, 500 ва 600 кг юкни кўтара олади.

Юқори ҳароратга чидамли махсус ғиштлар ишлаб чиқариш учун 93-96% SiO_2; 4-7% CaO ва бошқа қўшимчалари бўлган хом-ашё 1300-1400^{0}C да пиширилади.

Кремний ва унинг бирикмалари асосида силикат саноатини ривожлантиришда республикамиз олимларининг ҳиссалари каттадир. Жумладан, проф. А.Ҳ.Исмоилов шогирдлари билан биргаликда маҳаллий хом-ашё минерал бойликлари асосида нафис, мустаҳкам ва нисбатан пастроқ температурада пишадиган чинни буюмлар олиш технологиясини яратиб, ишлаб чиқаришга жорий қилинди. Халқ хўжалигининг турли соҳаларида ишлатиладиган янги сопол ва керамик маҳсулотлар олиш технологиясини яратишда эса олимлардан Ф.Х.Тожиев, Н.А.Сирожиддинов, А.М. Эминовларнинг ишлари таҳсинга лойиқдир. Республикамизда цемент ишлаб чиқариш саноатини ривожлантиришда ҳамда турли хил чиқиндилардан рангли, оқ, декоратив ва махсус цементлар ишлаб чиқаришда Й.Тошпўлатов, И.С.Кансеполский ва Т.А.Отақўзиев олиб борган илмий ишлари катта аҳамиятга эгадир. Шиша ва шиша маҳсулотлари рангли ва техник шиша олиш технологиясини яратишда А.А.Исматов, С.Косимова, М.Х.Арипова ҳамда бошкаларнинг илмий-тадқиқот ишлари аҳамиятли бўлди ва саноатда қўлланилишга олиб келди. Ўзбек олимлари ишламалари лазер техникаси учун зарур бўлган шишанинг янги тури билан бойитилди.

15.3 Германий, қалай, қўрғошин

Элементларнинг умумий характеристикаси, табиатда учраши. Германийдан қўрғошинга ўтган сари бу элементларнинг металлик хоссалари ортиб боради. Ушбу қонуният элементларнинг физик ва кимё хоссаларида ҳам намоён бўлади. Германийнинг ўзи кўпроқ қўлланилади, бирикмалари эса унчалик кўп ишлатилмайди. Қалай ва қўрғошин бирикмаларидан бўлган $SnCl_2$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, SnO_2, $SnCl_2 \cdot 5H_2O$, $SnSO_4$, PbO, Pb_3O_4, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, $Pb(C_2H_5)_4$ саноат аҳмиятига эга.

Германий ер қобиғида $1{,}0 \cdot 10^{-4}$%, қалай $4 \cdot 10^{-3}$%, қўрғошин $1{,}0 \cdot 10^{-4}$% учрайди. Булар нисбатан кам тарқалган элементлардан ҳисобланади. Д.И.Менделеев германий элементи хоссаларини очилмасидан илгари башорат қилган эди (1871). Германий манбаи сифатида унинг сулфиди GeS_2- ва баъзи тошкўмирларнинг кулидан фойдаланилади.

Қалай ва қўрғошиннинг касситерит (қалайтош) - SnO_2, галенит (қўрғошин ялтироғи) - PbS, англезит - $PbSO_4$, серуссит - $PbCO_3$ ва крокоит - $PbCrO_4$ лари табиатда учрайди[75].

Олиниши. $GeCl_4$ ни гидролизлаб GeO_2 ҳосил қилинади, кейин у қуритилади ва водород билан ($600\text{-}700^0$C) қайтарилади:

$$GeO_2 + 2\ H_2 = Ge + 2\ H_2O$$

Германий концентрати хлорид кислотаси билан оксидланувчи иштирокида парчаланганда ҳам германий ҳосил бўлади. Тоза германий зоналаб эритиш йўли билан (1000^o C атрофида) вакуумда монокристалларини ўстириб ҳосил қилинади.

Қалай билан қўрғошин олишда аввал табиий рудалар флотация усули билан бойитилади. Сўнгра металлар қуйидаги реакциялар ёрдамида ажратиб олинади:

$$SnO_2 + 2\ C \longrightarrow Sn + 2\ CO$$

$$2PbS + 3O_2 \longrightarrow 2PbO + 2SO_2$$

$$PbO + CO \longrightarrow Pb + CO_2$$

Кўп миқдордаги қалай ишлатиб бўлган консерва банкаларини хлор билан қайта ишлаб олинади.

Хоссалари. Германий металл ялтироқлигига эга мўрт модда. Қалай билан қўрғошин эса осон суюқланувчан юмшоқ металлардир. Қўрғошин зангори бўлиб товланади, қалай оқ ва кулранг бўлади. Оқ рангли қалай олмос каби тузилишга эга, кулранг қалай эса $13{,}2^o$C дан паст барқарор бўлиб, ярим ўтказгичлик хоссасини намоён қилади. Кулранг қалай оқ ранглигидан фарқ қилиб қаттиқ ва мўртдир. Қалайнинг учинчи шакли 161^oC дан юқорида мавжуд бўлади.

[75] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 384 p.

Суюқлантирилган қалай совутилаётганда металлнинг силлиқ юзаси маълум бир пайтда хиралашиб қолиши унинг шакл ўзгаришига хос белгисидир. Озгина миқдордаги кулранг қалай оқ рангли металл устига қўйиб қўйилганча тезда унинг ҳаммаси кулранг кукун ҳолидаги қалайга айланиб қолади. Бу ҳодисани илгари "қалай вабоси" дейишган. Бу ерда озгина миқдордаги кулранг қалай кристалл "хамиртуруш"лик ролини ойнайди. Қалай идишларнинг кукунга айланиб қолиши ҳаммани ҳайратда қолдирарди.

Элемент атомларининг электрон қобиқлари асосий ҳолатда қуйидаги конфигурацияга эга бўлади:

Ge – $3d^{10.}\ 4s^{2.}\ 4p^2$; Sn – $4d^{10.}\ 5s^{2.}\ 5p^2$; Pb – $5d^{10.}\ 6s^{2.}\ 6p^2$

Ушбу элементларнинг +4 га тенг юқори оксидланиш даражасига эга бўлиши кимёвий боғлар вужудга келишида ташқи қаватдаги барча электронларнинг иштирок этаётганлигини билдиради.

Ge^{+2} кучли қайтарувчи бўлса, Pb^{+4} кучли оксидловчи. PbI_4 ёки $PbBr_4$ каби бирикмалар бўлмайди. $PbCl_4$- жуда ҳам беқарор бирикма[76].

Pb^{+4} нинг оксидловчилик хусусиятининг юқорилиги қўрғошин аккумлятори ишида яққол намоён бўлади.

$$\mathbf{Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2\ H_2O}$$

Бу ерда қўрғошин анод, қўрғошин диоксид катод бўлиб хизмат қилади. Оксидловчи бўлмаган кислотасилар билан германий реакцияга киришмайди, қалай ва қўрғошин эса реакцияга киришади, бунда водород ажралиб чиқади. Германий, қалай ва қўрғошин оддий шароитда оксидловчилар йўқлигида ишқор эритмалари билан реакцияга киришмайди. Аммо шу пайтда реакцион муҳитга бироз H_2O_2 киритилса, уларнинг эриб комплексларга айланганлигини аниқлаш мумкин. Бунда қуйидагилар ҳосил бўлади:

$K_2[Ge(OH)_6]$, $K_2[Sn(OH)_6]$ ва $K_2[Pb(OH)]$.

Металлорганик бирикма ва металл галогениди алмашиниш реакциясига киришади деб қараш мумкин. Металлорганик бирикма, галогенид таркибидаги марказий атом (германий)га нисбатан, электромусбат металл (алюминий) атомига эга бўлгани учун реакция қуйидагича боради[77]:

$$3GeCl_4 + 2Al_2(CH_3)_6 \rightarrow 3Ge(CH_3)_4 + 4AlCl_3$$

Электроманфийлик қийматлари тахминан тенг бўлган ҳолларда, нисбатан юмшоқ бўлган элемент органик группа билан, нисбатан қаттиқлари эса фторид ёки хлорид билан бирлашишладилар деб таҳмин қилиш мумкин. Бинобарин,

[76] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 392 p.

[77] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 393 p.

электроманфийлик қийматлари ёки “юмшоқ- қаттиқлик” ка кўра фикр билдиришда эҳтиёткорроқ бўлиш керак, негаки реакциянинг эримайдиган маҳсулоти ёки реагент натижани ўзгартириши мумкин, қуйидаги реакциядаги каби(бу ерда сол= ТГФ, яъни тетрагидрифуран):

$$SnPh_4(sol) + HgBr_2(sol) \rightarrow HgPhBr(тв.) + Ph_3SnBr(sol)$$

Бунда тетрагидрофуранда эримаслиги аён бўлади.

Қиздирилганда галогенлар, кислород ва олтингугурт билан реакцияга киришади:

$Ge + 2Cl_2 = GeCl_4$	(Sn)	+4
$Pb + Br_2 = PbBr_2$		+2
$Pb + S = PbS$		+2
$Sn + S = SnS$		+2
$Sn + 2S = SnS_2$		+4

Ge ва Sn қиздирилганда ишқорлар билан таъсирлашади:

$Sn + 2KOH + 4H_2O = K_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$

$Ge + 2KOH + 2H_2O_2 = K_2[Ge(OH)_6]$

Sn ва Pb кислоталарда эрувчан:

$Sn + 2HCl = 2SnCl_2 + H_2$ (Pb ?)

Ge, Sn, Pb

$3Pb + 8HNO_{3\ (30\%)} = 3Pb^{II}(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

$Ge + 4HNO_{3\ (конц)} = Ge^{IV}O_2 + 4NO_2 + 2H_2O$

Ge, Sn, Pb

$2K + 5Pb + 2en \xrightarrow{NH_3} [K(en)]_2Pb_5$



Sn_9^{3-}
Ge_9^{3-}
Ge_9^{2-}



Ge_9^{4-}
Sn_9^{4-}



Pb_5^{2-}
Sn_5^{2-}

<u>Бирикмалари.</u> Германий, қалай ва қўрғошин водород билан бирикмайди. Элементлар гидридлари билвосита йўллар билан олинади[78].

Германоводород (герман) қуйидаги реакция ёрдамида олинади:

$Mg_2Ge + 4HCl = GeH_4 + 2\ Mg\ Cl_2$

[78] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 393 p.

GeH_4 - газ, - 88,5°C да суюқланади, -165°C да қотади. Ge_2H_8 ва Ge_3H_8 суюқликлардан иборат бўлиб полимер ҳолдаги германий гидридлари:(GeH)x ва (GeH_2)x лар ҳам маълум.

Қалай гидрид SnH_4 газдан иборат бўлиб, беқарор модда. Қўрғошин гидрид жуда беқарор бўлганлиги сабабли уни эркин ҳолда олиб бўлмайди.

Оксидлари GeO_2, SnO_2 ва PbO_2 турли йўллар билан ҳосил қилинади. Дастлабки икки оксид элементларни кислород билан оксидлаб олинади. Қўрғошин диоксид- PbO_2 қўрғошин ацетат ёки сурик (Pb_3O_4)дан турли реагентлар ёрдамида синтез қилинади.

PbS_2 - қора жигарранг кукун бўлиб, кучли оксидловчилар қаторига киради. У билан реакция киритилганда ёниб кетади, натижада PbS ва $PbSO_4$ аралашмаси ҳосил бўлади. Pb_3O_4 сувсиз сирка кислотаси билан реакцияга киритилганда қўрғошин диацетат-$Pb(CH_3COO)_2$ ва тетраацетат- $Pb(CH_3COO)_4$ ҳисол бўлади.

Германий (қалай, қўрғошин) оксид ишқорлар билан реакцияга киришиб, гидроксогерманат (гидроксостаннат, гидроксоплюмбат) ҳосил қилади[79]:

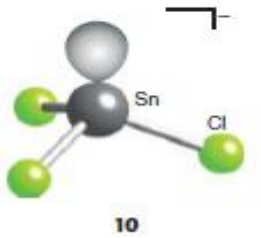
$GeO_2 + 2KOH + 2H_2O = K_2[Ge(OH)_6]$

Ушбу элементларнинг оксидларига мос келадиган кучсиз германий, қалай ва қўрғошин кислотасилари маълум. Оксидларда доимо боғланган сув молекулалари бўлгани учун (EO_2 x H_2O), буларни бир вақтнинг ўзида кислотасилар деб ҳисоблаш ҳам мумкин. Одатда, $GeO_2 \cdot x\ H_2O$) ни германий кислотаси, $PbO_2 \cdot x\ H_2O$ ни эса қўрғошин диоксиди деб белгилаш қабул қилинган. $SnO_2 \cdot x\ H_2O$ учун а ва б шакллар маълум. а - $SnO_2 \cdot x\ H_2O$ ишқор ва кислотасиларда эрийди, б -$SnO_2 \cdot x\ H_2O$ эса уларда эримайди. Маълум вақт ўтиши билан а -кислотаси зарралар агрегатланиши ҳисобига б- кислотага ўтади (кислотаси қолдиғи эскиради).

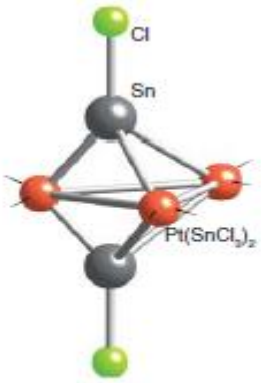
Германий ва қалай галогенидлари оддий моддаларнинг ўзаро таъсиридан олинади. $GeOCl_2$ билан $SnCl_4$ - оддий шароитда суюқликлар бўлиб, сувли эритмаларида гидролизланади. $SnCl_4$ гидролизида кўп ядроли гидрокомплекслар ҳосил бўлади.

Қалай ва қўрғошин бирикмалари учун +2 ва +4 оксидланиш даражаси характерли. $SnCl_4$ кислотали муҳитда $[SnCl_5]^-$ ва $[SnCl_6]^{2-}$ комплекс ионларини хосил қилади. Sn(II) нинг тригалогенидли $[SnCl_3]^-$ типидаги комплекслари сувли ва сувли бўлмаган эритмаларда олинади. Унинг пирамидасимон тузилиши (10) эркин электрон жуфтлик мавжудлигидан далолат беради. $[SnCl_3]^-$ d-металл ионлари учун донор сифатида хизмат қилиши мумкин. Масалан, $Pt_3Sn_8Cl_{20}$ таркибли – қизил кластери тригонал-бипирамидал тузилишга эга (11).

[79] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 397 p.



10



11

Сувсиз $SnCl_4$ ҳавода парчаланиш ҳисобига тутунланади ва кристаллогидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ҳосил қилади[80]. Эркин орбиталарга эга бўлган $SnCl_4$ Люис кислотаси бўлиб, аддуктлар ҳосил қилади. $GeCl_2$ бирикмаси $GeCl_4$ дан олинади. $SnCl_2$ билан $PbCl_2$ лар металл ёки уни оксидини қайноқ HCl да эритиш йўли билан олинади. $SnCl_2$ кучли қайтарувчи бўлиб, олтин ва симобни ажратишда, $SnCl_4$ олишда, асидокомплекслар ҳосил қилишда ишлатилади.

Германий гидроксид $Ge(OH)_4$ ва қалай гидроксид $Sn(OH)_4$ амфотер-гидроксидлар, аммо уларда кислотасили хоссалар равшан намоён бўлади. $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ ва $Pb(OH)_2$ - амфотер моддалар бўлиб, да асосли хоссаси кучлироқ намоён бўлади.

Германий, қалай ва қўрғошин сулфидлар ёки дисулфидлар элементларнинг олтингугурт билан тўғридан-тўғри бирикишидан ёки галогенли бирикмаларга H_2S таъсир эттириш йўли билан олинади:

Sn + C = SnC

$SnCl_2$ + H_2 S = SnS + 2 HCl

H_2 [$GeCl_6$] + 2 H_2S = GeS_2 + 6HCl

GeS_2 -- оқ - сариқ рангли модда. Майда қалай, олтингугурт ва аммоний хлоридни қўшиб қиздириш натижсида ҳосил бўлган бирикма "бронза" бўёғи тайёрлашда ишлатилади. Қўрғошин дисулфид аммоний тиостаннат олишда хом ашё ролини бажаради:

$SnS + (NH_4)_2 S = (NH_4)_2 SnS_2$

Бу реакциядан аналитик кимёда ионини бошқа катионлардан ажратиш мақсадида фойдаланилади. Қалай моносулфид SnS консентрланган HCl да ва бошқа оксидловчи кислотасиларда эрийди. GeS - металл ялтироқликка эга, 615° С да эрийди, сувда эримайди. PbS- қора рангли модда, 1120°С да эрийди, ярим

[80] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 393 p.

ўтказгич хоссага эга. У водород пероксид билан реакцияга киришиб, оқ рангли қўрғошин сулфат ҳосил қилади[81]:

$PbS + 4\ H_2O_2 = PbSO_4 + 4\ H_2O$

Ушбу реакциядан қадимий амалий санъат асарларини реставрация қилишда фойдаланилади. $SnSO_4$ - эрувчан модда бўлиб, кенг қўлланилади.

IV-гуруҳнинг бош гуруҳчаси элементларидан углерод билан кремний металлмаслар, қалай билан қўрғошин типик металлардан ҳисобланади. Булар орасида бўлган германий соф металл, аммо у амфотер хоссаларга эга. Қаторда германий, қалай ва қўрғошин икки валентли бирикмалрини барқарорлиги Ge дан Pb га қараб ортиб бориши маълум. Умуман олганда, икки валентли қўрғошин бирикмалри кўпроқ ва барқарор бўлади. Тўрт валентли қўрғошин бирикмалари кучСиз кислотаси хоссаларига, икки валентли бирикмалари эса асос хоссаларига эгалиги ҳам бу борада роль ойнайди. Шундай қилиб, германийдан қўрғошинга томон элементлар атомларининг радиуси катталаша боради, бу эса металлмас хоссаларнинг камайиб, металлик хоссаларнинг камайиб, металлик хоссаларнинг кучайишига олиб келади. Бу қонуният элементларнинг физик хоссаларида ҳам, кимёвий хоссаларида ҳам ўз аксини топади.

Ишлатилиши. Германий ярим ўтказгич материал, диодлар, транзистор, термо- ва фоторезисторларда, қотишмалар тайёрлашда, линзалар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Германатлар ва германий - органик бирикмалар турли соҳаларда кенг қўлланилади.

Қалай кўпгина қотишмалар - латун, бронза, баббит, оқ тунука ва шу каби материаллар тайёрлашда уларга қўшилади. Электролизда, металлургияда, газларни тозалашда, фолга тайёрлашда, трубалар, бадиий баюмлар, шиша идиш-товоқлар ишлаб чиқаришда ва бошқа қатор соҳаларда кенг қўлланилади.

Қўрғошин электр кабеллар тайёрлашда, кимёвий аппаратларни қоплашда, ионлаштирувчи нурлардан сақловчи мосламалар ишлаб чиқаришда, нашриётларда ва аккумуляторлар саноатида кенг қўлланилади. Пигментлар (сурик Pb_3O_4, хром сариғи $PbCrO_4$ ва бошқалар) тайёрлашда, оптик шиша ва биллур ишлаб чиқаришда, ярим ўтказгичлар саноатида, ядро техникасида ҳамда бошқа соҳаларда қўрғошин ва унинг бирикмаларидан кенг фойдаланилади. Қўрғошиннинг органик бирикмалари (органоплюмбатлар) ҳам маълум. Қўрғошин йилига 3 млн т атрофида ишлаб чиқарилади.

Ташқи поғонаси: $ns^2\ np^2$

Оксиди $ЭO_2$

Гидриди $ЭH_4$

[81] D. Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, 405 p.

Кислотаси $H_2ЭO_3$

Оксидланиш даражаси -4, 0, +2, +4

С дан Pb ўтган сари - қайтарувчилик, металлик, оксидловчилик, электроманфийлик, электронга мойиллик камаяди. Атом радуси, ион радиуси,металлмаслик хоссаси ортади. Суюқланиш ҳарорати, қайнаш ҳарорати, ионланиш энергияси камаяди.

С →Si→Ge→Sn→Pb→ амфотер хоссага эга уларнинг бирикмалари ҳам амфотерлик ҳоссасини намоён қилади.

$CO_2 \rightarrow SiO_2 \rightarrow GeO_2 \rightarrow SnO_2 \rightarrow PbO_2$ оксидларининг кислоталик хоссаси камайиб асослик хоссаси ортади.

$CH_4 \rightarrow SiH_4 \rightarrow GeH_4 \rightarrow SnH_4 \rightarrow PbH_4 \rightarrow$ барқарорлик камайиб, беқарорлик ортади.

$Ge(OH)_2 \rightarrow Sn(OH)_2 \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow$ асослик хоссалари ортади.

$CF_4 \rightarrow CCl_4 \rightarrow CBr_4 \rightarrow CI_4 \rightarrow$ боғ узунлиги ортади, боғ барқарорлиги камаяди, боғ қутблилиги камаяди, беқарорлик ортади.

Углерод табиатда эркин ҳолда ҳам учрайди. Мисол олмос, графит, карбин.

Бирикмалари:

$CaCO_3$-оҳактош, бўр, мармар

$MgCO_3$- магнезид

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$- сода

$NaHCO_3$ ичимлик содаси

Na_2CO_3 кальцинациланган сода

$(CuOH)_2\ CO_3$ малахит

$FeCO_3$ сидерит

$BaCO_3$ витерит

$ZnCO_3$ гальмей

Табиатда 2 та барқарор изотоп ^{12}C , ^{13}C ва битта радиоактив изотопи ^{14}C мавжуд. ^{14}C- қадимги қазилма қолдиқлар ёшини аниқлаш учун ишлатилади. Ер пўстлоғининг 0,35% ни ташкил этади.

Углероднинг 4 хил аллотропик шакл кўриниши учрайди:

1) олмос - атом кристалл панжара, гибридланиш sp^3
2) графит - тўғри олтибурчак, ясси қатламлардан ташкил топган. Гибридланиш sp^2 бурчак 120^0
3) карбин - ярим ўтказгич хоссасига эга, чизиқли, гибридланиш sp бурчак 180^0
4) фулерин

Кимёвий хоссалари:

Одатдаги шароитда углерод анча инерт бўлади.

$C + 4HNO_{3(к)} \rightarrow CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$

$3C + 4HNO_{3(с)} \rightarrow 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$

$2C + 4H_2SO_4 \rightarrow 2CO_2 + 4SO_2 + 4H_2O$

$C + 2S \rightarrow CS_2$

$3C + 4Al \rightarrow Al_4C_3$

$C + O_2 \rightarrow CO_2$

$C + CaO \rightarrow CaC_2 + CO$

$C + H_2 \rightarrow CH_4$

$C + Cl_2 \rightarrow CCl_4$

$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$ (сув гази)

$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$

Fe → Zn → Cu→ Pb → Ag → Au оксидларини углерод ёрдамида қайтариб металлар олинади

$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$

$PbO_2 + 2C \rightarrow Pb + 2CO$

$2C + N_2 \rightarrow C_2N_2$

Бирикмаларининг кимёвий хоссалари:

$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$

$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$

$C_2N_2 + 2KOH \rightarrow KCN + KCNO + H_2O$

$C_2H_2 + H_2 \rightarrow 2HCN$

Оксидлари CO CO_2

Лабораторияда CO нинг олиниши:

$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$

$H_2C_2O_4 \rightarrow CO + CO_2 + H_2O$

Саноатда

$2C + O_2 \rightarrow 2CO$

$3Fe_2O_3 + C \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO$

$CO + NaOH \rightarrow HCOONa$

$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$

$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

$CO_2 + KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$

$CO_2 + KOH \rightarrow KHCO_3$

$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

$CO_2 + CaCO_3 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$

$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$

$6CO_2 + 12\ H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O$ (Фотосинтез реакцияси)

$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$

Кремний ер пўстлоғининг 27,6% ни ташкил этади. 1823 йилда Берцелиус томонидан Si олинган. Si -силиций-“лотинча”- тош сўзидан олинган. Табиий барқарор: ^{28}Si, ^{29}Si, Si 2 та аллотропик шакли мавжуд. Кристалл ва аморф.

$3\ SiO_2 + 4Al = 3Si + 2Al_2O_3$

$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$

$Si + 2C = SiC_2$

$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$

$Si + Mg = Mg_2Si$

$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + H_2$

Si фақат HF ва HNO_3 кислоталарида эрийди.

$3\ Si + 18HF + 4HNO_3 = 3H_2[Si\ F_6] + 4NO + 8H_2O$

$Mg_2\ Si + HCl = MgCl_2 + Si\ H_4$

$Si\ H_4 + O_2 = SiO_2 + H_2O$

$SiO_2 + NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$

$Si\ O_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$

$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SiO_3$

$SiC + 4NaOH + 2O_2 = Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$

Назорат учун саволлар

1. Углероднинг электрон формуласи асоси да кимёвий хоссаларининг намоён бўлишини тушунтиринг. Аллотропия нима?
2. Углероднинг физик ва кимёвий хоссаларини мисоллар келтириб тушунтиринг.
3. Углероднинг халқ хўжалиги ва қурилиш сохасидаги аҳамияти кандай бирикмалари мавжуд? Уларнинг олиниши ва хоссаларини характерланг.
4. Углерод карбидлари ва уларни аҳамиятини тушунтиринг.
5. Углероднинг галогенли бирикмалари тўғрисида фикр билдиринг, уларни тегишли реакция тенгламалари билан асосланг.
6. Қуйидаги оксидларнинг қайси бирида асослик хоссаси кучли бўлади: а) SnO; б) GeO; с) GeO_2; д) PbO_2; е) PbO.
7. Қалай (II) хлорид, қўрғошин (II) нитрат ва қўрғошин (II) сулфат тузларининг гидролизланиш реакция тенгламаларини ёзинг. Қайси туз кўпроқ гидролизланади? Нима сабабдан?
8. Ge, Sn ва Pbнинг суюлтирилган ва концентрланган HCl, H_2SO_4 ва HNO_3 ларга бўлган муносабатини ифодаловчи реакция тенгламаларини ёзинг.
9. Қуйидаги қаторда: а) қайтарувчилик хоссаси Ge(II), Sn(II), Pb(II); б) Ge(IV), Sn(IV), Pb(IV) қандай ўзгаради? Энг кучли қайтарувчи ва оксидловчини кўрсатинг.

10.Қуйидаги оксидларнинг тузилиш формулаларини ёзинг: PbO_2; Pb_2O_3; Pb_3O_4; SnO; SnO_2.

11.Қалай ва қўрғошиннинг электрон формулаларини ёзинг.

12.Германий гуруҳчаси элементлари хоссаларининг юқоридан пастга караб ўзгаришини тарифланг.

13.Элементлар оксидлари ва гидроксидларининг ўхшаш ва ўхшаш бўлмаган қандай хоссалар намоён қилади?

14.Элементлар қандай физик ва кимёвий хоссаларни намоён қилади?

15.Элементларнинг асосий бирикмалари ва уларни халқ хўжалигидаги аҳамиятини мисоллар асосида тушунтиринг.

16 БОБ. ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ I-Б ГУРУХ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Мис группачаси элементларига Си—мис, Ag—кумуш, Au— олтин киради. Бу группача элементлари атомларининг ташқи электрон қаватида s^1 -электронлар мавжуд бўлишига қарамасдан d- элементлар оиласига киради. Чунки бу элементларнинг валент электронлари фақатгина s- электронлар эмас, балки d-электронлари ҳамдир. Шунинг учун бу элементларнинг оксидланиш даражаси фақат +1 эмас, масалан, мисники +1, +2, олтинники +3, кумушники эса +1 га тенг барқарор бирикмалар. +1 валентли кумуш бирикмаларининг барқарор бўлишига сабаб, мис ва олтин элементлариникига қараганда электрон конфигурациясининг анча мустахкам бўлганлигидир.

Табиатда учраши. Мис табиатда, асосан Cu_2S - мис ялтироғи, $CuFeS_2$ -колчедан, Cu_2O -куприт, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ - малахит, соф кумуш, қўрғошин, мис, кадмий ва бошқа металларнинг сульфидли минераллари билан аралашган ҳолда ёки Ag_2S - аргенит, AgCl - кумуш хлорид минераллари ҳолида учрайди. Олтин бу группача

элементлари ичида энг тарқоқ ва нодир металл ҳисобланади. Шунинг учун олтин, асосан туғма ҳолда ёки AuTe - калаверит минерали ҳолида учрайди.

Олиниши. Таркибида мис бўлган рудалар флотация қилиб бойитилади. Ҳосил бўлган концентрат кислород атмосферасида туйдирилади. Концентрат таркибидаги темир оксидлари ва кераксиз жинслар шлак ҳолида ажратиб олинади. Таркибида мис кўп бўлган аралашма кислородли атмосферада қайтадан суюқлантирилади. Натижада мис рудасининг оксидланган кисми билан оксидланмаган кисми реакцияга киришиб хомаки мис қайтарилади. Ҳосил бўлган хомаки мис рафинация килиниб, электролиз натижасида мис метали ажратиб олинади:

$$2Cu_2O + Cu_2C = 6Cu + CO_2$$

Бундан ташқари, мис гидрометаллургия усулидаҳам олинади. Бу усулда таркибида мис бўлган руда қайноқ сульфат кислота ёки аммиакли аралашма билан ишланади. Натижада руда таркибидаги мис $CuSO_4$ ёки $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ҳолида эритмага ўтади. Эритмага темир таъсир эттириб ёки уни электролиз қилиб, эркин ҳолда мис метали ажратиб олинади.

Кумуш рудаси, асосан қўргошин рудалар билан аралашган ҳолда бўлади. Шунинг учун таркибида кумуш бўлган рудалар суюклантирилиб, усти очиқ ванналарда кислород таъсирида оксидланади. Натижада, қўргошин РЬО ҳолида суюклантирилган арлашма юзига қалқиб чиқади, кумуш эса оксидланмай металл ҳолида чўкмага тушади. Бундан ташқари, суюклантирилган рудаларга руҳ таъсир эттирилади. Кумуш рухда қўргошиндагига қараганда яхши эриб, чукмага тушади. Ҳосил бўлган чўкмадан дистилляция ёрдамида кумуш ажратиб олинади.

Сульфидли рудалардан кумуш ажратиб олишда, суюклантирилган массага натрий цианид таъсир эттириб, ҳосил бўлган кумушнинг комплекс бирикмаси рух билан қайтарилиб металл ажратиб олинади:

$$\mathbf{Ag_2S + 4NaCN = 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S}$$

$$\mathbf{2Na[Ag(CN)_2] + Zn = Ag + Na_2[Zn(CN)_4]}$$

Олтин, асосан куйидаги усуллар билан олинади:

1.Таркибида олтин бўлган қумдан олтинни ажратиб олиш учун кум бир неча боскичда ювилади. Натижада, солиштирма массаси кам бўлган кум ювилиб кетади ва олтин чўкмада қолади.

2.Таркибида олтин бўлган руда суюклантирилиб, симоб билан аралаштирилади. Симоб ўзида фақат олтинни эритиб, амальгама ҳосил қилади. Ҳосил бўлган амальгама термик парчаланиб, соф ҳолида олтин ажратиб олинади. Таркибида олтин бўлган рудалар бойитилади. Ҳосил бўлган концентрат KCN ёки NaCN эритмаси билан ишланади. Натижада руда таркибидаги олтин комплекс бирикмага айланади. Унга рух таъсир эттириб, ҳосил бўлган олтин рафинация қилиниб металл ҳолида ажратиб олинади:

$$\mathbf{4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH}$$

$$2Na[Au(CN)_2]+Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

Хоссалари. Мис — қизғиш тусли эластик металл, ёқлари марказлашган куб системадаги кристалл панжарага эга. Оддий шароитда қуруқ ҳавода оксидланмайди. Лекин, нам ҳавода, CO_2 иштирокида юзаси кўкариб қолади:

$2Cu + H_2O + CO_2 + O_2$ -+ $(CuOH)_2CO_3$

Мис қиздирилганда кислород таъсирида оксидланиб, Cu_2O, CuO таркибли бирикмалар ҳосил қилади, галогенлар, олтингугурт ва селен билан реакцияга киришади. Мис HNO_3 ва H_2SO_4 кислотада эрийди:

Си + $2H_2SO_4$ -» $CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

К у м у ш — оқ рангли, ялтироқ юмшоқ металл, оддий шароитда ҳавода оксидланмайди, озон ва водород сульфид эритмаси билан реакцияга киришади. Кумуш қиздирилганда концентрланган H_2SO_4, HNO_3, KCN ва H_2O_2 аралашмаси ҳамда суюқдантирилган КОН ва KNO_3 аралашмалари билан реакцияга киришади, галогенлар, олтингугурт, селен, теллур буғлари билан бирикади.

Олтин — сарғиш рангли юмшоқ металл, одатдаги шароитда оксидланмайди. Қиздирилганда галогенлар билан реакцияга киришади. Олтин H_2SO_4 — HNO_3 ва HNO_3 — HCl аралашмаларида, "зар суви"да , селенат кислотада эрийди:

$$Au + 4HCl + HNO_3 = H[AuC1_4] + NO + 2H_2O$$

$$2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_2 + 4SeO_2 + 6H_2O$$

Бирикмалари. *Мис бромид — CuBr,* рангсиз кристалл, нам таъсирида яшил рангга бўялади,сувда эримайди. Қайноқ $CuSO_4$ ва KBr ёки NaBr эритмасига CO_2 таъсир эттириб ҳосил қилинади. Органик моддаларни синтез қилишда ишлатилади.

М и с (I) оксид — Cu_2O, кизил рангли кристалл, сувда эримайди. Чўғлатилган мис металига кислород таъсир эттириб ёки миснинг бир валентли тузларига ишқор эритмасини таъсир эттириб ҳосил килинади. CuO — мис купороси олишда, **шиша, керамика ва глазурлар тайёрлашда пигмент** сифатида ишлатилади.

Мис (I) сульфид — Cu_2S, қора рангли кристалл, сувда эримайди, юқори температурада суюкданади. Металлургияда ишлатилади.

Мис (II)-гидроксид — $Си(OH)_2$, кукиш-яшил тусли аморф модда, қиздирилганда парчаланади, сувда эримайди. Мис тузларига ишқор эритмаси таъсир эттириб ҳосил қилинади. **Шиша, керамика, эмаль, глазурь таркибида пигмент** сифатида ишлатилади.

Мис (II)-бромид — $CuBr_2$, қора рангли кристалл, сувда, ацетонда яхши эрийдиган гигроскопик модда. Водород бромид эритмасига CuO ёки $CuCO_3$ таъсир эттириб олинади. Фотографияда, органик моддаларни синтез килишда ишлатилади.

Мис (II)-х л о р и д — $СиС1_2$, жигарранг-сарғиш тусли, сувда, спиртда, ацетонда яхши эрийдиган кристалл модда. Мис (II) - оксидга хлорид кислота ёки $CuSO_4$ ва $BaC1_2$ таъсир эттириб ҳосил қилинади. Органик моддаларни синтез килишда, газламаларни бўяшда ишлатилади.

Мис (II) -оксид— CuO, қора рангли кристалл, сувда эримайди, **электролитларни тайёрлашда пигмент** сифатида ишлатилади.

М и с (II)- сульфид — CuS, қора рангли кристалл, сувда эримайди. Мис тузлари эритмасига водород сульфид таъсир эттириб ҳосил килинади. **Бўёкдар таркибида пигмент сифатида** ишлатилади.

Мис (II)- сульфат — $CuSO_4$, кукиш тусли кристалл, сувда яхши эрийди. Мис (II) - оксид ёки мис (II)- гидроксидга сульфат кислота таъсир эттириб ёки CuS ни кислород иштирокида пишириш натижасида ҳосил килинади. **$CuSO_4$ гальванотехникада, газламаларга ва терига ишлов беришда, буёкчиликда, элек-тролитлар тайёрлашда, фотографияда** ишлатилади.

К у м у ш бромид — AgBr, оч-сарғиш тусли кристалл, сувда эримайди. Кумушга бром таъсир эттириб ёки $AgNO_3$ га КВг нинг сувли эритмасини аралаштириб олинади. Фотографияда ёруғликка сезгир қогозлар олишда ишлатилади.

К уму ш (II) -оксид — AgO, жигарранг-қорамгир тусли кристалл, сувда эримайди, ёруғлик таъсирида тезда парчаланади. Кумуш нитратга суюлтирилган ишқор таъсир эттириб чўктирилади. Органик моддаларни синтез қилишда, газларни CO дан тозалашда фойдаланилади.

Кумуш нитрат — $AgNO_3$, оқ рангли, сувда, спиртда яхши эримайдиган кристалл, органик бирикмалар таъсирида кумуш металига осон қайтарилади. Кумуш нитрат фотографияда, тиббиётда ва аналитик кимёда ишлатилади.

Кумуш хлорид — AgCl, оқ рангли чўкма, сувда эримайди, ишқорий металларнинг цианидларида, тиосульфат ва NH_4OH эритмаларида, концентрланган нитрат кислотада яхши эрийди. Кумуш хлорид фотографияда, детекторлар олишда, спектрометрияда ишлатилади.

Олтин (III)-хлорид — $AuCl_3$, қизил рангли кристалл, термик беқарор, сувда, хлорид кислотада яхши эрийди, эфирларда ёмон эрийди. Металларнинг сиртини олтин билан қоплашда, керамика ва шишаларга пардоз беришда қўлланилади.

16.1 Гурух металларнинг таснифи

Ёнаки гуруҳга металлари d-элементлардан иборат.

Қўшимча гуруҳчаларда кимёвий активлик юқоридан пастга тушган сари пасайиб боради.

Мисол: Cu→Ag→Au қаторида металларнинг активлиги пасаяди.

Қўшимча гуруҳча металларнинг оксидланиш даражаси ортиши билан, уларга тегишли оксид ва гидроксидларининг асосли хоссалари сусайиб кислоталик хоссаси кучайиб боради.

Мис Cu, $т_{суюқ}=1083^0C$

Cu_2O - куприт

Cu_2S - мис ялтироғи

$CuFeS_2$ - мис колчедани

$(CuOH)_2CO_3$ - малахит

Олиниши:

$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$

$2Cu_2O + Cu_2S \rightarrow 6Cu + SO_2$

Тоза мис электролиз усули билан олинади:

Кимёвий хоссалари:

1. $2Cu + O_2 = 2CuO$
2. $Cu + Cl_2 = CuCl_2$
3. $Cu + S = CuS$
4. $Cu + 2H_2SO_{4(к)} = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$
5. $Cu + H_2SO_{4(с)} =$ X (реакция бормайди)
6. $Cu + 4HNO_{3(к)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$
7. $3Cu + 8HNO_{3(с)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
8. $Cu + HCl =$ X (реакция бормайди)

Cu^+ ва Cu^{2+} бирикмаларни ҳосил қилади. Cu^+ -тузлари сувда эримайдиган, рангсиз, кучли қайтарувчи моддалардир: Cu_2S_2, $Cu_2Ж_2$, Cu_2SO_4

Бирикмалари:

1. $4CuO = 2Cu_2O + O_2$
2. $CuCl_2 + 2NaOH = 2NaCl + Cu(OH)_2$
3. $(CuOH)_2CO_3 = 2Cu_2O + CO_2 + H_2O$
4. $CuO + CO = Cu + CO_2$
5. $CuO + H_2 = Cu + H_2O$
6. $CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$
7. $2CuOH = Cu_2O + H_2O$

   сариқ қизил
8. $CuSO_4 + Na_2S = CuS + Na_2SO_4$
9. $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$
10. $CuO + H_2O =$ X (реакция бормайди)

Назорат учун саволлар

1. Даврий системанинг I-В гурухи элементларини олиниши.
2. Даврий системанинг I-В гурухи элементларини табиатда учраши.
3. Даврий системанинг I-В гурухи элементларини физиковий хоссалари.
4. Даврий системанинг I-В гурухи элементларини кимёвий хоссалари.
5. Даврий системанинг I-В гурухи элементларини ишлатилиши.

17 БОБ. ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ VIII-В ГУРУҲ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

17.1 Темир, кобальт ва никель (Fe, Co ва Ni)

Темир группачаси элементларига темир — Fe, кобальт — Co ва никель — Ni киради. Бу группача элементларининг ташқи электрон қаватлари қуйидагича тузилган:

Fe $-3d^6-4s^2$ Co $-4d^7-5s^2$ Ni $-5d^8-6s^2$

Бу группача элементлари ичида платина баъзи хоссалари билан қолган элементлардан фарқ қилгани сабабли уни алоҳида кўриб ўтамиз. Темир, кобальт ва никелнинг оксидланиш даражаси +2 ва +3 бўлиб, Fe—Co—Ni қаторида чапдан унгга томон +3 даражали бирикмаларнинг мустаҳкамлиги пасаяди. Fe^{2+} ионидан Ni^{2+} га ўтганда радиуси кичиклашади. Шунинг учун $Ni(OH)_2$ нинг асослик хоссаси $Fe(OH)_2$ га қараганда кучсиздир. $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_3$ ва $Ni(OH)_3$ амфотер хоссага эга бўлган моддалардир. Fe^{2+} — Co^{2+} — Ni^{2+} қаторида чапдан ўнгга ўтган сари бирикмаларининг қайтарувчанлик хоссалари камаяди. Fe^{3+} Co^{3+} Ni^{3+} қаторида чапдан ўнгга ўтган сари бирикмаларнинг оксидловчилик хоссалари кучаяди.

Табиатда учраши. Темир табиатда, асосан Fe_2O_3— гематит, Fe_3O_4 — магнетит, $HFeO_2 \bullet nH_2O$ — лимонит, $FeCO_3$— сидерит, FeS_2— пирит минераллари ҳолида учрайди. Кобальт $CuCoS_4$— корролит, Co_3O_4~ линнеит, CoAsS — кобальтин минераллари ҳолида, никель эса $(Fe, Ni)_9 S_8$— петландит, NiAc — никелин, $NiCu_4O_{10} (OH)_2 \bullet 4H_2O$ — гарниерит минераллари таркибида учрайди.

Олиниши. Тоза ҳолдаги темир, унинг карбонил бирикмаларини термик парчалаб ёки тузлари эритмаларини электролиз қилиб олинади:

$$\mathbf{Fe(CO)_5 \rightarrow Fe+5CO}$$

Саноатда эса темир домна, мартин печларида бирикмасидан ажратиб олинади.

$\mathbf{Fe_2O_3+3CO \rightarrow 2Fe+3CO_2}$ (рудалардан домна печида олинади)

Домна жараёнида флюс сифатида доломит, кварцит ва кўпинча, оҳактош ишлатилади.

Флюс - рудадаги бекорчи жинсларни ва ёқилғи кулини осон суюқланувчи модаларга айлантиради. Бу моддалар шлак дейилади. Домна жараёнида углерод ҳам қайтарувчи, ҳам ёқилғи вазифасини бажаради.

Кобальт ва никель уларнинг оксидларига чўғлатирилган кўмир таъсир эттириш ёки хлорид ва сульфат тузларини электролиз қилиш йўли билан соф ҳолда ажратиб олиниши мумкин:

$$\mathbf{Co_3O_4 + 2C = 3Co + 2CO_2}$$

$$\mathbf{NiO + C = Ni + CO}$$

Бундан ташқари, бу элементлар гидроксидларининг аммиакли эритмаларига юқори босимда водород таъсир эттирилганда ҳам бу металлар эркин ҳолатда ажралиб чиқади.

Хоссалари. Тоза ҳолдаги темир—кумушсимон кулранг, ялтироқ металл а ва р модификацияга эга. Темир 910 °С гача ҳажмий марказлашган кристалл панжара тузилишига ундан юқори температурада эса ёқлари марказлашган кристалл панжара тузилишига эга.

Кобальт — оч сарғиш-кўкимтир тусли металл. Паст температурада (430 °С гача) гексагонал кристалл панжара тузилиши ундан юқори температурада эса ёқлари марказлашган куб системада кристалланади.

Никель — оқиш-кумушсимон, ялтироқ металл, ёқлари марказлашган куб системада кристалланади.

Тоза ҳолда темир нам ҳавода занг ҳосил қилиб оксидланади, галогенлар билан бирикиб галогенидлар ҳосил қилади. Темир концентрланган HNO_3 ва H_2SO_4 кислоталарда пассивланади. Қиздирилганда С, *P, S*, Си, Ас, NH_3 лар билан реакцияга киришади.

Кобальт — оддий шароитда ҳаво таъсирига чидамли, қиздир ил ганда CoO—пар да ҳосил қилиб оксидланади. Кобальт кукун ҳолида суюлтирилган кислоталарда эрийди, одатдаги шароитда фтордан ташқари ҳамма галогенлар билан реакцияга киришади, қиздирилганда С, Р, Ас билан бирикмалар ҳосил қилади.

Никелнинг сирти 800°С да оксидланади, суюлтирилган НС1, H_2SO_4 кислоталарда секин эрийди, HNO_3 кислотада тез эрийди, концентрланган HNO_3 да пассивланади, галогенлар билан реакцияга киришади. Темир, кобальт ва никель элементларига ишқор таъсир этмайди.

$$\mathbf{2\,Fe + 3CI_2 = 2FeCI_3}$$

$$\mathbf{Fe + S = FeS}$$

$$\mathbf{Fe + 2HCI = FeCI_2 + H_2}$$

$$\mathbf{Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu}$$

$$\mathbf{Fe + H_2SO_{4(k)} = (пассивлашади)}$$

Бирикмалари. Темир FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4 таркибли оксидлар ҳосил қилади. $Фе_2O_3$ - одатдаги шароитда барқарор модда, қиздирилганда Fe_3O_4 ва FeO га айланади. Кобальт ва никель кислород таъсирида оксидланганда CoO ва NiO таркибли барқарор оксидлар ҳосил қилади. Улар Co_2O_3 ва Ni_2O_3 таркибли оксидларга ҳам эга.

Бу элементларнинг оксидлари сувда эримайдиган моддалар бўлгани учун уларнинг $Э(OH)_2$ ва $Э(OH)_3$ таркибли гидроксидлари билвосита усулда олинади. Темир, кобальт ва никель элементларининг (ИИ)- оксидлари асос хоссасига эга бўлиб, қайтарувчи хоссалари Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}- тартибида камайиб боради.

Шунинг учун темир (II)-гидроксидни фақатгина кислородсиз муҳитда чўктириш мумкин, чунки кислород таъсирида оксидланиб, темир (III)- гидроксидга айланади:

$FeSO_4 + 2KOH = Fe(OH)_2 + K_2SO_4$

$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$

$FeSO_4 + 2KOH \rightarrow Fe(OH)_2 + K_2SO_4$

$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3$

$Fe(OH)_3 + NaOH_{(kon)} \xrightarrow{e^0} Na_3[Fe(OH)_6]$

$FeSO_4 \xrightarrow{e^0} FeO + SO_3$

$Fe(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$

$Fe_2(SO_4)_3 + 2KJ \rightarrow 2FeSO_4 + J_2 + H_2SO_4$

$Fe_2O_3 + 4KOH + 3KNO_3 \rightarrow 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$

$2FeCI_3 + 2KJ \rightarrow J_2 + 2FeCI_2 + 2KCI$

$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaFeO_2 + CO_2$

I_a Fe^{+2} ионини OH ёрдамида аниқлаш мумкин:

$Fe^{+2} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

$FeCI_2 + KOH \rightarrow Fe(OH)_2 + 2KCI$

$3FeCI_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_4]_2 + 6KCI$

$FeCI_3 + 3KOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3KCI$

$Fe^{+3} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3$

$FeCI_3 + 3NHCN_3 \rightarrow Fe(CNS)_3 + 3NH_4CI$

$Fe^{+3} + [Fe(CN)_6]^{-4} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \rightarrow$ тўқ кўк рангли берлин лазури.

$4FeCI_3 + [Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]3 + 12KCI$

$Fe(OH)_3 \xrightarrow{e^0} Fe_2O_3 + H_2O$

$Fe(OH)_2 \xrightarrow{e^0} FeO + H_2O$

$Fe_2O_3 + 6HCI \xrightarrow{e^0} 2FeCI_3 + 3H_2O$

$FeCI_2 + 2KCN \rightarrow Fe(CN)_2 + 2KCI$

$Fe(CN)_2 + 4KCN \rightarrow K_4[Fe(CN)_6]$

$3FeSO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Fe(WO_3)_3 + 3Ag$

$2FeCI_3 + Cu \rightarrow CuCI_2 + 2FeCI_2$

$Fe(OH)_2$ - asos $Fe(OH)_3$ - amfoter gidroksid

Кобальт (II)- гидроксиднинг ҳосил бўлиш реакцияси икки босқичда боради. Биринчи босқичда—сувда эримайдиган кўк рангли асосли туз ҳосил бўлади:

$CoC1_2 + 2KOH$---------- = $Co(OH)_2 + 2KC1$

Иккинчи босқичда —тўйинган ишқор таъсирида пушти рангли кобальт (II)-гидроксид чўкмага тушади. Ҳосил бўлган чўкма ҳаво таъсирида секин-аста

оксидланиб Co (III)-гидроксидга айланиши туфайли қорамтир рангга эга бўлади. Никель (II)-ва кобальт (II)-гидроксидлар кислотали муҳитда оксидловчи таъсирига чидамли, ишқорий муҳитда галогенлар таъсирида оксидланади:

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2KOH = 2Ni(OH)_3 + 2KBr$$

Темир (II) бирикмалари эса кислотали муҳитда ҳам оксидланади:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Темир (III), кобальт (III), никель (III)- гидроксидларининг оксидлаш хоссалари Fe^{3+} — Co^{3+} — Ni^{3+} қатор бўйича ортиб боради:

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$$

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + O_2 + 10H_2O$$

$$Co(OH)_2 + Bi_2 + 2NaOH \rightarrow Co_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaBr$$

$$Co(OH)_2 + 4NH_3 + 2NH_4Cl \rightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O$$

$$Ni(OH)_2 + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + H_2O$$

$$Ni(OH)_2 + GNH_4OH \rightarrow [Ni(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$$

$$Co_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2CoCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow 4CoSO_4 + O_2 + 10H_2O$$

$$2Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2KOH \rightarrow 2Ni(OH)_3 + 2KCl$$

Темир (III)-гидроксидни, унинг уч валентли тузлари эритмасига ишқорлар таъсир эттириб ҳосил қилиш мумкин. Кобальт (III) ва никель (III)-гидроксидларни эса уларнинг икки валентли гидроксидларини оксидлаб ҳосил қилинади. Темир (III)-гидроксид сувда амалда эримайдиган, кислоталарда ва қайноқ концентрланган ишқорларда эрийдиган оқ рангли модда:

$$Fe(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Fe(OH)_6]$$

Темир, кобальт, никель металлари юқори температурада водородни ўзида эритади. Бу металлар таркибида водороднинг бўлиши, уларнинг механик хоссаларини сусайишига сабаб бўлади. Темир, кобальт ва никелнинг EH_2 ва EH_3 таркибли беқарор гидридлари маълум.

Темир, кобальт, никель қиздирилганда галогенлар билан бирикиб EG_2 ва EG_3 таркибли галогенидлар ҳосил қилади.

Темир, кобальт, никель элементларининг азот билан ҳо-сил қилган бирикмалари беқарор моддалардир. Булардан энг барқарори темир нитритдир. Темир, кобальт, никель юқори температурада углерод билан бирикиб Fe_3C, Co_3C, Ni_3C таркибли металл карбидлар ҳосил қилади. Булардан темир-углерод системаси суюкданиш диаграммасида углерод масса-си 5 % гача бўлади. Темирга секин-аста углерод қўшиб борилса, унинг суюкданиш температураси аввал камаяди, кейин углерод микдори ортиши билан яна кўтарилади, натижада эвтектик қотишма ҳосил бўлади. Эвтетик қотишма таркиби 4,2 % C ва 95,8% Fe га туғри келади.

Таркибидаги углерод микдори 4,2% дан ортиқ бўлган суюқ қотишма совитилса, цементит — Fe_3C ҳосил бўлиб, кристалланади.

Темир таркибидаги углероднинг массасига қараб ҳар хил таркибли пўлатларнинг турлича механик хоссаларига эга бўлишини изоҳлаш мумкин.Fe, Co, Ni пўлат таркибида олтингугурт ва фосфорнинг бўлиши уларнинг механик хоссаларига салбий таъсир кўрсатади. Шунинг учун металлар олтингугурт ва фосфордан яхши тозаланиши керак.

Ишлатилиши. Темир, кобальт, никель ва уларнинг бирикмалари металлургияда, ўтга ва иссиққа чидамли қотишмалар олишда, ракеталарнинг газ турбиналарини тайёрлашда, атом техникаси, лак-бўёқ саноатида, тиббиётда, қишлоқ хўжалиги, керамика, шиша ва цемент саноатида ва органик моддалар синтезида қўлланилади.

17.2 Платина оиласи элементлари

Платина оиласи элементларига рутений — Pu, осмий — Os, родий — Rh, иридий — Ir, палладий — Pd ва платина — Pt киради. Бу элементларнинг ҳаммаси тарқоқ оғир металлардир. Бу элементларнинг қуйидаги электрон конфигурациялар мавжуд:

Ru – $4d^7 \cdot 5s^1$ **Rh** – $4d^8 \cdot 5s^2$ **Pd** – $4d^{10} \cdot 5s^2$ **Os** – $5d^6 \cdot 6s^2$ **Ir** – $5d^7 \cdot 6s^2$

Pt – $5d \cdot 6s^1$

Бу элементларнинг электрон формулаларидан кўриниб турибдики, улар ўзларининг d - орбиталларидаги электронлар сонини 10 тага етказишга интилиб боради.

Платина оиласи элементлари жуда кўп сунъий радиоактив изотоплар ҳосил қилади. Бу металлар табиатда туғма ҳолда ёки кўпгина нодир металлар билан аралашган қотишмалар ҳолида учрайди. Бундан ташқари, Pt As_2 (Pt, Pd, Ni) S таркибли минераллари ҳам маълум.

Олиниши. Платина оиласи элементларини олишда, асосан мис, никель, сульфид рудаларидан фойдаланилади. Бу рудалар флотация усули билан бойитилади. Ҳосил қилинган концентратдан мис ва никель ажратиб олинади. Қолган аралашма куйдирилиб, концентрланган сульфат кислота билан ишлов берилади. Ҳосил бўлган чўкмани зар сувида эритиб, қиздирилади. Натижада, чўкма таркибидаги металлардан платина $H[PtCl_6]$, олтин-$H[AuC1_4]$, иридий-$H_3[IrC1_6]$, рутений-$H_2[RuC1_6]$, палладий-$H_2[PdC1_6]$, родий- $H[RhCl_6]$, эритмага ўтади, осмий эса оксид ҳолида чўкмада қолади. Эритма фильтрланади, чўкмага юқори температурада кучли оксидловчи таъсир эттириб OsO_4 гази ҳосил қилинади. Ҳосил бўлган газ ишқорнинг сувли эритмасида йиғилади. Эритмага аммиак ва

аммоний хлорид аралашмаси таъсир эттириб, осмий $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$ ҳолида чўктирилади. Чўкмага N_2 таъсир эттириб, эркин осмий қайтарилади.

Рудага ишлов бериш натижасида ҳосил бўлган фильтратга қайтарувчи таъсир эттириб биринчи навбатда олтин ажратиб олинади. Қолган маҳсулотга NH_4C1 таъсир эттириб платинанинг $(NH_4)_2[PtCl_6]Cl_2$ таркибли, қийин эрийдиган комплекс тузи ҳосил қилинади. Сўнгра комплекс туз қиздирилиб тоза платина, ажратиб олинади:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt + 2NH_3 + 2HCl + 2C1_2$$

Фильтратга нитрат кислота қўшиб эритма буглатилади ва иридий хлорид ҳолида чўктирилади. Қолган эритмага қайтарувчи таъсир эттириб палладий ва родий $[Pd(NH_3)_2I_2]$; $[Rh(NH_3)_2I_2]$ ҳолда ажратиб олинади. Бу комплекс бирикмалар қиздириб эркин металлар ҳосил қилинади.

Хоссалари. Платина оиласи элементлари оқ-кулранг тусли ялтироқ металлардир. Осмий ва иридий юқори температурада

суюкданади. Рутений ва осмий жуда қаттиқ, лекин мўртдир. Родий, палладий ва платина у қадар қаттиқ эмас, лекин жуда қовушқоқ, осон яссиланади. Шунинг учун улардан юпқа пластинкалар ва ингичка симлар тайёрлаш мумкин. Рутений — оддий шароитда кислота ва ишқорлар таъсирига чидамли, қиздирилганда кислоталар билан реакцияга киришади. Кукун ҳолатда NaOCl эритмаси билан реакцияга киришади. Қиздирилганда F_2, I_2, Br_2, S, Se, Te, Po лар билан бирикади.

Осмий қаттиқ ҳолатда кислота ва ишқор таъсирига чидамли, суюкдантирилган ишқор билан сувда эрийдиган бирикмалар ҳосил қилади. Кукун ҳолатдаги осмий қиздирилганда HNO_2, H_2SO_4, F_2, H_2S, Se, Te ва Po билан реакцияга киришади. Родий қаттиқ ҳолатда барча кислоталар, ишқорлар ва "зар суви" таъсирига чидамли. Кукун ҳолатда қайноқ H_2SO_4, HBr ва NaOCl билан реакцияга киришади, 600 °C дан юқори температурада F_2, I_2, Br_2, S ва Se билан бирикади.

Палладий — 600—800 °C да ҳавода PdO ҳосил қилиб оксидланади, H_2 ни ўзига ютиб олади. Палладий қайноқ концентрланган H_2SO_4, HNO_3 ва "зар сувида" эрийди, 400— 600 °C да галогенлар, B, Cu, S, P лар билан бирикади.

Иридий — ҳавода 2300 °C да ҳам барқарор, кислоталар, ишқорлар ва "зар суви" таъсирига чидамли. Кукун ҳолатда қиздирилганда эса F_2,$C1_2$, Br_2, O_2, S, Se, Te, Po лар билан реакцияга киришади.

Платина — ҳаво таъсирига чидамли, юқори босим ва юқори температурада қисман оксидланади, кислота ва ишқорда эримайди. Фақатгина "зар сувида" эрийди, суюқ Br_2 да секин эрийди, 400—500 °C дан юқори температурада галогенлар, P, S, C, Si ва Se билан бирикади.

Бирикмалари. Платина оиласи элементларининг қуйидаги кислородли бирикмалари маълум.

RuO_2 — кукиш қорамтир тусли кристалл модца, рутенийга юқори температурада кислород таъсир эттириб, ёки **RuS_2** ва **RuF_3** ни оксидлаб ҳосил қилинади. Рутений (IV)- оксид 700 °С да ўзидан кислород ажратиб парчаланади.

RuO_4 — оч-саргиш тусли, учувчан кристалл, жуда заҳарли, ўткир ҳидли модда. Бу оксид рутений тузларига кислотали муҳитда кучли оксидловчилар (HIO_4, $KMnO_4$, $KBrO_3$)таъсир эттириб ҳосил қилинади. **Ru**O_4 - $CC1_4$ ва суюлтирилган H_2SO_4 да яхши эрийди, 180 °С дан юқори температурада қиздирилганда кучли портлаш ҳосил қилиб **Ru**O_2 ва O_2 га парчаланади, ишқорларда қуйидаги реакция асосида эрийди:

$4RuO_4 + 4NaOH$ ------ > $4NaRuO_4 + O_2 + 2H_2O$

$4NaRuO_4 + 4NaOH$ --- > $4NaRuO_4 + O_2 + 2H_2O$

OsO_2 — жигарранг-қорамтир тусли модда. Осмий металини NO билан ёки OcO_4 ни қиздириб ҳосил қилинади. OsO_2 қиздирилганда OsO_4 ва O_2 ҳосил қилиб диспропорцияланади.

OsO_4 — рангсиз учувчан кристалл, ўткир ҳидга эга, жуда заҳарли модда. Органик моддалар таъсирида осон қайтарилади. Бу оксид кислоталарда оз миқдорда эрийди, кучли оксидловчи, ишқорларда эриб $[OsO_4(OH)_2]$ ~ таркибли ионлар ҳосил қилади:

$OsO_4 + 2NaOH$----------> $Na_2[OsO_4 (OH)_2]$

Ru_2O_3 — жигарранг тусли корунд типидаги модда, рутений (III) нитратни қиздириш натижасида ҳосил бўлади. У кристаллогидрат, **Ru**$O_4 \cdot 5H_2O$ таркибга эга, ишқорий муҳитда кучли оксидловчилар таъсирида **Ru**$O_2 \cdot nH_2O$ га айланади.

IrO_4~тўқ қорамтир-жигарранг тусли кукун, кристаллогидрат бўлгани учун $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$ таркибга эга. Бу оксид иридийни $K_2[IrI_6]$ таркибли комплекс бирикмаларини Na_2SO_4ж билан аралаштириш натижасида ҳосил қилинади.

IrO_2— қора рангли кристалл, $Ir(OH)_4$ ни азот атмосферасида қиздириб ёки $Na_2[IrI_6]$ таркибли комплекс бирикмаларига ишқор таъсир эттириб ҳосил қилинади. Бу оксид сувда, кислота ва ишқорларда, 800° дан юқори температурада парчаланади.

PtO — яшил-қорамтир тусли кристалл, кислота ва ишқорларда эримайди, фақат концентрланган НВг билан реакцияга киришади. Палладий металига 800—850 °С да кислород таъсир эттириб ҳосил қилинади.

PtO_2— тўқ қизгиш-қорамтир тусли кристалл, сувда, кислоталарда эримайди. Термик беқарор, 200 °С дан юқори температурада парчаланади. Бу оксид $Pt(OH)_2$ ни термик парчалаб олинади.

$Ru(OH)_4$ ва **$Os(OH)_4$** — қора рангли аморф моддалар, сувда, суюлтирилган кислота ва ишқорларда, концентрланган HNO_3, HIO_4, H_2O_2 да эримайди, "зар суви"да парчаланади.

$Rh(OH)_3$~сариқ рангли аморф модда, термик беқарор, 200 °С дан юқори температурада парчаланади, сувда эримавди. Родийнинг (III) валентли тузларига ишқор таъсир этгириб олинади.

$Pd(OH)_2$—қўнғир тусли, қисман кристалл хоссага эга бўлган модда, сувда эримайди, суюқлантирилганда кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади. Бу оксид палладий (II) тузларини гидролиз қилиб ёки палладийни суюқлантириб, Na_2O_2 таъсирида ҳосил қилинади.

$Pt(OH)_2$—қора рангли чўкма, сувда эримайди, кислоталар таъсирига чидамли, суюқлантирилган ишқорлар билан қисман реакцияга киришади.

$Pt(OH)_4$—тўқ-кўнгир рангли чўкма, сувда эримайди, амфотер хоссага эга. Кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришиб, анион комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

$Pt(OH)_4 + 6HC1 ----------> H_2[PtCl_6] + 4H_2O$

$Pt(OH)_4 + 2NaOH----------> Na_2[Pt(OH)_6]$

RuS_2—тўқ яшил тусли кристалл, 1000° да парчаланади, ишқорлар ва қайноқ H_2SO_4 билан реакцияга киришмайди. Юқори температурада инерт газ атмосферасида рутенийга олтингугурт таъсир эттириб $K_4[RuS_8]$ ёки $K_4[Ru_2Cl_{10}]$ ва $K_2[RuCl_6]$ таркибли комплекс бирикмаларига 80 °С да Na_2C таъсир эттириб ҳосил қилинади. Рутенийнинг $[Ru_3(CO)_{12}]_н$ таркибли зангори рангли карбонил бирикмаси маълум. Бу бирикмалари сувда эримайдиган, органик эритувчиларга яхши эрийдиган моддалар бўлиб, металлар, керамика, шиша сиртларини рутений билан қоплашда ишлатилади.

$RuCl_3$—тўқ-қорамтир тусли кристалл, сувда эримайди, карбонил атмосферасида рутенийга хлор таъсир эттириб олинади.

OsS_2—тўқ-қорамтир тусли кристалл, сувда, ишқорлар кучсиз ва концентратланган кислота (HNO_3, H_2O_2, $HC1O_4$) ларда эримайди, зар сувида парчаланади. Органик модцаларни синтез қилишда ишлатилади.

OsI_4—қизгиш-қорамтир тусли кристалл, гигроскопик, сув ва водород хлоридда гидролизланиб, комплекс бирикмалар ҳосил қилади, органик эритувчиларда эримайди.

PtI_2—қўнғир-яшил тусли кристалл, 550 °С да парчаланади, сувда ва органик эритувчиларда эримайди. Юқори температурада платинага хлор таъсир эттириб $PtCl_2$ ёки $H_2|PtCl_6] \cdot 6H_2O$ ни термик парчалаб ҳосил килинади. Органик модцаларни синтез килишда катализатор сифатида ишлатилади.

Ишлатилиши. Платина оиласи элементлари ва уларнинг бирикмалари аммиакни оксидлашда, парафин ва олефин углеводородларни гидроизомерлашда, газларни CO ва H_2 дан тозалашда, юқори температураларни ўлчайдиган термопараларни тайёрлашда, кимёвий идишлар олишда, тиббиёт асбобларини тайёрлашда,

конденсатор ва резистор материалларини ясашда, металлар сиртини қоплашда ишлатилади.

Назорат учун саволлар.

1. Даврий системанинг VIII В гурухи элементларини олиниши.
2. Даврий системанинг VIII В гурухи элементларини табиатда учраши.
3. Даврий системанинг VIII В гурухи элементларини физиковий хоссалари.
4. Даврий системанинг VIII В гурухи элементларини кимёвий хоссалари.
5. Даврий системанинг VIII В гурухи элементларини ишлатилиши.

18 БОБ. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР

Моддалар молекуляр массаларига қараб қуйи ва юқори молекуляр бирикмаларга бўлинади. Қуйи молекуляр бирикмаларга молекуляр массалари 1000 уг.бирликдан кичик бўлган моддалар, масалан: HNO_3, H_2O, $HC1O_4$ ва бошқалар киради. Юқори молекуляр бирикмаларга молекуляр массалари 10000 дан юқори бўлган моддалар киради. Уларнинг молекулалари макро молекулалар деб аталади. Юқори молекулар бирикмалар бирикиш реакциялари орқали хосил бўлади. Юқори молекуляр бирикманинг энг кичик бўлаги мономер деб аталади. Минглаб, миллионлаб мономерлар ўзоро бирикиши натижасида полимерлар (поли- кўп, мерос- звено, ўлчов)хосил бўлади. Юқори молекулар бирикмаларга оқсиллар, целлюлоза, полиэфирлар, резина, пластмасса ва бошқалар киради. Полимерлар ёки юқори молекулар бирикмалар полимерланиш ва поликонденсаланиш реакциялари орқали олинади.

Полимерланиш реакцияларида мономерлар ўзоро ковалент боғ хосил қилиб бир бири билан бирикади. Масалан:

Мономер $nCH_2 = CH_2 = (-CH_2-CH_2-)n$ полимер

n – полимерланиш даражаси.

Полимерланиш реакцияларида мономерлар бирикиб макро молекулаларни (полимер) хосил қилади. Полиэтилен, полипропилен, полибутилен ва бошқалар. Ундан ташқари полимерларни ўзоро пайвандлаб бириктириб сополимерлар хам олиш мумкин. Масалан: полиэтилен ва полистирол. Ушбу жароёнлар полимерни хоссаларини яхшилашга қаратилган бўлади.

Поликонденсатланиш реакцияларида юқори молекуляр бирикмадан ташқари қуйи молекуляр бирикмалар (сув, спирт, аммиак, хлорид кислота ва бошқалар) хосил бўлади. Жумладан: фенол формальдегид ёки карбамидформальдегид полимери олишда сув ажралиб чиқади.

Полимерларнинг физик кимёвий хоссалари полимернинг таркибига, макромолекуланинг тузилишига ва катталигига боғлиқ бўлади. Полимерлар тузилишига қараб чизиқсимон, тармоқланган ва тўрсимон бўлади. Чизиқсимон полимерлар температура таъсирида юмшайди ва қайта ишлаш мумкин (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид ва бошқалар). Бу полимерларни **термопластик** полимералар дейилади. Тўрсимон тузилишга эга бўлган полимерлар (фенол формальдегид ёки карбамидформальдегид) қиздирилганда юмшамайди, суюқланмайди, эримайди ва қайта ишлаш мумкин эмас.). Бу полимерларни **термореактив** полимералар дейилади. Полимерлар тузилишига қараб аморф ва кристал бўлади. Аморф полимерлар учта физик холатда бўлади: шишасимон, юқори эластик ва қовушқоқ оқувчан бўлади. Полимерлар халқ хўжалигида катта ахамиятга эгадир. Масалан: Поливинилхлорид – ММ= 25000-175000, зичлиги 1,4 г⁄см^3, иссиққа чидамлилиги 70 -90^{0}С га тенг. Ўта эгилувчан, кислота ва ишқорларга чидамли, хидсиз, ёнмайдиган, оқ кукунсимон термопластик полимер. Ундан линолеум, ўзидан нам, газ ва буғ ўтказмайдиган пленкалар, иссиқлик ва товушни ўтказмайдиган материаллар, сунъий тери олишда ва электр симларини изоляциялашда ишлатилади.

Политетрафторэтилен – тетрафторэтиленни полимерлаб олинади. У оқ кристал модда. Унинг механик хоссалари бошқа полимерларникига нисбатан жуда юқори, у юқори температурага чидамли, 350^{0}С да бир оз юмшайди ва 400^{0}С дан юқорида парчалана бошлайди. Тефлон (Политетрафторэтилен) аланга таъсирида ёнмайди ва суюқланмайди.

Фторопласт – 4 (Политетрафторэтилен) органик ва анорганик суюқликларда бўкмайди ва эримайди. Унга хатто концентрланган сульфат ва нитрат кислоталар, ишқорлар ва водород фторид хам таъсир этмайди. Унинг хоссалари юқори хароратда хам сақланиб қолади.

Фторопласт – 4 дан саноатда турли асбоблар (реактор, кран, мембрана, насос ва бошқалар) эластик найлар, турли диамктрдаги трубалар тайёрланади.

Фторопласт – 4 асосида олинган буюмлар хар қандай шароитда шаклини ўзгартирмайди. Уни кабель ишлаб чиқаришда хам фойдаланилади.

Полиметилметаакрилат полимерланиш реакцияси орқали хосил қилинади (катализатор сульфат кислота). Полиметилметаакрилат рангсиз, лекин турли рангларга осон бўяладиган қаттиқ материал шишасимон материал. У галлогенли, ароматик углеводородларда, сирка кислоталарда эрийди. Ундан органик шиша, лок бўёқ ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Полиизобутилен – изобутиленни эмульсия ёки эритмада катализатор (сульфат кислота, баъзан қалай, алюминий, титан каби металларнинг фторид ва хлоридлари) иштирокида полимерлаб хосил қилинади. Полиизобутилен каучуксимон полимер**.** Ушбу полимер атмосфера, кислород ва озон таъсирига чидамли. Концентрланган минерал кислота ва ишқорларнинг эритмалари унга таъсир этмайди. Бу каучук механик хоссалари, химиявий барқарорлиги жихатдан табиий каучукдан афзалдир.

Полиизопрен – ионли полимерланиш реакциялари орқали олинади. Унинг хоссалари табиий каучукникига жуда яқин. Полиизопрен каучуги молекуласи чизиқли структурага эга. Хона хароратида юқори эластик холатга эга бўлади. Каучукни механик мустахкамлигини, химиявий барқарорлигини ошириш учун унга турли қўшимчалар қўшиб олтингугурт билан пиширилади. Чизиқсимон полимер тўрсимон , мустахкам материалга айланади. Уни резина деб аталади.

Поликонденсация реакциялари орқали аминопластлар олинади. Улардан мочевина-формальдегид полимерларини олса бўлади. Мочевина-формальдегид полимерлари ишқорий ёки кислотали мухитда синтез қилиб олинади. Мочевина-формальдегид полимерлари сувда яхши эрийди, рангсиз, ишқорий мухитда қотади. Уни ёғоч қириндили плиталар, мебель ишлаб чиқариш, ёғоч толали плиталар каби сохаларда ишлатилади. Мочевина-формальдегид полимерлари ёруғлик таъсирига чидамли, қаттиқ, хидсиз ва органик эритувчиларга барқарордир.

Синтез қилинган мочевина-формальдегид полимерларини қуюқ кўпикдан ўтказилса, ғовак хосил бўлиб полимер қотади. Уларни пенопластлар дейилади. Улар енгил, иссиқликни ёмон ўтказади. Пенопластлардан изоляцион материаллар сифатида ишлатилади. Мочевина-формальдегид полимерлари асосида олинган пенопластларни минора деб аталади. Улар иссиқлик ва товушни ўтказмайди.

Полиэфир смолалари икки негизли кислоталар (адипин, малеин, фтал, терефтал ва бошқалар) ни кўп атомли спирт (этиленгликоль, глицирин ва хаказо) лар билан поликонденсациялаб олинади. Бу смолалардан саноатда сунъий тола, пластмасса ва қопламалар олишда ишлатилади. Поликонденсация реакцияси орқали олинган полиэтилентерефталат (лавсан) жуда яхши диэлектрикдир. У

хаво ўтказмайди. Лавсан толасидан тайёрланган газлама пишиқ ва ғижимланмайди. Улар кислота, ишқор, оксидловчилар, нур ва нам таъсирига чидамлидир.

Полиамидлар – асосан оқсиллар ва уларнинг хосилаларидан ташкил топган макромолекулалардир. Улар поликонденсатланиш (икки асосли кислота билан диаминларнинг, аминокислоталарнинг) ёки босқичли полимерланиш реакцияси асосида олинади. Ўзида амин – NH_2 ва кабоксил - COOH группаси бўлган бирикмалар аминокислоталар дейилади. Аминокислоталар сувда яхши эрийдиган рангсиз кристал моддалардир. Маълум шароитда аминокислоталардан бир молекула сув чиқарилса лактамлар деб аталувчи циклик бирикмалар хосил бўлади. Шундай усул билан аминокапрон кислотадан капролактам олинади. Капролактам қиздирилганда полимерланиш натижасида поликапролактам – капрон хосил бўлади. Капрон – пишиқ, эластик хоссага эга бўлиб, ишқорлада хам эримайди. Капрон машиносозликда, плёнка ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Полиэнантоамидлар – аминоэнант кислотасини кислотали катализатор иштирокида юқори температурада поликонденсациялаш орқали хосил қилинади. У тиниқ, рангсиз модда. Механик хоссалари жихатдан капрон ва нейлондан юқоридир. Ушбу моддадан плёнкалар, машина қисмлари, лок, елим ва бошқалар олинади. Полиэнантоамид ёруғлик, иссиқлик, қуёш нури ва сувга чидамлидир. Полигексаметиленадипиамид полимери адипин кислота билан гексаметилендиаминни 260^0C – 280^0C да қиздириш натижасида хосол қилинади. Полигексаметиленадипиамид жуда пишиқ, диэлектрик хоссага эга. У ишқаланишга, чиритувчи бактериялар ва куя таъсирига барқарор. Ундан саноатда сунъий тола нейлон олинади. Бугунги кунда яна кўпгина сунъий ва синтетик полимерлар олинмоқда ва халқ хўжалигига қўлланилмоқда.

Табиий полимерлардан табиатда энг кўп тарқалганларидан целлюлоза хисобланади. У пахта, жун, каноп, ёғоч ва умуман барча ўсимлик дунёсини ташкил этувчиси хисобланади. Целлюлоза сувда, эфирда, спиртда эримайди ва суюлтирилган кислота ва ишқорларга чидамли. Пахтани тахминан 98% целлюлозадир. Ёғочдан целлюлоза олиш учун олдин майдалаб сўнгра, ишқорда қайнатилади ва ювилади. Қайнатиш жараёнида ёғочдаги лигнин, гемицеллюлоза ва целлюлозадан бошқа моддалар эриб эритмага ўтади. Сўнгра целлюлоза бир неча марта ювилиб тозалаб олинади. Целлюлозадан қоғоз ва бошқа махсулотлар олинади.

Целлюлозага ишқорий мухитда галлоидалкил ёки алкил таъсир қилиб метилцеллюлоза олинади. Улардан елимлар тайёрланади.

Этилцеллюлоза эса ишқорий мухитда целлюлоза билан этилхлоридни 80-130^0C ва 14-16 атм босимида 10-12 соат давомида ўзоро таъсирлашиш натижасида ҳосил бўлади. Этилцеллюлоза оқ ёки сариқ рангли кукун холидаги

термопластик полимер. Этилцеллюлоза органик эритувчиларда яхши эрийди. У яхши диэлектрик, совуққа чидамли, эластик ва мустахкамдир. Шунинг учун пластмассалар ўрнига ишлатилади. Ундан лок ва эмаллар хам тайёрланади. Метилцеллюлоза ва этилцеллюлозалар целлюлозанинг оддий эфирлари хисобланади.

Нитроцеллюлоза – целлюлозага 35-45^{0}С да нитрат кислота таъсир эттириб олинади. Нитрат кислотанинг миқдорига қараб моно, ди, три нитроцеллюлоза хосил қилинади. Нитроцеллюлоза – оқ толасимон енгил полимер.У ацетон, спирт, этилацетат каби эритувчиларда яхши эрийди. Нитроцеллюлоза – ёнувчандир. Шунинг учун таркибида 10,7 – 12% азот бўлган нитроцеллюлоза портловчи модда ва тутунсиз порох олишда ишлатилади. Бундан ташқари ундан линолиум, кинолента ва тез қурийдиган нитролаклар олинади.

Ацетилцеллюлоза – целлюлозага сирка кислота ёки сирка ангидридини $(CH_3CO)_2O$ таъсир эттириб гидролизланиб олинади. Натижада моно-, ди-, триацетилцеллюлоза олинади. Нитроцеллюлоза ва ацетилцеллюлозалар целлюлозанинг мураккаб эфирлари хисобланади.

Полимерларда углерод атомини кремний атомига алмаштирилса кремний-органик полимер ҳосил бўлади. Кремний-органик полимерларни асосий занжири жуда мустахкам бўлган Si-O-Si- боғларидан иборат бўлиб, асосий занжирда углерод атоми бўлмайди. Кремний-органик полимерларни асосан қуйидаги мономерларни силанол R_3SiOH, силандиол $R_2Si(OH)_2$ ва силантриол $RSi(OH)_3$ ўзоро поликонденсациялаб олинади. Полисилаксанларнинг органик полимерлардан афзаллиги шундаки, улар иссиқлик таъсирига, оксидланишга чидамли, электроизоляцион хоссалари кучли полимердир.

Титан-органик полимерлар асосан ортотитан кислотаси эфирларидан олинади. Бу полимерларни асосий занжирини титан-кислород-углерод боғи ташкил этади. Титан-органик полимерлар полимеризация, поликонденсация, қайта этерификация, гидролиз каби реакциялар орқали олинади. Ушбу полимерлар химиявий оксидловчилар таъсирига барқарор, иссиққа чидамли, сув ўтказмайди, адгезия хусусияти яхши, шунинг учун буларни иссиқбардош қоплама сифатида ишлатилади. Шунга ўхшаш алюминий-органик полимерлар алюминий алкоголятни қиздириб ёки гидролизлаб хамда силандиолга алюминий таъсир эттириб олинади. Бу полимер суюқ ёки смола холида бўлади ва органик эритувчиларда яхши эрийди. Уни иссиқликка чидамли бўёқлар тайёрлашда ишлатилади.

Назорат учун саволлар.

1. Юқори молекуляр бирикмалар деб қандай бирикмаларга айтилади.
2. Қандай усуллар билан юқори молекуляр бирикмалар олинади.

3. Табиий ва сунъий усулда олинган юқори молекуляр бирикмаларни айтиб беринг.
4. Полимерланиш усулида олинадиган полимерларга мисол келтиринг ва уларнинг кимёвий хоссалари.
5 . Поликонденсация усулида олинадиган полимерларга мисол келтиринг ва уларнинг кимёвий хоссалари.
6. Полимерларни ҳалқ хўжалигида қўлланилиши.

19 БОБ. БОҒЛОВЧИ МОДДАЛАР КИМЁСИ АСОСЛАРИ

Ноорганик боғловчи моддалар деб, сув билан аралаштирилганда, пластик-қовушқоқ масса ҳосил қилувчи (одатда, майда кукунлар кўринишидаги) материалларга айтилади, бу масса секин-аста қотади, мустаҳкам тошсимон жинсга айланади.

Шундай қилиб, ноорганик боғловчи моддалар учун қуйидаги белгилар характерлидир: 1) гидрофиллик, 2) сув билан хамирсимон осон шаклланувчи массани (боғловчи хамир) ҳосил қилиш хусусияти, 3) ташқи таъсирсиз хамирсимон ҳолатдан қаттиқ ҳолатга ўтиш хусусияти. Қотишни тезлатиш учун шундай сунъий таъсирлар қўлланилади; масалан, цементли маҳсулотларни тайёрлашда, улар иссиқ-нам ҳолда қайта ишланади.

Санаб ўтилган белгилар бўйича ноорганик боғловчи моддалар (цемент, гипс, оҳак ва бошқалар) органик боғловчи моддалардан фарқланади, уларга, масалан, битум ва смолалар киради. Органик боғловчи моддалар гидрофоб ва уларни иситиб юмшатиш ёки эритиш, ёхуд органик суюқликларда эритиш билан ишчи ҳолатга келтирилади.

Ушбу бобда фақат ноорганик боғловчи моддалар кўриб чиқилади ва шунинг учун улар келгусида оддий боғловчи моддалар деб номланади.

Боғловчи моддаларнинг катта қисми турли *бетон*ларни тайёрлаш учун қурилишда ишлатилади. Бетон деб, сунъий тошли материалларга айтилади, бетонлар боғловчи моддалар, сув, майда тўлдирувчи (қум), йирик тўлдирувчи (шағал, тош) ва айрим махсус қўшимчалардан ташкил топган аралашмаларни қотириш натижасида олинади. Йирик тўлдирувчисиз бундай аралашмалар *қурилиш аралашмалари* дейилади.

Қотиш шароитлари бўйича ва қотиш маҳсулотининг сувга чидамлилиги бўйича боғловчи моддалар *ғовакли ва гидравлик* моддаларга бўлинади.

Ғовакли моддаларга – сув билан аралаштирилгандан кейин, ҳавода қотадиган ва қотган маҳсулотларнинг сувга нисбатан барқарорлиги ноетарли бўлган боғловчи

моддалар киради. Ғовакли боғловчиларга ғовакли оҳак, гипсли боғловчилар ва бошқалар киради.

Гидравлик моддаларга - сув билан аралаштирилгандан ва ҳавода қотишни бошлагандан кейин, сувда қотадиган ва қотган маҳсулотлари сувда ўз барқарорлигини узоқ муддат сақлайдиган боғловчи моддалар киради. Гидравлик боғловчиларга портландцемент, ертупрок цемент, пуццолан цемент, гидравлик оҳак ва бошқалар киради.

19.1. Боғловчи моддаларнинг умумий физик-кимёвий хусусиятлари

Бу ерда боғловчи моддаларнинг хусусиятлари кўриб чиқилади, улар учун модда физик ҳолатининг қандайдир хусусиятлари орасидаги ўзаро алоқаси (ёки модданинг аниқ физик таъсирларга муносабати) ва уларга мос кимёвий жараёнларнинг кечиши характерлидир. Аввало, уларнинг дисперслиги, пластиклиги ва қотиш хусусиятини кўриб чиқамиз.

Боғловчи моддалар дисперслиги ва дисперслик даражасининг аҳамияти. Боғловчи моддалар дисперс материалларни ўзида акс эттиради. Масалан, цементда 60-80% зарралар 1 дан 40 мк гача ўлчамга эга.

Боғловчи моддалардан кўп сонли қурилиш материаллари ва маҳсулотларини олиш – боғловчи модданинг сув билан ўзаро таъсирланиши, ҳамда қотиш жараёни билан ифодаланган реакциялар маҳсулотининг ҳосил бўлишига асосланган дир. Амалиётда технологик жараённинг аниқ босқичида боғловчи модданинг сув билан реакциялари тез ва имкони борича тўлиқ юз бериши талаб қилинади. Боғловчи модданинг гидравлик фаоллигини, яъни сувга нисбатан фаолликни таъминловчи муҳим шартлардан бири – бу унинг юқори даражадаги дисперслигидир.

Ички энергия фақатгина модда турига боғлиқ эмас, балки унинг дисперслиги ва ташқи шароитларга ҳам боғлиқ. Модданинг юзага яқин қатламлари энергиянинг юқори заҳираси билан характерланади. Шунинг учун, дисперслик даражасининг ва натижада модда юзасининг ортиши билан унинг кимёвий фаоллиги ортади. Кимёвий фаолликнинг ортиши модда тузилмаси ажралишининг барча турларида кузатилади, яъни фақатгина зарраларнинг ташқи юзаси йиғиндисининг ортишида эмас, балки ички микроғовакликнинг ортишида, тўғри кристаллсимон тузилманинг бузилишида, ҳамда ушбу моддани кристаллсимон ҳолатда эмас, балки аморф (шишасимон) ҳолатда қўллашда ҳам кузатилади.

Цемент дисперслик даражасининг ортиши билан аниқ муддат давомида бетоннинг катта чидамлилигига эришилади ёки – одатда амалиётда

қўлланилиши каби – берилган чидамлиликдаги бетонни олиш учун зарур бўлган муддатлар қискартирилади. Шунга кўра, хусусан бетон ва темирбетон маҳсулотларни тайёрлашда ишлаб чиқариш жараёнини интенсификацияланади.
Боғловчи моддалар технологиясида одатда, хом-ашё материаллари ва улардан олинган боғловчиларни жуда нозик майдалашга интиладилар. Айниқса, юқори маркали, ҳамда махсус тез қотувчи цементларни ишлаб чиқаришда, бошланғич материаллар (оҳактош ва тупроқ) катта эътибор билан дисперглanади, бунда печда куйдиришда улар орасида кечувчи реакциялар фаоллаштирилади. Бундан ташқари, клинкернинг ўзини ҳам, майда кукун қилиб майдаланади.

Боғловчи хамир пластиклиги ва пластификацияловчи юзаки-фаол қўшимчалар. Боғловчи моддалар сув билан аралаштирилганда, боғловчи хамир деб номланувчи, амалда бир жинсли пастасимон аралашмани ҳосил бўлади. Бу хамир оҳак, гипс ёки цемент зарраларининг сувдаги юқори концентрацияли суспензиясидир.

Боғловчи хамир ташқи механик таъсирлар остида, яхлитликни бузмасдан деформацияланиш ва ташқи кучлар таъсири тўхтатилганда, олинган шаклни сақлаш хусусиятига эгадир. Бундай хусусият хамир пластиклиги дейилади.
Хамир пластиклиги, худди боғловчи модда дисперслиги даражаси каби, цемент бетонлар, оҳак-қумли автоклав материаллар, қурилиш аралашмаларини ишлаб чиқариш техникаси ва иқтисодиётига, ҳамда тайёр маҳсулотлар хусусиятига сезиларли таъсир кўрсатади. Массанинг яхши пластиклигида, уни аралаштириш, жойлаш, унга шакл бериш ва зичлаш операциялари тезлашади ва арзонлашади. Шу билан бирга, етарлича пластик массалардан фойдаланиш - тайёр маҳсулотлар зичлиги ва бир жинслилигини оширишга ёрдам беради, бу уларнинг физик, механик ва кимёвий хусусиятларига яхши таъсир кўрсатади. Материалнинг совуққа чидамлилиги, коррозион таъсирларга қаршилиги, бошқа барча тенг шароитларда, одатда қанчалик юқори бўлса, ушбу материал тузилмаси шунчалик бир жинсли бўлади.

Боғловчи хамир пластиклигини тушунтирувчи сабаблар – қаттиқ зарралар юзасига тегувчи сувнинг юпқа қатлами алоҳида хусусиятлари билан боғлиқ.
Юпқа қатламлардаги сув молекулалари қаттиқ жисм юзасига у ёки бу даражада (юзанинг кимёвий таркибига кўра) тортишиши ва у билан ўзаро таъсирланиши натижасида, қонуний йўналиш олиши мумкин. Бундай пленкадаги сув хусусияти оддий ҳолатдаги суюқ сув хусусиятидан фарқланади ва унга кристаллсимон ҳолатда яқинлашади. Боғланган сув етарлича механик чидамлиликка эга бўлиши ва 1 $см^2$ га бир неча грамм босим ёки кесувчи кучланишга қаршилик билдириши мумкин.

Қаттиқ девордан масофа ортиши билан, сув молекулалари тортишиш кучи кучсизланади ва боғланган сув қатламидан кейин, оддий ҳолатдаги сув

жойлашган. Бу қатламлар орасида аниқ чегара йўқ, чунки қаттиқ заррадан масофа ортиши билан юзаки кучлар таъсири кучсизланиши секин-аста юз беради.

Боғланган сув қатлами қалинлиги микрон қисмлари билан ифодаланади. Боғловчи хамирдаги боғланган сув қатламлари амалда катта қатламга эга бўлиши мумкин, чунки сув таркибидаги жуда майда чанглар ва ифлос аралашмалар ён атрофдаги суюқликка ўзининг янги таъсирлар ўчоғини яратади. Яримқаттиқ сувли қобиқлар боғловчи хамирда иккита функцияни бажаради: улар боғловчи модда сифатида ҳам ва шу билан бирга суртма (смазка) сифатида ҳам хизмат қилади. Бу қобиқлар хамирга маълум барқарорлик, боғланувчанлик ва шу билан бирга, қаттиқ зарраларнинг бир бирига нисбатан сирпанишини осонлаштиради. Шунинг учун, боғловчи хамир ташқи кучлар таъсирида ўз яхлитлигини йўқотмасдан, деформацияланиш хусусиятига, яъни пластикликка эгадир.

Ишлаб чиқаришда бетонли ва эритма аралашмаларини осон аралаштириш, жойлаш ва зичлаш мумкин бўлиши учун, пластикликни оширишга интиладилар. Бунинг учун, одатда бетонли аралашмада боғловчи хамир ҳажмини оширадилар. Лекин бу кўпинча ортиқча цемент сарф қилиш зарурияти билан боғлиқдир. Агарда бетон аралашма пластиклигини фақат битта сувни қўшиш билан оширилса, у ҳолда бунда бетон чидамлилиги камаяди. Умуман бетон ва унинг маҳсулотларини тайёрлашда, қурувчи ва технологлар етарлича пластик ва қулай шаклланувчи аралашмалар олиш учун, боғловчи модданинг сув билан ўзаротаъсир реакцияси учун талаб қилинганидан кўпрок сув қўшишга мажбурдирлар. Шунинг учун, боғловчи модда томонидан кимёвий сингиб кетмаган сув қисми бетондан парланиб чиқиб кетади; бунда ҳосил бўлган ҳаволи ғовак бетон чидамлилигини ва умрбоқийлигини камайтиради.

Сўнгги вақтларда, бетон аралашмаларнинг етарлича пластиклигини сақлашда, аралаштирилувчи сув миқдорини камайтириш учун ва боғловчи моддалар сарфини қисқартириш учун, юзаки-фаол бирикмалар қушимчаларидан фойдаланила бошланди.

Янги тайёрланган бетон аралашмаларга кўрсатувчи таъсири характери бўйича фарқланувчи, юзаки-фаол пластификацияловчи қўшимчаларнинг учта асосий гуруҳи мавжуд.

Ҳавони жалб қилувчи қўшимчалар. Уларга асосан, смолали кислоталарнинг натрий совунлари киради, масалан, канифолни заҳарли натрий билан совунлашда олинувчи натрий абиетати (канифол асосан абиетин кислота $C_{19}H_{22}COOH$ дан ташкил топган). Бу қўшимчалар бетон аралашмага қўшилганда, кўпик ҳосил қилиб, шу тарзда аралашмага ҳавони жалб қилади.

Жалб қилинган ҳаво боғловчи хамир ҳажмини ва бетон аралашма пластиклигини оширади. Бу, айниқса, ориқ аралашмаларда (яъни, нисбатан кам цементли ва кўп қум ва тошли тўлдирувчига эга) аралаштирилувчи сув миқдорини камайтиришга имкон беради.

Гидрофиллаш туридаги қўшимчалар. Бу гуруҳ қўшимчаларининг энг кўп тарқалган вакиллари – бу сульфит-спиртли бардадир.

Сульфит-спиртли барда – бу асосан, лигносульфон кислоталарнинг кальций тузлари – калций лигносульфонатларидир. Лигнин – бу ёғоч таркибидаги табиий полимер. Лигносульфон кислоталар лигниннинг сульфинланишида ҳосил бўлади. Агарда лигнин гуруҳни R орқали белгиласак, у ҳолда кальций лигносульфонат формуласи мана бундай тасвирланади: $[(RSO_3)_2Ca]_n$.

Гидрофоб турдаги қўшимчалар. Бу турдаги қўшимчалар ичида алоҳида ўринни нафтенли кислоталар, сувда эрувчан нафтенатлар, олий синтетик ёғли кислоталар ва уларнинг сувда эрувчан тузлари эгаллайди.

Нафтенли кислоталарнинг умумий формуласи $C_nH_{2n-1}COOH$, бу ерда кўпинча $8 \leq n \leq 13$. Нафтенли кислоталарни олишнинг асосий саноат манбаи – бу нефт дестиллатларини заҳарли натрий билан тозалашда ҳосил бўлувчи ишқорий чиқиндилардир. Бу чиқиндилар совуннафтлар дейилади; у нафтенли кислоталарнинг натрийли совунидир. Совуннафтдан техник нафтенли кислоталар олинади, улар *асидол* деб ном олган. Синтетик ёғли кислоталарни парафинни окислаш йўли билан тайёрланади. Пластификацияловчи қўшимча сифатида, кислота молекуласида 10-20 углерод атомига эга синтетик ёғли кислоталарни, ҳамда шу кислоталарни ишлаб чиқаришда олинган кубли қолдиқларни ишлатиш мумкин.

Нафтенли ва ёғли кислоталар молекулалари асимметрик-қутбий тузилмага эга ва -СООН қутбли гурухдан ва узун ноқутблий углеводород радикалдан ташкил топган. Бундай молекулалар адсорбцияда ўзининг қутбий гуруҳлари билан, кальций ионлари адсорбциялаган цемент зарралари ва тўлдирувчилар доналарига йўналади; бунда углеводород радикаллар эса, ташқарига йўналади. Бу углеводород занжирлар гидрофоб, сувда намланмайди, уларнинг метил гуруҳлар ташкил қилган учлари орасида, нисбатан кучсиз тортишиш кучлари мавжуд. Метил гуруҳлар ҳосил қилган текисликлар –агарда ташқи кучлар текисликка нисбатан таъсир кўрсатса (44-Расм), яъни бетон аралашмани аралаштириш, тебратиш, прокат ва бошқа механик таъсирлар ўрни келганда сирпаниш текислигидир.

Нафтенли ёки ёғли кислоталар молекулалари ёки ионлари йўналиш олган зарра юзалари, бир-бирига нисбатан осон сирпаниш хусусиятига эга. Бу йўналтирилган юпқа пленкаларнинг ўзига хос смазкали таъсири – гидрофоб

қўшимчаларга эга бетон аралашмаларнинг юқори пластиклиги билан тушунтирилади.

Боғловчи моддаларнинг қотиш жараёнлари. Боғловчи моддаларнинг қотиши, яъни пластик боғловчи хамирнинг қаттиқ тошсимон жинсга айланиши, ҳар бир боғловчига хос бўлган кимёвий ва физик-кимёвий жараёнлар натижасида юз беради. Қуйида боғловчи моддалар алоҳида турларини ёритишда, цемент, оҳак, гипснинг қотиши билан боғлиқ бўлган кимёвий жараёнлар кўриб чиқилади. Бу ерда биз боғловчи моддаларнинг гидратацион[82] қотиши механизмининг умумий схемасини қискача ёритиш билан чегараланамиз.

Қотиш жараёнида икки даврни фарқлаш қабул қилинган: *ушланиш* ва айнан *қотиш*. Бундай фарқлаш жуда шартли характерга эга, лекин у амалий мақсадлар учун қулайдир.

Ушланишнинг бошланишига – пластиклик ҳолдаги боғловчи хамирнинг қуюлиб, пластиклигини йўқотувчи моменти мос келади. Ушбу боғловчидан фойдаланишда, унинг ушланишининг бошланиш муддатини билиш керак, чунки бетон (эритма) аралашмаларини аралаштириш, жойлаш ва зичлаш операцияларини фақатгина аралашма пластиклигини ҳали йўкотмаган вақтда амалга ошириш мумкин.

Сўнгра боғловчи хамир кўпроқ қуюқлаша бошлайди ва секин-аста қаттиқ жинсга айланади, лекин у амалда сезиларли чидамлиликка эга бўлмайди. Бу момент ушланишнинг тугаши ҳисобланади. Ушланиш муддатлари боғловчи хамирдаги тузилма ҳосил бўлишининг кечишини маълум даражада характерлайди.

Келгусида, давом этувчи кимёвий ва физик-кимёвий жараёнлар натижасида, чидамлиликнинг сезиларли ортиши билан кузатилувчи материалнинг айнан қотиши юз беради.

Боғловчи моддаларнинг гидратацион қотиши механизмини ўрганиш қадимдан тадқиқотчилар диққатини жалб қилган. Бу жараённинг дастлабки назарияларидан бири – бу Ле-Шательенинг (1882) кристаллсимон қотиш назариясидир. Бошланғич боғловчининг эрувчанлиги, унинг гидратацияси маҳсулотларига нисбатан кўплигини ҳисобга олган ҳолда, бу назария қотишни – бошланғич боғловчининг тўйинган аралашмаси ҳосил бўлиши натижаси ва бу аралашмадан гидратация маҳсулотларининг кристалини ажратиш сифатида тушунтирган.

Кейинчалик Михаэлис (1892) – гидратация бу бошланғич боғловчи модда минераллари кристаллсимон панжарасига сув молекулаларининг секин-аста кириб бориши йўли билан юз беради, деган ҳолатни ўртага ташлади. Бунда

[82] Боғловчи модда ва сув орасидаги реакция натижасида, юз берувчи қотиш гидратацион қотиш дейилади.

гидратация маҳсулотлари гел ҳосил қилади, улар сувнинг давом этувчи боғланиши, ҳамда секин-аста сувсизланиши натижасида қотади (коллоид схема). А.А.Байков (1923) ишлаб чиққан боғловчиларнинг қотиши назарияси – қотишнинг бутун жараёнини схематик тарзда уч даврга (ёки босқичларга) бўлади: тайёргарлик (тўйиниш), коллоидация ва кристаллизация.

Санаб ўтилган даврлар бир биридан кейин қатъий кетма-кетликда келмайди, балки бир-бирига қўшилиб кетади.

А.А.Байков ишлаб чиққан боғловчининг қотиш назариясидан сўнг, 50 йил ўтсада, бу жараёнлар совет ва хорижий олимлар ишларида жуда интенсив ўрганилган. Экспериментнинг янги усулларидан – рентгенографик таҳлил, электрон микроскопия ва бошқалардан фойдаланиш, тоза кимёвий ва физик-кимёвий усулларни кенг қўллаш билан бир қаторда, жараёнларни фақатгина умуман эмас, балки уларнинг турли томонлари ва деталларини ҳар томонлама чуқур ўрганиш имконини берди. Лекин, бу жараёнларнинг жуда мураккаб характери турли ишлар натижалари орасида қарама-қаршиликларни йўқотиш ва улардан ҳоли бўлган, боғловчи моддаларнинг асосий гуруҳлари учун қотишнинг умумий назариясини ишлаб чиқиш имконини бермайди. Бу ерда шу тадқиқотларнинг фақатгина айрим муҳим йўналишларини санаб ўтиш мумкин.

Ишларнинг кўпгина қисми – боғловчи моддалар таркибидаги турли минералларнинг сув билан ўзаро таъсирида юз берувчи кимёвий реакцияларни ўрганишга бағишланган. Муҳит таркиби, турли қўшимчалар, температура ва бошқа омилларнинг шу реакциялар кечишига, ҳамда ўзаро таъсир маҳсулотлари таркиби, тузилмаси ва хусусиятларига таъсири ўрганилган. Масалан, П.А.Ребиндер ва унинг мактаби ноорганик боғловчи моддалар тузилма ҳосил қилиши жараёнларининг физик-кимёвий асосларини ўрганишган, В.Б.Ратинов уларнинг гидратацияси механизмини ўрганган; бунда шу жараёнлар учун физик-кимёвий механиканинг умумий қонунлари аҳамияти кўрсатилган.

19.2. Оҳак

Оҳакни олиш. Оҳак калций-магний карбонатли тоғ жинсларини куйдириш натижасида олинади (оҳактошлар, мел, доломитлашган оҳактош, марганецли оҳактош). Куйдириш, одатда, 1000-1200^{0}С да, материални пишириб юбормасдан амалга оширилади.

Кимёвий таркиби бўйича, шу барча қолдиқ жинслар таркибида, кальций карбонати $CaCO_3$ миқдорий жиҳатдан кўплиги билан характерланади. Санаб ўтилган тоғ жинсларида, кальций карбонат билан бир қаторда, кўпроқ ёки камроқ миқдорда магний карбонати $MgCO_3$, ҳамда карбонатлар билан узвий табиий аралашмада бўлган тупроқ минераллари ҳам учрайди.

Калций-магний карбонатли тоғ жинсларини куйдиришдан мақсад – бу уларнинг декарбонизациясидир. Кальций ва магний карбонатларини термик диссоциациялашда, улардан CO_2 чиқарилади ва боҳловчи хусусиятига эга маҳсулот олинади.

Бошланғич хом-ашёда кальций карбонати миқдорий жиҳатдан кўп бўлганлиги сабабли, куйдиришда юз берувчи муҳим реакция – бу шу карбонатнинг термик диссоциациясидир:

$$CaCO_3=CaO+CO_2$$

Шу билан бирга, куйдириш маҳсулоти таркибида одатда, магний карбонатини диссоциациялашда ҳосил бўлган магний окисининг айрим миқдори бўлади:

$$MgCO_3= MgO+CO_2$$

Куйдирилувчи маҳсулот таркибидаги тупроқсимон минераллар ҳам куйдириш жараёнида инерт бўлиб қолмайди. Улар печнинг юқори температурасида кальций ва магний оксидлари билан қаттиқ ҳолатда реакцияга киришади. Бу реакциялар олинувчи оҳак сифатига сезиларли таъсир кўрсатади ва шу билан бирга, цемент клинкер ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эгадир.

Кальций карбонатининг термик диссоциациясида CO_2 нинг тенг вазнли босими 900^0C га яқин температурада, карбонат магнийда эса – 640^0C га яқин температурада атмосфера босимига етади. Лекин, амалда куйдиришнинг қониқарли тезлиги учун, печдаги температура 900^0C дан анча ортиши талаб қилинади. Масалан, одатда куйдириш температураси 1000-1200^0C, айрим ҳолларда эса 1200-1350^0C температурага етади.

Кальций-магний карбонатли тоғ жинсларини куйдиришда, аввал магний карбонатининг (амалда печ температураси 650-750^0C), сўнгра кальций карбонатининг (амалда печ температураси 1000-1200^0C ва айрим ҳолларда ҳатто 1200-1350^0C) термик емирилиши тугалланади.

Агарда таркибидаги $MgCO_3$ ва тупроқсимон аралашмаларни ҳисобга олинмаган, етарлича тоза оҳактош куйдирилса, ва агарда CO_2 тўлиқ чиқарилган бўлса, у ҳолда куйдиришда олинган материал массаси (оғирлиги) тахминан икки мартага қисқаради (чунки молекуляр масса M_{CaCO3}=100, M_{CaO}=56 дир). Лекин, тадқиқотлардан кўринадики, тоғ жинси бўлакларининг ҳажми бунда фақатгина 10-12% га кичраяди. Демак, куйдириш маҳсулоти (ушбу ҳолатда, асосан CaO дан ташкил топган сўндирилмаган оҳак) жуда ғовакли тузилмага эга.

Шундай қилиб, кальций карбонати диссоциацияси натижасида, кальцит кристалларининг кристаллсимон панжараси емирилганда, кучли ғоваксимон тузилмали янги модда олинади. Бу модда кальций окиси микрокристалларидан ташкил топган. У кучли ривожланган ички микроғоваклик билан фарқланади ва шунинг учун, ҳаддан ортиқ энергияга эга. Йирик кристаллсимон оҳак оддий оҳакка нисбатан кам реакцион хусусияти билан фарқланади.

Кальций ва магний карбонатлари билан бир қаторда, таркибида тупроқсимон аралашмалар бўлган жинсларни куйдиришда, фақатгина карбонатлар эмас, балки гидросиликатлар ҳам сезиларли ўзгаришларга учрайди.

Тупроқларнинг асосий таркибий қисми – бу алюминийнинг турли гидросиликатларидир – каолинит $Al_2O_3*2SiO_2*2H_2O$, монтмориллонит, галлуазит $Al_2O_3*2SiO_2*(2+x)H_2O$, аллофан $mAl_2O_3*nSiO_2*pH_2O$. Шу минераллар билан бир қаторда, тупроқ таркибида юпқа кварцли қум кўринишидаги кремний икки оксиди, ҳамда темир ва айрим бошқа метал бирикмалар учрайди. 500-800^{0}С да алюминий гидросиликатлари дегидратацияланади ва тупроқ хусусияти сезиларли ўзгаради. Каолинит $Al_2O_3*2SiO_2*2H_2O$ таркибидаги сувни йўқотиб, бир тадқиқотчи маълумотларига кўра, кремний икки окисининг камайган таркибли, сувсиз алюминий силикатига (бунда кремний икки окисининг бир қисми аморф шаклда ажралади), бошқа маълумотлар бўйича эса – аморф кремний икки окиси ва алюминий окиси аралашмасига, яъни озод окисларга айланади. Шундай қилиб, тупроқ таркибидаги каолинит, ҳамда бошқа алюминий гидросиликатлари дегидратацияси – зарраларнинг ғоваксимон тузилмасига эга аморф моддаларга айланишига олиб келади.

Юқорида айтилганидек, куйдиришда ҳосил бўлган оҳак зарраларнинг ғоваксимон тузилмаси билан фарқланади; бундай тузилма тупроқсимон аралашмаларни куйдириш маҳсулотлари учун ҳам характерлидир. Демак, оҳак ва куйдирилган тупроқ печда ички энергиянинг юқори заҳирасига эга бўлади, шунинг учун бошланғич моддаларнинг кристаллсимон модификацияларидан кўра, анча катта реакцион хусусиятларга эгадир.

Шундай қилиб, печда шундай моддалар узвий контактда жойлашадики, улар куйдиришда юз берувчи жараёнлар натижасида, бир-бири билан энергияли реакцияга киришишга тайёрланган бўлади. Ишқорий (асосан CaO), кислотали (SiO_2) ва амфотер (Al_2O_3) оксидлар орасида қаттиқ ҳолатда реакциялар юз беради. Бундай реакциялар айрим таркибий бирикмаларнинг эриши температурасидан паст температурада моддаларнинг эришидан анча аввал юз беради, ушбу ҳолатда тахминан 1000^{0}С да.

Реакцияларнинг қаттиқ ҳолатда юз бериши қуйидагича тушунтирилади. Температуранинг ортиши билан кристаллсимон панжарада молекулалар (атом ва ионлар) тебраниши амплитудаси ортади, бунда улардан айримлари бошқа компонент молекулалари, атомлари ва ионлари билан жой алмашиш хусусиятига эга бўлади.

Юзаки қатламнинг камроқ боғланган зарралари умуман ўзига хос ҳаракатчанликка эга бўлади. Тушунарлики, реакция моддалари дисперслик даражасини – қаттиқ ҳолатдаги реакциялар кинетикасига катта таъсир кўрсатади.

Печда 1000-1200^{0}C да қаттиқ ҳолатда кечувчи реакциялар, асосан, паст асосли алюминат ва кальций силикатлари ҳосил бўлишига олиб келади: $CaO*Al_2O_3$ ва $2CaO*SiO_2$. 1250-1300^{0}C да бу бирикмалар оҳак билан тўйина боради. Бунда $5CaO*SiO_2$, ҳамда учкальцийли алюминат $3CaO*Al_2O_3$ ва учкальцийли силикат $3CaO*SiO_2$ (кам миқдорда) олинади.

Оҳак асосли боғловчи материалларни олиш. Куйдирилган (сўндирилмаган) оҳак печдан кесакчалар кўринишида чиқади. Ундан боғловчи материалларни олишга – сўндириш ёки майдалашда диспергласш йўли билан эришилади.

Куйдирилган оҳак таркибида кальций окиси (ва магний окиси) билан бир қаторда, бошланғич хом-ашёда тупроқсимон аралашмаларнинг мавжудлиги натижасида ҳосил бўлган кўп ёки кам миқдорда кальций силикатлари ва алюминатлари учрайди.

Агарда бу аралашмалар куйдирилган жинсда 6% дан кўпни ташкил қилса, у ҳолда ғоваксимон оҳак, уларнинг таркиби кўпроқ бўлганда эса – гидравлик оҳак олинади.Ғоваксимон оҳакда озод окислар CaO+ MgO таркиби амалда 90-95% га етади, кальций силикатлари ва алюминатлари таркиби эса – 10% дан ошмайди. Гидравлик оҳакда силикатлар ва алюминатлар таркиби 70-80% ни ташкил қилади ва мос равишда қолгани – озод CaO ва MgO дир.

Ғоваксимон оҳакни сўндиришда – фақат ҳавода қотувчи ва ўз чидамлилигини сақловчи боғловчи модда олинади. Гидравлик оҳак фақат қисман сўниши мумкин ва шунинг учун, одатда уни сўндирмасдан, майдаланади, ҳам ҳавода, ҳам сувда қотувчи ва ўз чидамлилигини сақловчи гидравлик боғловчи модда олинади. Гидравлик хусусиятлар оҳак таркибидаги кальций силикатлари ва алюминатларининг мавжудлиги билан тушунтирилади. Оҳак таркибида бу бирикмалар қанчалик кўп бўлса, унинг гидравлик хусусиятлари шунчалик намоён бўлади.

Ғоваксимон оҳакни сўндириш. Сўндирилмаган оҳак ғовакларини тўлдириб, сувни ютади, ва бир вақтнинг ўзида, кальций окиси билан кимёвий реакцияга қуйидаги формула билан киришади ва кўп миқдорда иссиқлик ажратади:

$$CaO+H_2O = Ca(OH)_2+ 15,64 \text{ ккал } (65,4 \text{ кДж})$$

Кальций окисининг гидроокисга ўтиши – модданинг сезиларли тузилмавий ўзгариши билан кузатилади – оҳак худди момиқлашиб, ҳурпаяди (бу ердан момиқ деб номланиши келиб чиқади), кенгаяди ва гидратлашган оҳакнинг ҳажми сўндирилмаган оҳак ҳажмидан кўпроқ бўлади.

Сўндириш тезлиги амалда бир қатор шароитларга, шу жумладан, кальций окиси кристаллари катталигига ҳам боғлиқдир. Кальций окиси кристаллари қанчалик йирик бўлса, гидратация жараёнлари шунчалик давомий бўлади. Масалан,

кристалларнинг ўртача ўлчами 0,5 мк да, оҳак 2-3 мин давомида гидратлашади, 4-5 мк ўлчамда эса, гидратация 25-30 мин давом этади.

Магний окиси оҳак таркибида асосан, периклаз минерали кўринишида бўлади. У қуйидаги реакция бўйича гидратлашади:

$$MgO+H_2O = Mg(OH)_2$$

Ғоваксимон оҳак – бу гидратация жараёнида юз берувчи кимёвий дисперглаш натижасида, майдаламасдан юпқа дисперс маҳсулот олиш мумкин бўлган ягона боғловчи моддадир.

Оҳакнинг ишқорий хусусиятлари ва у билан ишлашда хавфсизлик техникаси. Кальций гидроокиси – бу кучли асосдир. Унинг ишқорий хусусиятлари қатъий ифодаланган. Оҳакнинг терига, айниқса, шиллиқ қатламлар ва ўпкага тушиши – инсон саломатлиги учун зарарлидир. Майдаланган сўндирилмаган оҳак зарралари кўзга тушиши жуда хавфлидир. Шунинг учун, оҳак билан ишлашда, хавфсизлик техникасининг қуйидаги чоралари қўлланилади: 1) ускуналарнинг максимал герметизацияси ва яхши ишловчи саноат вентиляцияси; 2) ишчиларни махсус мос кийим-бош, ҳамда ҳимоя кўзойнаклари ва респираторлар билан таъминлаш; 3) қўлда бажарилувчи ишларни максимал равишда механик тарзда бажариш ва биринчи навбатда, юклаш ишларида.

Оҳак-қумли аралашмаларнинг қотиши. Авваллари, ғоваксимон оҳак қурилишда (ҳар доим қумли аралашмада) ғишт териш ва штукатурка учун қурилиш аралашмаларида ишлатилган[83]. Ҳозирги вақтда, оҳакдан фойдаланишнинг бу соҳаси – йирик деталлардан йиғиш асосида қурилишнинг кескин ривожланиши натижасида анча кам ишлатилмоқда. Лекин, шу билан бир вақтда, автоклав қотирилувчи оҳак-қумли (силикат) маҳсулотларини ишлаб чиқаришда, ғоваксимон оҳак истеъмоли ўсди. Мамлакатимиз қурилиш материаллари саноатининг янги соҳасини яратишда – оҳак-қумли массалардан саноат конструкциялари ва деталларини заводларда ишлаб чиқаришда (авваллари бу массалардан автоклавда фақат силикат ғишт тайёрланган) муҳим роль ўйнайди.

Оҳак-қумли қурилиш аралашмаларининг қотишида юз берувчи жараёнларни кўриб чиқамиз (тоза оҳак қурилишда жуда кам ишлатилади).

Ғоваксимон оҳакнинг оддий температура шароитларида қотиши дастлабки ойлар, йилларда асосан оҳак карбонизацияси жараёнлари ва қисман унинг қайта кристаллашуви билан чақирилади. Ҳаво таркибидаги углерод иккиокиси иштирокида кальций гидроокиси карбонизацияси реакцияси юз беради:

$$Ca^{2+} + 2OH^- + 2H^+ + CO_3^{2-} = CaCO_3 + 2H_2O$$

[83] Чўкишни камайтириш, арзонлаштириш ва оҳакнинг қотишини яхшилаш учун қум қўшилади (**Ғоваксимон оҳакнинг қотишига** қаранг).

Аралашма таркибида қумнинг мавжудлиги SO_2 нинг материал қатламига киришини осонлаштиради.

Қуруқ муҳитда оҳак деярли карбонизацияланмайди. Шунинг учун, масалан, оҳакли штукатурка ва бўёқларни иссиқ қуруқ ҳавода қуруқ асосга суркаш мумкин эмас.

Кўп миқдордаги сув иштирокида ҳам, оҳак деярли карбонизация-ланмайди, чунки карбонизация реакцияси тенг вазнлилиги ўнгга кўчиши учун, сув реакция соҳасидан йўқотилиши керак.

Муҳитнинг айрим намлигида, карбонизация билан бир қаторда, ғоваксимон оҳакнинг қайта кристаллашуви юз беради; бу жараён алоҳида кристалларнинг ўсиб чиқиши ва тизимнинг мустаҳкамланиши билан кузатилади.

Кальций гидроокисининг қум таркибидаги кремний иккиокиси билан ўзаро таъсири (оддий температурада) жуда секин кечади (бу ҳолатларда ҳам намлик иштироки зарурдир). Бунда кальций гидросиликатлари ҳосил бўлади. Лекин уларнинг ҳосил бўлиши оҳак-қумли тизимлар чидамлилигини оширишда амалий сезилиши учун бир неча ўн йилликлар (оддий температурада) керакдир. Қадимги оҳак-қумли аралашмаларнинг юқори чидамлилиги узоқ вақт давомида уларда ҳосил бўлган кальций гидросиликатлари билан тушунтирилади.

Агарда оҳакнинг қум билан шаклланган аралашмасини юқори температурали (масалан, 174^0C) ва 9 атм гача босимли автоклавларда ҳосил бўлган сувли буғга тўйинган муҳитда иссиқ-нам ҳолатда қайта ишланса, оҳак-қум тизимида кальций гидросиликатларининг ҳосил бўлишини кескин тезлатиш мумкин. Ҳатто температуранинг шунчалик ортиши жараён тезлигини оширмайди. Оҳак-қум тизимини бундай қайта ишлашда, ғоваксимон оҳак, оддий қурилиш оҳак-қумли аралашмалари таркибидаги ғоваксимон оҳакка нисбатан, жуда юқори сифат категорияли материалга айланади.

Гидравлик оҳакнинг қотиши – кальций силикатлари ва алюминатлари (бу бирикмалар боғловчи модда гидравлик хусусиятларини тушунтиради) гидратацияси жараёнлари, ҳамда юқорида ифодаланган, кальций гидроокиси билан юз берувчи жараёнлар билан чақирилади. Кальций силикатлари ва алюминатлари таркиби қанчалик кўп бўлса, гидравлик оҳак шунчалик тез қотади ва унинг чидамлилиги шунчалик юқори бўлади.

19.3. Портланд цемент

Портланд цемент – бу сувда ва ҳавода қотувчи гидравлик боғловчи модда. Портланд цемент – муҳим замонавий боғловчи қурилиш материалидир. У бетон ва темирбетон тайёрлаш учун кенг қўлланилади. Цемент ишлаб чиқариш бўйича (портландцемент, унинг турлари ва аналоглари) мамлакатимиз дунёда биринчи

ўринни эгаллайди. 1973 йилда собиқ иттифоқда 109,5 млн.т цемент ишлаб чиқарилган.

Портландцементни олиш ва уни куйдиришда юз берувчи кимёвий жараёнлар. Портландцемент йирик механизациялашган заводларда ишлаб чиқарилади.

Аввал талаб қилинган таркибдаги хом ашё аралашмаси тайёрланади, сўнгра уни пишгунча куйдирилади ва натижада олинган цемент клинкерини майда кукун холатигача майдаланади.

Сифатли портландцемент олиш учун, ундаги муҳим элементлар таркиби айрим чегаралардан чиқмаслиги керак. Клинкернинг элементар таркибини мос оксидларга ҳисоблаганда шартли ифодалаш қабул қилинган. Портландцементнинг оддий турлари учун, у қуйидаги чегараларда фарқланади (масс.% да): **CaO 62-68; SiO_2 18-26; Al_2O_3 4-9; Fe_2O_3 0,3-6,0.**

Портландцемент ишлаб чиқаришда, хом-ашё сифатида, асосан, кальций карбонати ва алюминий силикатидан ташкил топган тоғ жинслари ишлатилади. Бунга биринчи навбатда, табиатда кенг тарқалган оҳактошлар ва тупроқлар киради, улар одатда тахминан 3:1 муносабатда (массаси бўйича) олинади.

Оҳактош ва тупроқни ёки уларнинг ўрнини босувчи материалларни қунт билан дозалаб, хом ашё аралашмаси олинади. Бунда аралашма керакли кимёвий таркибга эга бўлиши учун, унга коррекцияловчи қўшимчалар деб номланувчи қўшимчалар киритилади. Бундай қўшимчалар сифатида, масалан, агарда ушбу тупроқда темир окислари таркиби етарли бўлмаса, колчедан шам қолдиқлари ва темир рудаси, ва агар аралашмада кремний икки окиси миқдорини ошириш талаб қилинса, кварц қуми хизмат қилади.

Кўпинча, хом-ашё аралашмаси хўл усулда – хом-ашё материалларини майдалаш ва сув билан аралаштириш ёрдамида тайёрланади. Бунда имкони борича, клинкернинг яхши сифатлилигини аниқловчи, жуда юпқа ва бир жинсли аралашма олишга интиладилар. Дисперсликнинг юқори даражасига эришиш учун, мос механизмлардан ташқари, шунингдек, кимёвий қўшимчалар – кукун интенсификаторлари ишлатилади.

Аралашма куйдириш учун, секин айланувчи узун цилиндрсимон печга келиб тушади . Печ ўлчами, мисол учун, узунасига 185 м ва диаметри 5 м. Печ айрим қияликка эга, шунга кўра, юқори қисмга юкланган аралашма секин-аста печнинг қуйи қисмига келиб тушади. Печнинг қуйи қисмидан ёқилғи (чангсимон кўмир ёки табиий газ) пуркалади, унинг ёниши натижасида, иссиқ газлар ҳосил бўлиб, оқимга қарши принцип бўйича, яъни хом-ашё аралашмасига қараб ҳаракатланади.

Печ шартли равишда олтита зоналарга бўлинади.

Биринчи зонада (печнинг юқори учидан бошлаб) хом-ашё аралашмаси қуритилади ва ундан сув пар кўринишида чиқарилади.

Қуритилган шлам печ бўйлаб ҳаракатланиб, иккинчи зонага келади, бу ерда 500-800^{0}С да тупроқ минераллари дегидратацияси юз беради. Юқорида айтилганидек, тупроқсимон материаллар дегидратацияси ёрилган материал ҳосил бўлишига олиб келади. Бунда унинг ички энергияси, ҳамда реакцияга мойиллиги ортади.

Биринчи икки зонанинг узунлиги печ узунлигининг 50-60% ни ташкил қилади.

Учинчи зонада 900-1200^{0}С да кальций карбонати диссоциацияланиб, кальций окиси ҳосил бўлади. Худди шу зонада қаттиқ ҳолатда кальций окиси ва печнинг аввалги зонасида куйдириш билан фаоллашган тупроқнинг дегидратацияси маҳсулотлари орасида реакциялар бошланади. Алюминий окиси кальций окиси билан $CaO * Al_2O_3$ бирикмани ҳосил қилади. Кремний икки окиси оҳак билан кам миқдорда икки кальцийли силикат $2CaO * SiO_2$ ни ҳосил қилади.

Реакцияланувчи моддалар орасидаги контактли ҳудудлар сонини ошириш – қаттиқ ҳолатда реакцияларнинг тезлашувига ёрдам беради. Мана шунинг учун, бу реакцияларда хом-ашё аралашмаси зарраларининг майдаланганлик даражаси – янги бирикмалар ҳосил бўлишида муҳим таъсирни кўрсатади.

Тўртинчи зонада 1000-1250^{0}С да қаттиқ ҳолатда реакциялар кечиши кучаяди. Икки кальцийли силикат $2CaO * SiO_2$ нинг ҳосил бўлиши тугалланади. Бир кальцийли алюминат $CaO * Al_2O_3$ оҳак билан тўйиниб, $5CaO * 3Al_2O_3$ га айланади ва сўнгра асосийроқ кальций алюминати $3CaO * Al_2O_3$ ни айрим миқдорда ҳосил қилади. Лекин кальций окисининг бир қисми ҳали ҳам озод кўринишда қолади.

Учинчи ва тўртинчи зоналарнинг йиғинди узунлиги печ узунлигининг 25-30% ни ташкил қилади.

Агарда куйдириш операцияси тўртинчи зонада тугалланса, у ҳолда яхши гидравлик оҳак турига эга боғловчи модда олинарди. Лекин цемент тайёрлаш учун озод оҳакни тўлиқ юқори асосли силикат ёки алюминатга боғлаш керак.

Бунга бешинчи зонада – печнинг энг қайноқ қисмида эришилади. Бу ерда 1450^{0}С температурада материалнинг қисман эриши юз беради – унинг тахминан учдан бир қисми суюқ фазада бўлади. Кальций силикатлари ва алюминатларининг ҳосил бўлиш реакциялари тугалланади. Материал пишади, клинкер деб номланувчи донасимон массани ҳосил қилади. Клинкер доналари ўлчамлари одатда 4-20 мм бўлади.

Печнинг сўнгги олтинчи зонасида клинкер 1000-1200^{0}С гача совутилади ва печдан чиқишда совутгич деб номланувчи махсус ускунада кучлироқ совутилади.

Совутилган клинкер майдаланади; майдалашда цементнинг ушланиш муддатини бошқариш учун айрим миқдорда гипс қўшилади.

Портландцемент клинкернинг минералогик таркиби ва унинг алоҳида таркибий қисмлари характеристикаси. Цементли клинкер – хом ашё аралашмасини куйдиришда ҳосил бўлган бир нечта сунъий минераллар тизимини акс эттиради. Клинкернинг алоҳида таркибий қисмларини оддий кўз билан фарқлаш мумкин эмас, чунки клинкер жуда майда донали ва аморф фазалардан ташкил топган.

Цемент кимёсида (силикат материаллар кимёсида ҳам) минераллар таркибини ифодалашда, мос оксидлар бирикмалари учун уларнинг қисқартирилган белгилари қабул қилинган. Шунга кўра, CaO – C, SiO_2 – S, Al_2O_3 – A, Fe_2O_3 – F, H_2O– H деб белгиланади.

Портландцемент клинкерда муҳим бўлган, санаб ўтилган минераллардан ташқари, унда кам миқдорда бошқа кальций алюминатлари ва алюферритлари ($5CaO*Al_2O_3$; $8CaO*3Al_2O_3*Fe_2O_3$), ҳамда кальций феррити $2CaO*Fe_2O_3$ ҳам учрайди. Кристаллсимон фазалардан ташқари, клинкер таркибида кристаллашмаган шиша (6-10%) кўринишидаги аморф модда ҳам иштирок этади. Клинкер таркибида кам миқдорларда (4,5% дан кўп эмас) MgO (чунки одатда, оҳактош таркибида $CaCO_3$ билан бир қаторда, айрим миқдорда $MgCO_3$ ҳам учрайди), ҳамда айрим ҳолларда, клинкернинг нотўлиқ куйдирилиши натижаси сифатида, озод кальций окиси (1% гача) ҳам учрайди. Клинкер таркибида кўпинча жуда кам миқдорларда сульфатлар, ҳамда титан икки окиси TiO_2 учрайди, улар у ёки бу мураккаброқ бирикмаларга боғланган бўлади. Ниҳоят, клинкер таркибида ишқорий окислар Na_2O ва K_2O дан ҳосил бўлган бирикмалар (одатда 1-2% гача) ҳам учраши мумкин. Шу барча бирикмалар клинкерда хом-ашё таркибидаги мос аралашмалар ва қаттиқ ёғилғи куйиндисидан ҳосил бўлади.

Цемент клинкери каби таркиби мураккаб бўлган бундай тизимларда минераллар кристаллашуви кўпинча қаттиқ аралашмалар ҳосил бўлиши билан кузатилади. Шунинг учун, клинкернинг айрим минераллари, жиддий назарда, оддий индивидуал бирикмалар эмас. Масалан, $3CaO*SiO_2$ алюминий ва магнийнинг камроқ миқдори билан ажралади.

Цемент клинкерини дастлаб ўрганишда, ундаги учта очиқ минералларга *алит, белит, целит* номлари берилган (лотин алфавитининг биринчи ҳарфлари a, b, s бўйича). Алит кимёвий таркиби бўйича $3CaO*SiO_2$ га, белит $2CaO*SiO_2$ ва целит $4CaO*Al_2O_3*Fe_2O_3$ га тахминан аниқ[84] мос келади. Бошқа минераллар алоҳида номланмаган.

[84] Ҳозирги вақтда, $18(3CaO*SiO_2)$ алитнинг атомидаги кремнийнинг икки атомини алюминийнинг икки атоми ва магнийнинг бир атомига алиштириш махсулоти деб қараш қабул қилинган. Бунда, алит таркиби $54CaO*16SiO_2*Al_2O_3*$ MgO формулага жавоб беради. Балки, келгуси изланишлар бу формулага айрим аниқлик

Цемент клинкерининг алоҳида таркибий қисмлари характеристикаси. Клинкернинг минералогик таркибини аниқлаш – цементнинг асосий хусусиятларини аниқлаш имконини беради.

Уч кальцийли силикат – сув билан реакцияда жуда кимёвий фаолдир. Унинг тўлиқ гидратациясида, иссиқлик ажралиши 120 кал/г (502,7 Дж/г) ни ташкил қилади, бунда шу иссиқлик миқдорининг 75-80% уч сутка давомида ажралиб чиқади. Уч кальцийли силикат жуда тез қотиш хусусиятига эга. Қотишда у катта чидамлиликка эга бўлади. Шунинг учун, C_3S нинг юқори миқдори цемент сифати учун муҳит аҳамиятга эгадир.

Икки кальцийли силикат – фаоллиги бир мунча кам. Гидратацияда иссиқлик самараси атиги 62 кал/г (259,78 Дж/г) ни ташкил қилади, гидратациянинг уч суткаси давомида шу иссиқлик миқдорининг фақат 10% и ажралади. Икки кальцийли силикат жуда секин қотади. Қотган маҳсулот дастлабки ҳафталар ва ойларда юқори бўлмаган чидамлиликка эга, лекин бир неча йиллардан сўнг, қотиш учун қулай шароитларда, чидамлилик ортиб боради.

Кликернинг энг фаол минерали – бу *уч кальцийли алюминат*дир. Унинг тўлиқ гидратациясида иссиқлик ажралиши 203 кал/г (850,57 Дж/г) га етади, бунда уч сутка давомида гидратация иссиқлигининг 80% и ажралади. Уч кальцийли алюминат жуда тез қотади. Лекин, қотган маҳсулот паст чидамлиликка эгадир.

Тўрт кальцийли алюмоферрит тўлиқ гидратацияда 100 кал/г (419 Дж/г) иссиқли к ажратади, бунда иссиқликнинг 20% га яқини уч сутка давомида ажралади. C_4AF жудаям секин, лекин C_2S дан бир мунча тезроқ қотади. Чидамлилик ҳам икки кальцийли силикат маҳсулотидан бир мунча юқори.

Клинкер минералларининг келтирилган қисқача характеристикалари – уларнинг клинкердаги миқдорий таркиблари цемент хусусиятларига таъсири ҳақида тасаввур беради.

Масалан, агарда йиғма темирбетон маҳсулотлар ва конструкциялар ишлаб чиқаришда керакли бўлган тез қотувчи цемент олиш талаб қилинса, у ҳолда таркибида юқори миқдорда C_3S ва C_3A бўлган клинкер тайёрланади; бу минераллар йиғиндиси 65-70 масс.% дан кам бўлмаслиги керак.

Қурилишда кўпинча кам иссиқлик ажратувчи цемент зарур. У масалан, гидротехник иншоотлардаги массив бетон конструкциялар учун мўлжалланади. Катта экзотермик самарали цементнинг қотишида бетоннинг температурали кенгайиши юзага келади, бунда у массивнинг ички қисмларида кучли ва ташқи қисмларида камроқ кенгаяди, бунда цемент ҳавода ёки сув билан табиий совутилади. Совутиш тезлиги ва даражаси ҳам конструкциянинг турли

киритиши мумкиндир. Ўқув адабиётида қабул қилинганидек, келгусида осонлаштириш учун алит $3CaO*SiO_2$ таркиби ва мос равишда белит ва целит таркиби учун фарқлар ҳисобга олинмайди.

зоналарида турличадир. Бетоннинг нотекис кенгайиши ва сиқилишида юзага келувчи ҳажмий деформациялар дарзлар ҳосил бўлишига ва айрим ҳолларда, иншоотларнинг бузилишига олиб келади. Кам иссиқлик ажратувчи цемент олиш учун, клинкер уч кальцийли силикат ва уч кальцийли алюминатнинг нисбатан камроқ миқдори билан тайёрланиши керак.

Цемент хусусиятларига шунингдек, клинкер таркибида магний, кальций, калий ва натрий бирикмаларига эга шишасимон фазалар мавжудлиги ҳам таъсир кўрсатади. Клинкернинг шишасимон фазаси – унинг аҳамиятли таркибий қисмидир. Унда кальций силикатлари ва алюминатларининг айрим миқдори эриган; шишасимон фазадаги бу бирикмалар цементнинг сув билан реакциясида сезиларли фаоллик кўрсатади.

Кўрсатилган мисоллардан кўринадики, турли қўлланиш соҳалари учун цементни танлашда, клинкернинг минералогик таркибини ҳисобга олиш зарур.

Цемент клинкери минералларининг сув билан ўзаро таъсири. Цемент клинкерининг барча минераллари юқори температураларда ҳосил бўлган ва шунинг учун, сувсиз бирикмалардир. Оддий температураларда улар кам миқдорда сувда эрийди, бунда ҳосил бўлувчи гидратлашган шакллар жуда барқарор бўлиб, аниқ қилиб айтганда, кальций гидроокисидан ташқари, умуман сувда эримайди. Акс ҳолда, қотган бетонлар сувда барқарор бўлмасди. Клинкер минералларига сув таъсири билан олинган гидрат бирикмалар – уларнинг қисман гидролизи ва гидратацияси натижасида ҳосил бўлади.

Клинкернинг муҳим минераллари – кальций силикатлари ва алюминатлари – кучли асос ва кучсиз кислота ёрдамида ҳосил бўлган тузлардир. Улар гидролитик парчаланишга қодир, натижада эритма ишқорийлиги ортади. Портландцементнинг кальцийли силикатлари гидролиз даражаси бир қатор шартларга боғлиқ. Бу ҳолатни уч кальцийли ва икки кальцийли силикатларнинг сув билан ўзаротаъсири мисолларида тушунтириш мумкин.

Уч кальцийли силикатга сувнинг таъсирида унинг айрим қисми сувда гидролитик парчаланиб, эрийди. Гидролиз маҳсулотлари гидратлашади.

Натижада аралашмадан қийин эрувчан икки кальцийли гидросиликат ажралади:

$$3CaO*SiO_2+(n+1)H_2O=2CaO*SiO_2*nH_2O+Ca(OH)_2$$

Икки кальцийли гидросиликат билан бирга кальций гидроокисиди ҳосил бўлади. Сув тезда кальций гидроокисиди билан тўйинади ва унинг кейинги ҳосилалари уни аралашмадан ажратишга олиб келади. Бунинг натижасида, C_3S ва бошқа клинкер минералларининг сув билан реакциялари, одатда кальций гидроокисид билан тўйинган сувли муҳитда кечади.

Цементнинг сув билан ўзаротаъсирида, икки кальцийли силикат уч кальцийли силикат билан бирга бир реакция тизимида жойлашади. Иккинчисининг гидролитик парчаланиши натижасида, сув, қайд этилганидек, деярли ҳар доим

кальций гидроокиси билан тўйинган бўлади. Шунинг учун, бетон тайёрлашнинг оддий шароитларида, икки кальцийли силикат деярли гидролитик парчаланмайди, фақат гидратлашади:

$$2CaO*SiO_2+nH_2O=2CaO*SiO_2*nH_2O$$

Гидратацияда олинувчи комплекслар адсорбцион жараёнларнинг кучли ривожланиши натижасида, умуман ўзгарувчан таркибга эга ва бундай формулаларда сув молекулалари сони тахминий белгиланади.

Иситишда тузлар гидролизи даражаси кескин ортади. Ва, ҳақиқатдан, цементли маҳсулотларни иссиқ-нам қайта ишлашда (масалан, автоклавда) икки кальцийли силикат озод кальций гидроокисини ажратиш билан гидролизланади. Шунинг учун, бетонларни автоклав қайта ишлашда, таркибида кўп C_2S га эга цементлар самаралидир.

Уч кальцийли алюминатнинг сув билан ўзаротаъсири қуйидагича кечади.

Сув билан аралаштиришда $3CaO*Al_2O_3$ эритмага айланади, ундан кальций гидроалюминати кўринишида чўкма ажралади. Уларнинг таркиби кўпроқ қаттиқ ва суюқ фазалар муносабатига боғлиқ бўлади. Бетондаги сувнинг оддий дозировкаларидан кўпайиб кетган сувнинг катта миқдорда ёпилишида, икки, уч ва тўрт кальцийли гидроалюминатлар, ҳамда кучли сувланган $3CaO*Al_2O_3*11-12H_2O$ олинади.

Бетон технологиясида одатда қабул қилинган миқдорларда, цементни сувда ёпилишида, $3CaO*Al_2O_3*6H_2O$ ҳосил бўлади. Бу бирикма – кальций гидроалюминатларининг барчасидан энг барқарори ҳисобланади. Кальций гидроалюминатларининг қолган ҳосил қилувчилари секин-аста олти сувли уч кальцийли алюминатга ўтади. Шунинг учун, уч кальцийли гидроалюминат гидратациясининг қуйидаги тенгламали реакцияси умум қабул қилинган ҳисобланади:

$$3CaO*Al_2O_3+6H_2O=3CaO*Al_2O_3*6H_2O$$

Уч кальцийли алюминатнинг сув билан, гипс иштирокидаги ўзаротаъсир жараёни бошқача бўлади. Айтиб ўтилганидек, цемент клинкерини майдалашда, тегирмонга ҳар доим цемент ушланиши муддатини бошқариш учун камроқ миқдорда гипс $CaSO_4*2H_2O$ қўшилади. Гипс қўшилмаган цемент жуда тез ушланиши мумкин, чунки C_3A нинг сув билан реакцияси катта тезликда кечади ва олти сувли уч кальцийли алюминат цементли хамирда жуда ҳам эрта тузилма ҳосил бўлишига олиб келади, бу бетон аралашмаларни аралаштириш, қуйиш ва зичлаш операцияларини қийинлаштиради ёки номумкин қилиб қўяди. Кўрсатилган реакцияни секинлаштиришга гипсни киритиш билан эришилади, у аралашма таркибидаги гидроалюминат эритмаси билан ўзаро таъсирланиб, кам эрувчан кальций гидросульфоалюминатини ҳосил қилади:

$$3CaO*Al_2O_3*6H_2O+3CaSO_4+25(26)H_2O=3CaO*Al_2O_3*3CaSO_4*31(32)H_2O$$

Шундай қилиб, айрим вақт ўтиши билан, кальций гидроалюминатининг ушланиши юз беради. Фақатгина эритма таркибидаги гипснинг барчаси сарф бўлгандан кейин (масалан, 1-3 соатдан кейин), тоза кальций гидроалюминати ажрала бошлайди ва цемент ушланади.

Тўрт кальцийли алюмоферрит сув таъсирида гидролитик парчаланади, олти сувли уч кальцийли алюминат ва кальций гидроферритини ҳосил қилади:

$$4CaO*Al_2O_3*Fe_2O_3+(m+6)H_2O=3CaO*Al_2O_3*6H_2O+CaO*Fe_2O_3*mH_2O$$

Сўнгра, кальций гидроферрити уч кальцийли силикатдан ажралиб чиққан кальций гидроокиси билан ўзаро таъсирланиб, асосийроқ кальций гидроферритини ҳосил қилади, масалан: $3(4)CaO*Fe_2O_3*nH_2O$.

Цемент клинкерининг муҳим таркибий қисмларининг сув билан ўзаро таъсирланишида юз берувчи асосий кимёвий реакциялар шулардир. Пластик материални мустаҳкам тошга айлантиришга олиб келувчи физик-кимёвий жараёнлар мураккаброқ ва уларни ўрганишга бағишланган кўп сонли ишларга қарамасдан, камроқ ўрганилгандир. Уларни турли усуллар билан ўрганишда олинган натижалар қарама-қаршиликлардан холи эмас. Шунинг учун биз кўпгина мураккаб, жумладан аҳамиятли саволларга мурожаат қилмасдан, бу жараёнларнинг фақат умумий характеристикасини берамиз. Гидратация ёки сувсиз шаклни эритиш ва эритмадан гидратлашганроқ шаклни ажратиш билан, ёки бевосита қаттиқ фазада амалга оширилиши мумкин.

Ҳозирги вақтда, мавжуд экспериментал маълумотлар қандай ҳолатларда ёки жараёнинг қайси босқичларида гидратациянинг у ёки бу йўли афзал ва қай даражада афзаллигини аниқлашга ҳали имкон бермайди. Шубҳасиз, жараённинг ривожланишига кўра, сувнинг дастлабки миқдори секин-аста камаяди, қолган сув гидросиликатлар, кальций гидроалюминатлари, гидроферритлар ва бошқаларнинг янги бирикмаларида кўпроқ боғланади. Шунинг учун, келгусида сув билан ўзаро таъсирланувчи силикатлар ва алюминатлар гидратацияси шароитлари – жараён бошидаги гидратация шароитларидан тубдан фарқ қилади. Бундан ташқари, минерал зарралари юзаси секин-аста гидратация маҳсулотлари билан қопланади, бунда бу минералларнинг сув билан ўзаро таъсири қийинлашади.

Гидросиликат, гидроалюминат ва бошқа зарралар дастлаб юқори дисперс ҳолатда олинади. Уларнинг қандайдир қисми (кўпроқ алюминатлар) ички тузилма тартибига тезда эришади, яъни кристаллсимон ҳолатда ўтади; бошқалари (кўпроқ силикатлар) кристаллашувнинг кам тезлиги сабабли, ўзининг бошланғич аморф тузилмасини кўпроқ ёки камроқ муддат сақлайдилар, бунда ички тузилмани ўзича тартиблаш, яъни барқарорроқ кристаллсимон ҳолатга ўтиш имконини доимо кўрсатади. Зарраларнинг бундай юқори дисперс

ҳолатида, тизим умуман коллоид бўлади (у ёки бу зарраларнинг ички тузилмаси тартибланиш даражасидан қатъий-назар).

Материалнинг қотиши дастлаб, қўшни зарралар гидрат қобиқлари орасида ўзаротаъсир натижасида юз беради (П.А.Ребиндер бўйича коагуляцион тузилманинг ҳосил бўлиши). Шу қобиқларнинг сув молекулалари орасида ҳосил бўлган водородли алоқалар нисбатан кучсиз ва гелнинг тиксотроп суюқланишига тўсқинлик қилмайди.

Сувнинг келгусидаги сарфи билан, зарралар орасидаги алоқалар мустаҳкамланади. Шунингдек бунга майдароқ зарраларнинг эриши ҳисобига юз берувчи йирик кристалларнинг ортиши ҳам ёрдам беради. Буларнинг ҳаммаси кристаллар орасида ўсимталарнинг ҳосил бўлиши, зарралар орасида кимёвий алоқаларнинг ривожланиши билан кузатилиши мумкин, бу механик чидамлиликнинг секин-аста ортишига олиб келади.

Ҳозирда, қандай шароитларда ва жараённинг қайси босқичларида, ва қай даражада механик чидамлилик ўсишининг у ёки бу йўлини аниқлаш учун еталича экспериментал маълумотлар йўқ.

Цемент клинкери минералларининг сув билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган цемент тоши қуйидаги асосий қисмларни ўзи ичига олади: 1) кальций гидроокиси; 2) кальций гидросиликатлари; 3) кальций гидроалюминатлари; 4) кальций гидроферритлари. Амалда цемент тоши ҳаво ёки сув билан тўлдирилган ғовакларнинг катта ёки кичик миқдорига эга, чунки бетон аралашмаларнинг қотишида доимо қотиш реакциялари учун талаб қилинганидан кўп сув олинади (аралашмага керакли пластиклик бахш этиш учун).

Клинкер минераллари ва сув орасида юз берувчи реакцияларни, ва пластик материални мустаҳкам тошга айланишига олиб келувчи физик-кимёвий жараёнларни ўрганиш – цементнинг қотиш жараёнларини бошқаришга имкон берувчи амалий усулларни ишлаб чиқиш имконини беради.

Цемент қотиши жараёнларини тезлатиш ва секинлаштириш. Портландцемент, унинг махсус турлари ва аналогларининг қотишини тезлатиш ёки секинлаштириш учун, қўшимчалар сифатида ишлатилувчи бир қатор моддалар маълум. Уч кальцийли силикат C_3S цемент клинкерда миқдорий жиҳатдан кўплиги маълум ва шунинг учун, цементнинг қотиши жараёнига C_3S нинг гидролитик парчаланишини тезлатувчи ёки, аксинча секинлаштирувчи қўшимчалар билан таъсир кўрсатиш мумкин.

Уч кальцийли силикат гидролизи – кальций гидроокиси билан реакцияга киришиб, реакциянинг кам эрувчан маҳсулотларини хосил килувчи моддалар иштирокида тезлашади. Натижада, кальций гидроокиси реакция соҳасидан чиқарилади ва демак, эритмада кальций ионлари концентрацияси камаяди.

Масалан, озод оҳак билан амалда эримайдиган кальций карбонатини ҳосил қилувчи ишқорий металлар карбонатлари шундай таъсир кўрсатадилар:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaOH$$

Лекин эрувчан силикатлар (ишқорий металлар силикатлар) катта дозаларда цементнинг жуда тез ушланишига ва чидамлилигининг камайишига сабаб бўлиши мумкин.

Хлорли кальцийни цемент оғирлигидан 1-2% миқдорида киритиш – цементнинг қотишини сезиларли тезлаштиради. Лекин шу билан бирга, хлорли кальций қўшимчаси ушланиш даврида жараённи секинлаштириши ҳам мумкин. Ишлаб чиқариш жараёни учун бу қулайдир.

Хлорли кальцийнинг бундай таъсири – цемент хамирида унинг иштироки билан юз берувчи айрим мураккаб физик-кимёвий ва кимёвий жараёнлар билан кечади. Кўпгина кимёвий жараёнлар, жумладан гидратация ва гидролиз температуранинг ортишида тезлашганлиги сабабли, цемент қотишини тезлаштириш учун, бетон ва унинг маҳсулотларини иссиқлик-нам қайта ишланиши кенг қўлланилади; айрим ҳолларда, бир вақтнинг ўзида, бетонга кимёвий қўшимчалар – қотишни тезлатувчиларни киритиш ҳам қўлланилади.

19.4 Лойсимон минераллар дегидратацияси

Каолинитни иситишда содир бўлувчи жараёнларни дифференциал-термик таҳлил усули ёрдамида ўрганиш шуни кўрсатди-ки, 1100 °С гача иккита реакция содир бўлади: массанинг кескин камайиши билан кузатилувчи, эндотермик (500–800 °С) ва 980 °С да учли чўққи билан характерланувчи экзотермик реакциялар.

Биринчи реакция – бу каолинит дегидратацияси; у кимёвий боғланган сувни бўшатиш ва ажратиш билан кузатилади. Лойсимон минерал тузилмаси қанчалик тартибсиз бўлса, дегидратация температураси шунчалик паст бўлади. Эндотермик самара минимуми тахминан 75% кимёвий боғланган сувни ажратишга мос келади, яъни бу минимум учта ажралган ОН– ионига тўғри келади, ОН– ионининг биттаси эса, жуда юқори температураларгача сақланиб туришда давом этади. Бу лойсимон минералларда гидроксид-ионлар нотенгфаоллиги билан тушунтирилади: пакет ичидаги ионлар пакетнинг октаэдрик қатлами юзасида жойлашган ионларга нисбатан мустаҳкамроқ боғланган. Иситилганда ташқи ионлар ОН– бир мунча яқинлашади ва кислород ионини ажратиб, иккита узилган алоқаларни бирлаштириб, сув молекуласига айланади, буни қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:

$$OH^- + OH^- \rightarrow O^{-2} + HOH$$

Уч қатлам пакетли лойсимон минераллар термограммалари каолинит термограммасидан фарқланади, унда пакетлараро сувнинг ажралиши билан

боғлиқ, 100–200 °C интервалида яққол ифодаланган эндосамара мавжуд. Одатда, турли лойсимон минераллар аралашмасини ўзида ифодаловчи оддий лой-тупроқлар ўртача термограмма беради, унда одатда иккита эндосамара ва экзосамара мавжуд.

700–750 °C да дегидратацияланган лой-тупроқ, айниқса, юқори босимдаги буғ таъсири остида айрим даражада регидрацияланади. Бундан ташқари, 700–800 °C да куйдирилган лой-тупроқ оҳак билан реакцияга киришиши мумкин, табиий шароитда ўзидан-ўзи регидратация натижасида, бу хусусиятини секин-аста йўқотиши мумкин. Бу ҳодисанинг амалий томони қадимли римликларга ҳам маълум эди, улар янги куйдирилган лой-тупроқ ва оҳак аралашмасидан гидравлик қурилиш аралашмаси тайёрлашган.

Санаб ўтилган жараёнлардан кўринади-ки, 500–800 °C температура интервалида лойсимон минерал кристалсимон панжарасидаги ионлар орасидаги алоқалар анча кучсизланади. Ишқорий-лойли ва ишқорли метал оксидлари иштирокида –Si–O–Si– ва –Si–O–Al–O– алоқалар қисман –Si–O–Me “кўприксиз” алоқалар билан алмаштирилади. Бунда, кремний-кислородли тетраэдрлар ҳосил қилган қатламлар изоляцияли халқалар, диортотузилмалар ва ҳатто изоляцияли тетраэдрлар ҳосил бўлгунга қадар майдаланади. Масалан, каолинит ва сода аралашмасини 700 °C га яқин температурада иситишда қуйидаги реакция содир бўлади:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 3Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + 2Na_2SiO_3 + 2H_2O + 3CO_2$$

Бундай жараёнлар кальций карбонати ва лой-тупроқни биргаликда куйдиришда, шунингдек, портландцемент клинкери, гидравлик оҳак ва романцементни ишлаб чиқаришда ҳам содир бўлади.

19.5. Портландцемент клинкерни олиш

Портландцемент жуда майда цементли клинкер бўлиб, 75–78 % мас. таркибли $CaCO_3$ (оҳак, мел, чиғаноқ, туф) ва 22–25 % мас. таркибли лойсимон компонент (лой-тупроқ, лойсимон сланецлар, лёсс) дан ташкил топган аралашмаларни пишгунга куйдириш йўли билан олинади. Портландцемент ишлаб чиқариш учун қимматбаҳо хомашё – бу мергеллар – оҳактош ва лой-тупроқнинг табиий аралашмасидир.

Аралашманинг алоҳида компонентлари иситилганда мустақил айланмалар ҳосил бўлади, бу ҳақда юқорида гапирдик (дегидратация, декарбонизация), яна клинкер минераллар синтезига олиб келувчи кимёвий ўзароҳаракатга киришади. Хомашё аралашмаси клинкернинг берилган кимёвий таркиби ҳисоб-китоби ва куйдиришнинг оптимал температураси ёрдамида тузилади, шунинг учун табиий компонентлар қисмини мос кимёвий таркибли техноген маҳсулотлар (металургия шлаклари, зола, кул, сув тозалаш шламлари, ишлатилган

катализаторлар), бойитиш чиқиндилари (нефелин шламлари), бошқа табиий компонентлар (боксит, опока, трепел) билан алмаштириш мумкин.

19.5.1. Портландцемент клинкернинг кимёвий ва минерал таркиби

Клинкернинг кимёвий таркиби жуда кенг чегарада тебранади. Мураккаб кимёвий таркибига (портландцемент клинкер силикатлар, алюминатлар ва кальций алюмоферритлардан ташкил топган) қарамасдан, клинкернинг кимёвий таркибини оксидларнинг масса оғирлиги қисми % билан ифодалаш қабул қилинган. Шундай қилиб, цементли клинкернинг “бош” оксидлари кальций оксиди CaO, кремний оксиди SiO_2, алюминий оксиди Al_2O_3 ва темир оксиди Fe_2O_3дир, уларнинг йиғиндили таркиби одатда 95-97% га етади. Бундан ташқари, клинкер таркибига кам миқдорда (турли бирикмалар кўринишида ва изоморф аралашмалар сифатида) магний оксиди MgO, олтингугурт ангидриди SO_3, титан диоксиди TiO_2, хром оксиди Cr_2O_3**,** марганец оксиди Mn_2O_3, ишқорий металлар оксидлари Na_2O ва K_2O, фосфор ангидриди P_2O_5, барий оксиди BaO кириши мумкин. Қўшимча минерализаторларни қўллаш, клинкерда аҳамиятли миқдорда Cl^- и F^- ионларнинг пайдо бўлишига олиб келади.
Одатда, клинкерда бу оксидларнинг таркиби қуйидаги чегараларда тебранади (% мас.):

Компонент	CaO	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MgO	SO_3	$Na_2O + K_2O$	$TiO_2 + Cr_2O_3$	P_2O_5
Миқдори,%	63–66	21–24;	4–8	2–4	2–4	0,5–5;	0,3–1	0,4–1	0,2–0,5	0,1–0,3

Клинкернинг кимёвий таҳлили ГОСТ 5382–91 (Цементлар ва цементдан тайёрланган материаллар. Кимёвий таҳлил усуллари) да регламентланган услубиятлар бўйича амалга оширилади. Бунда кремний, кальций (шунингдек мустақил), магний, темир, алюминий, титан, олтингугурт, калий, натрий, марганец, хром, фосфор, барий оксидлари, ионлар хлориди ва фториди, шунингдек, эримайдиган (HCl) қолдиғи масса қисми ва прокаливаниедаги йўқотишлар аниқланади, клинкерли минералларнинг қисман гидратациясини ва мустақил CaO нинг $Ca(OH)_2$ га ўтишини чақирувчи боғловчининг сақланиш муддати ҳақида гувоҳлик беради.

19.5.2. Клинкер ва портландцемент хусусиятларига турли оксидлар таркибининг таъсири

Кальций оксидининг юқори миқдори (ишқорли оксидлар билан кимёвий бирикмасининг албатта боғланиши шарти билан) одатда, портландцементнинг юқори тезликда қотиши, унинг юқори якуний чидамлилиги, лекин бир мунча паст сувга чидамлиликни кўрсатади.

Клинкерли қисм таркибида кремне-тупроқнинг юқори миқдорига эга цементлар бошланғич муддатларда паст қотиш тезлиги, узоқ муддат давомида чидамлиликнинг етарлича интенсив ўсиши билан характерланади; улар юқори сув ва сульфатга чидамлилиги билан фарқланади.

Цементлар таркибида Al_2O_3 нинг, шунга кўра, алюминатларнинг юқори миқдорида, сўнггиси бошланғич муддатларда тезкор қотиш хусусиятига эга бўлади. Лойтупроқнинг юқори миқдорига эга цемент кам сувга чидамлилик, сульфат ва совуққа чидамлилиги билан характерланади.

Темир оксиди миқдори клинкернинг пишиш температурасини пасайишига олиб келади. Темир оксиди билан бой, лойтупроқнинг кам миқдорига эга цементлар юқори кремне-тупроққа ўхшашдир. Нисбатан секин, бошланғич муддатларда қотиб, улар келгусида юқори чидамлиликка эришади. Темир оксидининг юқори таркибига эга цементлар сульфат сувлар таъсирига нисбатан юқори чидамлилиги билан фарқланади.

Клинкерда магний оксидининг юқори миқдори – қотиш жараёнида цемент ҳажми ўзгаришининг нобиртекислигига сабаб бўлади. Стандарт бўйича клинкердаги MgO 5 %дан кўп бўлмаслиги керак.

Гипс кўринишидаги олтингугурт кислотаси ангидриди SO_3 портландцементнинг ёпишиш вақтини бошқариш учун зарурдир. Одатда, гипс миқдори 1,5–3,5 % чегарасида бўлади. Унинг кўпроқ миқдори кальций гидросульфоалюминатининг ҳосил бўлиши натижасида цемент ҳажмининг нобиртекис ўзгаришига сабаб бўлади.

Титан диоксиди TiO_2 клинкер таркибига хомашё аралашмасининг лойсимон компоненти билан 0,1–0,5 % миқдорда киради. Бундай миқдорда у клинкерли минералларнинг яхши кристаллашувига ёрдам беради, кремне-тупроқ қисмининг ўрнига 2–4 % ли TiO_2 таркибида цемент чидамлилиги ошади, таркиб ошса, чидамлилик пасаяди.

Фосфорли ангидрид P_2O_5 ва хром оксиди Cr_2O_3 кам миқдорларда (0,1–0,3 %) клинкерга легал таъсир кўрсатиб, цементнинг бошланғич вақтда қотиши интенсивлигини ва унинг якуний чидамлилигини оширади. Уларнинг миқдори кўпайса (1–2 %) цементларнинг қотиш тезлиги секинлашади, чидамлилик эса пасаяди.

Ишқорли металлар оксидлари Na_2O ва K_2O одатда клинкерларда 0,5–1 % гача миқдорда учрайди. Агарда ишқорлар 1 % дан ортиқ бўлса, у ҳолда бу цементнинг ёпишиш вақти нодоимийлигига ва аралашма ёки бетонлар юзасида висоллар ҳосил бўлишига олиб келади.

19.5.3. Цементли клинкер минераллари

Портландцемент клинкер тўртта асосий “сунъий” минераллар билан кўрсатилган: $3CaO \cdot SiO_2$ (қисқача C_3S), $2CaO \cdot SiO_2$ (C_2S), $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A), $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (C_4AF). Заводда ишлаб чиқарилган клинкераларда барча шу минераллар изоморф аралашмаларни ўз ичига олади, шунинг учун, лаборатория шароитида, кимёвий тоза компонентлардан олинган C_3S ва C_2S, ҳамда улар асосидаги қаттиқ аралашмалар: алит ва белит – цемент клинкерда ҳосил бўлувчи аралашмаларни фарқлаш керакдир.

Оддий портландцемент клинкерлар таркиби (% мас.) қуйидаги чегараларда тебранади: C_3S = 45–60; C_2S = 20–30; C_3A = 3–15; C_4AF = 10–20. Кўп сонли заводлар клинкерларида кўрсатилган минералларнинг йиғинди миқдори 96–97 % ни ташкил қилади. Шундай қилиб, клинкер массасининг 75–82 %и айнан боғловчи хусусиятларини таъминловчи минерал-силикатлар $C_3S + C_2S$ қисмига, 18–25 %и эса, куйдириш жараёнидаги суюқ фазанинг еталича миқдорини таъминловчи, минерал-плавенлар $C_3A + C_4AF$ зиммасига тушади.

Цементли клинкер микротузилмаси (23-расм) кўпроқ минерал-силикатлар кристаллари кўринишида ифодаланган, улар орасида оралиқ фаза деб номланувчи фаза жойлашган. Оралиқ фаза кристалсимон кўринишдаги кальций алюминати ва алюферритини, ҳамда шишасимон фазани ўз ичига олади.

Клинкернинг асосий кристалик фазаларини тўлиқроқ кўриб чиқиш зарур.

Алит. C_3S нинг MgO (2 % гача) ва Al_2O_3 (0,9–1,7 %) билан қаттиқ аралашмасини ифодаловчи фаза **алит** дейилади. Саноат клинкерлари алити таркибида шунингдек, 0,4–1,6 % Fe_2O_3, 0,3 % гача Na_2O, 0,1 % K_2O, 0,6 % TiO_2 бўлиши мумкин. Агарда хомашё фосфорит билан ифлосланган бўлса, алит таркибида 2 % гача P_2O_5 бўлади. Айрим ҳолларда, алит фазаси таркибида Fe^{2+} бўлиши мумкин.

Кристал-кимё нуқтаи-назаридан, C_3S ортосиликатдир, бунда C_3S таркибида кальций миқдори айнан кальций ортосиликати $Ca_2[SiO_4]$ учун стехиометрикдан ошади. C_3S тузилмаси иккита мустақил мотивга эга, улардан бири, кальций ионлари билан боғлиқ кремний-кислородли тетраэдрлар қатламини ифодалайди, иккинчиси кальций оксидли пўстлоқ сифатидадир. Шундай қилиб, C_3S тузилмаси минералогик формула $CaO \cdot Ca_2[SiO_4]$ да ифодаланади. Унинг панжарасида кальций ионлари ҳам тетраэдрларни $[SiO_4]$ боғлайди, ҳам [SiO4] билан боғланмаган кислород ионларига нисбатан, октаэдрик координацияда

жойлашган. Бунда кальций ионлари атрофида бузилган атом октаэдрлари ҳосил бўлади ва тузилмада бошқа атомларни аралаштира оладиган бўшлиқ яратилади. Бу C_3S асосида қаттиқ аралашмалар ҳосил қилишнинг осонлигини тушунтиради.
C_3S эритманинг кристаллашувида ўз тузилмасига MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO ларни олувчи қаттиқ аралашмалар ҳосил бўлади. Ca^{2+} ионлар октаэдрик бўшлиқларда жойлашиб, стехиометриядан юқорига чиқиб кетиши мумкин. Магний Ca^{2+} ни панжарада изоморф алмаштириши мумкин, MgO 2 % дан ортиқ концентрациясида, клинкерда мустақил фаза – периклаз пайдо бўлади. Тетраэдрлар [SiO4] да алюминий Si^{4+} ни ўрнини эгаллаши мумкин, бир вақтнинг ўзида тузилманинг октаэдрик бўшлиқларида жойлашади ёки октаэдрлар [CaO_6] да ионларни алмаштиради, бу билан электронейтраллик таъминланади. Темир оксиди C_3S да 1,6 % гача эрийди. Бу қаттиқ аралашмаларда $3Ca^{2+}$ ни $3Fe^{3+}$ га, $6Si^{4+}$ ни $6Fe^{3+}$ га алмаштирилади, зарядлар фарқи эса, панжара бўшлиқларида жойлашган битта Fe^{3+} иони билан компенсацияланади.

Алит 1250 ва 2070 °С орасида барқарор, 2070 °С да эса, эритма ва CaO ҳосил қилиб, инконгруэнт эрийди (22-расмга қаранг). 1250 °С дан пастда у жуда секин тезликда парчаланади, бу эса уни пишган клинкерни тез совитишда яхши сақлашга имкон беради. Оддий температураларда алитнинг парчаланиш тезлиги жуда кам.

Алит – муҳим клинкерли минерал-силикатдир, у портландцементнинг юқори чидамлилиги, қотиш тезлигини ва бир қатор бошқа хусусиятларини ифодалайди. Клинкерда у одатда 45–60 % миқдорида бўлади. Портландцементнинг чидамлилиги ва бошқа хусусиятлари учун, клинкердаги алит кристаллари шакли, унинг ўлчамлари, катталиги бўйича тақсимланиши, кристаллашув даражаси ва х.к.лар сезиларли таъсир кўрсатади. Алит кристаллари одатда олтитомонли ёки тўғри бурчакли шаклга эга (23-расмга қаранг).

Белит. Белит – икки кальцийли силикат фазасидир. C_2S нинг бешта полиморф модификациялари фарқланади:
C_2S нинг барча модификациялари учун, бир-бири билан кальций атомлари билан боғланган, изоляцияли кремний-кислород тетраэдрлардан қурилганлиги билан характерлидир, уларнинг координациялари α- дан γ-шаклгача 9 дан 6 гача пасаяди. Кўп сонли тадқиқотчилар фикри-ча, катионлар Ca^{2+} нинг нобарқарор [CaO_8] ва [CaO_9] дан барқарорроқ координацияси [CaO_6] га ўтишининг сабаби – гидравлик фаолликдир. Номукаммал кристаллашувга эга α′- ва β-модификациялар юқори гидравлик фаолликка эга.

Юқори температурали шакллар етарли даражадаги қўшимчаларнинг эришида барқарорлашади, шунинг учун саноат клинкерларида кам учрайди. Паст температурали β- ва γ-шакллар катта қизиқиш уйғотади.

β-C_2S панжараси изоляцияли кремний-кислород тетраэдрлардан [SiO_4] ва икки турли кальций ионлари: тетраэдрларни занжирга бирлаштирувчи Ca_I^{2+}, ва бу занжирларни ўзаро боғловчи ва тетраэдрлар орасидаги тузилма бўшлиқларида жойлашган Ca_{II}^{2+} лардан қурилган. Ca_I^{2+} ва Ca_{II}^{2+} координацияси норегуляр, одатда унинг гидравлик фаоллиги шу билан тушунтирилади. β-C_2S тузилмаси нобарқарор ва айниқса, 525°C ва ундан паст температурада γ-C_2S га ўтувчан. C_2S нинг паст температурали γ-шакли оливин туридаги $Mg_2[SiO_4]$ тузилмага эга (9-расмга қаранг) ва оддий шароитда гидравлик пассив. Хомашёда қўшимча компонентларнинг мавжудлиги клинкерда фаол β-шакл фиксациясига олиб келади. Қўшимча-барқарорлаштирувчилар ролини Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, Na_2O, K_2O, Cr_2O_3 ва бошқалар бажариши мумкин. Шу билан бирга, оддий температураларгача совитиш натижасида, барқарорлик сезиларли ошади.

Клинкердаги белит C_2S нинг β-шаклидир, унинг панжараси қўшимча ионлар мавжудлиги сабабли, енгил бузилган. Панжарадаги Ca^{2+} иони Mg^{2+}, K^+, Ba^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+} ларга, $[SiO_4]^{4-}$ гуруҳлар эса, $[SO_4]^{2-}$ ёки $[PO_4]^{3-}$ га алмаштирилиши мумкин. Шундай қилиб, белит C_2S нинг β-шаклидаги қаттиқ аралашма бўлиб, қўшимчаларнинг кам миқдори (1–3 %) билан барқарорлаштирилган.

β-C_2S дан γ-C_2S га ўтиш секин совитиш ва етарли бўлмаган барқарорликда амалга оширилади, ҳажмнинг тахминан 10 % га ошиши билан кузатилади (β-C_2S нинг зичлиги 3,28 га, γ-C_2S нинг эса 2,97 г/см^3 га тенг); материал донаси натижада дарзланади ва кукунга майдаланиб кетади. Бу жараён керак эмас, чунки 100 °C гача бўлган температурада γ-C_2S амалда сув билан ўзароҳаракатда бўлмайди, демак, боғловчи хусусиятларига эга эмас.

Белит – портландцемент клинкернинг иккинчи асосий материалидир – секин қотиши билан фарқланади, лекин портландцементнинг узоқ қотишида юқори чидамлиликка эришишини таъминлайди. У оддий портландцемент клинкерлари таркибида 15–30 % миқдорда бўлади. Белитнинг гидравлик фаоллиги кристаллар тузилмасига боғлиқ: уларнинг катталиги, зичлиги, дарзларнинг ва қўшимчаларнинг мавжудлиги.

Алит ва белит кристаллари орасида жойлашган оралиқ модда алюмоферрит ва алюминат фазаларни, ҳамда кристал кўринишидаги иккинчи даражали минераллар ва, ниҳоят, шишасимон фазани ўз ичига олади. Шу фазаларнинг ҳаммаси куйдиришнинг юқори температураларида, эрувчан ҳолатда бўлади.

Алюминат фаза. CaO – Al_2O_3 тизимида 5 та барқарор кальций алюминатлари мавжуд, портландцемент клинкерда учкальцийли алюминат C_3A иштирок этади. Бу минерал полиморфизмни ифодаламайди, 1540 °C да эрийди, CaO ва эритма ҳосил қилиб парчаланади. C_3A кубсимон панжарага эга, жуда майда олтибурчаклар ва тўғрибурчаклар кўринишида кристаллашади. C_3A нинг саноат клинкерлари таркибида MgO ва Na_2O мавжуд.

Алюмоферрит фаза. *1937 йилда А.Топоров* минерал браунмиллерит (C_4AF) – ферритлардаги алюминат қаттиқ аралашмаси сериясидаги таркиблардан бирилигини кўрсатди. CaO –Al_2O_3 – Fe_2O_3 тизимдаги қаттиқ аралашмалар C_2F дан (Fe_2O_3 га бой соҳа) CA_2F гача (Al_2O_3 га бой соҳа) чегаравий таркибга эга. Клинкерда а*люмоферрит фаза таркиби клинкерни совутиш режими ва хомашёдаги* Al_2O_3: Fe_2O_3 муносабат *билан аниқланади. Одатда,* портландцементларда а*люмоферрит фаза ўз таркиби бўйича, тўрт кальцийли* а*люмоферритга яқин. Шунинг учун,* маълум шартли кимёвий таркиб бўйича цементли клинкер минерал таркибини ҳисоблашда, C_4AF ни индивидуал минерал деб ҳисобланади. C_4AF зичлиги 3,77 г/см^3 га тенг. Бу фаза таркибига 3 % гача K_2O, 4 % гача MgO ва 7 % гача SiO_2 кириши мумкин.

Шундай қилиб, портландцемент клинкернинг реал минераллари модификацияланган минераллар – мономинералларни ифодалайди, унинг таркибида турли модификацияланган оксидлар мавжуд.

Клинкер шиша. *Одатда, клинкер шиша оралиқ моддада* 5–15 % миқдорда иштирок этади. Бундай сезиларли тебранишлар чегаралари клинкерни совутиш шароитлари билан аниқланади. Шиша кўпроқ CaO, Al_2O_3 ва Fe_2O_3 дан ташкил топган. Унда одатда MgO, Na_2O ва K_2O ҳам мавжуд.

Клинкердаги бу асосий таркибий қисмлардан ташқари, шунингдек, айрим бошқа кристалсимон таркиблар ҳам учрайди, хусусан, озод ҳолатдаги CaO ва MgO. $CaO_{озод}$ таркиби 1 % дан ошмаслиги керак, озод оҳакнинг катта миқдори цемент сифатини пасайтиради ва CaO ни $Ca(OH)_2$ га ўтиши натижасида қотишда, унинг ҳажмининг нотекис ўзгаришига олиб келиши мумкин. $MgO_{озод}$ нинг цемент ҳажмининг биртекис ўзгаришига зарарли таъсири, унинг таркибидаги 5 % дан ортиқ миқдорда ўлчами 10 мкм дан ортиқ бўлган кристаллар кўринишидаги периклазда ифодаланади, у қотиб бўлган цементда сув билан секин реакцияланади.

19.5.4. Цементли клинкернинг модулли характеристикалари

Цементли клинкер сифати масса бўйича фоизларда олинган, бош оксидлар миқдорлари орасидаги муносабатда ифодаланувчи, модулларнинг сонли қийматлари билан характерланиши мумкин. Модуллар қийматлари клинкер учун ҳам, шу клинкер олинувчи хомашё аралашмаси учун ҳам бир хил сонда бўлади.

Дастлаб клинкер таркиби характеристикаси учун гидравлик модулдан (бошқасига асосий дейилган) фойдаланишган. У кальцийнинг боғланган оксиди миқдорининг кислотали оксидлар миқдорига муносабатини ифодалайди:

Асосий модул АМ, шунингдек *m ҳарфи* билан ифодаланувчи қиймат замонавий цемент клинкерларда 1,7–2,4 чегарасида тебранади. Ҳозирги вақтда клинкерлар сифати тўйинганлик коэффициенти ТК билан, силикат модул СМ (ёки *n*) ва лой-тупроқ модули ЛМ (ёки *p*) билан характерлаш қабул қилинган.

Тўйинганлик коэффициенти кремний-тупроқ билан хақиқий боғлиқ кальций оксиди миқдорининг C_3S даги кремний оксиди миқдорига муносабатини кўрсатади, у кремний оксидини тўлиқ бирлаштириш учун назарий жиҳатдан зарурдир:

Агарда клинкерда фақат C_3S ҳосил бўлса ва C_2S мутлақо ҳосил бўлмаса тўйинганлик коэффициенти 1 га тенг; акс ҳолда, барча кальций оксидлари C_2S билан боғланса, ТК=0,64 дир. Заводда тайёрланган клинкерлар ТК 0,85 дан 0,95 гача бўлади. Тўйинганликнинг жуда юқори коэффициенти клинкер таркибидан жуда юқори таркибда C_3S мавжудлигини кўрсатади. Бу цементлар чидамлилиги ва қотиш тезлигининг юқори кўрсаткичларини ифодалайди, лекин бошқа томондан, клинкернинг куйишини қийинлаштиради ва гидратацияда иссиқлик ажралишини оширади.

Хомашё аралашмаларини хисоблашда, тўйинганлик коэффициентининг соддалаштирилган формуласидан фойдаланилади:

Силикат ёки кремне-тупроқли модуль СМ (ёки *n*) бошқа оксидлар билан реакцияга киришган кремне-тупроқ миқдори ва клинкердаги лойтупроқ ва темир оксидининг йиғинди миқдори орасидаги муносабатни кўрсатади:

Силикат модуль силикат минераллари ва минерал-плавенлар муносабатини характерлайди, куйдиришдаги эритма миқдорини кўрсатади. Унинг сонли қиймати оддий портландцемент учун 1,7 дан 3,5 гача, сульфатга чидамли портландцемент учун эса, 4 ва ундан кўпгача тебранади.

Лойтупроқ ёки алюминат модули ЛМ (ёки *p*) лойтупроқ таркибининг темир оксиди таркибига муносабатини ўзида акс эттиради.

Лойтупроқ модули клинкердаги минерал-плавенлар муносабатини, яъни уч кальцийли алюминат ва темир таркибли биркмалар орасида муносабатни акс эттиради. ЛМ куйишда ҳосил бўлган эритма хусусиятларини, аввало эритма қовушқоқлигини (ЛМ қанчалик катта бўлса, қовушқоқлик ҳам шунчалик катта бўлади) характерлайди. Оддий портландцементлар учун шу модул қиймати 1 дан 2,5 гача чегарада бўлади.

Клинкерада асосий материаллар таркибини экспериментал усуллар (аввало, петрографик таҳлил) билан аниқлаш мумкин. Кимёвий таҳлил маълумотларига асосан, В.А.Кинд томонидан тавсия қилинган формула бўйича клинкернинг минерал таркибини тахминан баҳолаш мумкин:

$$\% C_3S = 3{,}8SiO_2 \cdot (3КН - 2);$$
$$\% C_2S = 8{,}6SiO_2 \cdot (1- КН).$$

Минерал-плавенлар таркибини ҳисобловчи формулалар кўриниши лойтупроқ модулига боғлиқ:

ЛМ > 0,64 да

$$\% C_4AF = 3{,}04Fe_2O_3$$
$$\% C_3A = 2{,}65(Al_2O_3 - 0{,}64Fe_2O_3);$$

ЛМ ≤ 0,64 да

$$\% C_4AF = 4{,}77Al_2O_3,$$
$$\% C_3A = 1{,}7(Fe_2O_3 - 1{,}57Al_2O_3).$$

19.5.5. Цементли клинкер олишнинг физик-кимёвий асослари

Портландцемент клинкер технологияси гетероген тизимда содир бўлувчи, етарлича мураккаб физик-кимёвий жараёнларга асослангандир. Натижа – донасимон, қисман пишганматериални олишдир, у кристалсимон ва шишасимон фазалардан ташкил топган. Кристалсимон қисм алит C_3S ва белит C_2S минераллари билан, алюминат C_3A ва алюмоферрит C_4AF фазалар билан ифодаланган.

Энг юқори сифатли клинкер монодобластик микротузилмага эга бўлиши керак, у бутун ҳажм бўйича бир текис тақсимланган юқори кристалсимон алит ва белит доналаридан таркиб топган. Бундай тузилмаларни олишда энг муҳим шартлар:

- тўйинганлик коэффициенти (ТК) ни ошириш;
- печнинг юқори температурали қисмида яримфабрикатнинг жойлашуви вақтини тўғри ҳисоблаш;
- клинкерни куйдириш ва совутиш параметрларига риоя қилиш.

Портландцемент клинкерни олиш учта технологик тайёргарликдан иборат:

1. Хомашё аралашмасини тайёрлаш;
2. Айланувчи печда клинкерни куйдириш ва олиш;
3. Тайёр маҳсулот олиш учун клинкер ва қўшимчаларни бир вақтда аралаштириб, майдалаш.

Ҳар бир босқич аниқ физик-кимёвий жараёнлар билан характерланади, уларни тушуниш технологик режимни тўғри танлаш ва хомашё аралашмасининг кимёвий таркиби ва физик параметрлари ўзгарганда, тезда уни корректировкалаш имконини беради.

Хом ашё аралашмасини тайёрлаш. Хом ашё аралашмасини тайёрлашнинг учта асосий усули мавжуд:

“ҳўл усул”, унда компонентларни майдалаш ва аралаштириш сув иштирокида ўтказилади. Бу ҳолатда, диспергирлаш ва гомогенизациялаш жараёнлари интенсификацияланади ва юқори даражада аралаштиришга эришилади. “Ҳўл усул” нинг камчилиги айланувчи печ узунлигини бир вақтда оширишда, сувни буғлаш билан боғлиқ энергетик харажатлар кескин ортади;

“қуруқ усул” – майдалашда сув ишлатилмайди;

аралаш (комбинацияли) усул – аралашма “ҳўл усул” билан тайёрланади, сўнгра шлам сувсизлантирилади ва куйдириш учун айланувчи печга узатилади.

Клинкерни куйдириш ва олиш. Клинкерни олиш учун хомашё аралашмасининг термик қайта ишловини шартли равишда, айланувчи печ зоналарига мос 5 та босқичга бўлиш мумкин:

1. Қуритиш ва иситиш (20–600 °С температураси) зонаси. Топка газларининг иссиқлиги таъсирида аралашма иситилади, сувнинг узлуксиз буғланиши содир бўлади. “Ҳўл усул” билан тайёргарликда, қуритиш ва иситиш зонаси бутун айланувчи печнинг 60% гача узунлигини, қуруқ ва аралаш усулда эса камроқ узунликни эгаллайди. Аралашмани 500°С гача иситишда органик аралашмаларнинг тўлиқ куйиши содир бўлади ва лойсимон компонентлар дегидратацияси бошланади. Хомашё массасининг қумоқ-қумоқ бўлишини олдини олиш учун, печнинг бу зонасида юмшатиш занжирлари (осма занжирлар) ўрнатилади.

2. Декарбонизация (600–1000 °С температураси) зонаси. Бу зонада аралашмани иситиш давом этади, лойсимон минераллар дегидратацияси жараёни тугайди ва декарбонизация реакцияси бошланади. Шу билан бирга, хомашё аралашмаси компонентлари орасида қаттиқ фазали реакцияларнинг содир бўлиши кузатилади, уларнинг интенсивлиги температуранинг 1000 °С гача ошишида сезиларли ортади. Кальций карбонати ва лойсимон минераллар дегидратацияси маҳсулотлари орасидаги қаттиқ холат реакциялари қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$CaCO_3 + Al_2O_3^* \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 + CO_2$$

$$2CaCO_3 + SiO_2^* \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 + 2CO_2$$

$$2CaCO_3 + Fe_2O_3^* \rightarrow 2CaO \cdot Fe_2O_3 + 2CO_2$$

бу ерда: $Al_2O_3^*$, SiO_2^*, $Fe_2O_3^*$ - лойсимон минераллар парчаланишида ҳосил бўлувчи тузилмавий гуруҳлар, масалан каолинит:

$$Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O\ (Fe_2O_3\ _{\text{аралашмалар}}) \rightarrow Al_2O_3^* + SiO_2^* + Fe_2O_3^* + 2H_2O$$

Шундай қилиб, клинкерда қаттиқ фазали реакцияларнинг бирламчи маҳсулотлари - CA, C_2S ва C_2F минералларидир. 900–1000 °С да кальций карбонатининг озод кальций оксидини ҳосил қилувчи парчаланиши кескин

кучаяди. Бу жараёнлар содир бўлувчи печ ҳудуди декарбонизация ёки кальцирлаш зонаси дейилади. Печнинг бу зонасида иссиқлик истеъмоли жуда катта, чунки

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

реакция эндотермик реакция бўлиб, жуда катта иссиқлик истеъмоли билан содир бўлади (1 кг $CaCO_3$ га 1780 кДж).

3. Экзотермик реакциялар (1000–1250 °С температураси) зонаси. Айланувчи печнинг материал температураси 1000–1100 °С га етган ва асосий масса $CaCO_3$ озод CaO ва қисман C_2S, CA ва C_2F ларга айланган ҳудудида кальций силикатлари, алюминатлари ва ферритлари ҳосил бўлиши қаттиқ фазали реакциялари интенсив содир бўлади:

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO\ SiO_2$$

$$3CaO + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO\ Al_2O_3$$

$$2CaO + Fe_2O_3 \rightarrow 2CaO\ Fe_2O_3$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 2CaO \cdot Fe_2O_3 \rightarrow 4CaO\ Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$$

Санаб ўтилган бирикмаларнинг ҳосил бўлиши сезиларли иссиқлик ажратиш (1 кг клинкерга 420 кДж гача) билан кузатилади, бу печнинг бир неча метрли қисқа ҳудудида материал температурасининг (150–200 °С гача) интенсив ортишига олиб келади. Материал температурасининг ортиши билан бу зонада C_2S нинг ҳосил бўлиш тезлиги ортади, ҳамда аввал ҳосил бўлган CA оралиқ бирикмалар орқали C_3A га ўтади.

4. Куйиш (1300–1450 °С температураси) зонаси. Экзотермик зона якунида материал температураси тахминан 1300 °С га етади. Бу вақтга келиб, у кўпроқ C_2S, C_3A, C_4AF ёки C_2F дан ва айрим миқдордаги озод CaO ташкил топган бўлади. 1300 °С температурада суюқ фаза пайдо бўлади, унда ҳосил бўлган кристалсимон фазалар (C_3A, C_4AF, MgO ва CaO, охирида C_2S) эрийди. Эритма CaO нинг тўйинганлиги портландцементнинг асосий хусусиятларини аниқловчи уч кальцийли силикат ҳосил бўлишига ёрдам беради. Маълумки, реакция

$$CaO + 2CaO \cdot SiO_2 \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2$$

қаттиқ моддалар орасида эмас, балки фақат эритмадаги бошланғич моддалар эришида амалга оширилади. C_3S суюқ фазада кам эрувчанликка эга ва эритмадан майда кристаллар кўринишида тушиб қолади, улар натижада катталашади. C_3S ни эритмадан ажралиши ундаги концентрациялар C_2S ва CaO нинг пасайиши билан кузатилади, бу эса эритмага бу моддаларнинг янги порцияларини ўтказишга олиб келади. Бу эритмада C_3S нинг ҳосил бўлиши ва ажралиши жараёнининг келгусида озод CaO ни C_2S га тўлиқ боғланиш жараёнигача кўзда тутади. Материални 1450 °С гача иситишда алитнинг ҳосил бўлиш тезлиги ошади. Иситишда давом этиш ва шу температурада ушлаб туриш давомийлигини ошириш, бир томондан, клинкерда алит таркибини оширади,

лекин бошқа томондан эса, рекристаллашув натижасида унинг кристалларининг ҳаддан ортиқ ўсишига олиб келади, бу клинкер сифатини ёмонлаштиради. Суюқ фаза ҳажми ва унинг ҳосил бўлиш температураси ҳосил бўлувчи кальций алюминати ва алюмоферрит билан аниқланади, уларнинг миқдори, ўз навбатида, тўғридан-тўғри бошланғич хомашёнинг кимёвий таркиби билан боғлиқ. Ишлаб чиқилаётган портландцемент сифатининг пасайишини олдини олиш учун, суюқ фаза ҳажми жуда катта бўлмаслиги керак. Одатда куйишдаги эритма миқдори куйиш бошидаги массанинг 20–30 % ни ташкил қилади. Юқори сифатли (C_3S нинг юқори таркибили) портландцементни олиш учун қўшимча-минерализаторлар (флюорит CaF2, кремний-фторли натрий Na_2SiF_6 ёки магний $MgSiF_6$, руда ёки колчедан куллари кўринишидаги темир оксидлари, гипс, фосфогипс ва бошқалар). Бундай қўшимчалар жараён температурасини пасайтиради, эритма ҳаракатчанлигини оширади, алит ҳосил бўлиши реакциялари катализаторлари бўлиб, унинг кристаллари ўсишига тўсқинлик қилади.

5. Совутиш зонаси. Клинкерни совутиш ҳаво оқими билан амалга оширилади ва имкони борича максимал тез ўтказилиши керак, бундан мақсад, суюқ фазанинг минимал таркибли C_3A, C_4AF ва MgO кристаллари билан кликер шишаси деб аталувчи кўринишида қотишидир. Тайёр портландцементда юқори таркибли шишафаза, унинг кимёвий фаоллиги ва сульфатга чидамлилигини оширишга кўмак беради. Тезда совутиш шунингдек алит фазасини барқарорлаштириш учун ҳам керак.

Клинкерни майдалаш. Клинкерни якуний совутиш (90–180 °С гача) айланувчи печ билан бирлашган махсус совутиш ускуналарида амалга оширилади. Портландцемент клинкер 60 мм гача бўлган агрегатлар куйиндисидир. Тайёр портландцемент олиш учун, клинкерни жуда майдалаш зарур. Майдалаш ва шу билан бирга қўшимчалар билан аралаштириш (гипс, опока, кул ва ҳ.к.) катта самарадорликка эга барабанли тегирмонларда амалга оширилади.

19.5.6. Портландцемент клинкер минералларида изоморфизм

Панжара таркибида қўшимчалар мажмуасига эга (кристаллар тузилмаси ва уларнинг хусусиятлари ўзгаради), реал клинкер фазаларда изоморфизм хусусиятларини тўлиқроқ кўриб чиқиш керак. Клинкер минераллари Даврий тизимнинг бошқа элементларига қараганда, турли-туман алмаштиришларга кўпроқ имкони бор элементлардан (Ca, Al, Fe, Si) тузилган. Клинкер минералларининг бу хусусияти жуда муҳим, чунки бошланғич хомашёдаги деярли барча қўшимчалар, шу жумладан, саноат чиқиндилари билан қўшилганлари ҳам клинкер минераллари тузилмасига кириши мумкин. Лекин

бунда доим шуни унутмаслик керак-ки, минералларнинг ҳар бири ўз панжарасида фақат аниқ миқдордаги қўшимчаларни жойлаштириши мумкин, бу аввало тузилма хусусиятларига боғлиқдир. Бу оксидлар йиғиндисини, одатда, ёки қаттиқ эритманинг чегаравий эрувчанлиги, ёки изоморф сиғим дейилади. Қўшимчаларнинг энг кўп миқдори, тузилманинг ўзига хослигига кўра, клинкернинг алюминат (оксидлар ҳисобига 12–13 % мас.) ва алюмоферрит (10–11 % мас. га яқин) фазаларида йиғилади. Изоморф сиғим $2CaO \cdot SiO_2$ –6 % мас. га яқин. Энг кам миқдордаги қўшимчалар $3CaO \cdot SiO_2$ – панжарада жойлашади – 4 % мас. га яқин.

Клинкер минераллари учун изоморфизмнинг жуда тарқалган тури – бу гетеровалент туридир, у шу гуруҳ минераллари учун жуда самарали. Масалан, C_3A да Na_2O қаттиқ эритмаларнинг ҳосил бўлишида, Na^+ иони Ca^{2+} позицияни эгаллайди ва заряд компенсацияси $Ca^{2+} \leftrightarrow 2Na^+$ схема бўйича содир бўлади.
Бундай алиштириш эҳтимоли C_3A панжарасида йирик бўшлиқлар мавжудлиги билан тушунтирилади, уларда натрий атомини компенсацияловчи валентлик жойлашади. Агарда бошланғич материалга бошқа компонентларни, масалан, кремний-тупроқни қўшсак, у ҳолда C_3A панжарасида натрийнинг пайдо бўлиши бошқа йўл билан, бошқа компенсацияловчи схема бўйича ҳосил бўлиши мумкин, айнан:

$$Ca^{2+} + Al^{3+} \leftrightarrow Na^+ + Si^{4+}$$

Ҳар бир изоморф алмаштириш минераллар тузилмасида ўз ўзгартиришларини киритади, демак, ўз хусусиятлари ҳам ўзгаради. Агарда, клинкернинг ҳар бир минералларида изоморф қўшимчаларнинг бутун мажмуаси жойлашганлигига эътибор берилса, қаттиқ эритма тузилмаси “тоза” минералларнинг “идеал” тузилмасидан қанчалик узоқлигини фараз қилиш мумкин. Минерал тузилмасида гетеровалент изоморф алмаштиришлар жуфтлиги қанчалик кўп бўлса, тузилма шунчалик кўп бузилишларга дучор бўлади, бунинг ҳисобига, минераллар ва улардан ташкил топган материалларнинг техник сифатлари сезиларли яхшиланиши мумкин.

Гетеровалент изоморф алмаштиришлар алит ва белитдаги оксидлар 3:1 ва 2:1 стехиометриясининг бузилишига ва уларда кальцийнинг қўшимча ионлари валентлик компенсатори ролини бажариши ҳисобига CaO нинг ортиқча миқдорига сабаб бўлади. Клинкер минералларининг ўз тузилмасига сезиларли миқдорда қўшимчаларни, уч- ва иккикальцийли силикатларга ортиқча CaO билан киритиш хусусияти – “тоза” C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF лари кимёвий таҳлиллари маълумотлари бўйича клинкерда минераллар миқдорининг хисоб-китоби нотўғрилиги ҳақида гувоҳлик беради.

19.6. Бетон коррозияси ва у билан курашиш усуллари

Бетон ва темирбетон тўғри тайёрланса ва қўлланилса, умрбоқийдир ва бир неча ўн йиллар давомида хизмат қилиши мумкин.

Лекин, бетон ва темирбетон конструкциялар коррозион емирилишлар натижасида нисбатан тез бузилиши ва муддатидан аввал ишдан чиқиши ҳолатлари учраб туради. Бу емирилишлар атроф-муҳитдаги (одатда, сувда ва ҳавода) турли моддаларнинг бетонга нисбатан тажовузкор таъсири билан тушунтирилади.

Бетон коррозияси ҳақида умумий маълумотлар. Бетон коррозияси деярли ҳар доим цемент тошдан бошланади, чунки одатда цемент тошнинг чидамлилиги тошли тўлдирувчиларникидан анча камдир.

Қотган цемент (цемент тоши) – унинг қотиш жараёнида ҳосил бўлган бирикмалардан ташкил топган. Унда шунингдек, цементнинг гидратлашмаган доналари ҳам учрайди, чунки энг йирик зарраларнинг юзадан ривожланувчи гидратацияси бу зарралар ичига секин ўтади ва амалда ҳатто бир неча йил ёки ўн йиллардан сўнг ҳам тугалланмаслиги мумкин. Бундан ташқари, цемент тошида ҳаво ёки сув билан тўлган очиқ ва ёпиқ ғоваклар ва капилляр йўллар мавжуд. Шундай қилиб, қотган цемент микроскопик нобиржинслик тизимни акс эттиради. Портландцемент тоши яна шу билан характерлики, унинг таркибида ҳар доим кам ёки кўп миқдорда озод оҳак мавжуд, у асосан уч кальцийли силикатнинг қисман гидролизида ҳосил бўлади.

Бу ерда кўпроқ портландцемент тошига муҳитнинг коррозион таъсирлари кўриб чиқилган.

Портландцемент тошига нисбатан дарё, денгиз, грунт, дренаж, оқава сувлар, ҳамда ҳаво таркибидаги нордон газлар тажовузкор бўлиши мумкин.

Бетон коррозиясининг асосий турлари. Бетон коррозиясининг асосий турлари қуйидагилар (В.М.Москвин бўйича):

1. Цемент тоши таркибий қисмларининг сув билан емирилиши, ҳамда бунда ҳосил бўлган ёки аввалдан мавжуд бўлган кальций гидроокисининг эриши ва ювилиши (ишқорланиши).
2. Цемент тоши таркибий қисмларининг атроф муҳитдаги моддалар билан ўзаротаъсири натижасида, осон эрувчан тузларнинг ҳосил бўлиши ва бу тузларнинг ювилиши.
3. Цемент тошида (унга кирувчи моддалар таъсири остида) реакциянинг бошланғич маҳсулотларига нисбатан катта ҳажмга эга бирикмаларнинг ҳосил бўлиши, бу бетонда ички кучланишлар ва дарзлар ҳосил бўлишига олиб келади (коррозиянинг учинчи тури).

Бу бўлиниш шартли, чунки айрим ҳолларда, масалан, биринчи ва иккинчи турдаги коррозия орасида қатъий чегара ўтказиш қийиндир. Амалиётда бетон кўпинча бир эмас, турли коррозион таъсирларга учрайди.

Биринчи турдаги коррозион жараёнлар турли тезлик билан кечиши мумкин. Масалан, гидроиншоотларнинг зич массивли бетонида бу жараёнлар жуда секин кечади ва бир неча ўн йиллардан сўнг, натижаси кўриниши мумкин. Лекин, масалан, градирналар (иссиқлик электростанцияларида қўлланилувчи иншоотлар) нинг юпқа деворли бетон қобиқларида кальций гидроокисларининг ювилиши ва цемент тош таркибий қисмларининг емирилиши жуда тез юз бериши ва бир неча йилдан сўнг, таъмир ишлари зарурияти туғилиши мумкин.

Умуман, агарда сув бетон орқали фильтрланишни бошласа, у ҳолда цемент тоши таркибидаги гидросиликатлар ва хусусан кальций гидроалюминатлари емирилиши тезлашади ва бунда кальций гидроокисининг анча қисми бетондан сув билан чиқарилади. У юқори ғоваксимон, айрим ҳолларда эса, ҳатто тешиксимон бўлиб қолади, чидамлилигини йўқотади.

Кальций гидроокиси эрувчанлиги – эрувчанликни кўпайтмаси қоидасига, ҳамда сувдаги аралашмалар таркибига кўра, ортиши ёки камайиши мумкин. Агарда кўрилаётган аралашмада Ca^{2+} ионлар концентрацияси ва OH^- ионлар концентрацияси квадратининг кўпайтмаси, шу температурадаги $Ca(OH)_2$ нинг эрувчанлиги кўпайтмасидан кам бўлса, у ҳолда, шундай аралашма билан тегинган кальций гидроокиси унда эрийди.

Кальций гидроокиси эрувчанлигининг ўзгаришига кўра, биринчи турдаги коррозион жараёнлар тезлиги ҳам ўзгаради.

18^0С ли тоза сувда кальций гидроокиси эрувчанлиги 100 $см^3$ сувга 0,17 г га тенг. Лекин, агарда кальций иони ёки гидроксил-иони билан бирлашиши мумкин бўлган моддаларни сувда эритилса, у ҳолда Ca^{2+} концентрацияси камаяди, $C_{Ca^{2+}} * C^2_{OH^-}$ кўпайтма шунинг учун камаяди ва унинг дастлабки катталигини тиклаш учун, кальций гидроокисининг келгусида яна эриши юз бериши керак.

Аксинча, Ca^{2+} ёки OH^- ионларни ҳосил қилувчи моддаларни эритма таркибига киритиш, кальций гидроокиси эрувчанлигини пасайтиради (агарда бу моддалар у билан кимёвий ўзаро таъсирга кирмаса).

Умуман, сувда оҳакнинг эришини оширувчи барча моддалар цемент тоши коррозиясини тезлаштиради ва, аксинча, кальций гидроокисининг эрувчанлигини камайтирувчи моддалар иштирокида коррозия секинлашади.

Шуни таъкидлаш лозим-ки, бетон қатламидаги цементли тошнинг таркибий қисмлари емирилиши ва кальций гидроокисининг ювилиши жараёнлари қачонки ҳаво таркибидаги углерод икки окиси таъсирида, бетон юзасида кальций гидроокисидан кальций карбонати ҳосил бўлганда, бир мунча секинлашади. Шунинг учун, масалан, сувости гидротехник иншоотлари учун мўлжалланган

бетон блоклар сувга туширилгунча, юзаки қатламдаги оҳакнинг карбонлашуви учун бир неча ой ҳавода ушланади.

Коррозиянинг асосий турлари иккинчи гуруҳига – цемент тоши билан атроф-муҳитдаги моддаларнинг алмашув реакцияларида бетонда ривожланувчи ва осон эрувчан маҳсулотларнинг хосил бўлиши билан кузатилувчи жараёнлар киради. Сув билан ювилувчи маҳсулотлар билан бир қаторда, бетон жинсида боғловчи хусусиятига эга бўлмаган, аморф массалар ҳам чўкиши мумкин. Бундай жараёнларнинг ривожланиши натижасида, бетон охир-оқибат кам чидамли тешиксимон массага айланиши мумкин.

Иккинчи тур коррозион жараёнлардан углекислотали ва магнезиал коррозия алоҳида амалий аҳамиятга эга.

Углекислотали коррозия. Углерод икки окиси кўпгина табиий сувлар таркибида мавжуд. Эриган CO_2 ва ионлар H^+, HCO_3^- ва CO_3^{2-} тенг вазнликда бўлган сув бетоннинг карбонат пленкасини эритишга қодир эмас. CO_2 миқдорининг сувда тенг вазнликдан ортиб кетиши, қуйидаги реакция бўйича карбонат пленканинг эришига олиб келади:

$$CaCO_3 + 2H^+ + CO_3^{2-} = 2Ca(HCO_3)_2$$

Ортиқча (тенг вазнли миқдордан ортиқ) углерод икки окиси (тажавузкор CO_2) цемент тошининг углекислотали коррозиясини чақиради.

Магнезиал коррозия. Коррозиянинг бу турига денгиз суви, ҳамда ерости сувлари таркибидаги магнезиал тузлар ($MgSO_4$ ва $MgCl_2$) сабаб бўлади. Уларнинг цемент тоши кальций гидроокисига таъсирида, қуйидаги реакциялар юз беради:

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + Mg(OH)_2$$

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2$$

Ҳосил бўлган магний гидроокиси кам эрувчан ва бўш сув ўтувчан пленка кўринишидаги чўкма холатида чўкади.

Магнезиал тузлар таъсирида, магний гидроокиси билан бир қаторда, шунингдек, кальций хлориди ва сульфати ҳосил бўлади.

Кальций сульфатининг цемент тошига тажовузкор таъсири қуйида учинчи турдаги коррозияни ёритишда тушунтирилади. Кальций хлориди оҳак эрувчанлигини оширади ва, демак, биринчи тур коррозион жараёнларини тезлаштиради.

Магнезиал тузлар цемент тошининг таркибий қисмлари билан ривожланувчи ўзаро таъсирлари натижасида, уни боғланмаган бўш массага айлантириш мумкин.

Сульфат коррозия. Учинчи турдаги коррозиянинг асосий белгиси – бу реакцияларнинг бошланғич маҳсулотлари ҳажми билан солиштирганда, ҳажмнинг ортиши билан ҳосил бўлувчи шундай бирикмаларнинг бетон

ғоваклари ва капиллярларида йиғилишидир. Бу коррозион жараёнлардан – сульфат коррозия энг кўп аҳамиятга эгадир.

Сульфатлар кўпгина табиий сувларда, ҳамда оқава сувларда учрайди. Цемент тоши билан тегинувчи сувнинг алмашув реакциялари натижасида, сув секин-аста кальций сульфати билан тўйинади. Кальций сульфати кальций гидроалюминати билан кейинчалик ҳам ўзаро таъсирланиши мумкин. Бунда кальций гидросульфоалюминатининг юқори сульфатли шакли $3CaO * Al_2O_3 * 3CaSO_4 * 31(32) H_2O$ олинади, у ҳажмнинг катта ортиши билан ҳосил бўлади, чунки у 31-32 сув молекулалари билан кристаллашади. Унинг кристаллари ортиши – цемент тоши ва бетоннинг емирилишига сабаб бўлади.

Бино ва иншоотлар қурилишида бетон коррозиясини ҳисобга олиш ва ҳимоя чораларини кўзда тутиш зарур. Бунинг учун, ҳар бир алоҳида ҳолатда, аввало муҳитнинг бетонга кўрсатувчи таъсири характерини аниқлаш керак.

Бетонни коррозиядан ҳимоялаш усуллари. Бетон ва бошқа материалларни коррозиядан ҳимоялаш – катта халқ хўжалик аҳамиятига эга. Шунинг учун, масалан, кимё заводларини қуришда, бинолар ва аппаратларнинг антикоррозион ҳимояси учун, қурилишнинг умумий қийматидан тахминан 10-15% гачаси сарф қилинади.

Бетонни коррозиядан ҳимоялаш усуллари турли-тумандир ва бир қатор ҳолатларда, бетон ва темирбетон конструкцияларни тайёрлаш ва эксплуатациялаш шароитлари маълумотлари учун энг яхши усулларни қидириш бўйича махсус тадқиқотлар ўтказиш талаб қилинади. Лекин шу барча усулларни қуйидаги гуруҳларга киритиш мумкин: 1) цементни танлаш; 2) махсус зич бетонни тайёрлаш; 3) ҳимоя қопламаларни қўллаш.

Тажовузкор муҳитда ишлатилиш учун мўлжалланган бетонлар учун, имкони борича, шундай цемент танланиши керакки, унга шу муҳит тажовуз туғдирмасин.

Сульфат коррозиядан ҳимояланиш учун – бетон тайёрлашда сульфатчидамли портландцементдан фойдаланиш керак. Бу цемент оддий портландцементдан уч кальцийли алюминатнинг паст миқдори (5% дан кўп эмас) билан фарқланади. Агарда цемент таркибида уч кальцийли гидроалюминат кам миқдорда бўлса, у ҳолда кам миқдорда ҳосил бўлган кальций гидросульфоалюминати бетон ғовакларида тақсимланиб, у ердан сув ёки ҳавони сиқиб чиқаради, ҳамда бетонда ички кучланишларни чақирмайди. Бу ҳолатда, калций гидросульфоалюминати фақатгина хавфсиз эмас, балки айрим ҳолларда фойдали ҳамдир, чунки у кам миқдорларда ҳосил бўлиб, бетонни зичлайди.

Агарда бетон фақат юмшоқ сувнинг коррозион таъсири шароитида эксплуатация қилинса, у ҳолда 30-50% ли фаол минерал қўшимчали цемент – пуццолан портландцемент танланади. Бундай қўшимчалар (трепел, диатомит ва

бошқалар) таркибида, аморф ва шунинг учун, фаол кремний икки окиси мавжуд, у цемент тошининг озод оҳаги билан реакцияга киришиб, уни кальций гидросиликати билан боғлайди.

Пуццолан портландцемент билан бир қаторда, таркибида домна донали шлакларига эга шлак-портландцементни қўллаш мумкин, у ҳам озод оҳакни боғлайди, лекин масалан, трепелга нисбатан кам миқдорда.

Гидролизда уч кальцийли силикат ажратувчи озод оҳак аввал адсорблашиши, сўнгра эса, гидравлик қўшимчани кимёвий боғлаши натижасида, пуццолан портландцемент цемент тошининг, масалан, 6 ойдан сўнг қотиши – оддий портландцементнинг озод кальций гидроокисидан тахминан икки марта камдир. Қотган шлак-портландцемент таркибида озод оҳакнинг нисбий миқдори ҳам, оддий портландцементга нисбатан камдир.

Шунинг учун, пуццолан портландцемент ёки шлак-портландцементда тайёрланган бетонлар - оддий портландцементда тайёрланган бетонларга нисбатан, юмшоқ сувда чидамлироқдир.

Алоҳида ҳолатларда, бетоннинг коррозион хусусиятини ошириш учун лой-тупроқли цемент ишлатилади.

Қандай цемент танланишидан қатъий-назар, бетон жуда зич бўлиши керак, акс ҳолда бетон танасига тажовузкор суюқликларнинг диффузияси осон бўлади. Жуда зич бетон таркибини лойиҳалашнинг махсус қоидалари мавжуд. Бетон зичлигини оширишга, шунингдек, пластификацияловчи юзаки-фаол қўшимчалардан фойдаланиш ҳам ёрдам беради.

Жуда кўп сонли тажовузкор таъсирларда, цементни тўғри танлаш ва зич бетон тайёрлаш – бетон чидамлилигини таъминлаш учун етарли бўлмаслиги мумкин. Бу ҳолатда, тажовузкор муҳитнинг бетонга таъсирини йўққа чиқарувчи турли ҳимоя қатламлари ва облицовкаларга мурожаат қилишга тўғри келади.

19.7. Лой-тупроқли цемент

Лой-тупроқли цемент – бу тез қотувчи (лекин нормал ушланувчи) юқори чидамли гидравлик боғловчи моддадир. Таркибида кальций гидросиликатлари кўп бўлган портландцементдан фарқли равишда, лой-тупроқли цемент кўпроқ паст асосли кальций алюминатларидан ташкил топган. Шунинг учун, айрим ҳолларда уни алюминат деб номлашади.

Бошланғич материаллар ва ишлаб-чиқаришнинг ўзига хослиги. Лой-тупроқли цементни ишлаб-чиқариш учун хом-ашё сифатида, бокситлар ва оҳактошлар хизмат қилади. Қазиб олинган бокситларнинг катта қисми алюминий олиш учун руда сифатида ишлатилади, лой-тупроқли цемент ишлаб

чиқариш учун эса, фақат паст навли бокситлар қолади, уларда Al_2O_3 миқдори 43-55% чегарасида бўлади.

Боксит ва оҳактошдан ташкил топган хом-ашё аралашмасини, одатда 1500^0C дан юқори температураларда эригунча, айрим ҳолларда эса, фақатгина куйгунча пастроқ температуралар ($1250\text{-}1300^0$C) да куйдирилади. Ишлаб чиқаришнинг биринчи усули бўйича – қотишма, иккинчиси бўйича - клинкер олинади. Совуган қотишма тўқ рангли майда донали зич тош кўринишига эга бўлади. Уни аввал парчалаб, сўнгра майда кукунга майдаланади. Совуган клинкер эса, портландцемент ишлаб чиқариш каби, дарҳол шарли тегирмонга келиб тушади.

Элементар кимёвий ва минералогик таркиб. Лой-тупроқли цемент асосан кальций алюминатларидан ташкил топганлиги сабабли, портландцементдан фарқли равишда, унинг таркибида кўпроқ алюминий, лекин камроқ кальций ва кремний мавжуд (35-Жадвал).

Лой-тупроқли цемент таркибидаги кимёвий бирикмалардан кальций алюминати жуда муҳимдир. У цементга жуда қисқа муддатларда (12-24 соат) юқори чидамлилик бахш этиш хусусиятига эгадир. Уларнинг цемент таркибидаги миқдори ўртача 80-85% ни ташкил қилади. Кальций алюминати билан бир қаторда, куйдиришда шунингдек, чегараланган миқдорларда силикатлар, ферритлар, алюмосиликатлар ва кальций алюмоферритлари ҳосил бўлади.

Кальций алюминатлари ичидан ҳам боғловчилик хусусияти бўйича, ҳам миқдорий таркиб бўйича афзалроқ аҳамиятга эга бўлгани – бу бир кальцийли алюминат $CaO * Al_2O_3$ (қисқача CA) дир. У одатда, жадвалсимон кристаллар шаклида бўлади. Кўпинча, окисловчи муҳитда куйдиришда, кам миқдорда (4,4% гача) кальций моноферритига $CaO * Fe_2O_3$ эга бир кальцийли алюминатнинг қаттиқ эритмалари ҳосил бўлади. Бир кальцийли алюминат билан бир қаторда, беш кальцийли алюминат $5CaO * 3Al_2O_3$ нинг майда игнасимон ёки жадвалсимон кристаллари, ҳамда бир кальцийли икки алюминат $CaO * 2Al_2O_3$ нинг йирик (узунлиги бир неча миллиметрга етувчи) игнасимон ёки призмасимон кристаллари учрайди. Портландцемент клинкери таркибидаги асосийроқ алюминат $3CaO * Al_2O_3$ лой-тупроқли цементда ҳосил бўлмайди, чунки хом-ашё аралашмасида кальций окисининг миқдори нисбатан камдир.

Лой-тупроқли цемент таркибида доим геленит $2CaO * Al_2O_3 * SiO_2$ учрайди, чунки хом-ашё таркибидаги кремний икки окисини куйдиришда, алюминий ва кальций окисларини боғлайди. Геленит гидравлик қотиш хусусиятига эга эмас. У исталмаган, лекин лой-тупроқли цемент олишда мажбурий бирикмадир. Лой-тупроқли цемент таркибига камроқ миқдорда икки кальцийли силикат киради. Шундай қилиб, лой-тупроқли цементнинг бош таркибий қисми – бу бир кальцийли алюминатдир.

Гидратация хусусиятлари ва кимёвий чидамлилик. Лой-тупроқли цементнинг сув билан ўзаро таъсирланишида, унинг қотиши асосан, бир кальцийли алюминат гидратацияси жараёнлари натижасида юз беради. Бу билан, лой-тупроқли цемент портланд цементдан сезиларли фарқ қилади, портландцементда сув билан силикатлар, алюмоферрит ва оҳакка бой бўлган кальций алюминати реакцияга киришади.

$CaO * Al_2O_3$ нинг сув билан ўзаро таъсири реакцияси қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$2(CaO * Al_2O_3) + 11\ H_2O = 2CaO * Al_2O_3 * 8\ H_2O + 2\ Al(OH)_3$$

Жараён қуйидаги босқичлардан ташкил топган. Аввал $CaO * Al_2O_3$ гидратациясида $CaO * Al_2O_3 * n\ H_2O$ (n шартли равишда ўнга тенг деб қабул қилинади) ҳосил бўлади, у нисбатан тез – бир неча соат давомида – гелга айланади. Бу даврда фақат цементнинг ушланиши юз беради, ушланиш тахминан портландцемент тезлиги каби тезликда кечади. Олинган гел нобарқарор; ундан саккиз сувли икки кальцийли гидроалюминат C_2AH_8 ва алюминий гидроокиси ажралади ва кристаллашади:

$$2\ (CaO * Al_2O_3 * 10\ H_2O) = 2CaO * Al_2O_3 * 8\ H_2O + 2\ Al(OH)_3 + 9\ H_2O$$

Бу реакция тез кечади. Озод бўлган сув цементнинг ҳали реакцияга киришмаган зарралари билан ўзаро таъсирга киришади, бунда кальций гидроалюминати ва алюминий гидроокиси гели кристалларининг янги миқдори ажралиб чиқади. Цемент тоши чидамлилиги катта тезлик билан ортади. Бир суткадан кейин, лой-тупроқли цемент сиқилиш ва чўзилишга юқори қаршиликни кўрсатади, бу 3 сутка муддатда аниқланувчи маркали чидамлиликнинг тахминан 90% ни ташкил қилади, чунки бу муддатда лой-тупроқли цементнинг қотиши амалда тўлиқ тугалланади. Худди шу маркали портландцемент бир суткадан кейин, лой-тупроқли цемент билан солиштирганда, 3-5 марта кам чидамлиликка эгадир.

Цементнинг қотишига боғлиқ реакцияларнинг тез кечиши натижасида, лой-тупроқли цемент иссиқлик ажратишнинг ҳам катта тезлигига эга. 24 соатда у қотишда ажралувчи максимал миқдордаги иссиқликнинг 75-80% ни ажратади. Худди шу маркали портландцементнинг бир суткадан кейинги экзотермияси 3-4 марта камдир. Лой-тупроқли цемент гидратациясидаги умумий иссиқлик, тахминан юқори маркали портландцемент кабидир (70-90 кал/г). Нормал гидратацияда лой-тупроқли цемент кўп миқдордаги сувни кимёвий боғлайди. Реакция тенгламасидан кўринадики, стехнометрик 57% сув талаб қилинади. Амалда боғланган сув миқдори лой-тупроқли цемент оғирлигининг 30-45% ни ташкил қилади, бир хил сув-цемент муносабатидаги ва бошқа тенг шароитлардаги портландцементда эса, атиги 15-20% сувни боғланади. Шунинг учун, лой-тупроқли цемент тошининг ғоваклилиги портландцементникидан икки марта камдир.

Қотган лой-тупроқли цементда озод кальций гидроокисининг йўқлиги сабабли, бу цемент чучук сувда, портландцементга нисбатан кўпроқ чидамлилиги билан фарқланади. Лой-тупроқли цементда уч кальцийли алюминат йўқлиги сабабли, бу цемент амалда деярли сульфат коррозияга учрамайди. Кўрсатилган муҳитларда лой-тупроқли цементнинг нисбатан юқори чидамлилигига шунингдек, портландцемент билан таққослаганда, қотган лой-тупроқли цементнинг кам ғоваклилиги ҳам ёрдам беради. Портландцементдан фарқли равишда, лой-тупроқли цемент кучли ишқорий муҳит ҳосил қилмайди ва шунинг учун метал алюминий унга нисбатан барқарордир.

Лекин, лой-тупроқли цемент ишқорларнинг ҳатто кучсиз эритмалари билан, алюминатлар ҳосил бўлиши натижасида емирилади. Шунинг учун, уни портландцемент ва оҳак билан аралаштириш ва ишқорий муҳитда қўллаш мумкин эмас.

19.7. 1. Лойтупроқли цемент олиш

Кўпроқ паст асосли кальций алюминатларидан ташкил топган, оҳак (оҳактош) ва бокситлар хомашё аралашмасини эритиб ёки куйдириб олинган, майдаланган тез қотувчи гидравлик боғловчи моддага лойтупроқли цемент дейилади.

Лойтупроқли цемент лойтупроқли таркиб билан характерланади, шундан номи “лойтупроқли” дир. Бундан ташқари, бир қатор бошқа номлар ҳам учрайди: бокситли, алюминатли, электроцементли, эрувчан цемент ва бошқалар. Лойтупроқли цемент кимёвий таркиби қуйидаги чегараларда тебранади (% мас.): Al_2O_3 – 35–55; CaO – 35–45; SiO_2 – 5–10; Fe_2O_3 – 0–15. Лойтупроқли цемент таркибига кирувчи оксидлар портландцементдан фарқли равишда асосан силикатларни эмас, балки кальций алюминатларни ҳосил қиладилар.

CaO – Al_2O_3 (24-расм) тизимида қуйидаги минераллар маълум: учкальцийли алюминат $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A); ўн иккикальцийли еттиалюминат $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$); кальций моноалюминати $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA); кальций диалюминати $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA_2); кальций гексоалюминати $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (CA_6).

Барча кальций алюминатлари учун бир хил тузилмавий мотив характерлидир, тетраэдрлар $[AlO_4]^{5-}$ ва октаэдрлар $[AlO_6]^{9-}$ нинг барқарор анион мажмуаларининг чўққиларида кислород атомлари, марказида эса, алюминий атомлари жойлашган. Улар мураккаброқ тузилмалар (халқалар, занжирлар ва х.к.) ҳосил қилиш учун, ўзаро бирлашишга мойиллиги билан фарқланади.

Учкальцийли алюминат C_3A фақат портландцемент клинкер олишда ҳосил бўлади. C_3A тузилмаси кальций атомлари билан боғланган саккизта олти аъзоли $[AlO_4]^{5-}$ халқалар кўринишида акс этади. $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ бирикма портландцементда ҳам, лойтупроқли клинкерда ҳам учрайди.

$C_{12}A_7$ панжара сезиларли деформацияланган, ва унда катта бўшлиқлар мавжуд, улар бир валентли ионлар билан осон тўлдирилиши мумкин, бу гидратацияни ва юқори температурада гидроксиль ионлар ютилишини тезлаштиради. Сувни максимал ютиш 1,3 % ни ташкил қилади, бунда ҳосил бўлувчи бирикма $C_{12}A_7H$ формулага мос келади.

Кальций моноалюминати $CaO \cdot Al_2O_3$ лойтупроқли клинкернинг асосий минералидир. CA тузилмаси тетраэдрлар $[AlO_4]^{5-}$ ва октаэдрик бўшлиқларда жойлашган кальций ионлари билан ифодаланган. Бу тузилма тридимит тузилмасига мос келади, унда кремнийнинг барча атомлари алюминий атомлари билан алмаштирилган. Бу тетраэдрларнинг ноодатий уч ўлчамли жойлашувини кўрсатади. Тузилма кальцийнинг катта ионлари билан жуда бузилган. Кальцийнинг учта ионларидан иккитаси кислороднинг олтита ионлари билан координацияланган, учинчиси эса кислороднинг тўққизта ионлари билан ўралган. Мос равишда CaI ва CaII учун Ca – O масофа 0,231 дан 0,272 нм гача, CaIII учун эса – 0,236 дан 0,317 нм гача ўзгаради. Шу билан CA нинг юқори гидратация фаоллиги тушунтирилади.

CA_2 панжарасида алюминий атомлари кислород билан тетраэдрик бирлашган. CA_2 эритмалардан игналар ёки пластинкалар кўринишида кристаллашади. CA_2 секин гидратацияланади. Уни $Ca(OH)_2$ ни қўшиш ёки панжарага турли элементларни жорий қилиш ёрдамида фаоллаштириш мумкин, масалан Cr^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{3+} ва х.к.

Кальций гексаалюминати $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (CA_6) оддий температураларда гидратацияланмайди, шунинг учун, унинг лойтупроқли цементдаги мавжудлиги цемент тошининг чидамлилигини пасайтиради.

Минералларнинг ҳосил бўлиши қуйидаги схемалар бўйича содир бўлади:

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	(600–1000 °C)
$12CaO + 7Al_2O_3 \rightarrow 12CaO \cdot 7Al_2O_3$	(600–1000 °C)
$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3$	(700–1000 °C)
$12CaO \cdot 7Al_2O_3 + 5Al_2O_3 \rightarrow 12(CaO \cdot Al_2O_3)$	(900–1000 °C)
$CaO \cdot Al_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot 2Al_2O_3$	(1100–1400 ^{0}C)

$CaCO_3$ нинг парчалиниши 600–1000 °C интервалда содир бўлади, ҳосил бўлган CaO Al_2O_3 билан реакцияга киришиб, $C_{12}A_7$ ва CA олинади. Ўн иккикальцийли еттиалюминатнинг кальций моноалюминати билан бирга пайдо бўлиши - 600–1000 °C интервалда $CaCO_3$ тезкор диссоциацияси ва $CaCO_3$ – Al_2O_3 тизимида CaO нинг сезиларли миқдори ҳосил бўлиши натижасидир. Температуранинг 1000 °C гача ошишида лойтупроқнинг CaO билан ўзароҳаракати тезлашади, натижада куйиш маҳсулотида CA миқдори кескин ошади ва $C_{12}A_7$ таркиби камаяди. 1200 °C температурада компонентлар ўзароҳаракати реакцияларини

тезлатувчи микроқотишмалар пайдо бўлади. Температуранинг 1300 °С гача ошишида оҳакнинг тўлиқ ейилиши кузатилади.

CA_2 нинг ҳосил бўлиши CA нинг Al_2O_3 билан ўзароҳаракати реакциялари ҳисобига амалга ошади.

Кўп сонли тадқиқотлардан кўринади-ки, қаттиқ ҳолатдаги реакциялар, қоида бўйича, кўп поғонали, оралиқ бирикмалар ҳосил бўлиши билан кузатилади. Янги фазалар ҳосил бўлиши кетма-кетлиги уларнинг кимёвий потенциали билан эмас, балки уларни ҳосил қилиш билан аниқланади. Термодинамик нуқтаи-назардан энг самарали бўлган янги бирикмалар тузилмалари бошланғич моддалар тузилмаларидан кам фарқ қилган ҳолатларда, улар бир вақтнинг ўзида ҳам бирламчи, ҳам энг барқарор бўладилар. Ва аксинча, агарда янги тузилмалар энергетик нуқтаи-назардан энг самарали, лекин бошланғич компонентлар тузилмаларидан жуда йироқ бўлса, у ҳолда бошланғич бирикмаларнинг бу тузилмаларга тўғридан-тўғри ўтишида кинетик қийинчиликлар туғилади. Шунинг учун, бундай шароитларда биринчи оралиқ, бошланғичга тузилма бўйича яқин бирикмалар ҳосил бўлади, лекин улар энергетик нуқтаи-назардан камроқ самаралидир. CaO нинг Al_2O_3 билан барча аралашмаларида куйдириш маҳсулоти поликомпонент таркибга эгалиги билан бу ҳолат тушунтирилади. CaO : Al_2O_3 = 12:7 аралашманинг куйдириш маҳсулоти таркибида C_3A, $C_{12}A_7$ ва CA лар мавжуд. Кальций алюминати олишга мўлжалланган аралашма таркибида CA, $C_{12}A_7$ ва CA_2 нинг камроқ миқдори мавжуд. CaO : Al_2O_3 = 1:2 аралашманинг куйдириш маҳсулоти таркибида CA, CA_2, Al_2O_3 лар мавжуд. Хисоб-китобли фазавий таркибга куйдириш давомийлигини сезиларли ошириш ёки айниқса, эритилаётганда, юқори температураларда куйдириш натижасида эришиш мумкин. Кальций алюминатлари синтези жараёнида муҳим босқич – бу ионлар диффузиясидир, шунинг учун, хомашё аралашмасига кимёвий алоқалари кам энергияли моддаларни киритиш, минераллар ҳосил бўлиши жараёнини интенсификациялайди.

Оддий лойтупроқли цементлар минерал таркиби кўпроқ паст асосли кальций алюминатлари CA ва CA_2 билан ифодаланган, улар тез қотувчи юқори чидамли боғловчи модда сифатида, цементнинг хусусиятларини акс эттиради. Бунда бош роль кальций моноалюминатга тегишли; $C_{12}A_7$ ва CA_2 миқдори нисбатан кўп эмас. Кальций моноалюминат аралашмаси сув билан гидратацияланади ва қотганда, юқори чидамли тош ҳосил қилади. Ўн иккикальцийли еттиалюминат аралашмаси сув билан тез қоришади ва қотади. Унинг чидамлилиги аввал сезиларли катталикда бўлади, вақт ўтиши билан пасаяди. Оддий цементлар таркибида тахминан 20–30 % чегарасида мавжуд бўлган кальций диалюминати қотганда юқори чидамлилик билан характерланади, лекин нисбатан секин қотади.

Одатда лойтупроқли цементлар таркибида секин қотишни характерловчи кам миқдордаги β-C_2S, ҳамда оддий температураларда сув билан мутлақо чиқишмайдиган геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ лар мавжуд. Бу компонентлар, айниқса геленит лойтупроқли цементларнинг боғловчилик хусусиятини ёмонлаштиради, улар лойтупроқни инерт моддага боғлайди, боғловчидаги фаол кальций алюминатлари таркибини камайтиради. Кремний-тупроқнинг ҳар бир фоизи геллинитнинг 4,5 % балласт бирикмасини беради, шунинг учун, хомашёдаги SiO_2 таркиби минимал чегаралар (4–5 % гача) билан чегараланиши керак. Лойтупроқли цементлар таркибидаги темир оксидлари одатда қаттиқ эритмалар - C_6A_2F дан C_2F гача ифодаланади. Магний оксиди магнезиал шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, периклаз MgO ёки окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ кўринишида иштирок этади.

Таъкидланганидек, лойтупроқли цементларни ишлаб чиқариш учун, тоза оҳактош ва бокситлардан фойдаланилади. Лойтупроқли цементларни ишлаб чиқариш учун, айрим ҳолларда бокситлар билан бир қаторда, алюмин шлаклари ва юқори лойтупроқли шамотдан фойдаланилади, лекин бу ҳолатда паст сифатли лойтупроқли цемент олинади.

Лойтупроқли цементлар ишлаб чиқаришнинг икки усули мавжуд: пишгунга куйдириш ва эригунча куйдириш. Биринчи холатда, яхшилаб майдаланган хом материаллар портландцемент клинкерга ўхшаш усулда, айланувчи ёки шахтали печда пишгунча куйдирилади. Бу усул кам ишлатилади, чунки лойтупроқли хомашё аралашмасининг пишиш температураси эриш температурасига яқин (1250–1350 °С – пишиш ва 1400–1450 °С – эриш). Бундан ташқари, бу усул билан, фақат таркибида кам миқдордаги лойтупроқ ва темир оксиди бўлган юқори сифатли бокситлардан сифатли лойтупроқли цемент олиш мумкин.

Иккинчи ҳолатда, оҳактош ёки оҳак ва бокситнинг қўпол майдаланган аралашмасини махсус электр ёки домна печларида куйдирилади. Куйдириш жараёни тикланувчи муҳитда ўтказилади, натижада темир оксидининг темир металигача тикланиши содир бўлади, у кремний-лойтупроқдан тикланаётган кремний билан бирикиб, ферросилицийни ҳосил қилади. Сўнггиси катта ҳажмий оғирликка (удельний вес) эга бўлиб, эриган массанинг қуйи қатламида жойлашади, юқори қатлам эса кремний-лойтупроқ қўшимчасидан тозаланган лойтупроқли цементдан таркиб топган. Ҳосил бўлган темир металини ажратиш совутилган маҳсулотни майдалаб, электромагнитлар ёрдамида амалга оширилади. Электр ва домна печларида эритиш юқори қўшимчали бокситлардан фойдаланиш имконини беради. Бу лойтупроқли цементлар ишлаб чиқаришнинг шу усулидан фойдаланиш афзаллигини кўрсатади.

У ёки бу печларда эритиш йўли билан олинган цементлар сифатига эритмаларни совутиш режими кучли таъсир кўрсатади. Тез совутишда материал

тузилмаси шишасимон бўлиб қолади, майдаланганда эса паст сифатли цемент олинади. Эритмани секин совутиш кальций алюминатларининг яхши кристаллашувига олиб келади, улар шу кўринишда юқори боғловчилик хусусиятига эга.

19.7.2. Кенгаювчи ва кучаювчи цементлар

Қотган цементнинг ғоваксимон тузилмаси ва унинг чўкиши – бетонли конструкцияларнинг сув ўтказмаслиги сабабидир. Бир қатор қурилиш эҳтиёжлари учун, чўкмайдиган ёки ҳатто кенгаювчи цемент ишлатиш зарур. Бундай цементлар портландцемент асосида ҳам, лойтупроқли цементлар асосида ҳам, уларга кегайтирувчи деб номланувчи қўшимчаларни қўшиш йўли билан олинади. Кенгаювчи цементларни ишлатиш уларни қотишида ҳосил бўлувчи эттрингит – кальций гидросульфоалюминат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4(31–32)H_2O$ нинг кенгайишига асосланган, шу ҳолатда бу кенгайиш ижобий омилдир, чунки у қотишнинг бошланғич босқичида, ҳали тузилма ҳосил бўлмасдан содир бўлади.

Кенгаювчи қўшимчалар сифатида, кальций алюминатлари ва сульфатларининг юқори таркибли аралашмаларидан фойдаланиш мумкин. Ҳозирги вақтда, бундай қўшимча сифатида, мос хомашё аралашмаларини 1300 °С гача куйдириш йўли билан олинувчи синтетик сульфоалюминат клинкерлардан фойдаланилади.

$CaO – Al_2O_3 – CaSO_4$ тизимида кальций алюминатлари билан бир қаторда, $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ (C_3A_3CS) бирикмаси ҳосил бўлади. Кальций сульфоалюминати тузилмаси ёлғон ячейка (псевдоячейка) $2(Ca_4Al_6O_{12}SO_4)$ га эга ва чўққилари Al билан банд бўлган, кўп томонли узлуксиз уч ўлчамли каркасдан ташкил топган. Тетраэдрлар $[SO_4]$ ҳар бир ячейка марказида, кальций атомлари эса, гексогонал юза марказида жойлашган.

Кальций сульфоалюминати синтези жараёнида, $CaCO_3$, Al_2O_3 ва $CaSO_4$ дан ташкил топган аралашмани куйдиришда, озод кальций оксидларининг кўп бўлмаган миқдори 600°С да ҳам учрайди. Температурани янада оширишда унинг миқдори ошади, 800 °С да максимумга эришади. 800–1000°С интервалда $CaO_{озод}$ миқдори кальций алюминатларининг ҳосил бўлиши ҳисобига камаяди.

$$12CaO + 7Al_2O_3 \rightarrow 12CaO \cdot 7Al_2O_3$$

$$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3$$

Кальций сульфоалюминати 1000–1300 °С да кальций алюминатларининг ангидрит билан ўзароҳаракати натижасида ҳосил бўлади:

$$12CaO \cdot 7Al_2O_3 + 2CaSO_4 \rightarrow 2(3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4) + 3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaO$$

$$3(CaO \cdot Al_2O_3) + CaSO_4 \rightarrow 3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$$

1400 °C дан юқорида сульфоалюминат кальций алюминати, озод оҳак ва SO_3 (газли фаза кўринишида) нинг ҳосил бўлиши билан парчаланади.

Кальций сульфоалюминати ҳосил бўлиш жараёнининг лимитлаш босқичи – бу ҳам қаттиқ моддалар аралашмалари компонентларининг бевосита кимёвий ўзароҳаракати, ҳам реакция зонасидаги элементлар диффузиясидир, шунинг учун $CaCO_3$ хомашё аралашмасини реакцияга кўпроқ имкониятли $Ca(OH)_2$ га алмаштиришда, C_3A_3CS нинг ҳосил бўлиши 800 °C да амалга ошади. Агарда лойтупроқ таркибли компонент ўрнига, гидрооксид ёки алюминий сульфати олинса, кальций сульфоалюминатини олиш тезроқ амалга ошади.

Хомашё аралашмасида Fe_2O_3 ва SiO_2 ларнинг мавжудлигида, $3CaO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot CaSO_4$, $2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaSO_4$ таркибли кальций сульфоферритлари ва $2(2CaO \cdot SiO_2)CaSO_4$ таркибли кальций сульфосиликатлари ҳосил бўлади. Хомашёда қўшимча миқдорлар Fe_2O_3 нинг мавжудлиги клинкер сифатини ёмонлаштирмайди, чунки $3CaO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot CaSO_4$ лар $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ билан қаттиқ эритмалар ҳосил қилади, булар одатда $3CaO \cdot 3(Al,Fe)_2O_3 \cdot CaSO_4$ формула билан ифодаланади. Fe_2O_3 миқдорининг 4 % мас. дан ортиққа ошириш, куйдиришда C_3A_3CS миқдори камайишига ва кальций алюмоферритларнинг пайдо бўлишига олиб келади. Ортиқча SiO_2 (2 % мас.дан бошлаб) $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ геленит ҳосил бўлиш реакцияси ҳисобига, C_3A_3CS миқдорини камайтиради:

$$3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4 + SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + CaO \cdot 2Al_2O_3 + CaSO_4$$

Геленит ҳосил бўлишга қарши, хомашё аралашмасига барча SiO_2 ларни C_2S га боғлаш учун зарур бўлган миқдордаги CaO қўшиш керак. Оҳак мавжуд бўлганда SiO_2 таъсири остида парчаланиш ҳосил бўлмайди.

Олинган сульфоалюминат клинкер портландцемент ва гипс билан биргаликда майдаланади. Компонентлар орасидаги муносабат шундай танланади-ки, талаб қилинган ҳажмий кенгаювчи цемент олиниши зарур.

Кальций сульфоалюминатининг сув билан ўзаро ҳаракати реакциясини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$3(3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4) + (97–98)H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4(31–32)H_2O + 6(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O) + 4Al(OH)_3$$

Эттрингит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4(31–32)H_2O$ ва алюминий гидроксиди-нинг гидратациядаги бирлиги тузилманинг ўзи зичлашишини таъминлайди, ғоваклар ва капиллярларнинг гидратация маҳсулотлари билан яхшироқ тўлишини таъминлайди. Қотаётган цемент тоши тузилмаси эттрингитнинг чўзилган кристаллари билан характерланади, улар тўр ҳосил қилиб, унинг ячейкалари гелли фаза билан тўлади. Кальций сульфоалюминати ва гипс иштирокида алит

ва белит гидратацияси жараёни содир бўлади, натижада тош тузилмасини зичловчи пастасосли кальций гидросиликатлари ҳосил бўлади.

19.8. Гипсли боғловчи моддалар

Гипсли боғловчи моддалар – кўпинча табиий гипсдан ($CaSO_4*2H_2O$) ва айрим ҳолларда, табиий ангидритдан олинади ($CaSO_4$).

Барча гипсли боғловчи моддалар пуфаксимон боғловчиларга киради.

Хом-ашё тури ва иссиқлик қайта ишлови шароитларига кўра, турли гипсли боғловчи моддалар олинади. Уларнинг хусусиятлари икки сувли кальций сульфати дегидратациясининг босқичли характери билан боғлиқ.

Икки сувли кальций сульфатининг босқичли дегидратацияси. Кальций сульфати иккита кристаллогидратни ҳосил қилади: $CaSO_4*0,5H_2O$ ва $CaSO_4*2H_2O$. Икки сувли кальций сульфати дегидратациясининг биринчи босқичи уни ярим сувлига айлантиради. Икки сувли кальций сульфатининг бундай қисман дегидратацияси – бу жараёндаги диссоциация босими атроф муҳитдаги сувли пар босимидан ортган вақтда юз беради.

Ҳаводаги сувли парнинг камроқ миқдорида, унинг секин дегидратацияси 50-60^{0}С да бошланиши мумкин. Лекин, тахминан 107^{0}С дан бошлаб, дегидратация тезлашади, бунда диссоциация босими нормал атмосфера босимидан ошади.[85]

Иккигидратга нисбатан диссоциациянинг камроқ босимига эга яримгидрат дегидратацияси жуда юқори температурада юз беради (200^{0}С дан юқори).

Иккигидрат термик диссоциациясининг амалий кечиши бир қатор ишлаб чиқариш шароитларига боғлиқ. Гипсни иситиш шароитларини ўзгартириб, турли хусусиятларга эга техник моддаларни олиш мумкин.

Гипсли тошни куйдириш 120-180^{0}С да печлар ёки қозонларда, яъни очиқ фазода, амалга оширилади, бунда сув ажралади ва пар кўринишида чиқиб кетади. Олинган маҳсулот *қурилиш гипси* дейилади. У кўпроқ $CaSO_4*0,5H_2O$ яримгидратнинг β-модификацияли кристалларидан ташкил топган, лекин айрим миқдорда ангидрит ($CaSO_4$) ва парчаланмаган икки сувли гипсга ҳам эга.

Қурилиш гипси тез ушланиш ва қотиш хусусиятига эга. Куйдиришнинг нисбатан паст температурасига кўра, қурилиш гипси арзон боғловчи ҳисобланади. Айрим қўлланиш соҳалари учун, унинг асосий камчилиги – бу гипснинг сувда сезиларли эрувчанлиги ва бошқа сабаблари билан боғлиқ бўлган, қотган маҳсулотларининг сувга ночидамлилигидир.

[85] Гипс дегидратацияси температураси унинг тузилмасига бир мунча боғлиқ. У майда кристаллсимон ва ёпиқ кристаллсимон фарқларда паст ва йирик кристаллсимон гипсда юқоридир.

Гипсли тошдан ҳам – гипсли тошни 600-800^{0}С температурада куйдириш маҳсулоти – ангидритли боғловчи модда олиш мумкин. Бу температурали интервалда дегидратациянинг иккинчи босқичи амалда тугайди ва сувсиз кальций сульфати олинади. Ангидритли боғловчи моддани, шунингдек, табиий ангидритни куйдирмасдан олинади. Бу боғловчи қотишини фаоллаштириш учун, эрувчан сульфатлар қўшимчалари қўлланилади (Na_2SO_4, K_2SO_4, $FeSO_4$ ва бошқалар).

Иситишнинг янада юқори температурасида (масалан, 900-1100^{0}С) бошқа хусусиятларга эга гипсли боғловчининг яна бир турини олиш мумкин (юқори куйдирилган ёки эстрих-гипс). Унда куйдиришнинг жуда юқори температурасида $CaSO_4$ нинг қисман парчаланиши натижасида ҳосил бўлган озод CaO нинг камроқ миқдори мавжуд.

Гипсли боғловчи моддаларнинг қотиши. Қурилиш ва юқори чидамли гипснинг қотишида юз берувчи асосий реакция – бу икки сувли кальций сульфатининг ҳосил бўлиши билан сувнинг бирлашишидир:

$$CaSO_4*½H_2O + 1\ ½\ H_2O = CaSO_4*\ 2\ H_2O$$

Ярим сувли гипснинг гидратацион қотиши тадқиқотларига кўп сонли ишлар бағишланган. Уларда жараён ҳар томонлама ўрганилган. Лекин, гидратация реакцияси тенгламасининг оддийлигига қарамасдан, унинг кечиши механизми ва айниқса, қотиш механизми катта қийинчиликлар туғдиради, ва турли ишларда олинган натижалар қарама-қаршиликларга эга. Ҳозирги вақтда, бу ишларнинг умумий якунларига, айниқса, П.А.Ребиндер ва Е.Е.Сегалова ходимлари билан бажарган кенг экспериментал тадқиқотлар натижаларига асосланиб, ва В.Б.Ратинов ишларини ҳисобга олган ҳолда, яримсувли гипснинг гидратацияси ва қотиши кристаллашув механизми бўйича, яъни яримсувли тузнинг эриши орқали юз беради, деб ҳисоблаш мумкин.

Яримсувли гипснинг гидратациясида, А.А.Байков кўрсатганидек, материал гель ҳолатига ўтиши мумкин.

Қурилиш гипсидан фойдаланишда кўпинча унинг ушланиш жараёнини секинлаштириш талаб қилинади. Бунинг учун, қоришма сувига одатда айрим моддалар қўшилади, улар гипс зарраларида адсорблашади, масалан, ҳайвонот елими. Бунда яримсувли гипс зарраларининг қотиши секинлашади. Айрим ҳолларда, сульфит-спиртли барда қўшимчасидан ҳам фойдаланилади.

Ангидритли боғловчи модда сув билан секин реакцияга киришади, шунинг учун, кальций сульфати гидратациясини тезлатиш учун айрим тузлар қўшимчалари (масалан, гидросульфат ёки натрий сульфати) ишлатилади. Сўнггиси икки гидратга ўтади:

$$CaSO_4 + 2\ H_2O = CaSO_4*\ 2\ H_2O$$

Гипсли маҳсулотларни тайёрлашда, пластик массани олиш учун сезиларли катта миқдорда сувни олишга тўғри келади, бу яримсувли ёки сувсиз кальций сульфати гидратацияси тенгламаси бўйича талаб қилинади. Шунинг учун, янги тайёрланган гипсли маҳсулотларни қуритиш керак. Кальций сульфати гидратацияси қайтма жараён бўлганлиги сабабли (юқорига – икки сувли кальций сульфати босқичли дегидратациясига қаранг), у холда маҳсулотларни қуритиш операциясини эҳтиёткорлик билан ўтказиш керак, масалан, 60-70^{0}C температурадан кўп эмас, чунки акс ҳолда икки сувли кальций сульфати қисман ярим сувлига ўтиши мумкин, бу маҳсулотлар чидамлилигини камайтиради.

19.8.1. Гипс дегидратацияси.

Гипсли боғловчилар – бу яримсувли гипс ёки ангидрит асосли материаллар. Ҳаволи боғловчи моддаларга киради.

Иссиқлик қайта ишловининг температурасига кўра, гипсли боғловчилар икки гуруҳга бўлинади:

1) *Паст оловда куйувчи (айнан гипсли,* $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ асосида*), 120-180*°C да олинади. Улар тез қотиши ва нисбатан паст чидамлилик билан характерланади.

Уларга қуйидагилар киради:

- қурилиш гипси – «алебастр»;
- шаклли гипс;
- юқори чидамли гипс;
- медицина гипси.

2) юқори оловда куйувчи (ангидритли, $CaSO_4$ асосида) , 600–900 °C температурада олинади. Ангидритли боғловчини куйдирмасдан ҳам олиш мумкин (табиий ангидритни қўшимчалар – қотишни фаоллаштирувчилар билан майдалаш йўли билан). Ангидритли боғловчилар гипсли боғловчилардан секин қотиши ва жуда юқори чидамлилиги билан фарқланади. Уларга қуйидагилар киради:

- эстрихгипс (юқори оловда куйувчи гипс);
- ангидритли цемент;
- безак цементи.

Гипсли боғловчиларни олиш учун асосий табиий хомашё – гипс тошидир, саноат чиқиндилари ҳам кенг қўлланилади: фосфогипс, фторогипс, борогипс, – мос хомашёни кислоталар билан қайта ишлашда ҳосил бўлади, масалан

$$Ca_5(PO_4)_3F + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + HF + CaSO_4 \cdot nH_2O$$

Ихтиёрий гипсли боғловчини олиш асосида, термо қайта ишлашда хомашё компонентлари дегидратацияси ётади. Шароитларга кўра, температуранинг ошиши билан, дегидратациянинг турли маҳсулотлари ҳосил бўлади.

Лаборатория шароитларида ўтиш температуралари келтирилган; амалиётда, материалларнинг катта миқдори ва кимёвий таркиб флуктуацияси шароитида, куйдиришни тезлатиш учун, жуда юқори температураларни қўллашга тўғри келади.

Температура ва куйдириш шароитларига кўра, α- ва β-модификацияли ярим сувли сульфат кальций (яримгидрат), α- ва β-эрувчи ангидрит, эримайдиган ангидритни олиш мумкин. Амалий мақсадлар учун ярим сувли сульфат кальций (ярим гидрат) модификациясини олиш шароити алоҳида аҳамиятга эга.

Икки сувли гипс дегидратациясининг ярим гидрат ҳосил қилиш реакцияси иссиқлик ютади ва қуйидаги кўринишга эга:

$$2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) = 2CaSO_4 \cdot H_2O + 3H_2O$$

Бу реакцияни кўпинча бир неча шартли кўринишда ёзилади:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O$$

Яримгидрат ҳосил қилиш учун назарий жиҳатдан зарур бўлган температуралардан юқори температураларда куйдирилувчи завод қурилиш гипси таркибида, ярим сувли гипсдан ташқари, эрувчан ва ҳатто эримайдиган ангидрит ҳам мавжуд, бу маҳсулот хусусиятларига таъсир кўрсатади. Эрувчан ангидрит ҳавода намликни ютади ва яримгидратга айланади. Демак, бир мунча куйдирилган гипснинг вақт ўтиши билан сифати яхшиланади, еталича куйдирилмаган гипс аралашмаси балластни ифодалайди ва қотган боғловчи механик чидамлилигига, ҳамда қотиш тезлигига салбий таъсир кўрсатади. Қурилиш гипси таркибида бир вақтнинг ўзида ҳам эрувчан ангидрит, ҳам хом гипснинг мавжудлиги, жуда тез қотишга ёрдам беради, чунки биринчиси тез эрийди ва икки сувли гипсга айланади, иккинчиси эса кристалланиш марказларини ҳосил қилади.

Бугун, маълумки, ярим сувли гипснинг α- ёки β-модификацияларини (кристалсимон панжара тузилмаси бўйича улар ўхшаш) ҳосил қилиш иссиқлик қайта ишловига боғлиқ: α-яримгидрат 107–125 °С ва ундан юқори температурада, сувнинг томчили-суюқ ҳолатда ажралиш шарти билан ҳосил бўлади, бунинг учун автоклав қайта ишлаш кўзда тутилган; яримсувли гипснинг β-модификацияси очиқ аппаратларда (айланувчи печлар ёки қайнаш қозонлари) 100–160 °С гача иситишда, сувни буғ ёрдамида чиқариш йўли билан олинади.

Юқори чидамли α-яримгидрат яхши шаклланган йирик шаффоф игналар ёки призмалар кўринишида кристаллашади; оддий қурилиш гипси - β-яримгидрат - агрегатлар ҳосил қилувчи майда ёмон ифодаланган кристалчалардан ташкил топган. Шу билан маҳсулотнинг турли хусусиятлари тушунтирилади: β-

яримгидрат юқори сув истеъмоли, сув билан ўзароҳаракатининг юқори тезлиги, олинган гипсли тошнинг кам зичлиги ва чидамлилиги билан фарқланади. Шунга қарамасдан, β-яримгидрат сезиларли арзон ва гипсли боғловчиларнинг асосий қисмини ташкил қилади.

Гипсли тошни куйдириш жараёнида, шундай энергетик шароитлар яратиладики, бунда Ca^{2+} ионлари ва SO_4^{2-} тетраэдрларнинг сув молекулалари билан алоқаси узилади, натижада сувнинг анчагина қисми ажралиб чиқади.

Яримгидратни икки сувли гипснинг деформацияланган кристалсимон панжараси сифатида фараз қилиш мумкин.

Сувни чиқариш $Ca–SO_4–Ca–SO_4$ занжирни алмаштириш билан кузатилади. Алмаштириш 0,317 нм га тенг масофада содир бўлади, бу Ca–S алоқаси узунлигига мос келади. Бунда занжирлар кўпроқ ўз йўналишини сақлаб қолади, алмашиш эса уларнинг йўналишига перпендикуляр ва параллел содир бўлади. $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ яримгидратидаги сув $Ca–SO_4–Ca–SO_4$ қатламлари орасидаги бўш каналларда жойлашган ва у ерда яқинроқда жойлашган SO_4^{2-} гуруҳи кальций ва кислород ионлари ҳисобига туради (сув улар орасида сиқилгандек). У кристалсимон панжарада аввалги координацияни, икки сувли гипсдаги сингари, кальций ионига нисбатан сақлайди.

Алоқаларнинг кўп қисми тўйинмаган бўлгани учун, яримсувли гипс панжараси қийшиқ кўринишга эга; бу ушбу бирикманинг юқори гидравлик фаоллигини тушунтиради.

Яримгидратларнинг эрувчи ангидрит $CaSO_4$ га айланиши уларни узоқ иситиш (220–300 °C) натижасида ҳосил бўлади ва кристалсимон панжарада сезиларли ўзгаришларсиз кечади, аммо-лекин қолган кристаллашган сувни чиқариш натижасида, панжара тартиби, ҳамда, барқарорлиги пасаяди, ғоваклилик сезиларли кўпаяди.

Куйдириш температураси 450 °C дан ошганда, кристалсимон панжарада қайта қуриш юзага келади: эрувчи ангидрит структураси бўйича табиий ангидрит $CaSO_4$ га ўхшаш эримайдиганга ўтади (16,б-расм). Эримайдиган ангидрит сув билан мустақил ўзароҳаракатга киришмайди ва қотмайди. Тадқиқотлар кўрсатишича, яримгидрат ҳолатигача ва сўнгра, эрувчан ангидритгача сувсизлантиришда, Ca^{2+} ва SO_4^{2-} қўшни ионлар орасидаги масофа анча ортади, эримайдиган ангидрит ҳосил бўлиши вақтида эса, масофа камаяди; айнан шу омил, ангидритнинг сувга нисбатан фаоллигини камайтиради.

Температурани янада оширишда (750°C дан юқори) куйиш маҳсулотида қайтадан қотиш хусусияти уйғонади. Бу кальций сульфатнинг қисман диссоциацияси реакцияси билан тушунтирилади:

$$2CaSO_4 = 2CaO + SO_2 + O_2$$

Боғловчи таркибида 2–3 % миқдорда мустақил кальций оксиди CaO пайдо бўлади. Олинган маҳсулот юқори даражада куйган гипс (эстрихгипс) деб номланади.

Эримайдиган ангидрит ҳам (табиий ёки гипс тошини куйдириш йўли билан олинган) минерал қўшимчалар билан биргаликда, боғловчи хусусиятларни намойиш қилиши мумкин. Бундай қўшимчалар сифатида ($CaSO_4$ гидратация реакцияси катализаторлари) оҳак, эрувчан сульфатлар, домна шлаклари, ТЭЦ куллари ва бошқалардан фойдаланиш мумкин.

Ангидритли цементнинг турлари шундай олинади. Юқори куйдиришли гипсли боғловчилар паст куйдиришлиларга нисбатан энг яхши эксплуатацион хусусиятларга эга.

Сульфат кальцийнинг барча санаб ўтилган модификацияларидан замонавий қурилишда энг кўп фойдаланилгани қурилиш (β-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) ва юқори чидамли (α-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) гипсдир. Юқори чидамли гипснинг яққол афзалликларига қарамасдан, анъанавий автоклав технологиянинг мураккаблиги сабабли, уни саноатда ишлаб чиқариш унчалик кўп эмас, шунинг учун, кўпгина замонавий олимлар ҳаракатлари юқори чидамли гипс технологиясини мукаммаллаштиришга йўналтирилгандир. Энг янги тадқиқотлардан кўринадики, юқори чидамли (α-модификацияли) гипс олиш жараёнини бошқариш учун - биринчи навбатда, иккигидратни яримгидратга ўтказиш температурасини аниқ билиш, иккигидратни сувсизлантириш реакцияларининг талаб қилинган термодинамик параметрларига риоя қилиш, ҳамда газли фаза парциал босимини ҳисобга олиш жуда муҳимдир.

Шу позициялардан қуйидаги реакциялар учун термодинамик ҳисоб-китоблар (Гиббс энергияси ва буғнинг парциал босими) бажарилган:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \alpha\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O_{(с)} \quad (1)$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \beta\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O_{(с)} \quad (2)$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \alpha\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O_{(газ)} \quad (3)$$

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = \beta\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O_{(газ)} \quad (4)$$

$$H_2O_{(ж)} = H_2O_{(газ)} \quad (5)$$

(1) Реакция 100 °C температурагача термодинамик нуқтаи-назаридан мумкин эмас ($\Delta G_{373} = +1{,}8$ кДж/моль), агарда сув суюқ ҳолатда ажралиб чиқса 140 °C дан ортиқ температурада эса мумкиндир, бунга сув буғлари парциал босими 0,194 МПа дан ортиқ бўлганда эришиш мумкин ((5) реакция бўйича).

(2) Реакция 140 °C температурагача термодинамик нуқтаи-назаридан мумкин эмас, 140 °C дан ортиқ температурада эса, β-яримгидрат ҳосил бўлса ҳам, дарҳол α-яримгидратга айланади, чунки бунда сув томчили-суюқ ҳолатда ажралади ва кальций сульфат яримгидратининг барқарор шакли α-модификациясидир.

(3) Реакция бўйича α-яримгидрат ҳосил бўлиши 105,2 °С дан ортиқ температурада, β-яримгидрат ҳосил бўлиши эса ((4) реакция) - 108,2 °С дан юқори температурада термодинамик нуқтаи-назардан мумкин, бунда агарда реакция зонасида сув буғлари босими 0,101 МПа га етса, иккала реакциянинг юзага келиши таъминланади, бу 114 °С температурага мос келади. Келтирилган маълумотлардан шуни кўрамиз-ки, $\alpha\text{-}CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ ни фақатгина автоклавлардаги юқори босимлардагина эмас, балки суюқ муҳитларда "қайнатиш" йўли билан ҳам олиш мумкин (масалан, 30% ли $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ эритмаларида).

Табиий карбонат таркибли хомашё (оҳак, доломит, магнезит ва бошқалар) кальций ва магний оксидларини – оҳакли ва магнезияли боғловчилар асосини олиш мақсадида, кучли иситиш (куйдириш) бажарилади. Цементли клинкерларни олишда ҳам, хомашё аралашмаси таркибига кирувчи карбонатлар термик диссоциацияси амалга оширилади.

Бош гуруҳ ости II гуруҳ металлари карбонатлари (ишқорий-тупроқли металлар ва магний) термик диссоциацияси стехиометрик тенглама ёрдамида ифодаланиши мумкин:

$$MeCO_{3(крист)} = MeO_{(крист)} + CO_{2(газ)} \quad (1)$$

Метал карбонати ва оксиди бир-бирининг ичида деярли эримайди ва доимий таркибнинг иккита мустақил фазасини ўзи акс эттиради. Ҳар бир фаза таркиби доимий бўлгани сабабли, (1) тизимнинг ихтиёрий ҳолати иккита катталик билан аниқланади: температура ва босим. Одатда температурани мустақил параметр деб қабул қилинади, у ҳолда умумий босим CO_2 газ босими билан мос келса, у ҳолда

$$P = P(CO_2) = f(T)$$

Карбонатлар диссоциацияси – эндометрик реакцияси бўлиб, температуранинг ошиши тенгликни ўнгга суради ва $P(CO_2)$ ни оширади.

Умуман реакция (1) нинг тенглик константаси қуйидаги тенглама билан ифодаланади

$$К_{р=} \frac{a(C0_2) * a(MeO)}{a(MeC0_3)}$$

Умумий босимнинг кичикроқ қийматларида $a(CO_2) = P(CO_2)$. Доимий таркибнинг конденсация фазалари фаоллиги деярли ўзгармайди ва қуйидаги бирликка тенг ($a(MeCO_3) \approx a(MeO) \approx 1$), бу ердан

$$KP \approx P(CO_2).$$

Бошқа томондан эса:

$$ln К_{р=} - \frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad бўлса,$$

$$P(CO_2) = f(T)$$

тенглик ҳам қуйидагича ифодаланиши мумкин:

$$\ln P(CO_2) = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

Бу боғлиқлик диаграмма майдонини икки соҳа I ва II га бўлган ошиб борувчи эгри чизиқ кўринишидаги график кўринишида ифодаланиши мумкин.

I соҳа эгри чизиқ устида ётади, ҳамда $P(CO_2)^1 > P(CO_2)$ тенгсизлик ўринли бўлган нуқталар тўпламини ўз ичига олади, бу ерда $P(CO_2)^1$ - CO_2 нинг ихтиёрий кузатув босими; $P(CO_2)$ - CO_2 нинг тенгвазнлик босими.

Маълумки, (1) тизим учун, I соҳа нуқталари ифодаловчи ҳолат $\Delta G > 0$, яъни ўзи содир бўлувчи жараён бу диссоциация эмас, балки ассоциациядир. MeO бундай шароитларда (T, $P(CO_2)^1$) CO_2 билан нотенгвазнлик тизимини ҳосил қилади, унда кинетик тўсиқларсиз, карбонизацияси жараёни узлуксиз амалга ошади.

$$MeO_{(крист)} + CO_{2(газ)} \rightarrow MeCO_{3(крист)}$$

Шундай қилиб, I соҳанинг барча нуқталари метал оксидининг нобарқарор ва метал карбонатнинг барқарорлиги шартларига мос келади.

II соҳада тескари муносабат $P(CO_2)^{II} < P(CO_2)$ кузатилади, шунинг учун, бу шартларда (T, $P(CO_2)^{II}$) метал карбонати нобарқарор ва (1) реакция бўйича емирилади. II соҳадаги темик диссоциация Гиббс энергиясининг пасайиши билан тушунтирилади.

Шундай қилиб, II соҳанинг барча нуқталари метал оксидининг барқарор ва метал карбонатнинг нобарқарор мавжудлигига жавоб беради. Икки соҳа чегараси, яъни $P(CO_2) = f(T)$ эгри чизиғи барча учта модданинг MeO, CO_2 ва $MeCO_3$ тенгвазнлик ҳолати шартини ифодаловчи нуқталарнинг геометрик ўрнини акс эттиради. $P(CO_2)$ нинг бундай қийматлари - $MeCO_3$ нинг диссоциация босимлари дейилади. Декарбонизациянинг назарий температураси – угленордон газ босими атмосфера босимига (яъни $P(CO_2)$=101325Па) тенг бўлган температурадир.

Диссоциация босимининг температурага боғлиқлигини турли карбонатлар, ва айниқса кальций карбонати учун аниқлаш – боғловчи моддалар технологиясида катта аҳамиятга эга. Кальцитнинг емирилиши назарий температураси 880 °C га яқин, бу угленордон газнинг парциал босими 760 мм сим. уст.га мос келади.

Умуман метал карбонати декарбонизация температураси металнинг кимёвий фаоллиги билан аниқланади: метал хусусиятлари қанчалик кучли бўлса, карбонатларнинг барқарорлиги шунчалик катта бўлади. Демак, Be–Mg–Ca–Sr–Ba металлар қаторида (бош гуруҳости II гуруҳи бўйича пастга) элементларнинг метал хусусиятлари кучаяди, шунга кўра, мос карбонат

декарбонизация температураси ҳам ошади. Бу боғлиқликни карбонатлардаги табиий кимёвий алоқалар билан тушуниш мумкин.

Карбонатлар диссоциацияси мажмуавий анионлар $[CO_3]^{2-}$ нинг емирилиши билан бошланади:

$$[CO_3]^{2-} \rightarrow CO_2 + O^{2-}$$

унда CO_2 гуруҳи анион O^{2-}ни ажратиш учун кинетик энергия заҳирасини йиғган. Ион $[CO_3]^{2-}$ нинг барқарорлигига метал катиони табиати катта таъсир кўрсатади. Атомда электроманфийлик, яъни ковалент алоқанинг ҳосил бўлишига мойиллик қанчалик юқори бўлса, бу атом карбонат-иондаги ички алоқаларни шунчалик кучсизлантиради ва мос равишда, унинг емирилишини осонлаштиради. Намойиш (иллюстрация) сифатида II гуруҳ s-металлари карбонатларининг термик диссоциацияси бўйича маълумотларни келтирамиз.

II гуруҳ s-металлари карбонатларининг таққосий хусусиятлари

Метал	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электро манфийлик	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89
Карбонат	$BeCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
Диссоциация температураси, °C	100	300	900	1200	1350
Емирилиш ΔG_{298}^0, Дж/моль	-21	66	130	183	217

Шуни таъкидлаш лозимки, жадвалда тенгвазнлик шароитида аниқланган диссоциациянинг назарий температуралари келтирилган, буларга амалиётда, ишлаб чиқариш шароитларида доим ҳам эришиб бўлмайди. Карбонатли хомашёнинг куйдирилиши одатда жуда юқори температурада ўтказилади: бунда куйдирилувчи материал миқдорининг кўплиги, бўлаклар ўлчами, ўчоқ конструкцияси, жинс зичлиги, аралашмаларнинг мавжудлиги ва бошқаларни ҳисобга олиш зарур. Оҳактош, магнезит, доломитни куйдиришда содир бўлувчи жараёнларни чуқурроқ ўрганиш зарур.

Оҳактош ва оҳак таркибли жинслардан оҳакнинг турли навларини ишлаб чиқаришда, куйдириш температураси 950 дан 1250°C гачани ташкил қилади. Назарий температуралардан ошиқ температуралар, аввало, декарбонизация жараёнини тезлатиш учун зарурдир. Бир куйдириш зонаси, саноат ўчоқларида 100–150 °C га етувчи температураларнинг зарурий градиенти ҳақида ёдда тутиш зарур. Оҳакли агрегатларнинг ўлчамлари ҳам эътиборли омил ҳисобланади. Карбонатларни емириш жараёни – гетероген жараёндир, унинг механизми, аввало, куйувчи зарралар юзаси катталиги билан аниқланади. Кальцит донаси емирилиши ташқи қатламлардан бошланади (19-расм) ва уларнинг емирилишига кўра, секин-аста ички қатламларга ҳам етиб боради.

Майда ва ўртача катталикдаги (5 см гача) бўлаклар кўринишидаги оҳактошни куйдиришда, ўчоқнинг самарадорлиги одатда, газлардан бўлаклар юзасига иссиқлик узатиш интенсивлигига боғлиқ. Йирикроқ бўлакларда у кўпроқ куйдирилаётган материал иссиқлик ўтказувчанлигига боғлиқ бўлади, шунинг учун, йирик бўлакли (12–15 см ва ундан ортиқ) оҳактошларни куйдиришда, материалнинг ички қатламларига иссиқлик узатишни интенсивлаштириш учун, ўчоқ газлари температурасини оширишга тўғри келади. Аммо куйдириш температурасини ҳаддан ошиқ ошириш ва унинг узоқ вақтли таъсири бўлакнинг ташқи зоналарида ҳосил бўла бошлаган оҳакнинг "куйиб кетиши" га олиб келади ва маҳсулот сифатига салбий таъсир кўрсатади.

Оҳактошнинг жуда майда (50 мм гача) агрегатларини куйдиришда декарбонизация жараёни топочли газлардан зарралар юзасига иссиқлик ўтказиш билан лимитлаштирилади, бунда кичик ўлчамли агрегатлар бир текис исийди ва емириш жараёнини нисбатан паст температураларда амалга ошириш мумкин. Йирикроқ (200 мм гача) агрегатлар учун декарбонизация жараёни куйдирилувчи материалнинг иссиқлик ўтказувчанлигига боғлиқ ва жуда секин амалга ошади. Уни температурани ошириш ҳисобига тезлатиш мумкин, лекин оҳакнинг "куйиб кетиши" хавфи туғилади, чунки CaO нинг ҳосил бўлган доналари пишади (йириклашади, дефектлари йўқолади). Бу жараён асосан, доналар юзасида содир бўлади, оҳакнинг хусусиятлари ёмонлашувига, аввало, уни ўчишининг секинлашувига олиб келади.

Оҳакнинг куйиши унинг асосида тайёрланувчи аралашмалар ва маҳсулотлар сифатига таъсир кўрсатади. Бундай оҳакнинг кечроқ ўчиши, одатда қотаётган аралашма (ёки бетон) да механик кучланишларга сабаб бўлади, бир қатор ҳолатларда эса, материалнинг бузилишига олиб келади. Шунинг учун, минимал температурада куйдирилган оҳак энг яхши ҳисобланади, у угленордон кальцийнинг тўлиқ емирилишини таъминлайди [5].

Кристалл-кимёвий нуқтаи-назардан, кальций карбонати диссоциацияси бир кристалсимон панжаранинг бошқасига ўтиши билан боғлиқ бўлган жуда мураккаб жараён: ромбоэдрик кальцит кубсимон кальций оксидига ўтади.

$CaCO_3$ панжаранинг CaO панжарага ўтиш жараёни кетма-кетлигини кўриб чиқиш лозим [2, 9]. Карбонат-ионлар $[CO_3]^{2-}$ емирилиш ривожига кўра, юзаки қатламда кислород ионлари концентрациясининг ортиши содир бўлади, бу панжаранинг шу бўлаги бузилишига олиб келади. Лекин, агарда хемодесорбция, яъни газли фазага CO_2 молекулаларини йўқотиш нисбатан осон ва тез бажарилса, у ҳолда қаттиқ жисм ичидаги кислород ионлари диффузияси жуда қийин кечади. Шунинг учун, янги фаза - CaO - куртакларининг пайдо бўлиши бошида секин кечади ва лимитли жараён – бу айнан, CaO панжара чегараларини шаклланиши учун зарур бўлган кислород ионларининг диффузион ўзгаришидир.

Жараённинг келгуси ривожи CaO ва $CaCO_3$ фазалар бўлими чегарасида содир бўлади, чунки CaO нинг деформацияловчи таъсири оқибатида, ҳосил бўлган юзада $[CO_3]^{2-}$ гуруҳи емирилиши осонроқ кечади. Бўлимлар чегараси пайдо бўлиши билан диссоциация жараёни тезлашади ва автокаталитик характерга эга бўлади. Бошланғич фаза $CaCO_3$ ва янги фаза CaO нинг макроскопик чегараси ҳолатини аниқловчи реакция фронти кальций оксидининг ҳам янги пайдо бўлган, ҳам ўсувчи зарраларидан ташкил топади. Диссоциация реакцияси тезлиги бўлимнинг энг катта юзасига мос, максимал қийматга эришиб, секинлаша бошлайди; бу жараёнда CaO дан ташкил топган ташқи қатламнинг юпқалашиши кузатилади ва лимитлаштириш босқичи - шу қатлам орқали CO_2 молекулалари диффузиясидир.

Кўпинча оҳактошлар аралашмали бўлади, бу уларни куйдириш жараёнларини мураккаблаштиради. Деярли доим оҳакли жинслар таркибида лой ва кварц бўлади. Оҳакни куйдириш температурасида кальций карбонати ва оксиди, ҳамда аралашмалар компонентлари орасида қаттиқ фазали реакциялар содир бўлади, масалан:

$$2CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 + CO_2$$

$$CaO + Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 + SiO_2$$

шунинг учун оҳактошни куйдириш маҳсулотлари таркибига кальцийнинг шахсий оксидидан ташқари, икки кальцийли силикат β-$2CaO \cdot SiO_2$, бир кальцийли алюминат $CaO \cdot Al_2O_3$ ва икки кальцийли феррит $2CaO \cdot Fe_2O_3$ киради. Оҳактошда лойсимон ва қумсимон аралашмалар қанчалик кўп бўлса, санаб ўтилган бирикмалар шунчалик кўп ҳосил бўлади, оҳак шунчалик секин ўчади ва унинг гидравлик хусусиятлари шунчалик кучли ифодаланган.

Доломитларни куйдиришда қуйидаги кимёвий реакциялар содир бўлади:

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 \rightarrow CaCO_3 + MgCO_3$$

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2$$

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 \rightarrow CaO + MgO + 2CO_2$$

Бу реакцияларнинг термодинамик таҳлили шуни кўрсатади-ки, 450 °C гача доломит карбонатларга парчаланиши мумкин; температураларнинг ошишида (600–750 °C) магний оксиди; 750 °C дан бошлаб, тизимда кальций оксиди ҳосил бўлади. Доломитларни турли температураларда куйдириб, қуйидаги материалларни олиш мумкин:

MgO ва $CaCO_3$ дан ташкил топган ва 650–750 °C да куйдириш йўли билан олинган, ҳамда майдаланган каустик доломит;

MgO, CaO ва $CaCO_3$ дан ташкил топган ва 750–850 °C да куйдириш йўли билан олинган, ҳамда жуда майда кукун қилиб майдаланган доломит цементи;

MgO ва CaO дан ташкил топган ва 900–950 °C да куйдириш йўли билан олинган доломит оҳак.

Магнезиал боғловчиларни ишлаб чиқаришда магнезит куйдирилади; унинг парчаланиши қуйидаги реакция бўйича содир бўлади:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

$MgCO_3$ нинг назарий парчаланиши 300 °С да бошланади, лекин тўлиқлигича 600–650 °С да содир бўлади. Куйдириш температурасини янада ошириш мақсадга мувофиқ эмас, чунки магний оксиди секин-аста зичлашади, унинг доналари ўсади, натижада олинган маҳсулот паст реакция хусусиятига эга бўлади. 1200 °С дан юқори температураларда боғловчилик хусусиятига эга бўлмаган, йирик кристалсимон периклаз ҳосил бўлади.

19.9. Гипс-цемент-пуццоланли боғловчи моддалар

А.В.Волженский таклиф қилган, гипс-цемент-пуццоланли боғловчи моддаларни 50-75 қисмли яримсувли гипс, 15-25 қисмли портландцемент ва 10-25 қисмли фаол минерал (“пуццоланли”) қўшимчалар (масалан, трепел, диатомит) дан тайёрланади. Олинган боғловчи моддалар гидравлик моддалар турига киради.

Агарда фаол минерал қўшимча боғловчи модда таркибига киритилмаса, яъни агарда гипс фақат битта портландцемент ва сув билан аралаштирилса, у ҳолда қотишда нобарқарор материал олинади, у бир неча ойлардан сўнг деформацияланади ва ҳатто емирилади. Гипснинг цемент билан қотган аралашмасининг бундай ҳолати, кальций гидросульфоалюминатининг юқорисульфатли шаклининг ҳосил бўлиши билан тушунтирилади:

$3CaO*Al_2O_3*6H_2O+3CaSO_4+25(26)H_2O=3CaO*Al_2O_3*3CaSO_4*31(32)H_2O$

Бу мажмуавий тузнинг ҳосил бўлиши кальций гидроокиси билан тўйинган муҳитда юз беради (кальций гидроокиси цементнинг уч кальцийли силикати гидролизида ажралиб чиқади). Таъкидланганидек, 31-32 сув молекулалари билан кристаллашувчи кальций гидросульфоалюминатининг ҳосил бўлиши тизим ҳажмининг сезиларли ортишига сабаб бўлади; туз кристалларининг ортиши цемент тошининг емирилишига олиб келади. Шунинг учун, гипснинг катта миқдори билан аралашган портландцемент боғловчи модда бўлмайди.

Лекин, сувли муҳитда озгина озод кальций гидроокиси бўлса, кальций сульфати ва кальций гидроалюминати орасидаги ўзаротаъсир умуман бошқача кечади.

Бунда паст сульфатли кальций гидросульфоалюминати $3CaO*Al_2O_3*CaSO_4*10H_2O$ олинади, у нисбатан камроқ гидрат сувига ва сувнинг кам миқдори билан кристаллашувчи айрим бошқа тузларга эгадир; бу бирикмаларнинг ҳосил бўлиши ҳажмнинг сезилмас ортиши билан юз беради. Кальций гидроокиси концентрациясининг камайишига – озод оҳакни боғловчи, фаол минерал қўшимчани киритиш билан эришилади. Маълумки, бундай қўшимчалар аморф

(фаол) кремний икки окисига эга, у қотаётган цементнинг озод оҳаги билан реакцияга киришиб, уни кальций гидросиликатлари билан боғлайди. Шундай қилиб, гипс ва портландцементнинг фаол минерал қўшимчали аралашмасининг қотишида, цемент тошидаги ички кучланишлар кучсизлангандир. Гипс-цемент-пуццоланли боғловчилар гидравлик бўлиб, қотганда ҳажми ортмайди.

Бу боғловчи моддалар 1956 йилдан қурилишда ютуқли ишлатилмоқда ва кўпроқ тарқалмоқда.

Назорат учун саволлар

1.

20 БОБ. ҚУРИЛИШДА ИШЛАТИЛУВЧИ ОРГАНИК БИРИКМАЛАР КИМЁСИ АСОСЛАРИ

20.1. Органик бирикмалар

Асосан органик бирикмалардан ташкил топган айрим материаллар қадимдан қурилишда ишлатилади. Қурилишда турли ёғоч материаллари, ҳамда асфальт ва битумлар (йўл қопламалари ва гидроизоляция учун), олифалар (юзаки қопламалар учун) нинг кенг қўлланилиши яхши маълумдир.

Ҳозирги вақтда, полимерлар кимёсининг ривожланишига кўра, турли органик бирикмаларни қурилиш саноатида қўллаш жуда кўпайиб кетган. Полимерлар пластмасса, елим, юзаки қопламалар, ёғоч-пайраҳали плиталар (ДСП), фанералар ва бошқаларни ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Полимерлар асосида ҳажмий оғирлиги, механик, диэлектрик ва бошқа хусусиятлари бўйича кучли фарқланувчи материаллар олиш мумкин. Турли хусусиятлар бирлигига эга материалларнинг бой ассортиментини олиш имконияти одатда, ушбу қўлланиш соҳасига кўпроқ жавоб берувчи материални танлаш имконини беради.

Ноорганик бирикмалар билан солиштирганда, органик бирикмаларнинг ўзига хос хусусиятлари, биринчи навбатда, атомлар орасидаги алоқалар характери билан тушунтирилади. Ноорганик бирикмаларнинг кучли қутбли ва ионли алоқалари ўрнига, органик бирикмаларда биз айрим ҳолларда, кучсиз қутбли кўпроқ ковалент алоқаларга дуч келамиз. Углероднинг икки атоми орасидаги оддий (ординар) алоқа типикдир: Бу жуда мустаҳкам алоқа. Олмос кристаллари тўлиқ шундай алоқалар билан қурилганлигини ва табиатда учровчи барча кристаллар орасида энг қаттиғи бўлганлигини эслаш кифоядир. Углерод атомлари ўзининг валентли электронлари қисмини бошқа углерод атомлари билан алоқа ҳосил қилиш учун ишлатиши мумкин, натижада очиқ занжирлар ёки циклик гуруҳларни ташкил қилувчи, углерод атомлари молекуланинг углеродли скелетини ташкил қилувчи молекулалар олинади.

Углерод атоми валентли алоқалари йўналиши биргаликда фазода йўналган. Агарда, унинг барча тўртта валентлилиги бир хил атомлар ёки атом гуруҳлари билан (масалан, CCl_4 да) тўйинган бўлса, у ҳолда молекуланинг барқарор ҳолатига – ҳар бир жуфт алоқалар орасидаги бурчак $109{,}5^0$ бўлган алоқаларнинг шундай жойлашуви жавоб беради (бу тўғри тетраэдр оғирлик марказидан унинг чўққиларигача бўлган йўналишлар орасидаги бурчакдир).

Шунинг учун, органик бирикманинг оддий тузилмавий формуласи, масалан, нормал пентан C_5H_{12} формуласи:

уларнинг фазода геометрик жойлашувини эмас, балки фақат атомлар жойлашув кетма-кетлигини ва улар орасидаги алоқаларни ифодалайди. Геометрик жойлашув турлича бўлиши мумкин.

48-Расмда н-C_5H_{12} молекуласида углерод атомларининг турли нисбий жойлашувига бир нечта мисоллар кўрсатилган. Бу мисоллар хусусий холатга киради, унда углероднинг барча атомлари бир текисликда жойлашган. Умуман турли вариантлар сони мос равишда жуда кўпдир.

Полимер материалларнинг деформатив хусусиятлари учун – аралаш молекулалар зарбаси таъсирида, у ёки бошқа даражадаги ихтиёрий ординар алоқа атрофида, молекула бир қисмининг бошқасига нисбатан айланиши юз бериши катта аҳамиятга эгадир. Шунинг учун, масалан, 48-Расмда ифодаланган, н-C_5H_{12} молекуласида углерод атомлари нисбий жойлашувининг барча вариантлари ўзаро кўчишлар билан боғлиқ ва ихтиёрий молекула вақтнинг турли моментларида, фазода углерод атомининг турли нисбий жойлашувига эга бўлиши мумкин.

Бу ҳолат *ички айланиш* деб номланади. Газсимон ҳолатда модда камроқ ёки кўпроқ озод бўлиши мумкин, лекин умуман кўпинча, қутбий гуруҳлар ўзаро таъсири билан, ёки бошқа сабаблар билан тушунтирилувчи, энергетик ёки фазовий характердаги сиқилишни бошидан кечиради.

20.2. Полимерлар.

Қурилишда индивидуал тоза ҳолатда ёки турли композициялар таркибида қўлланилувчи муҳим полимерларнинг қисқача кимёвий характеристикасида тўхталиб ўтамиз.

Полимерлар. **Полиэтилен** $(–CH_2–CH_2–)_n$ этилен $CH_2=CH_2$ ни полимеризациялаш билан олинади. Макромолекулаларнинг якуний атомлари ёки атомли гуруҳларини қўйиб юбориб, полиэтилен формуласини юқорида кўрсатилган кўринишда ифодалаш мумкин (бу ерда n полимеризациялаш даражаси деб номланиб, битта макромолекулада ўртача нечта мономер молекуласи мавжудлигини кўрсатади).

Саноатда полиэтилен ишлаб чиқаришнинг 3 усули кенг тарқалган: 1) юқори босим (1500 атм гача) ва 200^0C температурада, полимеризация жараёнининг инициатори сифатида кислороддан фойдаланиш билан; 2) паст босим (1-7 атм) ва 70^0C гача температура шароитларида, металорганик катализаторларда ва 3) ўртача босим (35-40 атм) ва 125-150^0C температурада, катализаторлар сифатида, ўзгарувчан валентли метал оксидларидан фойдаланилганда. Паст босимларда олинган полиэтилен, юқори босимда синтезлашган полиэтиленга нисбатан кўпроқ зичлиги, чидамлилиги, қаттиқлиги ва иссиқликка юқори чидамлилиги

билан фарқланади. Юқори босим шароитларида олинган полиэтилен юмшоқроқ ва эластикдир.

Кимёвий таркиби бўйича полиэтилен чегаравий углеводородларга жавоб беради. Шунинг учун, у кам фаол модда бўлиб, тажовузкор муҳитларга нисбатан (кислота, ишқор, туз эритмалари) юқори чидамлиликка эга. У жуда яхши диэлектрикдир. Олиниш усулига кўра, 105-130^{0}С да юмшайди.

Полиэтилен водопровод, канализация, газ қувурларини ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади. Турли қалинликдаги полиэтилен пленкалар турли қурилиш конструкциялари гидро-, буғ- ва газоизоляцияси учун қўлланилади.

Полипропилен $[–CH_3–CH=CH_2–]_n$ пропилен $CH_3–CH=CH_2$ ни уч хлорли титан билан уч этилалюминий аралашмаси иштирокидаги полимеризациялаш йўли билан олинади. Саноатда уни бўялган ва бўялмаган гранулалар кўринишида ишлаб чиқарилади. Полипропилен маҳсулотлар иссиқликка юқори чидамлилик, қаттиқлик ва чидамлиликка эга. Кимёвий барқарорлиги бўйичи, полипропилен полиэтиленга ўхшаш, лекин ундан юқори температураларда катта механик чидамлилиги ва қаттиқлиги билан фарқланади.

Полипропилен иссиқ сув таъминоти, марказдан қочма насослар қувурлари, кимёвий аппаратураларнинг турли деталларини тайёрлашда, ҳамда антикоррозион қоплама материал сифатида ишлатилади. Полипропилен пленкалар шаффофлиги, буғ ва газ ўтказмаслиги билан фарқланади.

Поливинилхлорид $[–CH_2–CHCl–]_n$ винилхлорид $CH_2=CHCl$ ни полимеризациялаш йўли билан олинади. Поливинилхлорид оқ аморф кукун кўринишида ишлаб чиқарилади. Унинг маҳсулоти етарлича юқори чидамлиликка эга. Қурилишда поливинилхлорид поллар учун линолеум, деворларни ички безатиш учун линкруст, гидро- ва газоизоляцион пленкалар, водопровод қувурлари, иссиқлик изоляцияси учун поропластлар ва х.к.ларни тайёрлашда қўлланилади.

Полистирол стирол $C_6H_5CH=CH_2$ ни блокли (тоза мономер полимеризацияси), суспензион (эритувчида) ва сув-эмульсион усуллар билан полимеризациялаш йўли билан олинади. Блокли полимеризациялаш ва сув-эмульсион усуллар жуда кенг тарқалган.

Полистирол – энг кўп ўрнанилган синтетик полимерлардан биридир. Полимеризация маҳсулоти қаттиқ суспензия кўринишида. Полистирол рангсиз, турли рангларга яхши бўялади, жуда осон шаклланади. У тахминан абсолют сувга чидамлиликка, юқори кимёвий чидамлилик ва шаффофликка эга. Лекин, полистирол нозик.

Полистирол қоплама плиткалар, иссиқлик изоляцион материаллар, латексли бўёқлар ва гидроизоляцион пленкалар тайёрлаш учун қўлланилади.

Поливинилацетат винилацетат CH_2=CHOCOCH_3 ни полимеризациялаш йўли билан олинади. Полимеризация катализаторлар сифатида перекислар иштирокида, эритувчида, эмульсияда ва блокда бажарилади. Поливинилацетат юқори адгезион хусусиятли, шаффоф рангсиз полимердир. У асосан, лаклар, эмульсия бўёқлари, турли елимлар ва ёпиштирувчи мастикалар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Полиакрилатлар акрил ва метакрил кислоталар метил эфирларини полимеризациялаш йўли билан олинади. Бу эфирлар полимерлари қуйидаги типли тузилмага эга:

Уларни блокли, сув-эмульсион ва суспензион усуллар билан олинади.

Полиакрилатларнинг қимматбаҳо хусусияти – бу шаффофлик ва рангсизликдир. Полиметилметакрилат 99% дан ортиқ қуёш нурларини ва 85% га яқин ультрабинафша нурларини ўтказади. Лекин, полиметилметакрилат шишаларнинг, минерал шишалар билан солиштирганда, юзаки қаттиқлиги ва ишқаланишга чидамлилиги камроқдир. Полиакрилатлар турли рангларга осон бўялади. Полиметилметакрилат буғхоналар ва иссиқхоналарни ойнавандлаш, манзарали тўсиқлар, ювилувчи обойлар, бўёқлар ва грунтовкалар учун эмульсиялар тайёрлашда қўлланилади. Акрил дисперсиялар бетонга сув ўтказмаслик бахш этиш учун ва ғовакли қурилиш материалларини тўйинтириш учун ишлатилади. Бундан ташқари, юқори иссиқлик ва кимёвий чидамлиликка эга метакрил полимерлар қувулар ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Фенол-формальдегид полимерлар фенол C_6H_5OH ва формальдегид CH_2O поликонденсацияси реакцияси билан олинади. Компонентлар муносабати ва поликонденсация жараёни шароитларига кўра, *новолак* ёки *резолли полимерлар* ҳосил бўлади.

Новолакч полимерлар айрим эритувчиларда эрувчан ва иситилганда қайтма юмшайди. Иситилганда резолли полимерлар қайтмас бўлиб қотади. Новолач ва резолли полимерлар хусусиятларидаги бу фарқ шундай тушунтирилади: новолач полимерларда чизиқли (занжирли) макромолекулалар, резолли полимерларда эса, занжирлар орасида кўндаланг алоқалар ҳам ҳосил бўлади, бунда иситиш бу алоқаларнинг ривожланишига олиб келади. Фенолнинг формальдегидга бўлган муносабати 1:1 да новолач полимер, муносабат 1:1,5 дан то 1:2 гача бўлганда резолли полимер олинади.

Фенол-формальдегид полимерлар техникада кенг қўлланилади. Улар юқори ғоваклилик, иссиқликка чидамлилик билан фарқланади ва нисбатан арзон. Уларни ёғоч-қириндили ва ёғоч-толали плиталар тайёрлашда, елимлар ишлаб чиқариш учун, қатламли пластиклар, сувга чидамли фанерлар ва х.к.лар тайёрлашда қўлланилади.

Фенол ва альдегидларнинг юқори физиологики фаоллиги сабабли, улар билан ишлашда барча талаблар ва санитар ҳимояга риоя қилиш зарур.

Карбамид *полимерлар* мочевина (карбамид) $CO(NH_2)_2$ ва формальдегид CH_2O поликонденсацияси йўли билан олинади. Жараён шароитларига кўра, ҳам термопластикполимерлар, ҳам термореактив полимерлар олиш мумкин. Фенол-формальдегид полимерлар билан таққослаганда, карбамид полимерлар ёруғлик таъсирига чидамли, қаттиқроқ ва ҳиди йўқ.

Карбамид полимерлар қурилишда кўп ишлатилади. Уларнинг маҳсулотлари рангсиз ёки оч рангга эга, бу безакли қурилиш материаллари тайёрлашда жуда муҳимдир. Карбамид полимерлар асосида, мато, қоғоз ва шишаматодан фойдаланиб, қатламли пластиклар олинади; шунингдек, уларни ёғоч-пайраҳали плиталар ва иссиқлик изоляцион материаллар ишлаб чиқариш учун ишлатишади.

Полиэфирлардан қурилишда ҳозирги вақтда айниқса глифталли полимер кенг қўлланилади, у глицерин $[C_3H_5(OH)_3]$ ва фталел ангидрид $[C_6H_4\ (CO_2)O]$ нинг ўзаро таъсирланишида олинади. Глифталли полимерлар хусусиятлари ёғ қўшилганда яхшиланади. Бу полимерлар лак, шишапластик, фасад бўёқлари, линолеум тайёрлаш учун ишлатилади.

Кремнийорганик полимерлар – айрим ноорганик ва органик моддаларга тегишли кўпгина қимматли хусусиятларни бирлаштирган алоҳида полимерлар гуруҳидир. Улар учун кремнийкислород (силоксан) алоқа характерлидир:

Метил гуруҳлардаги турли ўринбосарлар ушбу полимер учун ўзига хос турли хусусиятларни беради; лекин, силоксан алоқа – бу жуда мустаҳкам алоқа бўлиб, чидамлилигини юқори температураларда ҳам сақлаши умумийдир. Шунинг учун, кремнийорганик полимерлар оддий органик полимерларга нисбатан, иссиқликка чидамлироқдир; уларнинг чидамлилиги температура тебранишларига камроқ боғлиқдир.

Улар лак ва эмалларнинг кўпгина турларини олиш учун ишлатилади, улар асосида 400^0C гача температурага чидамли пенопластлар олинади. Кремнийорганик полимерлар бетон аралашмаларга қўшилади ва оҳактош, бетон ва қоплама тош учун, уларнинг умрбоқийлигини ошириш мақсадида, ҳимоя қатламлари кўринишида қўлланилади.

Эпоксид смолалар (полимерлар) макромолекулаларида эпоксид гуруҳларга эга: Улар эпихлоргидриннинг

феноллар, спиртлар, аминлар билан поликонденсацияси йўли билан олинади; масалан, эпихлоргидрин ва дифенилолпропаннинг ўзаро таъсирланишида, қуйидаги полимер олинади:

Эпоксид полимерлар кўп ҳолларда, спирт ёки ацетонда эрувчи, турли вязкостликка эга, кам молекуляр массали суюқликдир.

Полимерга қотирувчи сифатида полиаминларни киритиш – унинг эримайдиган ва қаттиқ ҳолатга ўтишига сабаб бўлади. Саноатнинг турли соҳаларида кенг қўлланилувчи полиэпоксид смолалар қимматли хусусиятларга эга: улар чидамли, метал, шиша, керамикаларга юқори адгезияга эга, қотишда киришмайди, кўпгина кимёвий реагентлар таъсирига чидамли, бошқа полимерлар билан яхши бирлашади.

Маҳаллий саноатимиз қуйидаги маркали молекуляр массаси 400 дан 2000 гача бўлган эпоксид полимерларни ишлаб чиқаради: ЭД-5, ЭД-6 (суюқ), ЭД-13 ва ЭД-15 (қаттиқ).

Фуранли смола (полимер) лар макромолекулада фуранли цикларга эга:

Фурфурол ва ацетон ($CH_3–CO–CH_3$) дан олинувчи фуранли смолалар катта аҳамиятга эга. Температура ва реагентлар муносабатига кўра, турли бирламчи маҳсулотлар ҳосил бўлади. Фурфуроланинг кўплигида фурфурилиденацетон (I) ва дифурфурилиденацетон (II) олинади:

I ва II бирикмалар (уларнинг аралашмаси, одатда 80:20 муносабатда, ФА мономери деб номланади) хона ҳароратида ёки иситилганда, нордон муҳитда қотиш хусусиятига эга. ФА мономери нормал температурада – жигар рангли суюқликдир ($t_{қай}$ 160-240^{0}C).

Фуранли смоланинг бошқа типи ФАМ таркибида камроқ фурфурилиденацетон (35%) бор. Юмшоқ олигомерлар асосида, турли прессланувчи материаллар тайёрланади: масалан, ФАС (тўлдирувчи-шишатола), ФАА (тўлдирувчи-асбест), ФАГ (тўлдирувчи-графит) ва бошқалар.

Фуранли смолалар – минерал тўлдирувчи, ФА мономери ва ионли қотирувчи композицияси – сульфокислоталар (1,5-2,0%) ни тайёрлаш учун ишлатилади. Пластбетон бу компонентларни аралаштириш билан олинади. Минерал боғловчи асосли бетон массага фурфурил спиртни тузли-нордон анилин ёки фурфурамид билан киритишда, полимербетонлар олинади. Саноатда ишлаб чиқарилувчи кўпгина синтетик смолалардан ФА ёки ФАМ типли фуранли смолалар, улар асосидаги полимербетонларнинг юқори чидамлилиги ва кимёвий барқарорлигини таъминлайди. Бу смолалар нисбатан арзон ва камёб эмасдир.

20.3. Ёғоч

Ёғочнинг асосий таркибий қисмлари – бу целлюлоза $C_6H_7O_2(OH)_3$ ва лигнин – фенол характерига эга юқори молекуляр хушбўй моддадир. Целлюлоза миқдори 43-56%, лигнин эса 19-30%.

Ёғоч заҳираси бўйича Россия Федорацияси дунёда биринчи ўринни эгаллайди. Ўзининг қимматли хусусиятларига кўра – кам ҳажмий оғирликда юқори чидамлилик, кам иссиқлик ўтказувчанлик, қайта ишлашнинг осонлиги, алоҳида унсурларни маҳкамлашнинг оддийлиги сабабли, ёғоч қадимдан муҳим қурилиш

материали сифатида хизмат қилади. Лекин, бир қатор қимматли хусусиятлар билан бирга, ёғоч қатор камчиликларга ҳам эга: гигроскопиклик, чиришга ва ёнишга мойиллик; анизотроплик. Кимё ютуқлари ёғочга тегишли камчиликларни камроқ ёки кўпроқ даражада йўқотиш имконини беради.

Масалан, чиришга чидамлиликни ошириш учун турли антисептиклар (NaF, Na_2SiF_6, $ZnCl_2$, C_6Cl_5OH ва бошқалар), ёнғинга чидамлиликни ошириш учун эса антипиренлар [$Na_2B_4O_7$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3PO_4$] қўлланилади. Замонавий қурилишда ёғочдан кенг фойдаланиш билан бирга, ўрмон материалларини иқтисод қилиш бўйича барча чоралар қўлланилмоқда, ёғоч чиқиндилари целлюлоза, картон, қоғоз, сунъий тола, пластмасса ва бошқаларни ишлаб чиқариш учун ишлатилмоқда. Масалан, опилка ва пайраҳалардан ёғоч-пайраҳали, ёғоч-толасимон плиталар, ксилолит, фибролит, прессланган доскалар ва х.к.лар тайёрланади. Бу материаллардан фойдаланиш ёғочни иқтисод қилиш ва қурилиш тан-нархини камайтириш имконини беради.

20.4. Битумлар. Қатронлар

Битумлар. Асосан углеводород ва уларнинг кислород, азот ёки олтингугурт таркибли ҳосилаларидан ташкил топган, қаттиқ ёки суюқ материалларнинг кенг гуруҳи битумлар дейилади. Битумлар кўпинча органик боғловчи моддалар ёки гидроизоляцион материаллар сифатида қўлланилади. Дастлаб, нефтдан ҳосил бўлувчи (асфальт ва бошқалар) табиий маҳсулотлар битумлар деб номланган. Кейинчалик унга саноат маҳсулотларининг улкан доирасини киргиза бошладилар, хусусан, айрим нефт ва нефт маҳсулотларини ҳайдаш қолдиқлари, тошкўмир смоласи, сланец смоласи, ҳамда уларни қайта ишлашнинг (нефт крекинги ва х.к.) бошқа жараёнлари қолдиқлари. Ҳозирги вақтда эса, бутумларга бўлган талабнинг кескин ортиши натижасида, мос нефт маҳсулотларидан уларни саноатда ишлаб чиқариш йўлга қўйилган. Бошланғич нефт (ёки смола) лар кимёвий таркибидаги фарқ, ҳамда асосий технологик жараённинг температура режими – олинган битумларнинг кимёвий таркибидаги мос фарққа ва физик, кимёвий мос хусусиятларга олиб келади.

Битумлар асосан, 3 фракциядан ташкил топади – асфальтенлар, смолалар ва ёғлар. Асфальтенлар кам ўрганилган, оддий шароитларда, хом нефт ва турли нефт маҳсулотларида учровчи қора ёки кул рангли қаттиқ моддадир. Асфальтенлар углеводородлар ва уларнинг ҳосилаларидан ташкил топган. Уларнинг ўртача молекуляр массаси 2000-15000, айрим ҳолларда, олтингугуртнинг юқори миқдорига эга. Нефт смолалари – таркиби яқин бўлган, ўртача молекуляр массаси 500 дан 900 гача бўлган қаттиқ ва суюқ модда.

Битумлар ички тузилмаси бўйича мураккаб тизимдир. Улардан айримлари кўпинча коллоид характерли тизим сифатида кўриб чиқилади, уларда асфальтенларнинг майда зарралари дисперс фаза ҳосил қилади, ёғ ва смолалар аралашмаси эса – дисперсион муҳитдир.

Нефт қазилган жойига кўра, унинг таркибидаги углеводородлар (ва уларнинг ҳосилалари) турли синфларга киради. Айрим нефтларда парафинли, яъни умумий формуласи C_nH_{2n+2} бўлган чегаравий углеводородлар кўп бўлса, бошқаларида – нафтенли ва ҳ.к.лар кўп бўлади. Хушбўй бирикмали таркибга эга нефт қазилмалари мавжуд. Тошкўмир смолалари таркибида асосан хушбўй бирикмалар бор. Нефтлар таркибидаги энг кўп тарқалгани – бу турли нафтенлар ва уларнинг ҳосилалари. Улар кўпгина битумлар таркибида ҳам катта рол ўйнайди.

Ҳар бири бештадан ёки олтитадан углеводород атомили циклик гуруҳларнинг битта ёки кўпроқ сонига эга тўйинган углеводородлар – нафтенлар деб номланади. Нафтенларнинг оддий вакиллари циклопентан C_5H_{10} ва циклогексан C_6H_{12} дир:

Битумларда жуда юқори молекуляр массали нафтенлар мавжуд. Уларнинг молекуласида одатда углероднинг бешта, айрим ҳолларда, олтита атомидан ташкил топган циклик гуруҳларнинг иккита, учта ва ундан ортиғи мавжуд Мос равишда уларнинг умумий формуласи C_nH_{2n-x} кўринишга эга, бу ерда х-молекуладаги цикллар сонига боғлиқ.

Нафтенли кислоталар ва, хусусан, асфальтогенлар – битумларнинг юзаки-фаол таркибий қисми бўлиб, коллоид бирикмалар стабилизациясида иштирок этади, ҳамда битумнинг тош материаллар билан бирлашиш чидамлилигини оширади.

Ҳозирги вақтда, битумлар жуда турли-туман йўналишда қўлланилмоқда ва ҳар йили ўнлаб миллион тонналаб сарф қилинмоқда. Кўпинча улар, масалан, асфальтобетонларда, битумли обмазкаларда, битумли лаклар ва бошқаларда асосий боғловчи модда сифатида ишлатилади.

Биринчи ўринда, уларни йўл қопламалари таркибида ва аэродромлар қурилишида қўлланилишини айтиб ўтиш керак. Улардан фойдаланишнинг бошқа муҳим соҳаси – бу ерости қувурларини коррозиядан ҳимоялаш учун улардан юзаки қопламалар сифатида фойдаланишдир. Ҳимоянинг бу усули самараси фақатгина битум қопламаларнинг юқори гидроизоляцион хусусиятлари билангина эмас, шунингдек, дайди токларнинг зарарли таъсирини кучли камайтирувчи яхши электроизоляцион таъсир билан ҳам аниқланади. Айниқса, катта диаметрли қувурлар ишлатилган магистрал нефт ва газ қувурларини коррозиядан ҳимоялаш жиддий масаладир.

Бинолар қурилишида, иншоотнинг ерости қисмлари ва қаватлараро тусиқларнинг гидроизоляцияси учун, одатда турли битум материаллари

ишлатилади. Улар том учун ҳам кенг қўлланилади. Тол ва рубероиднинг гидроизоляцион хусусиятлари – мос рулонли материални битум билан тўйинтириш билан ҳосил қилинади.

Битумлардан фойдаланишнинг шу барча соҳаларида, уларнинг тош материаллар ва металлар юзаси билан маҳкам ушланиши, ҳамда иситилганда, юмшаш хусусиятлари муҳим рол ўйнайди.

Битумлар кўпгина бошқа ишлаб чиқариш жараёнларида, масалан, қуйма цехларда ҳам ишлатилади.

Битумларни турли соҳаларда ва турли шароитларда қўллаш учун, уларнинг хусусиятларига бўлган талаблар ҳам сезиларли фарқланади.

Кимёвий хусусиятлари бўйича битумлар кўпроқ етарлича чидамли материалдир ва шу жиҳатдан, уларга одатда қўшимча талаблар туғилмайди.

Битумнинг техник характеристикалари сифатида, хусусан, унинг юмшаш температураси, температура пасайганда эришилувчи нозиклик температураси, битумнинг ёнғин хавфлилигини характерловчи портлаш температураси, зичлиги, қовушқоқлиги, пластиклиги, игнанинг кириш чуқурлиги, ипнинг чўзилувчанлиги, метал ёки тош юзасига ёпишувчанлиги ва бошқалар хизмат қилади. Уларни аниқлаш усуллари кўпроқ эмпирик, шартлидир. Мисол учун, фақатгина юмшаш температурасини аниқлашда тўхталиб ўтамиз. Битумлар қаттиқ ва суюқ ҳолатлар орасида қатъий температуравий чегарага эга эмас. Қаттиқ битум температура ошишида секин-аста юмшайди ва кейин вязко-оқувчан ҳолатга ва, ниҳоят, жуда ҳаракатчан суюқлик ҳолатга ўтади. Бундай ўзгариш бир неча градус интервални ўз ичига олади.

Турли битумларни таққослаш учун шартли равишда юмшаш температураси деб номланувчи катталик киритилади, у тажриба йўли билан қатъий аниқ шароитларда аниқланади. ГОСТ 2400-51 га кўра, бу катталик диаметри 15,7 мм ва баландлиги 6,35 мм бўлган латун айланага қўйилган битумга диаметри 9,35 мм бўлган пўлат шарчанинг ботиш температурасига тенг. Юмшаш температураси Цельсий температураси билан ифодаланади.

Битумлар хусусияти углеводородларнинг гуруҳли таркибига боғлиқ. Шунга кўра, ҳушбуй бирикмалар таркибининг ортиши юмшаш температурасининг пасайиши ва ипнинг тортилишининг ортиши билан кузатилади. Битум сифатини яхшилашнинг самарали усули – бу унга каучук ёки каучуксимон моддаларни киритишдир.

Қатронлар. Қатронлар, масалан, қаттиқ ёқилғиларни қуруқ ҳайдашда ҳосил бўлувчи учувчи моддалар конденсацияси билан олинади. Улар юқори молекуляр, кўпрок хушбуй углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари аралашмасидан ташкил топган. Бу моддаларнинг асосий қисми оддий

шароитларда суюқ ҳолатда бўлади. Қатронларга, битумлар сингари, қовушқоқ хусусиятга, эскиришга мойиллик ва бошқалар тегишлидир.

Келиб чиқишига кўра, қатронлар тошкўмирли, қўнғир кўмирли, сланецли, торфли, нефтлиларга фарқланади. Қурилишда асосан тошкўмирли қатрон ишлатилади. Тошкўмирли қатрон ва унинг ҳосилалари – антраценли ёғ ва пек йўл қурилишида ва том материалларини ишлаб чиқариш учун қўлланилади.

Битумни қатрон ёки унинг ҳосилалари (антраценли ёғ, пек) билан бирлаштириб, битум-қатронли боғловчилар олинади. Бу боғловчилар масалан, гидроизоляцион материалларнинг минерал тўлдирувчилари ва органик асослари билан осон ўзаро таъсирланади.

Битум ва қатронлар асосида, қурилишда аввалдан иситилмасдан кенг ишлатилувчи мос эмульсиялар, паста ва аралашмалар тайёрланади.

Асфальтли ва қатронли битумлар деб, минерал таркибларнинг (шағал, қум, тош ва минерал кукун) битум ёки қатрон ва пеклар билан зичланган ва қотирилган аралашмасига айтилади.

Асфальтли аралашма – шағалсиз асфальтли бетондир. Қатроннинг (ёки қатрон ва пек) майда дисперс тўлдирувчилар ва қум билан аралашмаси қатронли эритма дейилади.

Қурилишда, қоида бўйича, *оптимал тузилмали* асфальтли бетон қўлланилади. Оптимал деб шундай тузилмага айтиладики, бунда минерал аралашманинг полидисперс доналари боғловчи модда юзаки қатлами билан контактлашади, боғловчи модданинг умумий миқдори эса, монолитда яхлит фазовий сетка ҳосил қилиш учун зарур минималга мос келади.

Асфальт-бетонлар сифати бўйича қатрон-бетонлардан юқоридир. Қатрон-бетонлар иссиқликка чидамлилик, сув ва эскиришга чидамлилиги, умрбоқийлик ва чидамлилик бўйича, асфальт-бетонларга ютқазади. Қатрон-бетонлар кўпроқ иккинчи даражали аҳамиятга эга йўлларни ётқизиш ва уларни таъмирлаш учун ишлатилади.

20.5. Лаклар, бўёқлар, юзаки қопламалар

Лак ва бўёқлар – метал, ёғоч, бетон ва бошқалар юзасига суюқ ҳолатда юпқа қатлам билан сурилиш, қуригандан сўнг, юзага маҳкам ёпишган қаттиқ пленка ҳосил қилиш хусусияти билан характерланади.

Лак ва бўёқлар суркалган юзада ҳосил бўлган пленка – лак-бўёқли қоплама деб номланади. Органик материаллар асосидаги лак-бўёқли қопламалар ёҳуд шаффоф, ёҳуд пигментли бўлиши мумкин.

Қурилишда лак-бўёқли қопламаларни хоналар, иншоотларга чиройли кўриниш бериш учун ва бинонинг қурилиш деталлари ва қисмларини коррозиядан ҳимоялаш учун ишлатилади.

Айрим лак ва бўёқлар махсус аҳамиятга эга (масалан, иссиқликка қарши лаклар, ёғоч учун ёнғиндан ҳимоя ва антисептик бўёқлар).

Лак ва бўёқлар таркибига боғловчи моддалар (бошқачасига, пленка ҳосил қилувчилар деб номланади), пигментлар (ношаффоф қопламалар учун) ва эритувчилар ёки аралаштиргичлар киради. Лаклардаги пленка ҳосил қилувчи моддалар – бу асосан, синтетик полимерлардир. Бўёқларда, синтетик полимерлардан ташқари, ноорганик боғловчи моддалар, табиий хом-ашёдан олинган елимлар, олифалар (қайта ишланган ўсимлик ёғлари) боғловчи бўлиши мумкин.

Натурал олифа узоқ вақт ёғли бўёқлар асоси сифатида хизмат қилган. Уни зиғир мойини 120-150^{0}С да 30-50 соат давомида ҳавони чиқариш йўли билан тайёрланади. Суюқлик секин-аста қуюқлашади ва талаб қилинган қовушқоқликка эришилганда, унга сиккативлар (қотишни тезлатувчилар) киритилади. Сиккативлар сифатида қалай, марганец ёки кобальт окислари ёки уларнинг тузлари – нафтенатлар, резинатлар (канифол таркибидаги кислота тузлари) ва бошқалар қўлланилади.

Зиғир мойи тегишли бўлган ўсимлик ёғлари гуруҳи ҳайвонот ёғларидан асосан, уни ташкил қилувчи глицеридлар маълум даражада чегарасиз кислоталарнинг мураккаб эфири бўлганлиги сабабли фарқланади. Масалан, чегарали пальмитинли $C_{15}H_{31}COOH$ ва стеаринли $C_{17}H_{35}COOH$ кислоталар атиги 8-10% ни, чегарасиз – олеин кислота $C_{17}H_{33}COOH$ – 5-20% ни, линолевли $C_{17}H_{31}COOH$ – 25-50% ни ва линоленли $C_{17}H_{29}COOH$ – 21-45% ни, яъни молекулалари иккитадан ва учтадан иккиланган алоқаларга эга кислоталар катта қисмни ташкил қилади. Айнан улар полимеризацияда молекулалар орасидаги алоқалар ҳосил бўлишини таъминлайди, бу суюқ пленканинг қотишига олиб келади.

Ҳозирги вақтда, кўп мақсадлар учун натурал олифа – зиғир ёғи сарфини талаб қилмайдиган моддалар билан алмаштирилади.

Лак ва бўёқлардаги полимерларни мустақил асосий боғловчи сифатида, ҳамда олифали композицияларда ёки ноорганик боғловчи моддалар (полимерцемент таркиблар) билан қўллаш мумкин.

Аввалари лак-бўёқ саноатида, хом-ашёнинг асосий тури сифатида табиий смолалар (шеллак, канифоль) ва ўсимлик ёғлари (зиғир, каноп) ишлатилган. Ҳозирги вақтда, кўпроқ синтетик смолалар, синтетик каучуклар ва ҳосила целлюлозалар қўлланилмоқда.

Турли пленка ҳосил қилувчилар турли физик хусусиятларга эга пленкаларни ҳосил қилади. Айрим пленкалар жуда эластик, бошқалари қаттиқ ва чидамли,

айримлари қаттиқ, лекин нозик ва ҳ.к. Пленка хусусиятлари – уни ҳосил қилувчи полимернинг кимёвий таркиби, пленка тузилмаси, пластификаторлар ва бошқа ингредиентлар тури ва нисбий таркибига боғлиқ. Масалан, полимерда қисқа алоқаларнинг йўқлигида, углеводородли пленкалар жуда юқори электр изоляцион хусусиятларга эга ва атроф муҳитнинг кимёвий таъсирларига чидамли бўлади. Қутбли гуруҳлар ОН, СООН, ҳамда иккиламчи алоқаларга эга полимерлар жуда юқори реакцион хусусияти натижасида, камроқ кимёвий чидамлиликка эга бўлади.

Қопламанинг аҳамиятига кўра, пленка сифатига талаблар фарқланади. Пленканинг муҳим хусусиятларига – маҳсулот юзаси билан унинг алоқаси чидамлилиги, қаттиқлик, эластиклик, нам ўтказувчанлик, атроф-муҳитнинг мумкин бўлган таъсирларига чидамлилик киради. Турли пленка ҳосил қилувчилар комбинациялари билан, қурилиш ва саноат мақсадлари учун қопламаларнинг керакли хусусиятларини олиш мумкин. Қопламалар хизмат муддати, асосан, қоплама эксплуатацияси шароитларида, пленка ҳосил қилувчи билан юз берадиган ўзгаришлар билан аниқланади.

Пленка ҳосил қилувчи суюқ ҳолатдан қаттиқ ҳолатга ўтувчи бир неча асосий жараёнлар мавжуд. Улардан муҳимлари: 1) эритувчининг парланиши; 2) окисланиш; 3) полимеризация; 4) поликонденсация.

Биринчи жараён – целлюлоза эфирлари, поливинилхлорид ёки учувчи эритувчилардаги бошқа полимерлар ва полиакрилатларнинг сувли дисперсиялари, поливинилацетат асосидаги лак ва бўёқлар учун характерлидир.

Иккинчи жараён қуриётган ёғларда, ёғ-смолали лаклар, окисланувчи алкидли смолалар ва бошқа пленка ҳосил қилувчиларда кечади. Бу материалларнинг окисланиш жараёнида, иккита ва ундан ортиқ молекулалар орасида кўндаланг алоқалар, полимерли тузилма ҳосил бўлиши билан юз беради. Умумий жараён окисланувчи полимеризация деб номланади.

Окисланувчи полимеризация – тўйинмаган бирикмаларнинг кислородни ютиши ҳисобига, шу бирикмалардан полимерларнинг ҳосил бўлишида юз беради. Бу ҳолатда, пленканинг қотиш жараёни сиккативлар иштирокида тезлашади. Қуйида окисланувчи полимеризация учун характерли айрим реакциялар келтирилган (ноякуний тўйинмаганлик бирикмаси сифатида, радикал линолев кислотаси қўлланилган):

Маълумки, кислородни ютишда, иккиламчи алоқага бирлашувчи углерод атомидаги ноякуний иккиламчи алоқа жойида, гидроперекис гуруҳланиш (а ва б реакциялар) ҳосил бўлади. Шу билан бир вақтда, иккиламчи алоқанинг бирлашган ҳолат билан изомерацияси, гидроперекиснинг бошқа углеродли атомга миграцияси билан юз беради (в реакция). Окисланувчи полимеризациянинг кейинги босқичи охиригача ўрганилмаган. Реакциянинг бир

неча мумкин бўлган йўналишлари ҳақида тахминлар айтилган. Масалан, икки молекула орасида эфирли алоқалар (г реакция) ёки циклик тузилмалар (д реакция) ҳосил бўлиши мумкин.

Учинчи жараён натижасида, пленка ҳосил қилувчи суюқ ҳолатдан қаттиқ ҳолатга ўтади – бу полимеризациядир. Окисланувчи полимеризация ҳам шунингдек, полимеризация турларидан бирига киради, лекин амалиётда кўпинча бу реакциянинг бошқа тури учрайди, унда стирол ёки хлорсимон винил типли тўйинган молекулалар катализатор билан фаоллашади ва бир-бири билан бирлашади.

Поликонденсация – пленка ҳосил қилувчи таркибидаги икки молекула ҳисобига, паст молекуляр бирикма (одатда, сув) ажралиб чиқиши ва молекулалар орасида кимёвий алоқа ҳосил бўлиши холатларида, юз беради:

Кўп ҳолларда, иккинчи компонент сифатида, лак-бўёқ қопламалари таркибига у ёки бу пигментлар киритилади. Пигментлар – бу пленка ҳосил қилувчиларда эримайдиган, юпқа дисперс қора, оқ ёки рангли кукунсимон моддалардир. Пигментлар сифатида, табиий ёки синтетик ноорганик бирикмалар, кўпроқ темир, хром, қалай, кобальт, мис, цинк ва бошқа металлар оксидлари ёки тузлари ишлатилади. Масалан: цинкли белила ZnO, титанли белила TiO_2, қалайли белила $2PbCO_3*Pb(OH)_2$, оч сариқ-яшил рангдаги хром окиси Cr_2O_3, литопон белила – ZnS ва $BaSO_4$ аралашмаси. Пигментлар пленка ҳосил қилувчи, эритувчи ва бошқа компонентлар аралашмасида аралаштирилади ва тўлиқ дисперглаштирилади.

Пигментларга юзаки қопламаларнинг фақат ранги эмас, балки маълум даражада умрбоқийлиги ҳам боғлиқдир, чунки қурилиш аралашмалари ва бетонлардаги тўлдирувчиларга ўхшаб, улар қотиш ва атроф-муҳит намлигининг ўзгаришида бўёқ пленкалардаги ҳажмий деформацияларни камайтиради. Бундан ташқари, улар пленка ҳосил қилувчи моддаларнинг ёруғликда емирилишидан ҳимоя қилади.

Қурилишда асосан ноорганик пигментлар ишлатилади, улар органик пигментларга нисбатан, атмосфера, кимёвий ва ёруғлик таъсирларига кўпроқ чидамлидир, бу айниқса, ташқи бўёқлашда ва санитар-техник хоналар ва ускуналарни бўёқлашда жуда муҳимдир. Ички ва камроқ миқдорда ташқи бўёқларда ёруғликка етарлича чидамли органик пигментлар қўлланилади.

Барча пигментлар сифати қуйидаги асосий хусусиятлар билан характерланади: бўёвчи хусусияти, бекитувчанлик (бекитиш хусусияти), майдаланиш даражаси, ёруғликка, атмосферага, ёнғинга, кимёвий таъсирларга, антикоррозион чидамлилик, ёғ ҳажмлилик ва зарарсизлиги.

Лак ва бўёқларнинг учинчи компоненти – эритувчилар ёки аралаштирувчилардир. Эритувчилар сифатида, пленканинг қуриши билан осон

учиб кетувчи органик суюқликлар хизмат қилади. Уларга: скипидар, бензол, дихлорэтан ва бошқалар киради.

Эритувчилар лак ва айрим бўёқларга зарурий (ишчи) консистенция бахш этиш учун ишлатилади. Аралаштирувчилар деб, пленка ҳосил қилувчи моддаларни эритмайдиган ва фақат уларнинг вязкостлигини камайтирувчи суюқликларга айтилади. Аралаштирувчилар сифатида, масалан, олифа ишлатилади. Лаклар, одатда, пленка ҳосил қилувчи моддага мос равишда номланади. Масалан, смолали лаклар (перхлорвинил, глифтелев ва х.к.), нитролаклар, битум лаклари (бошқачасига, асфальтли) ва бошқалар фарқланади. Айрим ҳолларда, лаклар эритувчи турига кўра номланади (масалан, спиртли лаклар).

Бундай материалларнинг нисбатан янги икки гуруҳини санаб ўтамиз.

Полимерцемент бўёқлар оқ портландцемент, полимернинг сувли дисперсияси (эмульсия), тўлдирувчи (асбестли чанг, тальк) ва пигментлардан ташкил топган. Сўнгги йилларда, боғловчи сифатида гипсоцементли пуццолан боғловчи қўлланилади. Бу бўёқлар бетон ва ғиштли бинолар фасадларини бўяш учун ишлатилади.

Кремнийорганик (силикон) тўйинтирувчи суюқликлар, лак ва бўёқлар сўнгги вақтларда муҳим аҳамиятга эга бўлмоқда.

Кремнийорганик смолалар молекулаларида кремний ва кислород атомлари кетма-кет келади, кремнетупроқли скелетдан эса, органик радикаллар R шохланади, шунинг учун мос кремний органик бирикмали маҳсулотларни қайта ишлашда – уларнинг атмосфера таъсирларига чидамлилиги ортади, ёғочли маҳсулотлар эса, бундан ташқари, камроқ ёнувчан бўлиб қолади.

Кремнийорганик бирикмалар асосида тайёрланган лак ва бўёқлар юқори термик чидамлик билан фарқланади; масалан, кремнийорганик иссиқликка чидамли лаклар 450-500^{0}С температурага дош беради.

Кремнийорганик бирикмаларнинг қимматли хусусияти – бу бирикмаларни бетон аралашмаларига қўшганда, битумларнинг совуққа чидамлилигини ошириш хусусиятидир.

Кимё саноати қурилиш маҳсулотлари ёки тайёр конструкцияларни юзаки тўйинтириш учун кремнийорганик бирикмаларни ГКЖ (гидрофоб кремний органик суюқлик) номи билан ишлаб чиқаради. Масалан, ГКЖ-94 – этилгидросилоксан поолимердир.

Назорат учун саволлар

1. Органик бирикмаларга кандай моддалар киради.
2. Қайси полимерларни ва уларни хоссаларини биласиз.
3. Ёғоч, унинг таркиби ва ишлатилиш сохалари.
4. Битумлар хақида тушунчалар

21 БОБ. ПЛАСТМАССА ВА БОШҚА ПОЛИМЕР МАТЕРИАЛЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХУСУСИЯТЛАРИ

21.1. Полимерларнинг деформатив хусусиятлари ҳақида асосий тушунчалар

Агарда қандайдир қаттиқ жисмга ташқаридан куч ишлатилса, у ҳолда бу жисмнинг у ёки бу деформациясига сабаб бўлади (чўзилиш, сурилиш, букланиш ва бошқалар) ёки унинг бузилишига олиб келади. Эластик ва *пластик* деформациялар фарқланади.[86] Эластиклик чегараси деб, ҳали қолдиқ (пластик) деформация юзага келмаган энг катта кучланишга айтилади. Эластик деформация турларидан бири – бу *юқори эластик* деформациядир.

Қўйилган куч таъсирида жисм деформацияси – бошланғич ҳолатга нисбатан уни ташкил қилувчи зарраларнинг ҳар хил кўчиши натижасида юз беради. Эластик деформацияда зарраларнинг ўзаро тортишиш кучини ва валент бурчакларнинг нотўғрилигини енгишга иш сарф қилинади. Бу жисмда ички кучланишлар ҳосил бўлишига олиб келади, уларнинг таъсирида зарралар аввалги холатини тиклашга ва кўпроқ иссиқлик ёки иш шаклида ортиқча энергияни ажратишга интилади. Бунда агарда ташқи кучлар таъсири тўхтагандан сўнг фақат осон қайтувчи жараёнлар юз берса (масалан, валент бурчаклар нотўғрилиги), у ҳолда деформация эластиклик чегарасига етмайди: агарда деформация камроқ қайтувчи жараёнлар (масалан, кимёвий алоқаларнинг узилиши) билан боғлиқ бўлса, у ҳолда у пластик деформация соҳасига ўтади ва ташқи кучлар таъсири тўхтагандан сўнг, ўзича тўлиқ йўқолмайди.

Маълумки, чизиқли полимерларнинг учта асосий физик ҳолати мавжуд: *шишасимон, юқори эластик* ва *пластик* (қовушқоқ-оқувчан) (49-Расм). Полимер юқори эластик ҳолатдан шишасимон ҳолатга, ёки аксинча ўтувчи температура *шишаланиш температураси* $T_{ст}$ (аксинча ўтиш учун уни айрим ҳолларда *юмшаш температураси* ҳам) деб номланади. Юқори эластик ҳолатдан пластикка ўтиш температураси *оқувчанлик температураси* деб номланади ($T_{тек}$). Шишасимон ҳолатда полимер – эластик-қаттиқ жисмдир ва унинг ташқи механик кучлар таъсирида деформацияланиши жуда кам, айниқса, шишаланиш

[86] Қаттиқ жисм *Эластиклиги* деб, ташқи кучлар таъсири тўхтагандан сўнг, шакл ва ҳажмини ўзи тиклаб олиши хусусиятига айтилади. Эластик деформация – бу жисм деформацияси бўлиб, у ташқи кучлар таъсири тўхтагандан сўнг, тўлиқ йўқолади (масалан, пружинани сиқиш ёки чўзиш). Қаттиқ жисм *пластиклиги* деб, жуда катта ташқи кучлар таъсирида бузилмасдан, шакл ва ўлчамларини ўзгартириш хусусиятига айтилади, бунда кучлар таъсири тўхтагандан сўнг, жисм ўзининг аввалги шакл ва ўлчамларини тиклай олмайди, яъни унда айрим деформация қолади. Бу деформация *пластик деформация* дейилади. Эластик деформацияни қайтувчи, пластикни эса – қайтмас деб номланади. (Бунда “қайтувчи” ва “қайтмас” терминлари маъноси, уларнинг кимёвий реакцияларга тегишли маъносига тўғри келмайди.)

температурасига жуда яқин бўлмаган температураларда. Шишаланиш температураси соҳасида деформациянинг кучли ортиши юз беради.

Юқори эластик ҳолатда полимер берилган ташқи юкланишда, ўз шакли ва ўлчамларининг кўпроқ ўзгариши кўзга ташланади. Лекин, ҳатто бундай кучли деформация эластик, яъни қайтма ҳисобланади, ва ташқи кучлар таъсири тўхташи билан, деформацияланган жисм қайтадан ўзининг аввалги ўлчамлари ва шаклига эга бўлади. Бу деформация *юқори эластик* деб номланади.

Оқувчанлик температурасидан юқори температурада, доимий юкланишда полимернинг деформацияланиши яна кўпроқ ортади, бунда кучлар таъсири тўхтагандан сўнг, материал ўзининг аввалги ўлчамлари ва шаклини тўлиқ тикламайди, айрим қолдиқ (пластик) деформация қолади, яъни материал пластикликка эга бўлади.[87]

Полимерларнинг ички тузилмаси хусусиятларининг, деформацияланувчи хусусиятларга таъсирини кўриб чиқишга ўтиб, биз аввал тенг вазнли ҳолатлар билан чегараланамиз, бу тенг вазнликка турли шароитларда эришиш тезлиги ҳақидаги масалага юзланмаймиз. Биринчи навбатда, юқори эластик деформацияга юзланиш табиийдир, чунки у фақат юқори молекуляр моддаларга тегишли ва унда молекулаларнинг катталиги билан шартлашувчи хусусиятлар аниқроқ ажралиб туради.

Юқори эластик деформация. Деформациянинг бу тури юқори эластик ҳолатдаги полимерлар учун характерлидир, ва пластик ҳолатдаги полимерларнинг умумий деформациясининг таркибий қисми бўлиши мумкин. Юқори эластик ҳолат учун характерли деформация хусусиятлари бу температура интервалида иссиқлик ҳаракатида ўзаро тортишувчи макромолекулалар алоҳида бўғинларини забт этиш учун етарлича бўлиши ва уларнинг аралаш бўғинлари билан қўшни макромолекулалар алоқаси билан кузатилади, лекин макромолекулалар аралаш молекулаларга нисбатан кўчиш тўлиқ имкониятини бериш учун, яъни материални оқувчан ҳолатга ўтказиш учун ҳали етарли эмасдир.

Бундай шароитларда, макромолекуланинг бир қисми бошқа қисмларига нисбатан ички айланиши имконияти билан кузатилувчи, полимер занжирлари эгилувчанлиги катта аҳамият касб этади. Бу айланиш молекулаларнинг иссиқлик ҳаракати билан чақирилади ва температура ошиши билан кучаяди. У модданинг ҳатто газсимон ҳолатида ҳам тўлиқ озод бўлмайди, қаттиқ ҳолатда эса, аралаш макромолекулаларнинг зич яқинлашувида, бу зичланишлар аҳамиятли бўлади ва бу шароитларда айланиш айланма тебранишларга, яъни

[87] Чизиқли полимерларнинг санаб ўтилган учта асосий ҳолатлари орасида ўтиш соҳалари мавжудлигини ҳисобга олиб, айрим муаллифлар полимерларнинг турли ҳолатларига жавоб берувчи учта эмас, балки бешта температура соҳалари мавжуд деб ҳисоблашади.

айрим ўртача ҳолат яқинида маятникли айланишга ўтиб кетиши мумкин. Айнан полимер занжирлари эгилувчанлиги – юқори эластик ҳолат учун характерли бўлган, алоҳида хусусиятларнинг асосий сабабидир.

“Эластиклик” сўзи қайта тикланишликни билдиради, яъни материалнинг ташқи кучланишлар таъсирида қайтма деформацияланиши. Юқори эластик деб, материалнинг нисбатан кам ташқи кучлар таъсирида кучли деформацияланиши, ҳамда деформациянинг қайтишини сақлаш хусусиятига айтилади.

Юқори эластик ҳолатдаги полимерларнинг характерли вакили сифатида хом (вулканизацияланмаган) каучук хизмат қилиши мумкин. Каучукнинг шишаланиш температураси хона температурасидан анча паст. Юқори эластик ҳолатда, бир хил ташқи кучларда, каучук деформацияси шишасимондан бир неча марта юқоридир. Юқори эластик ҳолатда каучук 10 ва ундан ортиққа чўзилиш имконига эга, бунда у ҳам эластиклик, ҳам чидамлилик чегараларидан ўтмайди, яъни бузилмайди.

Юқори эластик ҳолат табиати – каучук эластиклиги кинетик назарияси билан яхши характерланади. Бу назариянинг асосий тасаввурларига кўра, каучукнинг чўзилишида занжирларнинг текисланиши ва яқинлашиши юз беради, бу вақтда зарраларнинг иссиқлик ҳаракати ва хусусан, занжирлар алоҳида бўғинларининг айланиши бундай ўзгаришларга қарши таъсир кўрсатади. Каучукни чўзувчи ташқи кучлар таъсири тўхташи билан, у зарраларнинг иссиқлик ҳаракати таъсири остида ўзининг бошланғич ҳолатига қайтади. Шу тасаввурларга қурилган, каучук Эластиклиги кинетик назарияси – ҳозирги вақтда каучукнинг Эластик хусусиятлари миқдорий назариясига ўзгарган.

Каучукнинг чўзилиши айрим қайтмас чўзилишга, яъни қисман пластик деформацияга олиб келишини кутиш мумкин эди. Лекин, каучукдаги занжирлар орасидаги, айниқса, кимёвий ковалент алоқаларнинг кам миқдорда бўлса ҳам, хом каучукда ҳам мавжудлиги – занжирларнинг кўчишини қийинлаштиради. Материалда оқувчанликнинг амалда тўлиқ йўқлиги шу сабаблар билан тушунтирилади.[88]

Оддий кристаллсимон моддаларда, ташқи кучлар тўхтагандан сўнг, бошланғич ҳолатга қайтиш хусусияти зарраларнинг ўзаро тортишуви билан, полимерларнинг юқори эластик хусусиятлари эса, занжирлар бўғинларининг иссиқлик ҳаракати билан тушунтирилади.

В.А.Каргин ва Т.И.Соголова маълумотлари бўйича полимеризация даражаси *P* бўйича фарқланувчи полиизобутилен намуналари учун, бир хил шароитларда,

[88] *Оқувчанлик* деб, материалнинг шахсий оғирлиги таъсири остида, ривожланувчи қайтмас (яъни, пластик) деформацияга учраш хусусиятига айтилади. Оқувчанлик – пластиклик турларининг бири, унинг хусусий ҳолатидир.

деформация катталигининг температурага боғлиқлиги эгри чизиқлари кўрсатилган. Паст температураларда барча намуналар деформациялари жуда кичик ва полимер ўзини худди қаттиқ жисмдек тутади. Эгри чизиқларнинг горизонтал қисмлари юқори эластик деформацияга, уларнинг кескин кўтарилиши эса – пластик деформациянинг бошланишига, ушбу ҳолатда – оқувчанликнинг бошланишига тўғри келади. Сезилувчан оқувчанликнинг пайдо бўлиш температураси – полимеризация даражаси катта бўлган полимерларда, анча юқоридир. Шунинг учун, полимеризация даражасининг ортиши билан, юқори эластик ҳолатнинг мавжудлик соҳаси кенгаяди.

Юқори полимеризация даражасига эга полимерда юқори эластик ҳолат 200^0С тартибдаги кенг температура интервалига тарқалган, *P=100* бўлган полимерда эса, амалда юқори эластик хусусиятлар кўзга ташланмайди.

21.2. Полимерлар деформациясининг релаксацион характери

Полимерларнинг кўпгина, хусусан, механик ва диэлектрик хусусиятлари, қисман материалнинг ташқи таъсирларга секин реакцияси билан тушунтирилувчи, ўзига хос хусусиятларни кашф қилади. Ташқи куч таъсирида полимер деформацияси, янги шартларга жавоб берувчи ички тузилманинг тенг вазнлилик ҳолатигача дарҳол қайта қурилиши билан кузатилмайди. Бунинг учун, ҳамма зарралар шу шартларга кўра, тенг вазнлиликка келиши учун айрим вақт талаб қилинади. Модданинг кучланишли ҳолатдан янги тенг вазнлилик ҳолатига ўтишининг бундай жараёни *релаксация* деб номланади. (Айнан релаксация деб кучсизланишга айтилади, ушбу ҳолатда, ташқи таъсир билан ҳосил қилинган кучланишнинг кучсизланиши кўзда тутилмоқда.) Масалан, агарда полимерни тез деформациялаб, деформация даражасини доимий ушлаб турилса, у ҳолда бунинг учун зарур кучланиш секин-аста камаяди (кучланиш релаксацияси). Агарда полимерни тез деформациялаб, кучланишни доимий ушлаб турилса, у ҳолда айрим вақт деформация ортади (деформация релаксацияси).

Релаксацион ҳодисалар фақатгина юқори молекуляр моддаларга эмас, балки кўпгина бошқа тизимларга ҳам таалуқлидир. Лекин, паст молекуляр тизимларда зарралар ҳаракатчанлиги шунчалик каттаки, релаксация секунднинг минглаб ёки миллионлаб қисми билан ўлчанувчи вақтнинг жуда қисқа оралиғида, ёки ундан ҳам тезроқ тугайди. Шунинг учун, бу тизимларда релаксация таъсири фақат жуда юқори тезликларда юз берувчи жараёнларни кўриб чиқишда ҳисобга олинади. Лекин, полимерларда, ички тузилманинг ўзига хослиги ва занжирлар орасидаги турли алоқаларнинг билан тушунтирилувчи, зарраларнинг кўчиши қийинлиги – уларнинг айрим кўчиши жуда ҳам секин

кечишига олиб келади, бу релаксациянинг кичик тезлиги сабабидир ва полимерларнинг кўпгина хусусиятларида сезиларли акс этади.

Релаксацион жараёнларнинг миқдорий характеристикаси учун *релаксация вақти* τ катталигидан фойдаланилади. Релаксация вақти деб, бошланғичга нисбатан кучланиш *е* марта камаювчи вақт оралиғига айтилади (бу ерда *е*-натурал логарифмлар асоси).

Турли полимерлар учун, турли температураларда релаксация вақти жуда кичик қийматлардан 10^{-8}сек дан то ўнлаб ва ундан ортиқ йилларгача (қаттиқ ҳолат учун) ўзгариши мумкин.

У ёки бу даражадаги релаксация – материалдаги зарралар кўчишининг барча шаклларига тегишлидир, лекин ушбу полимердаги турли зарраларнинг, бир хил ташқи шароитлардаги релаксация тезлиги жуда катта фарқланиши мумкин. Электронларнинг кўчиш тезлиги амалда ўзгармайди, атомлар ва атом гуруҳлари кўчиши ва уларнинг тебранувчи ҳаракатининг ўзгариши эса, уларнинг массаси ва алоқа характери, ҳамда уларнинг бошқа зарралар билан боғланган даражасига кўра, турли даражада ушланади. Бу полимерларнинг диэлектрик хусусиятларига сезиларли таъсир кўрсатади. Бу занжирларнинг алоҳида бўғинлари ва айниқса бутун макромолекулаларнинг кўчиши ёки жойлашувининг ўзгаришига ҳам тегишлидир. Макромолекулалар кўчиши тезлиги – полимеризация даражаси ва занжирларнинг тузилмасига кучли боғлиқдир. Полимеризация даражасининг ортиши билан релаксация тезлиги камаяди. Бу муносабатлар таркиби ва тузилмаси турлича бўлган тузилмавий бирликларга эга полимерлар, яъни сополимерлар, пайванд полимерларда кўпроқ мураккаблашади. Ушбу полимерда зарралар ҳаракатининг турли шакллари учун релаксация вақти кучли фарқ қилиши мумкин. Умуман ушбу полимерда зарралар кўчишининг турли шакллари релаксациясининг турли тезликларини характерловчи релаксация вақтларининг айрим мажмуаси мавжуд. Бундан ташқари, релаксация тезлигига босим ҳам сезиларли таъсир кўрсатади. Босимнинг ортишида кучланиш ортади ва мос равишда релаксация вақти камаяди. Бу полимер материаллардан маҳсулотларни шакллантириш амалиётида кенг қўлланилади. Релаксация вақти шунингдек, полимер таркибидаги бошқа моддалар иштирокига ҳам боғлиқ. Масалан, полимерга махсус пластификаторларни киритиш – релаксацион жараёнлар тезлигини оширишнинг усулларидан бирига асослангандир.

Полимерлар деформациясининг релаксацион характери – уларнинг кўпгина механик, диэлектрик ва бошқа хусусиятларига таъсир кўрсатади.

Даврий таъсир кўрсатувчи ташқи кучларда, релаксация вақти аҳамиятли бўлган шароитларда, полимер деформацияси куч таъсири билан солиштирганда у ёки бу даражада кечга қолади. Бунинг натижасида, қисқа даврий (юқори частотали) таъсирларда, доимий таъсир кўрсатувчи кучга нисбатан, полимер

камроқ эластиклик намоён қилади. Деформация жараёнларининг релаксацион характери натижасида, ушбу полимернинг шишаланиш температураси тўлиқ доимий катталик эмас.

Температуранинг ортишида зарраларнинг иссиқлик ҳаракати кучаяди ва мос равишда, тенг вазнлилик ҳолатига эришиш тезлиги ҳам ортади.

Тўлдирувчилар ва пластификаторлар таъсири. Полимерларнинг механик ва, хусусан, деформатив хусусиятларини ўзгартириш учун, кўпинча уларнинг таркибига турли тўлдирувчилар ва пластификаторларни киритилади. Бу ерда биз уларнинг полимер деформатив хусусиятларига таъсири ҳақидаги масалалар билан чекланамиз.

Тўлдирувчиларнинг полимер деформатив хусусиятларига таъсири – полимер тури ва тузилмасига кўра ва унинг материалдаги нисбий миқдорига кўра, жуда турлича бўлиши мумкин. Лекин, кўпинча, толасимон ва қатламсимон тўлдирувчилар полимернинг деформативлигини камайтириш учун, ва хусусан, унинг оқувчанлигини камайтириш учун киритилади, пластификаторлар эса, ушбу иш шароитларида полимернинг нозиклигини камайтиради ва унинг юқори эластиклигини оширади.

Полимерни пластификациялашда – унинг айрим суюқликларни ютиш хусусиятидан фойдаланилади. Пластификаторни ютиш полимернинг шишиши билан боғлиқ, бунда унинг ҳажми ҳам ортади. Суюқлик молекулалари полимер занжирлари бўғинлари орасидан кириб, масофаларни оширади ва улар орасидаги алоқаларни кучсизлантиради. Бу шишаланиш температурасининг пасайиши, вязкостликнинг камайиши ва молекулалар орасидаги алоқанинг кучсизланиши билан кузатилувчи бошқа самараларга олиб келади; лекин шу билан бир вақтда, оқувчанлик температураси ҳам камаяди. Натижада, юқори эластик ҳолатга жавоб берувчи температура интервали жуда паст температуралар соҳасига сурилади. 52-Расмда поливинилхлориддаги трибутирин (глицерин ва ёғли кислотанинг мураккаб эфири) миқдорининг шу температура параметрларига таъсири кўрсатилган.

Турли полимерлар учун барча пластификаторларни ҳам қўллаб бўлмайди. Шубҳасиз, кўп ҳолларда, пластификатор молекулалари полимер молекулалари орасида оддий жойлашмасдан, балки улар билан ўзаро таъсирланади ва, масалан, иккала турдаги молекулаларда гидроксил гуруҳларнинг мавжудлигида, улар орасида водородли алоқалар ҳосил бўлиши мумкин.

Пластификаторни киритишда релаксация вақти камаяди. Пластифика-торни киритиш усулининг камчилиги – айниқса, нисбатан учувчи пластификатордан фойдаланишда, пластификаторнинг секин-аста парланиши имкониятидир. Шунга кўра, вақт ўтиши билан полимер қаттиқлигининг ортиши ва эластиклиги, совуққа чидамлилиги камайиши ҳам боғлиқдир.

Оқувчанлик. Полимер материалларнинг оқувчанлиги деб, узоқ муддатли статик кучланиш шароитида юз берувчи, кичик узлуксиз пластик ёки юқори эластик деформациялар жараёнига айтилади. Оқувчанлик, айрим ҳолларда, ҳатто шишаланиш температурасидан паст температурада ҳам кузатилади ва деформациянинг релаксацион характери билан ҳам боғлиқ бўлади. Кўпгина полимер материаллардан фарқли равишда, пўлат ва кўп сонли бошқа металларда оқувчанлик фақат юқори температураларда сезилади, полимерларда эса у кўп ҳолларда ҳатто оддий ёки мўътадил юқори температураларда ҳам кузатилади. Бу занжирлар орасидаги етарлича чидамли бўлмаган алоқалар ва ташқи кучлар таъсирида текисланиш имконияти билан тушунтирилади.

Табиийки, чизиқли полимерлар фазовийга нисбатан умуман катта оқувчанликка эга. Хона температураларида уларнинг оқувчанлиги тахминан бир-уч тартибга фарқ қилади (яъни, фазовий полимерларда у, чизиқли полимерларга нисбатан, ўнлаб, юзлаб ва минглаб марта кам), пўлатда эсау тахминан яна саккиз тартибга пастдир. Шунинг учун, кўпгина полимерлар тоза ҳолатда, узоқ кучланишга юзланувчи маҳсулотларни тайёрлаш учун ишлатилиши мумкин эмас. Температуранинг ортиши билан оқувчанлик ортади. Полимерга айрим тўлдирувчиларни киритиш ёки бошқа йўллар билан, оқувчанликни сезиларли камайтиришга эришилади.

Вақт моменти t_0 да намунага кучлар таъсир қила бошлади ва бу таъсир вақт t_1 гача (масалан, ярим ой) доимий ушлаб турилди. Биринчи моменда эришилган деформация катталиги ОА, сўнгра t_1 моментгача ўсди, намуна кучлар таъсиридан озод қилингандан сўнг, деформация камайиши кузатилди. Шу моментдан кейин қолган деформация катталиги турли полимер материаллар учун ва турли шароитлар учун турлича бўлиши мумкин. Кейинги вақтда узоқ давр давомида, у “қолдиқ” (ушбу шароитларда) деформациянинг у ёки бошқа қийматига яқинлашиб, секин-аста камаяди. Бу муносабат t_0– t_1 ҳудудида материал деформациясини кўрсатади, бунда унинг оқувчанлиги тушунтирилади, ҳам Эластик, ҳам пластик деформация компонентларини ўз ичига олади.

Пластик (вязко-оқувчан) ҳолат. Оқувчанлик температураси шишаланиш температураси каби, ушбу полимер учун қатъий аниқланган константа эмасдир.
Температуранинг ортиши билан ушбу полимерда пластиклик секин-аста ривожланади. У таъсир кўрсатувчи куч характери, полимеризация даражаси ва полимердаги бошқа моддалар миқдори, хусусан, пластификаторларга боғлиқ. Пластик деформация ва полимернинг оқиши занжирларнинг алоҳида бўлакларини кетма-кет- алиштириш йўли билан содир бўлади.
Полимерларнинг пластик ҳолати катта аҳамиятга эга. Талаб қилинган шаклдаги маҳсулотларни олиш, масалан, пластмассадан толалар олиш ёки қандайдир

деталларни шакллантириш айнан материалнинг пластик ҳолатида амалга оширилади.

Полимерларнинг пластиклиги ва оқувчанлигини ўрганиш – бир вақтда юз берувчи юқори эластик деформациядан қочиш (у пластик деформацияга ёки оқимга қўшилади) ёки унинг таъсирини етарлича ишончли ҳисобга олиш қийиндир. Материални кейинчалик пастроқ температурали соҳаларга ўтказишда, релаксация вақти шунчалик ортадики, бунда деформациянинг юқори эластик қисми чегараланмаган узоқ вақт сақланиши мумкин. Лекин фақат деформациянинг пластик қисмигина бунда материалда ички кучланишларни қолдирмайди. Юқори эластик деформациянинг қолган қисми эса, шундай кучланишларни қолдиради. Релаксация вақтининг камайишига олиб келувчи шароитларнинг ўзгаришида, масалан температурани етарлича оширишда, деформациянинг бу қисми камаяди ёки релаксация тезлиги ва материалнинг шу шароитларда бўлиш давомийлигига боғлиқ равишда йўқолади. Қолаётган юқори эластик деформацияни йўқотиш ёки камайтириш учун, мос ҳолатларда, релаксация тезлигини оширишнинг у ёки бу йўлларидан (температура, босимни ошириш, уларнинг таъсир вақти оралиғини кўпайтириш, пластификатор киритиш) ёки шу омилларнинг бир вақтдаги таъсиридан фойдаланиш мумкин.
Полимерлар вязкостлиги ҳар доим полимеризация даражасининг ортиши билан ортади. Ҳар бир берилган намуна вязкостлиги температуранинг ортиши билан камаяди.

21.3. Термопластик ва термореактив полимерлар

Маҳсулотларни шакллантириш ва улардан кейинги фойдаланиш жараёнлари учун муҳим бўлган хусусиятлар бўйича, полимерлар *термопластик* ва *термореактив*ларга бўлинади.
Термопластикларга температура ошиши билан, пластик бўлувчи, температуранинг камайиши билан эса, яна шишасимон ҳолатга ўтувчи полимерлар киради, бунда бундай ўзгаришлар бир неча марта қайтарилиши мумкин.
Бу чизиқли полимерларда ўз ўрнига эга, чунки уларда занжирлараро алоқалар чидамли эмас. Бундай ҳолатда, температурани мос оширишда, иссиқлик ҳаракатини кучайтириш бу алоқаларни узиш учун етарлича ҳисобланади, бунда занжирлар бир-бирига нисбатан кўчишга қодир бўлади. Термопластик смолалар мос эритувчиларда эрувчан. Бундай материаллар маҳсулотлари юқори температураларда пластик деформация усуллари билан шаклланиши мумкин (иссиқ пресслаш, босим остида қуйиш ва бошқа усуллар). Оддий

температураларга ўтишда, улар пластиклигини йўқотади ва мўрт-қаттиқ жисмлар сифатида қўлланилиши мумкин.

Термопластик полимерларга полимеризацион смолаларнинг катта қисми (поливинилхлорид, полиэтилен, полиметилметакрилат) ва айрим поликонденсацион смолалар (новолач фенолальдегид смола, чизиқли полиуретан ва бошқалар) киради.

Термореактив полимерлар температурани етарлича оширишда, дастлаб юмшайди, лекин шу билан бир вақтда уларда занжирлар орасида чидамли кимёвий алоқалар қўшимча ҳосил бўлиши ва айрим вақтдан сўнг, чидамли фазовий каркас ҳосил бўлиши натижасида, пластикликка эга бўлмаган ва қайта иситилганда ҳам, пластиклик ҳосил қилмайдиган қаттиқ материал олинади. Бундай маҳсулот термопластик смолалардан фарқли равишда, ноюмшоқ ва ноэрувчандир.

Термореактив полимерлардан маҳсулотларни шакллантириш (кўпинча мос тўлдирувчилар ва бошқа моддалар билан) қатъий аниқ шароитларда (температура ва босим) поолимерни юмшатилган ҳолатга ўтказиб, бажарилади. Бунда ноюмшоқ маҳсулот ҳосил қилиш ва шу билан берилган шаклни мустаҳкамлаш учун зарур вақт оралиғи – шунингдек, маҳсулот ўлчамлари ва шаклига боғлиқ.

Термореактив смолаларнинг типик вакиллари – бу резоль фенолальдегид смолалар ва карбамид смолалардир.

Айрим ҳолларда, полимерда фазовий каркас ҳосил қилиш учун, унга махсус реагентлар (қотирувчилар) ни киритиш талаб қилинади. Масалан, эпоксид смолаларнинг[89] қотиши – занжирлар орасида алоқалар ҳосил бўлишини таъминловчи қотирувчи сифатида, кўпроқ малеин ангидриди иштирокида амалга оширилади. Бошқа ҳолатларда қотирувчилар жараён тезлигини ошириш учун киритилади. Айрим темопластик новолач смолалар занжирлар орасида алоқалар ҳосил бўлишини таъминловчи мос қотирувчилар таъсирида (одатда, гексаметилентетрамин), босим остида иситилганда ноюмшоқ ва ноэрувчан маҳсулотлар олинади.

21.4. Пластик массалар

Пластмассаларнинг муҳим таркибий қисмлари. Турли материаллар (метал, полимер, қурилиш эритмалари ва бошқалар) у ёки бу ҳолатда пластикликка эга. Лекин, ҳозирги вақтда, *пластмасса* термини жуда тор маънода ишлатилади. Энди пластмасса деб, асосан юқори молекуляр органик бирикмалардан ташкил топган моддаларга айтилади, улар у ёки бу ҳолатда

[89] Эподсид деб, фенол, спирт, амин ва бошқалар билан эпоксигуруҳ таркибли бирикмалар билан ҳосил бўлувчи смолаларга айтилади.

пластикликка эга, у бошқа шароитларга ўтишда тўлиқ ёки қисман йўқолади. Бу материаллардан керакли шаклдаги жисмларни пластик деформацияга асосланган усуллар билан олиш имконини беради, масалан, уларни пластик ҳолатда пресслаш ва сўнгра олинган маҳсулотларни Эластик қаттиқ жисм сифатида бошқа шароитларда ишлатиш.

Пластмассалар бутунлай юқори молекуляр бирикмалардан ташкил топиши мумкин, лекин кўпроқ полимерлар билан бир қаторда, тўлдирувчилар, пластифицир моддалар, бўёқлардан ташкил топган турли композициялардан фойдаланилади.

Тўлдирувчини киритиб, нархи қиммат полимер сарфини нисбатан камайтириш мумкин. Лекин кўпинча, материалнинг механик ёки бошқа хусусиятларини ушбу мақсадда керакли йўналишда ўзгартириш учун тўлдирувчилар киритилади. Масалан, тўлдирувчилар материалнинг механик чидамлилигини яхшилаши, юқори температураларда ортувчи деформацияни камайтириши, ёнғинга чидамлиликни ошириши, ёнувчанликни камайтириши ёки амалий муносабатда бошқа муҳим хусусиятларни ўзгатириши мумкин.

Тўлдирувчилар сифатида – кукунсимон, толасимон ёки қатламсимон турли ноорганик ва органик материаллар ишлатилади. Кукунсимон материалларга ёғоч уни, пайраҳалар, айрим минерал моддалар; толасимонларга эса – асбест, шишасимон тола; қатламсимонларга – текстиль, шиша мато, ёғоч пайраҳа, қоғоз ва бошқалар киради (газ билан тўлдирилган пластмассалар – пенопласт ва поропластлар – ўзига хос гуруҳни ташкил қилади). Механик чидамлиликнинг энг кўп ортишига одатда қатламсимон ва толасимон тўлдирувчилардан фойдаланишда эришилади.

Пластмассаларнинг кўпгина хусусиятлари учун – полимер макромолекулаларининг тўлдирувчи варақлари, толалари ёки доналари билан ўзаро таъсири характери аҳамиятлидир. Айрим моддалар (ёғоч, қоғоз, мато ва бошқалар) у ёки бошқа полимерларни ҳеч бўлмаганда юзаки қатламга ютади. Бошқалари, масалан, шишасимон толалар полимерни ютмайди, у билан фақат юзасининг ўзида тегиниб ўтади. Маълумки, полимер макромолекулари ва тўлдирувчилар орасида ҳосил бўлувчи алоқаларнинг иккала ҳолати уларнинг кимёвий таркибига боғлиқ бўлади, лекин умуман ютиш улар орасида чидамлироқ ушланиш ҳосил бўлишига ёрдам беради.

Пластификаторлар пластмассага асосан, уларнинг нозиклигини камайтириш, зарбавий қовушқоқлик, пластиклик ёки юқори эластикликни ошириш учун киритилади.

Пластмассаларнинг чидамлилик хусусиятларига тўлдирувчиларнинг таъсири. Аввал полимер чидамлилигига тегишли, айрим умумий масалаларни кўриб чиқамиз.

Қандайдир жисмнинг деформативлиги билан бир қаторда, амалий муносабатда, ушбу материал чидамлилик чегарасидан ортувчи ташқи кучлар таъсири ҳолатларида юз берувчи жисмларнинг емирилиши ҳам катта аҳамиятга эгадир. Чидамлилик чегаралари (вақтинчалик қаршилик) чўзилишда, сиқилишда ва бошқаларга фарқланади.

Чўзилишда чидамлилик чегарасини кўриб чиқамиз. Зарралар орасидаги алоқалар характери, бу алоқалар энергияси ва бошқа параметрларни билиб, чўзилишда чидамлилик чегараси катталигини назарий тахминий ҳисоблаш мумкин. Айрим моддаларда назарий ҳисобланган чидамлилик параметрлари тажриба маълумотлари билан қониқарли мос тушади. Лекин, тажриба маълумотларидан олинувчи, чидамлилик чегараси қийматлари чизиқли полимерлар (ва бир қатор бошқа гуруҳ материаллар) учун ҳисобланганларга нисбатан, кўпроқ анча паст чиқиши мумкин. Бу материал тузилмасида ҳисобга олиш қийин бўлган турли дефектлар (дарзлар, ташқи жисмлар ва бошқалар) нинг мавжудлиги натижасида, одатда материалнинг чидамлилик кўрсаткичлари пасайиши томонига кучли оғиши билан боғлиқдир.

Фазовий полимерлар, чизиқли йўналишсиз полимерларга нисбатан, дарзлар ҳосил бўлишига сезиларли чидамлироқдир ва шунинг учун, фазовий полимерларда механик чидамлиликнинг тажриба ва назарий қийматлари орасидаги фарқ бир мунча кам.

Бу фарқ полимер, шу жумладан толасимон материаллар молекулалари йўналишининг ортишида камаяди, айрим ҳайвонот ва ўсимлик толалари учун у жуда ҳам кичик бўлади.

С.Н.Журков томонидан олинган тажриба маълумотларидан кўринадики, бирлик кўндаланг кесим майдонига ҳисобланган, ингичка шишали ва кварцли иплар толалари чидамлилиги – ип диаметри камайиши билан кескин ортади (54-Расм) ва назарий йўл билан ҳисобланган қийматларга яқинлашади. Бу жудаям ингичка иплар тузилмасида тасодифий дефектларнинг эҳтимоли камайиши билан тушунтирилади. Полимер чидамлилигининг тузилма дефектларига боғлиқлиги –куч таъсири давомийлигининг ўзгариши чидамлиликнинг ўзгаришига олиб келади.

Полимерга бузувчи куч қанчалик давомий таъсир кўрсатса, жисмнинг бузилиши шунчалик кам катталикда юз беради. Температура ошиши билан, чизиқли полимерларнинг узилиш чидамлилиги одатда камаяди.

Тўлдирувчиларнинг мустаҳкамловчи таъсирини – полимер молекулаларининг тўлдирувчининг юзаки зарралари билан ўзаро таъсири билан тушунтириш мумкин. Полимер молекулаларининг тўлдирувчи зарралари юзасидаги адсорбцияси натижасида, полимер молекулалари йўналиш олади ва уларнинг жойлашуви тартиблилиги ортади. Бу фақатгина бевосита тўлдирувчи юзасига

тегинувчи молекулалар қатламида кўзга ташланибгина қолмасдан, балки айрим даражада кейинги қатламларга ҳам тарқалади. Молекулалар йўналишининг ортишида, одатда юқори полимер материаллар механик чидамлилиги ортади. Бу самаралар тўлдирувчининг юқори дисперслигида сезиларли кучаяди. Шунингдек, сезиларли миқдорда тўлдирувчи киритишда, полимер материалда нисбатан юпқа қатламлар кўринишида бўлади. Жуда ингичка шишали иплар бирлик кўндаланг кесим майдонига, жуда юқори чидамлиликка эга бўлишига ўхшаб, жуда юпқа қатламлар, айниқса, юзаки қатламларда йўналишли жойлашган молекулалар жуда юқори механик чидамлиликка эга бўлиши керак.
Тўлдирувчи донаси ёки ипи материалда ҳосил бўлувчи дарзларнинг ривожига табиий тўсиқ бўлиши ҳолати – чидамлиликни оширишда катта рол ўйнаши мумкин. Тўлдирувчиларни киритиш билан зарбавий қовушқоқлик кучли ортиши ва полимернинг оқувчанлиги сезиларли камайиши мумкин. Айниқса, қатламсимон ва толасимон тўлдирувчилар (албатта, турли йўналишларда бир хил эмас) яхши таъсир кўрсатадилар. Толасимон ва қатламсимон тўлдирувчилар маълум даражада бунда армирловчи материал ролини бажариши мумкин. Кўпгина ҳолатлар учун, айниқса тўлдирувчи сифатида, шишатола ёки шишаматодан фойдаланиш қўлайдир. Маълумки, ушбу хусусият учун айрим оптимал тўлдирувчи миқдори мавжуд. Лекин, бу оптимум полимер материалларнинг турли хусусиятлари ва турли эксплуатация шароитлари учун бир хил эмасдир. Пластификаторни киритиш ҳам чидамлиликка таъсир кўрсатади. Пластификатор миқдорини оширишда, статик кучланишларга нисбатан полимер чидамлилиги камаяди, лекин релаксация вақтининг камайиши натижасида, қисқа даврий ва зарбавий таъсирлар муносабатида чидамлилик ортади.

Шишапластиклар. Шишапластиклар деб, тўлдирувчи сифатида шишасимон тола ёки шиша мато (шишатекстолитда) хизмат қилган пластмассаларга айтилади. Шишасимон тола ёҳуд шишапластикнинг олинувчи листи текислигида тартибсиз жойлашган, нисбатан кичик узунликдаги (5-50 см) кесмалар кўринишида, ёҳуд берилган йўналиш бўйлаб, қонуний жойлашувчи жуда юпқа толалар кўринишида қўлланилади. Охирги типга А.К.Буров ва Г.Д.Андриевская ишлаб чиққан, шишапластикнинг янги тури СВАМ (шишатолали анизотроп материал) киради.

Барча ҳолатларда, шишасимон толалар полимерни ягона монолит материал сифатида боғлаб ёпиштиради, бу таркибий қисмлар хусусиятлари билан солиштирганда, механик ва бошқа хусусиятларнинг яхши бирлигига олиб келиши лозим. Яхши ушланиш, кучли адгезия – хемосорбцион ўзаротаъсирнинг ривожланишига кўмак беради, бу шишасимон толанинг ушбу полимер билан яхши намланишида намоён бўлиши мумкин. Табиийки, бу муносабатда турли

полимерлар ўзини ҳар хил тутади. Айниқса, кўп марталик алоқалари бўлмаган углеводородлар (полиэтилен, полипропилен), бундай хусусиятга минимал даражада эгадир, айрим кислород таркибли полимерлар эса, шиша юзаси билан яхши бирлашади. Уларга полиэфирлар, эпоксид смолалар, мос кремнийорганик полимерлар, фенолформальдегид смолалар ва бошқалар киради.

Жуда ингичка толалар кўринишидаги оддий ишқорий шишалар кимёвий муносабатда фаолдир ва, хусусан, намлик таъсирида юзасидан гидролитик емирилишга дуч келади, у ҳавонинг углерод икки окиси билан кучаяди. Шунинг учун, кўпинча алюмоборосиликат ишқорсиз шиша ёки бошқалар қўлланилади.

Шишасимон тола (ёки мато) нинг нисбий миқдори ва толалар қалинлиги – турли шишапластиклар учун етарлича кенг чегараларда фарқланади, СВАМ нинг айрим маркаларида шиша миқдори толаларнинг қалинлиги 14-16 мк да тахминан 65 масс.% га етади.

Шишапластиклар юқори чидамлиликка эга. Уларнинг айрим маркалари бу муносабатда конструкцион пўлатга яқинлашади, алоҳида кўрсаткичлар бўйича эса, ҳатто улардан ошади. Шу билан бирга, улар пўлатдан 4 марта енгилдир. Уларнинг оқувчанлиги, тоза кўринишдаги мос полимерларга нисбатан, анча камдир, лекин ундан бу ҳолатда тўлиқ озод бўлиш мумкин эмас.

Шишапластиклар, асосан, машинасозликнинг турли соҳаларида конструкцион материал сифатида ишлатилади. Қурилишда улар биноларнинг тўсиқли конструкциялари учун (пенопластлар билан биргаликда) ва турли маҳсулотлар тайёрлаш учун ишлатилиши мумкин.

Пенопластлар. Пластмассаларнинг ўзига хос гуруҳини пенопластлар ва поропластлар ташкил қилади – ячейкали ёки ғовакли тузилмага эга пластмассалар шундай номланади. Пенопластлар турли полимерлар (полистирол, поливинилхлорид, полиуретан, фенолформальдегид ёки мочевина-формальдегид полимерлар ва бошқалар) асосида тайёрланиши мумкин.

Улар одатда газ ажралиши билан кузатилувчи у ёки бошқа жараён ёрдамида олинади. Бу жараён пластик ҳолатдаги полимер массасида ўтказилади. Аниқ шароитларда, ҳосил бўлувчи газлар полимер таркибида майда пуфакчалар кўринишида қолади, бунда, хусусий ҳолатда, юқори дисперсли кўпик тузилмаси ҳосил бўлади.

Бу материалларни газсимон тўлдирувчили пластмассалар сифатида кўриш мумкин. Газнинг кўп сонли майда ғоваклари ёки пуфакчалари полимерли юпқа тўсиқлар билан бўлинган. Бундай тузилмага эга материал, ҳаддан ортиқ енгил (1м^2 массаси 15 дан 500 кг гача); кам иссиқлик ўтказувчанликка (ёғочнинг иссиқлик ўтказувчанлигидан 10-30 марта кам, пўлатнинг иссиқлик ўтказувчанлигидан 2-6 минг марта кам) ва шунингдек, камроқ товуш ўтказувчанликка эга. Юқори қаттиқликка эга ёки оддий зич матоларга ўхшаш,

юмшоқ материал кўринишидаги пенопластларни олиш мумкин. Пенопластлар ва поропластлар ўз хусусиятлари бўйича кучли фарқланиши мумкин ва шунга кўра, улар турли-туман соҳада ишлатилади. Масалан, улардан бири –қимматли иссиқлик изоляцион ва товуш изоляцион материал бўлиб, қурилишда ва машиносозликда ишлатилади, бошқалари ўриндиқлар учун ёстиқчалар, матраслар, пальто подкладкалари тайёрлаш учун, учинчилари сузувчи маҳсулотлар тайёрлаш учун ишлатилади.

21.5. Елимлар

Елим. Полимерлардан фойдаланишнинг энг тез ривожланувчи соҳаларидан бири – бу улардан елимловчи моддалар кўринишида фойдаланишдир. Аввалдан елимнинг турлари сифатида ишлатилувчи айрим моддалар (дурадгорлик елими, казеин, альбумин, крахмал клейстер ва бошқалар) келиб чиқиши ҳайвонот ёки ўсимликдан бўлган юқори молекуляр моддаларни акс эттиради.

Полимерлар асосида сунъий тайёрланган айрим елимлар аввалдан маълум елимлар хусусиятлари бўйича шунчалик ортиқки, бу елимлаш усулига янги қўлланиш соҳаларини очди. Масалан, аниқ ҳолатларда елимлаш йўли билан, метал деталларни пайвандлаш, бирлаштириш ёки елимлаш жойидан бирлаштирилади; тикув ва пойафзал саноатида елимлаш усули турли материалларни бирлаштириш учун кенгроқ қўлланилмоқда. Синтетик елимлар сифатида фенолальдегид, карбамид, эпоксид смолалар, полиуретанлар, полиэфир, полиакрилат, полиамид, поливинилацетат, кремний органик полимерлар ва бошқалар ишлатилади. Бу ерга айрим ҳолларда, кейинги вулканизация билан ишлатилувчи резина елимларини, ҳамда ёпишувчи ленталар тайёрлашда ишлатилувчи полиизобутилен елимларни киргизиш мумкин.

Елим сифати, биринчи навбатда, икки омил билан аниқланади – елимнинг ёпиштирилувчи материаллар юзасига *адгезия*си (яъни, елимнинг юза билан ушланиши) ва елимланувчи юзалар орасидаги елим қатламининг чидамлилиги (яъни елим материалининг ўзидаги *когезия*).

Адгезия – елим кимёвий хусусиятлари ва елимланувчи деталлар юзаки қатлами муносабатига, юза ҳолатига (ғадир-будирлик даражаси ва бошқалар), уни тозалаш даражасига (тасодифий ифлосланишлар, ёғлар) ва х.к.ларга боғлиқ. Юзани елим билан намлаш – ихтиёрий елимлаш учун зарурий шартдир. Елимнинг материал юзаси билан хемосорбцияси жуда чидамли елимланишга олиб келади.

Елимлаш температурасидан тубдан фарқланувчи температураларда ишлатилувчи маҳсулотлар учун елимланиш чидамлилиги ҳам елимнинг термик кенгайиши коэффициентлари муносабатига, ҳам елимланувчи материалларга

боғлиқ. Полимерларнинг кенгайиш коэффициенти кўпинча елимланувчи материаллар кенгайиш коэффициентидан сезиларли фарқ қилади. Масалан, термопластик полимерларнинг термик кенгайиши коэффициенти (α) $6*10^{-5}$ дан то $20*10^{-5}$ гача чегараларда ётади, яъни металлардан (пўлат $1,2*10^{-5}$, алюминий $2,4*10^{-5}$) кўра сезиларли кўпдир. Термореактив смолалар шу муносабатда оралиқ ўринни эгаллайди (улар учун α $2*10^{-5}$ дан то $5*10^{-5}$ гача чегарада ётади). Бу коэффициентларнинг сезиларли фарқида, елимланувчи материалларнинг чидамли бирлашувига эришиш учун кўпгина қийинчиликларни енгишга тўғри келади. Айниқса, маҳсулот ўзгарувчан температура режимида ишлаш учун мўлжалланган ҳолатларда буни ҳисобга олиш муҳимдир.

Елимланувчи қатлам ишлаш шароитини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин. Елимланувчи материаллар юзасининг интенсив хемосорбциясида, елимланувчи модда қатламидаги, бевосита юзага тегинувчи молекулалари кўпроқ ёки камроқ йўналишда қонуний жойлашади. Елимланувчи материал юзаси қутбий ва елим молекулаларида қутбий гуруҳлар мавжуд бўлган ҳолатларда, бу йўналиш елимнинг кейинги қатламларига ҳам маълум даражада ёйилади. Иккала елимланувчи юзалар бўйлаб жойлашган бу йўналишли қатламлар орасидаги ораликда елим молекулалари тартибсиз ҳолатда бўлади. Бу оралиқ қатлам кўпинча елимланишнинг энг нозик жойи ҳисобланади. Бу қатлам қанчалик юпқа бўлса, одатда елимлаш шунчалик чидамли бўлади. Юзага тегинувчи қатламдаги молекулаларнинг кучлироқ йўналишида оралиқ қатлам қалинлиги кам. Елим қатлами қанчалик қалин бўлса, қатламдаги тасодифий нобиржинслилик мавжудлиги сабабли, елимланиш чидамлилиги шунчалик пасайиши мумкин.

Елимни танлашда тайёр маҳсулотлар эксплуатацияси шароитларини ҳам ҳисобга олиш зарур. Масалан, фанера ёки ёғоч-толали плиталарни ишлаб чиқаришда, ёғочсимон материалларни елимлаш учун, хусусан, альдегидларнинг нисбатан юқори таркибига эга фенолальдегид ва мочевиноальдегид смолалар яхши ишлатилади. Бу целлюлоза гидроксил гуруҳлари билан алоқалар ҳосил қилиши натижасида, полимернинг яхши адгезиясини таъминлайди; айнан шунинг учун, аввал иситилган ёғоч (бу гидроксил гуруҳлар камайиши ҳисобига ундаги эфир алоқаларнинг ҳосил бўлиши билан кузатилиши мумкин) одатда бу елимлар билан ёмон елимланади.

*Ёғоч*ни елимлаш учун, термореактив полимер елимлардан фойдаланган яхшироқдир, чунки уларни, термопластикларга нисбатан, полимеризациянинг камроқ юқори даражасида ва камроқ қовушқоқликда ишлатиш мумкин. Шунга кўра, улар материални яхши намлайди ва унинг юзасига яхши ютилади. Бундан ташқари, термореактив елимнинг келгусида полимеризациялаш – жуда юқори механик чидамлиликка эга, фазовий каркаснинг ҳосил бўлишига олиб келади, бу

термопластик полимерлар молекулалари орасидаги алоқалардан чидамлироқ ва юқори температураларга кўпроқ барқарордир.

*Металлар*ни полимер елимлар билан елимлаш турли характердаги алоқалар сабабли, катта қийинчиликлар туғдиради: металдаги метал алоқалар ва полимердаги ковалент алоқалар. Камроқ жиддий бирикмалар учун бу ерда қутбли молекулалар диполлари орасидаги ўзаротаъсир ёки уларнинг ионлари билан ўзаротаъсир етарли бўлиши мумкин. Лекин, юқори адгезия асосан метал ва полимер орасидаги мустаҳкам кимёвий алоқалар ҳосил бўлиши билан, масалан, каучук, вулқон олтингугурти ва латун таркибига кирувчи мис орасидаги Cu – S алоқаларнинг ҳосил бўлиши билан яратилади.

Алоқалар характерининг адгезия даражасига, ва демак, елимлаш чидамлилигига таъсирини қуйидаги мисол билан тасвирлаш мумкин. Иккита метал пластинкаларни поливинилацетат ёрдамида, совуқ пресслаш билан елимлашда чидамлилиги ~14 кг/см^2 бўлган, иссиқ пресслашда ~140 кг/см^2 бўлган бирикма олинган. Елимлаш чидамлилигидаги бу фарқни қуйидагича тушунтириш мумкин: оддий температураларда пресслашда полимер адгезияси, тахминимизча, фақат метал юзаси ва винилацетатнинг карбонил гуруҳлари орасидаги нисбатан кучсиз алоқалар билан, иситишда эса, балки озод бўлувчи уксус кислота юзаки қатламда метал ацетатини ҳосил қилади, у полимернинг ацетат гуруҳлари билан боғланади. Шунинг учун, металларни елимлаш учун мўлжалланган полимер елим таркибида, ушбу метал билан бирикмалар ҳосил қилишга қодир гуруҳлар бўлиши муҳимдир. Бундай полимерларга поливинил эфирлар ва ацеталлар, полиэфирлар, каучук, вулқон олтингугурти ва бошқалар киради. (Албатта, елимни танлашда металларнинг индивидуал хусусиятларини ҳисобга олиш зарур.) Металларни елимлаш учун, хусусан, эпоксид ва полиамид смолалар асосидаги елимлар жуда яроқлидир. Қўлланишнинг айрим соҳалари учун, елимнинг иссиққа чидамлилиги катта рол ўйнайди.

Юқорида айтиб ўтилганларнинг барчаси металларнинг бошқа материаллар (шиша, резина ва ҳ.к.) билан елимлаш жараёнларига ҳам тегишлидир. Одатда, ҳам метал билан, ҳам бошқа материал билан чидамли кимёвий алоқа ҳосил қилувчи полимерни танлаш қийиндир. Шунинг учун, айрим ҳолларда, юзалардан бирини (одатда, метал) унда зарурий бирикмаларни ҳосил қилиш учун, аввалдан кимёвий қайта ишлашга тўғри келади.

Қадимдан қурилиш конструкцияларининг *бетон*ли деталлари ёки унсурларини бирлаштириш учун елимлаш усулини қўллаш орзу бўлиб келган. Бунинг учун ҳам минерал, ҳам органик елимлардан фойдаланиш имкониятлари тадқиқ қилинган. Минерал моддалардан энг келажаги порлоғи, тахминимизча, портландцемент асосли цементли елимлардир, у чегаравий юзаси 5000-7000 см^2/г гача қўшимча майдаланади. Улар тебранишли аралаштиришда

(виброфаоллашув), 0,1-0,2% миқдордаги юзаки-фаол қўшимчалар (ССБ) дан фойдаланиб қўлланилади. Бу усул янги бетонни эски (қотган) бетон билан ушланишини мустаҳкамлаш учун қўллашни ўрганишда яхши натижалар кўрсатган.

Бетонни елимлашда полимер елимлардан эпоксид смола асосли елимлар яхши натижа беради. Полиэфир смолалар, поливинилацетат ва бошқа полимерлар асосидаги елимларни қўлланишини ўрганишга ҳам катта эътибор берилмоқда. Турли шакллар ва улардан фойдаланиш шароитлари ўрганилмоқда. Айрим шароитларда, ҳозирги вақтда, бетон чидамлилиги бўйича жавоб берувчи ёки унга яқин елимли чок олишга эришилди.

Пластмассаларни елимлаш – уларнинг бирикмаларига кўра, турли усулларда амалга оширилади. Фақатгина оддий ҳолатда – бир хил термопластик полимерлардан ташкил топган икки деталларни елимлашда тўҳталиб ўтамиз. Елимлашнинг иккита принципиал жиҳатдан турлича бўлган усуллари маълум. Биринчи усул мос эритувчилардан фойдаланишга асосланган, улар елимланувчи юзага тоза ҳолатда ёки ушбу полимернинг аралашмаси сифатида суртилади. Иккала ҳолатда ҳам, материалнинг дўппайиб, қийшайиб қолишидан ёки шаффофликни йўқотиш ва агарда полимерда шундай пластификатор мавжуд бўлса, унинг нотекис тақсимланишидан қочиш учун эритувчини йўқотишнинг кучли назорати зарур.

Иккинчи усул, кўпинча полимерлар пайванди (ёки пластмассалар пайванди) деб номланади, металлар пайвандига ўхшаб, полимерни иситишда пластик ҳолатга ўтказишга асосланган (эритувчиларни киритмасдан). Бу усулнинг асосий камчилиги – бу полимернинг термик ёйилиши ёки пластификаторнинг сезиларли йўқолиши имконидир.

Иситиш усули ва жараённинг бошқа хусусиятлари бўйича фарқланувчи полимерлар пайвандининг кўпгина усуллари мавжуд. Иситиш иссиқ ҳаво ва инерт газ билан, металнинг иссиқ юзаси контакти билан ёки айрим бошқа йўллар билан юқори частотали иситиш билан амалга оширилиши мумкин. Ушбу мақсад учун турли радиациядан фойдаланиш натижасида ўзига хос имкониятлар очилади. Бунда юз берувчи полимер молекулаларида алоқаларнинг қисман узилишида, бирлашувчи деталларга тегишли молекулалар орасида янги алоқалар ҳосил бўлиши билан кузатилади.

21.6. Полимерларнинг кимёвий барқарорлиги, эскириши ва деструкцияси

Кимёвий таркиби ёки ички тузилмаси турлича бўлган полимерлар у ёки бошқа муҳит таъсирига ҳар хил муносабат билдириши мумкин. Каучук бензинда

шишади, лекин олтингугуртли кислота таъсирига жуда барқарордир. Целлюлоза, углевод каби, аксинча, концентрацияли олтингугуртли кислотада осон эрийди, лекин бензин таъсирига барқарордир. Поливинилхлорид сув, кислота ва ишқорларга барқарор, лекин кўпгина органик эритувчилар билан фаол ўзаро таъсирланади. Полиамид смолалар кислоталар ва концентрацияли ишқорлар таъсирига чидамсиз, лекин кўпгина органик эритувчиларга (кетонлардан ташқари) барқарордир. Полимерларнинг ушбу муҳитдаги барқарорлигини кўп ҳолларда, полимерлар ва муҳит кимёвий хусусиятларини таққослаб, аввалдан баҳолаш мумкин. 36-Жадвалда юқори полимер материаллар айрим турларининг турли муҳитларда барқарорлик маълумотлари келтирилган.

Полимерлар хусусиятларининг эксплуатация ёки сақлаш ҳолатларида қандай ўзгаришини аниқлаш жуда муҳимдир. Ушбу полимер ёки пластмассаларни оддий шароитларда эксплуатациялаш ёки сақлашда юз берувчи қимматли хусусиятларнинг (чидамлилик, эластиклик ва бошқалар) ўз ҳолича техник ўзгариши – *эскириш* дейилади. Бу термин билан ҳаво кислороди, ёруғлик, иситиш, радиация, механик омиллар ва бошқалар таъсирида полимерда юз берувчи жараёнлар натижасида олинган турли самаралар бирлашади. Пластифицир полимерларда бундай самаралар, масалан, пластификаторнинг секин-аста парланиши билан юз беради. Сунъий йўналтирилган полимерларда улар тузилманинг релаксацион ўзгаришлар, занжирлар йўналиши даражасини ва уларнинг кристалсимонлигини камайтириш билан тушунтирилиши мумкин.

Жуда кучли таъсирларда занжирлар орасидаги ёки занжирлар ичидаги алоқаларнинг бузилиши билан юз берувчи полимер деструкцияси кузатилади. Оддий температураларда деструкция – ҳаво кислороди (окисланувчи деструкция), ёруғлик (фотокимёвий деструкция), механик ёки бошқа таъсирлар остида юз бериши мумкин. Катта энергия нурланиши таъсирида (радиацион деструкция) ги деструкция алоҳида ўрин эгаллайди. Юқори температураларда, деструкцияларнинг шу шаклларини кучайтириш билан бир қаторда, битта макромолекуладаги занжирлар ёки атомлар орасидаги алоқалар узилиши юз бериши мумкин, натижада зарраларнинг иссиқлик ҳаракати кучаяди (термик деструкция). Кўпинча термик деструкция санаб ўтилган шаклларнинг қандайдир бири билан бирлашади (масалан, окисланувчи деструкция).

Полимерда, айниқса окисланувчи жараёнларнинг ҳосил бўлишига кўмак берувчи аралашмаларнинг мавжудлигида, ҳаво кислороди таъсирида занжирлар узилиши, ҳамда янги ҳосилаларнинг қўзғалиши (инициировкаси) юз бериши мумкин, янги ҳосилалар занжирли механизмларга ва демак, хусусиятларнинг мос ўзгаришига эгадир.

Эскириш жараёнлари муносабатида энг барқарорлари – бу табиийки, молекулалари таркибида иккиламчи алоқалар мавжуд бўлган полимерлар, яъни

асосан каучукларнинг мос турларидир. Таркибида иккиламчи алоқалар бўлмаган, лекин хлорсимон водородни узиб олишга қодир (поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, полихлоропрен ва бошқалар) полимерлар жуда чидамлидир. Бу жараён ҳам кислород ёки ёруғлик таъсирида, ҳам иситишда юз бериши мумкин. 140-180^{0}C да HCl нинг анча миқдори ажралади.

Температуранинг ортишида (ҳамда ёруғлик таъсирида) озод радикал механизмга эга окисланиш реакцияси кечиши мумкин. Занжирли реакция натижасида, полимер тузилмаси ва хусусиятлари ўзгаради, чунки бир вақтнинг ўзида иккита қарама-қарши жараёнлар–деструкция ва структурирлаш–жараёнлари кечади, улар молекуляр занжирларнинг узилиши ва пайдо бўлган радикалларнинг бирлашиб, бошқа тузилма ҳосил қилиши билан кузатилади. Деструкцияда занжирлар ўлчами камаяди ва қисман суюқ ва газсимон маҳсулотлар ҳосил бўлади, структурирлашда эса, шохланишли ва занжирлар орасида кўндаланг алоқаларга эга тузилма ҳосил бўлади. Бу икки йўналишли жараёнлар тезлиги муносабати – полимерга, ҳамда кислород концентрацияси, температура ва х.к.ларга боғлиқ. (Кислород концентрациясининг камайишида, деструкция жараёни секинлашади ва структурирлаш тезлашади.)

Полимерларнинг окисланувчи деструкцияси – уларнинг эскириш жараёнида муҳим роль ўйнайди.

Галоген таркибли полимерларнинг термоокисловчи деструкцияси натижасида, учувчан оксигалоген ҳосилалар ажралиши мумкин. Улардан айримлари кўпроқ ёки камроқ миқдорда токсик бўлиши мумкин.

Юқори температураларда *деқутбланиш* жараёнлари мумкин бўлади. Масалан, 200 ва 400^{0}C орасидаги интервалда, кўпгина оддий полимерларнинг мономерлар ҳосил бўлгунгача, деқутбланиши юз беради. Масалан, бундай шароитларда, полиметилметакрилатнинг деқутбланишида мономер чиқиши 95% га етади, полиизобутиленнинг деқутбланишида эса ундан ҳам ортиқ.

21.7. Полимер материалларнинг физиологик фаоллиги ҳақида

Полимер материаллар билан ишлашни режалашда, уларнинг кўп қисми инсон саломатлигига зарарли таъсир кўрсатувчи физиологик фаолликка эга эканлигини унутмаслик керак. Бу, хусусан, бошланғич мономерлар, инициаторлар ёки катализаторларнинг тўлиқ боғланишини таъминламайдиган материал (пластмасса, шишапластик, қувур, қоплама ва бошқалар) ишлаб чиқариш технологиясида қўлланиш ҳолатларида кузатилади, улар айниқса температуранинг ортишида, материалдан кейинчалик ажралишни бошлайди.

Ушбу китобда, у ёки бу моддаларнинг организмга таъсир характерини кўриб чиқиш имконияти йўқ. Ички хоналарда ишлатилувчи материаллар учун, бундай

ажралмаларнинг фақатгина ушбу материал билан ишловчи инсонларга зарарли таъсири эҳтимолини эмас, балки бу хонада яшовчи ёки ишловчи бошқа инсонларга ҳам таъсири эҳтимолини ҳисобга олиш зарур. Юқори температураларда окисланувчи термик деструкция натижасида токсик маҳсулотларнинг ажралиш ҳолатидан қочиш керак. Чорвачилик хоналарини қуришда, ҳайвонлар учун зарарли ажралмалар бўлмаслигини таъминлаш лозим. Ушбу материалдан у ёки бошқа конкрет ҳолатда фойдаланиш мумкинлиги ҳақидаги масалаларни, шубҳасиз, санитар инспекция органлари ечиши керак.

Назорат учун саволлар

1. Полимерларнинг деформатив хусусиятлари.
2. Полимерларни деформацияси ва релаксацияси
3. Термопластик ва термореактив полимерлар
4. Пластик массалар
5. Елимлар
6. Полимерларнинг кимёвий барқарорлиги, эскириши ва деструкцияси
7. Полимер материалларни фаоллиги.

22 БОБ. ҚУРИЛИШ МАТЕРИАЛЛАРИ ОЛИШ УЧУН ТАБИИЙ ХОМАШЁНИНГ КИМЁВИЙ ВА МИНЕРАЛ ТАРКИБИ

Бугунги кунда, Д.И.Менделеевнинг даврий элементлар тизимида 110 тадан ошиқ кимёвий элементлар мавжуд, лекин улардан айримларигина табиатда кенг тарқалган. Инсон учун қулай муҳитда (ер қобиғи – литосфера, сувли қобиқ – гидросфера, атмосфера) элементларнинг тарқалганлиги 22.1-жадвалда кўрсатилган.

22.1-жадвал

Элементларнинг тарқалганлиги

(литосфера + гидросфера + атмосфера)

Элементлар	Таркиби, % мас.
Кислород	50
Кремний	25
Алюминий	7,5
Темир	4,7
Кальций	3,4
Натрий	2,6
Калий	2,4
Магний	1,9
Водород	0,9
Титан	0,4
Углерод	0,2
Қолган элементлар	0,1 дан кам

Литосферадаги кўпгина элементлар кимёвий бирикмалар кўринишида бўлади, ва фақат айрим элементлар оддий моддалар кўринишида учрайди. Литосферадаги кимёвий бирикмалар – бу минераллар ва тоғ жинсларидир, улардан муҳимлари 21.2-жадвалда келтирилган.

Жадвал 21.2

Минерал ва тоғ жинслари	Содержание, % мас.
Дала шпати	60
Кварц	12,6
Темир ва магний силикатлари	3,6
Слюда	3,6
Темир оксиди	3,3
Карбонатлар (асосан, Са)	1,6
Лойтупроқ	1,1
Қолган жинслар	0,4

Ишлаб чиқаришга қулай минераллар ва жинслар фойдали қазилмалар дейилади. Россияда алоҳида фойдали қазилмаларнинг тахминий заҳираси 22.3-жадвалда келтирилган. Улардан кўпчилиги қурилиш материаллари ишлаб чиқариш учун хомашё ҳисобланади.

Россияда алоҳида фойдали қазилмаларнинг

тахминий заҳираси 22.3-жадвал

Фойдали қазилмалар	Заҳира, млн т
Слюда-мусковит (листли)	0,434
Ёнмайдиган тупроқлар	623,1
Графит	13,2
Қийин эрийдиган лойтупроқлар	449,1
Ёнувчи сланецлар	2400
Тупроқ тошли	356,8
Олтингугурт	16,9
Ош тузи	69 100
Кўмир	200 600
Вермикулит	25,1
Гипс ва ангидрит	3316,1
Флогопит	1,988
Бўр	1228,7

Қурилиш материаллари ишлаб чиқариш учун кенг қўлланилувчи табиий минерал хомашёнинг алоҳида турларини кўриб чиқамиз.

22.1 Карбонатлар

Карбонатлар – кучсиз карбонат кислотаси H_2CO_3 нинг тузларидир. Нормал (ўртача) карбонатлар - CO_3^{-2} анионли (масалан, $CaCO_3$), нордон карбонатлар (гидрокарбонатлар, ёки бикарбонатлар), HCO^- анионли (масалан, $KHCO_3$) ва асосий карбонатлар (масалан, $(CuOH)2CO_3$ – минерал малахит) фарқланади. Ишқорли металлар, аммоний ва талий нормал карбонатлари сувда эрийди. Уларнинг эритмалари сезиларли гидролиз натижасида, кучли ишқорий реакцияни кўрсатади; масалан, карбонат натрий эритмасида

$$Na_2CO_3 + H_2O = NaHCO_3 + NaOH$$

pH қиймати 12–13 га етади.

Кальций, стронций, барий ва қўрғошин нормал карбонатлари қийин эрувчандир. Нордон карбонатлар сувда яхши эрийди (кальций ва магний гидрокарбонатлари табиий сув қаттиқлигини тушунтиради).

Қиздирилганда карбонатлар, қоида бўйича, эриш нуқтасига етмасдан туриб, карбонат ангидрид гази ажралиши билан парчаланади, масалан,

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Ишқорий металлар ва таллий карбонатлардан бундан мустасно: улар конгруэнт эрийди, бунда шаффоф ишқорли эритма ҳосил бўлади.

Гидрокарбонатлар иситилганда нормал карбонатларга ўтади:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$
$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

Кислоталар билан барча карбонатлар CO_2 ажратиш билан бўлинади:

$$K_2CO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O + CO_2$$
$$NaHCO_3 + CH_3COOH = CH_3COONa + H_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$
$$(CuOH)_2CO_3 + 4HNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O + CO_2$$

Карбонатларнинг муҳим намоёндаси – бу кальций карбонатдир. Кальций – энг кўп тарқалган элементлардан биридир (3,4 % мас.). Кальций бирикмалари: оҳактош, мармар, бўр, гипс, ҳамда оҳак – оҳактошнинг куйдирилган маҳсулоти – қадимдан қурилиш ишларида ишлатилиб келинган. XVIII аср охиригача оҳак оддий модда ҳисобланган.

Оҳакдан метал кальцийни 1808 йилда Г.Деви ажратган. “Кальций” номи лотинчадан “оҳакли” (calx-оҳак, calcis-calxнинг келишикли кўриниши) деб таржима қилинади. Шундан айрим номларда адашиш юзага келади, чунки айрим

ҳолларда “оҳакли” сўз билан кальцийнинг ихтиёрий бирикмаси ҳам белгиланади.

Кальций карбонат. $CaCO_3$ (назарий таркиби: 56 % мас. CaO ва 44 % мас. CO_2) табиатда иккита минерал: кальцитлар ва арагонитлар билан ифодаланган.

Кальцит (оҳакли шпат) – Ер юзасидаги энг кўп тарқалган минераллардан бири. У асосан, сувли эритмаларда хемоген-чўкма йўл билан ҳосил бўлади. Кальцит кўп миқдорда чуқур бўлмаган денгиз бассейнларида юпқа дисперс аралашма (“оҳакли сут”) кўринишида чўкади, ундан кейинчалик оҳактошлар ҳосил бўлади. Биокимёвий кальцит чиғаноқлар, коралл оҳаклар ва рифларни ҳосил қилади. Кальцит зичлиги 2,6–2,8 г/см3 га, қаттиқлиги Мос шкаласи бўйича – 3 га тенг.

Арагонит- камроқ тарқалган минерал. Кальцитдан у кристалларининг нинасимон шакли билан, бир мунча катта зичлиги – 2,9–3,0 г/см3 ва қаттиқлиги – 3,5–4 билан фарқланади. Бу минералнинг кристаллик тузилмаси хусусиятлари билан боғлиқдир.

Кальцит кристаллари энг турли-туман кўринишга эга. Кўпинча скаленоэдрик, камроқ – жадвалсимон, призматик, ромбоэдрик (2-расм) шакллар учрайди.

Кальцит тузилмасида кальций ва углерод атомлари ромбоэдрик панжаралар бўғинларида, бир-бирига ёпишган ҳолда жойлашган (3-расм). Кислород атомлари углерод атомлари атрофида учтадан, бир текисликда жойлашиб гуруҳлашган (яъни, ион CO_3^{2-} ҳосил қилинади). Худди шу тузилмага бошқа карбонатлар ҳам эга: доломит, магнезит, сидерит ва бошқалар.

Тоза кальцит – оқ рангда (кристалда шаффоф), аралашмалар (таркибида 8 % Mg, Fe, Mn гача бўлиши мумкин) уни турли-туман рангларга бўяйди – оч сариқ рангдан қорагача. Кальцит оҳактош, мармар, бўр ва бошқаларнинг бош таркибий қисмидир.

Кальцит кислоталарда угленордон газ ажратиб, осон (қайнаб) эрийди, ҳатто кучсиз уксус кислотасида ҳам:

$$CaCO_3 + 2CH_3COOH = Ca(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2$$

Кальцит сувда жуда кам эрийди (20 °С да 13 мг/л гача). Лекин, агарда сув таркибида етарлича кўп миқдорда CO_2 мавжуд бўлса, у ҳолда кальцит қуйидаги реакция бўйича эрийди:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

Ушбу реакция қайтарилувчи: CO_2 нинг юқори таркибили сувларда кальций иони эритмада бўлади, CO_2 нинг концентрацияси камайганда эса, $CaCO_3$ чўкма ҳосил бўлади (масалан, сталактитлар ва сталагмитларнинг ҳосил бўлиши).

Кальцит – бу фақатгина табиий бирикма эмас, у кўпинча қурилиш амалиётида учрайди. Кальцит оҳакнинг карбонлашиши оқибатида ҳосил бўлади, бетондаги высол ва натекларнинг асосий компоненти ҳисобланади.

Кальцит кўпинча иккиламчи тузларни ҳосил қилади, масалан, минерал доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$. Доломит зичлиги 2,8–2,9 г/см3 ни, қаттиқлиги Моос шкаласи бўйича – 3,5-4 ни ташкил қилади. Кальцитдан фарқли равишда, доломит совуқ тузли кислотада қайнамайди, лекин иситилганда эрийди.

Арагонит кўпинча кальцит билан узвий ассоциациядир. У одатда, биоген жараёнлар билан генетик боғланган, айниқса иссиқ денгизларда кўпгина моллюскалар чиғаноқлари ва ҳайвонлар скелетлари ундан таркиб топган (масалан, Багам оролларини арагонит чўкмалари ҳосил қилган). Лекин арагонит биз учун экзотикадир, кўпгина ҳолларда биз кальцит кўринишидаги карбонат кальций билан ишлаймиз.

Қурилиш саноатида кальцит ва доломитдан ташқари, бошқа карбонатлар ҳам учрайди: магнезит $MgCO_3$ (магнезиал боғловчиларни ишлаб чиқариш учун); витерит $BaCO_3$ (баритли цементлар компоненти сифатида ва ғишт ишлаб чиқаришда высолларга қарши қўшимча сифатида); техник ёки кальцийли сода Na_2CO_3, поташ K_2CO_3 (турли қўшимчалар).

22.2 Сульфатлар

Барча табиий сульфатлардан қурилиш саноатида сульфат кальций катта аҳамият касб этади.

Сульфат кальций табиатда дигидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ кўринишида ва сувсиз ҳолатда - ангидрит $CaSO_4$ кўринишида учрайди. Табиий иккисувли кальций сульфат - гипс – чўкма тоғ жинси, асосан $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ нинг йирик ва майда кристалларидан ташкил топган. Гипснинг зич ҳосиласи гипс тоши дейилади. Тоғ жинсининг ташқи кўриниши ва тузилмаси бўйича, кристалл шаффоф гипс, гипсли шпат, шойи кўринишли ингичка толасимон гипс (селенит) ва донасимон гипс фарқланади. Донасимон гипснинг энг тоза тури ташқи кўриниши бўйича мармарни эслатади, алебастр деб номланади.

Тоза гипс –оқ рангда, зичлиги – 2,2-2,4 г/см^3, қаттиқлиги Моос шкаласи бўйича – 2.

Икки сувли гипснинг кристал панжарасида (4-расм) кальцийнинг ҳар бир атоми олтита комплекс гуруҳлар билан ўралган, бу гуруҳлар тўртта тетраэдрлар ва иккита сув молекуласидан иборатдир. Бу бирикманинг кристалсимон панжара тузилмаси қатламли. Қатламлар, бир томондан, Ca^{2+} ионлари ва SO_4^{2-} гуруҳлари билан, бошқа томондан эса – сув молекулаларидан ҳосил бўлган. Сувнинг ҳар

бирмолекуласи Ca^{2+} ионлари билан ҳам, яқиндаги сульфатли тетраэдр билан ҳам боғланган.

Ca^{2+} ва SO_4^{2-} ионларидан ташкил топган қатлам ичида, нисбатан чидамли (ионли) алоқалар мавжуд, сув молекуласига эга қатламлар йўналишида, қатламлар боғлиқлиги бир мунча кучсиз. Шунинг учун, иссиқлик қайта ишловида, икки сувли гипс осон сувни йўқотади (дегидратация жараёни).

Амалиётда бу жараённи унинг якунланишининг турли даражасигача ўтказиш ва шунга кўра, турли хусусиятга эга турли модификацияли гипсли боғловчиларни олиш мумкин.

Гипс сувда сезиларли эрувчанликка эга (20 °С да 2 г/л га яқин). Гипснинг ажойиб хусусияти – бу температура ошишида унинг эрувчанлиги 37–38°С да максимумга эришади, сўнгра тез пасаяди. Эрувчанликнинг энг катта пасайиши 107 °С дан юқори температурада “яримгидрат” - $CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$ нинг ҳосил бўлиши натижасида ўрнатилади. Гипснинг эрувчанлиги айрим электролитлар мавжудлигида ошади (масалан, NaCl, $(NH_4)_2SO_4$ ва минерал кислоталар). Гипс эритмадан оқ ёки бўялган аралашмали нинасимон характерли кристаллар кўринишида кристаллашади.

Кальцийнинг бошқа табиий бирикмаси – бу минерал ангидрит $CaSO_4$ дир. У гипсга нисбатан жуда юқори зичлик (2,9–3,0 г/см3) ва қаттиқликка (3–4) эга.

Ангидритнинг кристалсимон панжарасида олтингугурт ионлари кислороднинг тетраэдрик гуруҳлари марказида жойлашган, кальцийнинг ҳар бир иони эса саккизта ионлар билан ўралган. Ангидрит кўпинча ясси масса ҳосил қилади, лекин кубсимон, қисқа устунли ва бошқа кристаллар ҳам учрайди.

22.3 Оксидлар ва гидроксидлар. Лойтупроқ таркибли хомашё

Ушбу гуруҳда қурилиш материаллари саноати учун энг муҳим минерал хомашё – бу бокситлардир.

Бокситлар – тоғ жинси бўлиб, асосан лой-тупроқ гидратлари, темир оксиди ва бошқа минерал компонентлар аралашмаларидан ташкил топган. Бокситларнинг асосий кимёвий компоненти – лойтупроқ (Al_2O_3). Ранги – турли тусдаги қизил (пуштидан тўқ қизилгача) ва кул ранг (яшилсимон кул рангдан то тўқ кул ранггача, деярли қора ранггача).

Зичлиги темир оксиди миқдорига кўра, 2,9–3,5 г/см^3 чегарасида тебранади. Энг зич турлари қаттиқлиги Моос шкаласи бўйича – 6 гача. Бокситлар тузилмаси зич (яшмосимон), ловиясимон, оолит, ғоваксимон, бўшлиқли (тупроқли). Жинс ҳосил қилувчи минераллар – лойтупроқнинг бир сувли гидратлари – диаспор ва бемит (AlOOH) ва лойтупроқнинг учсувли гидрати – гиббсит (гидраргилит) ($Al(OH)_3$) дир. Бокситлар – саноатда лойтупроқ ва алюмин олиш учун асосий

рудадир. Қурилиш саноатида бокситлар лойтупроқли цементлар ишлаб чиқариш учун ишлатилади.

Бокситларни алюминий катиони билан гидроксид-ионнинг бирикмаси сифатида, оксидда кислород ионини тўлиқ ёки нотўлиқ алмаштирувчи сифатида кўриш мумкин.

Гиббситнинг кристалсимон тузилмаси $Al(OH)_3$ оддий қатламли. Унда анион сифатида дипольгидросиль гуруҳ OH^- қатнашади. Бу гуруҳлар кристалсимон тузилмада зич гексагонал упаковка принципи бўйича жойлашган ва пачкаларни ҳосил қилган. Ҳар бир пачка иккита ясси параллел қатламлардан ташкил топган, бу қатламлар OH^- ионлари билан тахланган. Бу қатламлар орасида Al^{3+} катионларидан тузилган қатлам ётади. Кейингилари иккита OH^- қатламлар орасидаги барча октаэдрик бўшлиқларни эгаллайди, яъни Al^{3+} ҳар бир иони олтита гидроксиль анионлар орасида жойлашган, улар бир қатламнинг учта OH^- иони билан ва бошқа қатламнинг учта OH^- иони билан боғланган. Алюминий билан марказлашган октаэдрлар умумий ёнлама (қия) қобирғалар орқали ҳар бири учта қўшни билан боғланиб, катион қатлам ҳосил қилади.

22.4 Силикатлар

Силикатлар – табиатда энг кўп тарқалган минераллар синфидир, улар ер қатламининг 75% ини ташкил қилади (кварц билан биргаликда – 87% га яқини). Силикатлар 500 га яқин минерал турлари, шу жумладан, муҳим жинс ҳосил қилувчилар: дала шпатлари, пироксенлар, амфиболалар, слюдалар ва бошқаларни ўз ичига олади.

Аввалги кўриб чиқилган минераллар гуруҳида (карбонатлар, сульфатлар, оксид ва гидроксидлар) минераллар кимёвий таркиби оддий кимёвий формулалар ёрдамида ифодаланганлигини кўрдик. Силикатлар орасида бундай бирикмалар қаторига нисбатан кам сонли минераллар киради. Кўп ҳолларда, кимёвий таҳлиллар маълумотлари кўп сонли аралашмалар мавжудлиги ва минерал турларининг таркибидаги айрим нодоимийликлар сабабли, оддий формулалар чиқаришга имкон бермайди. Алоҳида минераллар гуруҳини келгусида ёритишда кўринади-ки, таркибнинг мураккаблиги шу бирикмаларнинг кристал – кимёвий хусусиятларига боғлиқ.

Барча силикатлар (камдан-кам истесноли) кимёвий инерт (айрим кислоталар, айниқса, плавикли HF таъсиригагина нобарқарор). Улар эришнинг нисбатан юқори температурасига, юқори қаттиқлик ва чидамлиликка эга. Бу, биринчи навбатда, барча силикатлар асосини ташкил қилувчи кремний ва кислород атомлари орасида жуда мустаҳкам ковалент алоқа ташкил топганлиги билан тушунтирилади.

Кремний – элементлар Даврий системадаги IV гуруҳ элементидир, унинг электрон тузилмаси қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$$

Кимёвий алоқа ҳосил бўлишида кремний атоми уйғоқ ҳолатга ўтади ва унинг ташқи электрон қобиғи қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$3s^1\ 3p3$$

Атом орбиталлари гибридизацияси назариясига кўра, *s ва p электронлар шакл ва энергия бўйича тенглашади, ва тўртта тенг қийматли* sp^3 гибридли орбиталларни ҳосил қилади:

$$s + 3p = 4\ sp^3$$

Ҳосил бўлган тўртта тенг қийматли орбиталлар фазода бир-биридан максимал узоқликда жойлашади, улар энергетик самарадор тетраэдрик фазовий конфигурацияни ҳосил қилади .

Барча ўрганилган силикатларда кремнийнинг ҳар бир иони ҳар доим кислороднинг тўртта иони доирасида жойлашган, улар тетраэдр атрофида бурчакларда жойлашган. Кислород ионларининг кремний билан алоқаси бошқа силикатлар кристалсимон тукзилмасида катионлар рол ўйновчи металларга нисбатан анча кучли. Кремний-кислород тетраэдрлари ўлчамлари деярли қатъий доимий.

Шундай қилиб кремний-кислород тетраэдр, яъни $[SiO4]^{4-}$ гуруҳи – барча силикатларнинг минимал тузилмавий бирлигидир.

Силикатларнинг кристалсимон тузилмаларида кремний-кислород тетраэдрлар ёки бир-биридан изоляцияланган тузилмавий бирликлар [SiO4] кўринишида, ёки бир-бири билан турли усулларда бирлашиб, мураккаб мажмуавий анион радикалларни ҳосил қилиши мумкин. Бунда бирлашув фақат тетраэдрлар чўққиси орқали умумий анионлар ҳосил қилиш йўли билан амалга оширилади, лекин қобирға ёки чеккалари орқали эмас. Бундай бирлашувларнинг энг тўлиқ ҳолати – бу ҳар бир тетраэдрнинг барча тўртта чўққиси бир вақтнинг ўзида атрофидаги тўртта тетраэдрлар [SiO4] учун ҳам умумий бўлиб, умумий формуласи SiO2 бўлган кварц гуруҳи минераллари кристалсимон тузилмаси учун ўринга эга. Демак, силикатларнинг мажмуавий анион радикалларида O: Si муносабати 4:1 дан то 2:1 гача чегарада тебраниши мумкин.

Силикатларда алюминийнинг роли катта, бунда фақатгина металнинг оддий иони сифатида эмас, у $[SiO_4]^{4-}$ зарядни нейтраллайди. Алюминий иони Al^{3+} ни

тетраэдрдаги кремний иони алмаштириши, яъни кремний-кислород мотиви таркибига кириши мумкин:

$$[SiO_4]^{4-} \leftrightarrow [AlO_4]^{5-}$$

Кремнийни алюминий билан алмаштириш – изоморф алмаштиришга мисол бўла олади, бунда модданинг кристалсимон панжараси тузилмаси бузилмайди.

Шундай қилиб, **изоморфизм** – кимёвий таркиби бўйича яқин моддаларнинг бир хил шаклларга кристаллашув хусусиятидир.

Изоморфизм ҳолати 1819 йилда Э.Мичерлих томонидан, қуйидаги бирикмалар мисолида кашф қилинган:

$$KH_2PO_4,\ KH_2AsO_4,\ NH_4H_2PO_4,$$

бунда биринчи икки модда P : As нинг ихтиёрий муносабатида ягона (умумий) кристалсимон панжара билан аралаш кристаллар (қаттиқ эритмалар) ҳосил қилади (мукаммал изоморфизм); ихтиёрий бошқа жуфтликларда ўхшаш алмаштиришлар миқдор жиҳатдан чегаралангандир (чегараланган изоморфизм).

Аввалари, изоморфизм мавжудлигининг бош шарти – кимёвий яқинлик деб ҳисобланарди, яъни яқин кимёвий хусусиятлар, валентликнинг бир хиллиги. Шу нуқтаи-назардан, Al ↔ Cr ↔ Fe; Na ↔ K ↔ Rb қаторни изоморф деб ҳисоблаш мумкин. Лекин натрийни рубидийга кристалсимон панжарани ўзгартирмасдан, алмаштириш мумкин эмас экан; табиатда калий-натрийли дала шпатлари жуда кам учрайди, чунки улар барқарор эмас. Ионлар радиусларининг яқинлиги ҳал қилувчи омиллиги, кимёвий хусусиятлар яқинлиги ва валентлик эса иккинчи даражали эканлиги аниқланди. Шунга кўра, натрий ва кальций ионлари (r(Na+) = 0,98 А, r(Ca2+) = 1,02 А) кристалларда бир-бирини изоморф алмаштиришга имконли. Бу элементлар ионлари радиусларининг яқинлиги – Ер пўстлоғининг 50% плагиоклазлар – натрий-кальций дала шпатлари билан қопланганлиги билан тушунтирилади (аксинча, натрий ва кальций дала шпатлари алоҳида кристаллашиши мумкин).

Ўзаро боғлиқ тетраэдрларнинг $[SiO_4]$ турли шаклдаги бирликлари кремний-кислородли радикаллар, ёки кремний-кислородли мотивлар дейилади. Кремний-кислородли тетраэдрларнинг қисмларга бўлиниши ва қай тарзда бўлинишига кўра, силикатлар бир неча гуруҳга бўлинади.

Барча лой ҳосил қилувчи минераллар – қатламли силикатлардир. Лойнинг асосий қайтарилувчи фрагменти икки ёки уч қатламли кремний-кислород тетраэдрлар ва алюмокислород октаэдрлар $[AlO_6]$ қатламига эга пакетлардир.

Икки қатламли (ёки каолинит) пакет битта тетраэдрик қатлам (тетраэдрлар [SiO4] ёки гоҳида $[AlO_4]$) ва битта октаэдрик қатламдан (октаэдрлар чўққисида O^{2-} ва OH^- ионлари, октаэдрлар ичида – Al^{3+} ионлари) ташкил топган. Бу турга каолинит - $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ва галлуазит – $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ (жуда кам

учрайди) минераллари киради. Каолинитни алюминийнинг сувли силикати деб аташ мумкин. Al^{3+} иони заряд $[SiO_4]^{4-}$ ни компенсациялайди, шундай қилиб, Al_2O_3 асосий оксид, SiO_2 эса – кислотали оксид вазифасини бажаради. Шундан лойларни асосий (катта миқдордаги Al_2O_3 ли) ва нордон (кам миқдордаги Al_2O_3) лойларга бўлинади. Каолинит пакетлари ўзаро етарлича чидамли водородли алоқалар билан боғланган (бир пакетнинг OH^- ва бошқа пакетнинг O^{2-} си орасида), шунинг учун каолинлар (каолинит асосли жинслар) шишишга мойил эмас, йирикроқ заррали, пластиклиги камроқ бўлади.

Уч қатламли пакет (слюдали, ёпиқ) (14,б-расм) тетраэдрик қатламлар орасида жойлашган октаэдрик қатламдан иборат. Бундай тузилмага мураккаброқ минераллар эга – монтмориллонитлар ва гидрослюдалар. Уч қатламли пакетга эга минералларда изоморфизм жуда кенг тарқалган: кўпинча тетраэдрик қатламларда Si^{4+} Al^{3+} га алмаштирилади (яъни $[SiO4]^{4-}$ ўрнига $[AlO_4]^{-5}$ пайдо бўлади), октаэдрик қатламда эса, Al^{3+}
Mg^{+2}, Fe^{+2} га алмаштирилади ва х.к. Шунинг учун, лойсимон минераллар хилма-хилдир. Мисол учун:
Са-монтмориллонит – $(Ca,Mg)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4–5SiO_2 \cdot xH_2O$
гидрослюда (иллит) – $K_2O \cdot MgO \cdot 4\ Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 2H_2O$

Уч қатламли пакетлар икки томондан кислород ионларидан тузилган сетка билан тугайди, шунинг учун, пакетлар орасидаги алоқа кучсиз. Пакетлар орасида пакетлараро сув мавжуд, у молекулалар орасидаги тортишиш кучлари билан туради. Пакетлараро сувнинг мавжудлиги минераллар тузилмасини шиширади, пакетлар орасидаги масофани оширади, сувнинг қўшимча молекулаларини ютиш (шишиш) имкониятини яратади, бу пластикликни оширишга олиб келади.

Лойсимон минераллардан энг кўп тарқалгани – бу гидрослюдалардир. Каолинитдан фарқли равишда, улар мураккаброқ таркибга эга (фақатгина Si, Al, O, H эмас, балки Fe, Mg, Ca, Na, K ва бошқалар ҳам), шунинг учун, гидрослюдасимон лойлар кўпинча бўялган, енгилроқ (лекин пластикроқ) бўлади. Лойлар тоғ жинсларининг (дала шпатлари, пегматитлар, гранитлар ва х.к.) шамолда учиши натижасида ҳосил бўлган. Жараённи соддалаштириб, қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\underset{\text{ортоклаз}}{\mathbf{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2}} + \mathbf{CO_2 + 2H_2O} \rightarrow \underset{\text{каолинит}}{\mathbf{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O}} + \mathbf{K_2CO_3} + \underset{\text{кварц}}{\mathbf{4SiO_2}}$$

Шунинг учун, кварц доналари – лойдаги энг кўп тарқалган аралашмадир. Бошқа аралашмалар – дала шпатлари, слюдалар, темир оксиди ва гидроксидлари, оҳакли ва гипсли қўшимчалар, пирит ва бошқа минераллар, ҳамда органик аралашмалар (ёғоч, торф, кўмир ва бошқалар).

Назорат учун саволлар

1. Қурилиш материаллари олиш учун табиий хом ашёларнинг кимёвий ва минерал таркиби.
2. Карбонатлар.
3. Сульфатлар.
4. Оксидлар ва гидрооксидлар.
5. Силикатлар.
6. Лойтупроқ минерали.

Глоссарий

№	Инглиз тилида	Ўзбек тилида	Рус тилида	Атаманинг ўзбек тилидаги изохи
1.	Аггрегате стате	Агрегат холат	Агрегатное состояние	бир модданинг газ суюқ ёки қаттиқ ҳолда мавжуд бўлиши.
2.	Адсорбент	Адсорбент	Адсорбент	газ ёки суюқликни ютувЧи модда
3.	Acceptor	Аксептор	Акцептор	електрон жуфтини қабул қилувчи атом ёки ион
4.	Аллотропет	Аллотропия	Аллотропия	елементнинг кимёвий хоссалари билан фарқ қиладиган бир неча оддий модда кўринишида мавжуд бўлиш ходисаси.
5.	Алумотҳермис	Алюминотермия.	Алюмотермия	металларни алюминий билан қайтариш.жараёни
6.	Ампҳотерис пропертиес	Амфотермик	Амфотерные свойства	кимёвий моддаларни кислота, ҳам ишқор билан туз хосил қилиш хусусияти.
7.	Тҳе аноде	Анод	Анод	еритмага ион узатувчи электрод.
8.	Атом	Атом	Атом	элемент хусусиятини

				ўзида сақловчи, энг кичик заррача.
9.	Атомис масс	Атом масса	Атомная масса	элементнинг углерод бирлигида ифодаланганатом массаси
10.	Атомис радиус	Атом радиуси	Атомный радиус	хар бир атом электронларининг ядрога нисбатан жойлашганлигини белгиловчи катталик.
11.	Барите	Барит	Барит	барийнинг сулфат бирикмасини характерловчи номи
12.	Бертоллини	Бертоллидлар	Бертолиды	таркиби ўзгарувчан бирикмалар
13.	Боранес	Боранлар	Бораны	борнинг водородли бирикмалари
14.	Боридес	Боридлар	Бориды	борнинг металл бирикмалари
15.	Бохед	Боксид	Боксид	алюминий оксиди
16.	Бронзе	Бронза	Бронза	қотишма
17.	Боратес	Боратлар	Бораты	борнинг кислотаси хосил қилган тузлари
18.	Валенсе	Валентлик	Валентность	мураккаб бирикмаларда атомлараро вужудга

				келган боғланишлар сони
19.	Ванадате	Ванадатлар	Ванадаты	ваннадий кислотаси хосил қилган тузлари
20.	Ҳйдроген бонд	Водород боғланиш	Водородная связь	електроманфийлиги водородникидан катта бўлган молекулаларни ўзаро таъсири натижасида вужудга келувчи кучсиз боғ
21.	pH	Водород кўрсаткич	Водородный показатель	еритмадаги водород ионлари консентрасиясини характерловчи омил
22.	тҳе тунгстатес	Волфраматлар	вольфраматы	волфрам кислотаси тузлари
23.	wолфрамите	Волфрамит	вольфрамит	таркибида волфрам бўлган руда
24.	Вулсанизатион	Вулканизасия	Вулканизация	каучукни олтингугуртлар резинага айлантириш
25.	Гас сонстант	Газ доимийси	Газовая постоянная	газнинг холат тенгламасидаги катталик, R=8,314
26.	А галванис селл	Галваник элемент	Гальванический элемент	кимёвий енергияни электр энергияга

				айлантирувчи мослама
27.	Гамма райс	Гамма нурлар	Гамма лучи	радиоактив элементлардан ажралувЧи нурлар (електронлар оқими)
28.	ҳаусманните	Гаусманит	гаусманит	марганесли минерал номи
29.	Ҳеллионс	Гелионлар	Гелионы	а - заррачалар номи
30.	Гел	Гел	Гель	зис коллоид масса
31.	Ҳйдразине	Гидразин	Гидразин	азотнинг водоридли бирикмаси диалин, диамид
32.	Ҳйдратес	Гидрат	Гидраты	таркибида сув молекулалари сақлаган моддалар
33.	Ҳйдратион	Гидратасия	Гидротатция	моддаларни сув молекулаларини бириктириб олиш жараёни
34.	Гйпсум	Гипс	Гипс	калсийни мінерали
35.	Диполе	Дипол	Дирол	қутбланган молекула
36.	Диполе момен	Дипол моменти	Дипольный момент	молекуланинг қутбланганлик даражаси
37.	Балансес диффусион	Диффузия	Остатки диффузии	консентрасиянинг тенглашуви .ир модда заррачаларининг

				суюлиш ёки газ фазода хажми бойича ўз-ўзидан тарқалиши
38.	Доломид	Доломид	Доломид	магнит ва калсийнинг қўшалоқ карбонати
39.	Донор	Донор	Доноров	електрон жуфтни узатувчи атом ёки ион
40.	Wатер фоил	Зар суви	Воды фольга	водород хлорид ва нитрат кислота аралашмаси
41.	Чарге	Заряд	Заряд	електр токнинг мавжуд бўлиши мумкин бўлган энг кичик қисми
42.	Изомерия	Изомерия	Изомерия	бир хил таркибли, турли хил хоссалари билан фрқ қиладиган, турли хил тузилишга эга бўлган моддалар
43.	Соеффисиент Изотоник	Изотоник коеффитсиент	Коэффициент Изотоник	еритмалар осматик босимининг нормал босимидан неча мартда катталигини кўрсатувЧи тузатгиЧ коеффитсиенти

44.	Исотопе	Изотоплар	Изотоп	атом оғирлиги хар хил кимёвий хоссалари яқин бўлган атомлар
45.	Илменит	Илменит	Ильменит	титан мінерали
46.	ИNНибиторс	Ингибитор	Ингибиторы	реаксия тезлигини секнилаштирувчи модда
47.	Индисатор	Индикатор	Индикатор	рН ни аниқлашда қўлланиладиган махсус модда
48.	Ион	Ион	Иона	мусбат ёки манфий зарядли заррача
49.	Са	Каинит	Калифорния	магний минерали
50.	Коломел	Коломел	Коломел	симобни хлорли бирикмаси
51.	Калориметр	Калориметр	Калориметр	иссиқлик эффектини ўлчови асбоб
52.	Усед сода калсийли	Калсийланган сода	Используется калсийли соды	аммиак усули билан олинган сода
53.	Каолин	Каолин	Каолин	табиий гилтупроқ (лой)
54.	Сзечословакиа каолин	Каолинит	Каолин	табиий гил тупроқ минерали
55.	Карбид	Карбид	Чехословакии Карбид	углероднинг металл билан хосил бўлган бирикмаси
56.	Карналлит	Карналлит	Карналлит	хлорли табиий минераллар

57.	Саталйст	Катализатор	Катализатор	реаксия тезлигини оширгичлар
58.	Катион	Катион	Катион	мусбат заррача (ион)
59.	Катод	Катод	Катод	манфий қутбли галваник элемент электроди
60.	Ҳйдрате оф содиум	Каустик сода	Сода каустическая	ишқор номи
61.	Қуантум	Квант	Квантовая	нур энергиясининг энг киЧик қисми
62.	Тҳе нумбер оф қуантум	Квант сонлари	Число квантовых	атомнинг орбиталлардаги электронлари харакати натижасида вужудга келган энергияни белгиловчи микдор
63.	Қуартз	Кварс	Кварцевые	тоғ биллури, қум, кремний минерали
64.	Чемисал эқуатион	Кимёвий тенглама	Химическое уравнение	кимёвий формула ёрдамида реаксияни ифодалаш
65.	Киновар	Киновар	Киноварь	симоб сулфиди минерали
66.	Охйген унит	Кислород бирлиги	Кислородный блок	кислород атоми массасини 1/16 қисми
67.	Собалт ялтироғи	Кобалт ялтироғи	Кобальтовый ялтирог и	кобалт сулфиди минерал

68.	Лет ковалент	Ковалентлик	Пусть ковалент	атоМпинг жуфтлашмаган электронлари сонини билдирувчи омил
69.	Колчедан	Колчедан	Колчедан	темир, мис, рух ва бошқа рангли металлар сулфиди
70.	Сомпонентс	Компонент	Компоненты	системанинг мустақил қисми
71.	Константт (пҳйсисал)	Константа (физик)	Константт (физических)	моддаларнинг физик хоссаларини ифодаловчи доимийлик
72.	Сонсентратион	Консентрасия	Концентрация	еритмада эриган модда миқдори
73.	Сорросион	Коррозия	Коррозии	металларнинг занглаши, емирилиши
74.	Корунд	Корунд	Корунд	оксиди минерали алюминий
75.	Кремнезём	Кремнезём	Кремнезём	кремний оксиди минерали
76.	Криолит	Криолит	Криолит	кремнийнинг табиатда учрайдиган минерали
77.	МетҳодКриоскопик	Криоскопик усул	Способ Криоскопик	еритувчи музлаш температурасининг ўлЧашга асосланган усули

78.	Купороси	Купорос	Купороси	мис,темир, рух сулфатларини кристаллогидратлари
79.	Лакмус	Лакмус	Лакмус	индикатор
80.	Магнезит	Магнезит	Магнезит	магний корбанати минерали
81.	МалаЧите	Малахит	Малахит	мишинг карбонатли тузи, минерали
82.	Ман	Манганит	Человек	қотишма
83.	МолеСулес	Молекула	Молекулы	модданинг эриш холдаги заррачаси
84.	А молеСулар грид (меш)	Молекуляр панжара (тўр)	Молекулярная решетка (сетка)	кристал модданинг ички гэометрик ифодаси
85.	Сост	Мол	Стоимость	модданинг энг кичик заррачасини миқдорий ўлчови
86.	Сонстант балансе	Мувозанат константаси	Постоянный баланс	ҳар бир реаксияга оид домий ўзгармас катталик
87.	Нейтраллаш	Нейтраллаш	Нейтраллаш	водород ва гидроксил ионларининг бирикиб барқарорлашиш
88.	Нитратес	Нитратлар	Нитраты	нитрит кислота тузлари
89.	Нормал потентиал	Нормал потенсиал	Нормальный потенциал	еритмадаги металл ва водород

				электроди орасида вужудга келган потенсиал молекуласида
90.	Озоне	Озон	Озон	учта кислорорд атоми бор табиий модда
91.	Тҳе охиде	Оксидлар	Оксид	елементларнинг кислородли бирикмалари
92.	Охидантс	Оксидловчи	Окислители	електрон қабул қилувчи атом, ион, молекула
93.	Олеум	Олеум	Олеум	сулфат кислотада олтингугурт ангидриди эриган фазолар системаси
94.	Орбит	Орбита	Орбиты	атомда электорннинг харакат йўли
95.	Осмос	Осмос	Осмос	заррачаларнинг бир ёқлама диффузияси
96.	Прессуре Порсиал	Порсиал босим	Порсиал Давления	аралашмадаги битта газнинг буғ босими
97.	Пироксидлар	Пироксидлар	Пироксидлар	кислород “кўприги” орқали хосил бўлган бирикмалар
98.	Пирит	Пирит	Пирит	олтингугурт табиий бирикмаси колчедани

99.	Поташ	Поташ	Поташ	калий табиий бирикмаси, карбонати
100.	Протон	Протон	Протон	водорд иони
101.	Радисал	Радикал	Радикальные	жуфтлашмаган электронли молекула
102.	Радиоактивлик	Радиоактивлик	Радиоактивлик	жуфтланиш даражаси
103.	Рутҳ фаил то кееп	Рутил	Рут не держать	титан оксиди, табиий минерал
104.	Нитрате	Селитра	Нитрат	металларнинг сувда эрийдиган нитратлари
105.	Сулфатс	Сулфатлар	Сулфатлар	сулфат кислота тузлари
106.	Сулфиде	Сулфидлар	Сульфидные	сулфид кислота тузлари
107.	Аре сулфит	Сулфитлар	Являются сульфит	сулфит кислота тузлари
108.	Пуш	Сурик	Пуш	боёқ, қўрғошин ёки темирларнинг қўш оксиди
109.	Термокимё	Термокимё	Термокимё	кимёвий реаксиялар иссиқлик эффектини ўрганувчи бўлим
110.	Титр	Титр	Титр	1 мл. Эритмада эриган модданинг грамларда ифодаланган

				миқдори
111.	Тритй	Тритий	Три	водороднинг радиоактив изотопи
112.	Сарбон унит ...	Углеро бирлиги	Блок углерода	^{12}C нинг 1/12 қисми
113.	Пҳасе	Фаза	Фаза	бир хил заррачалар системаси
114.	Ғеррис	Феррат	Феррис	темират кислотаси қотишмаси
115.	Ғеррид	Феррид	Феррид	метатемирит кислота хосиласи
116.	Пҳоспҳорус	Фосфорид	Фосфор	фосфорнинг табиий бирикмаси
117.	Хлорат	Хлорат	Хлорат	хлорат кислота тузи
118.	Члорине сзеЧословакиа	Хлорит	Хлор Чехословакии	хлорит кислота тузи
119.	Члориде	Хлорид	Хлорид	хлорид кислота тузи
120.	Хромат	Хромат	Хромат	хромат кислота тузи
121.	Саллед статес	Хромит	Называемых государств	хромит кислота тузи
122.	Сзечословакиа семент	Сементит	Цемент Чехословакии	темир карбиди
123.	Фрэон	Фрэон	Фрэон	совутгич суюқлиги
124.	Хиъан	Сиан	Сиань	углеродни азотли бирикмаси, захарли газ
125.	Сианид	Сианид	Сианид	сианид кислота тузи
126.	Ам теа	Чоян	Я Чай	таркибида маълум

				миқдорда кўмир бўлган темир қотишмаси
127.	Шеемит	Шеемит	Шеемит	волфрам минерали
128.	Сонтинуоус эбуллиоскопик	Ебуллиоскопик доимийлик	Непрерывный эбуллиоскопик	еритмадаги эритувЧи қайнаш тумпературасини ўзгаришини харакатловЧи доимийлик
129.	Еқуивалент	Еквивалент	Эквивалент	кимёвий элементларнинг бир-бири билан бирикканида уларнинг масса микдорлари
130.	Реастион экзотермик	Екзотермик реаксия	Екзотермик Реакции	иссиқлик ажралиши билан борадиган реаксия
131.	Електровалент боғланииш	Електровалент боғланииш	Електровалент болотўланииш	ион боғланиши
132.	Тҳе элестродес	Електрод	Электроды	галваник занжирдаги мусбат ва манфий қутблар
133.	Потентиал элестродес	Електрод потенсиал	Потенциальные электроды	металл билан унинг тузи эритмаси орасида вужудга келувЧи потенсиаллар

				айирмаси
134.	Електролиз	Електролиз	Электролиз	електрокимёвий жараён энергиясининг кимёвий энергиясига айлантириш жараёни
135.	Оф элестролйтес он тҳе носеблеедс	Електролитлар	Электролитов на верхнем ярусе	еритмалари электр токини ўтказувЧи моддалар
136.	Елестронис	Електрон	Электронные	електр заряди
137.	E-Cloуд	Електрон булути	Е-облако	електронларни ўзаро таъсири натижасида хосил бўлган “фаза”
138.	Елемент	Елемент	Элемент	хоссаларнинг муайян йиғиндиси билан тавсифланувЧи атомлар тури

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

Sh.M. Mirziyoyev Erkin va farovon demokratik O‘zbekiston davlatini birgalikda barpo etamiz T. O‘zbekiston 2016 56 b

1. Sh.M. Mirziyoyev Buyuk kelajagimizni mard va oliyjanob xalqimiz bilan birga quramiz T. O‘zbekiston 2017 yil 488 b
2. Sh.M. Mirziyoyev Qonun ustuvorligi va inson manfaatlarini ta’minlash -yurt tarqqiyoti va xalq farovonligining garovi Sh.M. Mirziyoyev
3. . Shriver, M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong “Inorganic chemistry”, Oxford University Press, 2014, .
4. Gary L. Miessler, Poul J. Fischer, and Donald A. Tarr “Inorganic Chamistry” Fith edition Pearson 2014.
5. Q. Axmerov A Jalilov R. Sayfutdinov “Umumiy va noorganik kimyo” Darslik “O‘zbekiston”Toshkent 2006
6. A .M. Eminov Q. A. Ahmerov, S.M. Turobjonov Umumiy va noorganik kimyodan labaratoriya mashg‘ulotlari Toshkent 2007 y
7. Askarov M., Oyxodjaev B., Alavutdinov A. "Polimerlar ximiyasi", Toshkent, 1981 y.
8. Dj. I. Olimjonova A. A. Ismatov “Silikat va qiyin eriydigan nometall materiallar fizik-kimyosi” Darslik “O‘qituvchi” Toshkent 2009, 287 b
9. Semchikov YU.D. "Vvedenie v ximii polimerov", M.: 1988 y.
10. Glinka N.A. "Umumiy ximiya", 1988 y.
11. Mirkamilov T.M., Muxitdinov X.X. "Umumiy ximiya", 1992 y.
12. N.A.Parpiev, X.R.Raximov, A.Muftaxov “Anorganik kimyo”, O‘kituvchi, 2000.
13. Toshpo‘latov YU., Isxoєov SH.S. “Anorganik kimyo”, “O‘qituvchi”, 1992 yil, Toshkent
14. Raximov X.R. “Anorganik ximiya”, “O‘kituvchi”, 1984y., Toshkent.
15. Strugatsskiy N. “Umumiy ximiya”, 1989 yil
16. Abduraximov A.A., Jalilov A. Qurilish kimyosi, 2017, 240 , bet.

ИЛОВАЛАР

СИ системаси асосий бирликлари ва таърифи

№	Катталик номи	Бирлик белгиси	Таърифи
1.	Моляр масса	кг/мол	Миқдори 1 мол бўлган 1 кг Модданинг мол массаси
2.	Моляр ҳажм	м³/мол	1 м³ ҳажмни эгаллайдиган 1 мол модданинг мол ҳажми
3.	Кимёвий реаксиянинг иссиқлик эффекти	Ж	Турли кимёвий реаксиялар Натижасида 1 Ж энергияга эквивалент миқдорида ҳосил бўладиган иссиқлик эффекти
4.	Моляр ички энергия	Ж/мол	Ички энергияси 1 Жга тенг бўлган 1 мол модданинг энергияси
5.	Моляр энталпия	Ж/мол	1 мол кимёвий модданинг 1 Ж энергияга эквивалент энталпияси
6.	Кимёвий потенсиал	Ж/мол	1 мол модданинг 1 Ж энергияга эквивалент кимёвий потенсиали
7.	Кимёвий мойиллик	Ж/мол	Мол модданинг 1 Ж энергияга эквивалент миқдорда намоён бўладиган кимёвий мойиллиги
8.	Активланиш энергияси	Ж/мол	1 мол модданинг кимёвий реаксия просессида 1 Ж энергияга эквивалент активлаш энергияси
9.	Моляр иссиқлик сиқлик сиғими	Ж/мол.К	Иссиқлик сиғими 1 Ж/К бўлган | |1 мол модданинг моляр иссиқлик сиғими.
10.	Моляр энтропия	Ж/мол.К	Ентропияси 1 Ж/К иссиқлик сиғимига эквивалент 1 мол модданинг моляр энтропияси
11.	Масса консентратсия	кг/м^3	1 м³ ҳажмда массаси 1 кг модда бўлган эритма консентратсияси
12.	Просент консентратсия	%	100 г эритмада эриган кимёвий модданинг граммларда ифодаланган миқдори
13.	Молял консентратсия	мол/л	1 л эритувчида 1 мол модданинг эриши натижасида ҳосил бўлган эритма
14.	Мол консентратсия	мол/кг	1 кг эритмада 1 мол модданинг эриши натижасида ҳосил бўлган эритма
15.	Нормал консентратсия	Екв/м^3	1 м³ҳажмда 1 эквивалент модда бўлган эритма консентратсияси

16.	Осмотик босим	Па	Ярим ўтказгичлардаги 1 Па босимга эквивалент бўлган осмотик босим
17.	Диффузия коеффитсиенти	$м^2/с$	Консентратсия градиенти 1 $м^{-4}$ бўлганда 1 с вақт ичида 1 $м^2$ юзадан ўтадиган заррачанинг диффузия коеффитсиенти
18.	Кимёвий реаксиянинг тезлиги	$мол/м^3.с$	1 с вақт ичида эритмадаги дастлабки моляр консентратсияси 1$мол/м^3$га ўзгарадиган мономолекуляр кимёвий| реаксиянинг ўртача тезлиги
19.	Катализаторнинг ак-тивлиги	мол/кг.с	1 с вақт ичида эритмадаги дастлабки моляр консентратсияси мол/кг га ўзгарадиган реаксиянинг тезлиги
20.	Дипол моменти	Кл.м	Кучланганлиги бирга тенг бўлган бир жинсли электр майдонида механик момент ҳосил қила оладиган электр кучи
21.	Қутбланувчанлик	$Кл.м^2/В$	1 $м^2$ юзага таъсир эта оладиган электр кучланганлик
22.	Оксидланиш-қайта-рилиш потенсиали	В	1 мол модданинг оксидланиш реаксиясига киришганда ҳосил бўлган кучланганлик
23.	Нурланиш интенсив-лиги	$Вт/м^2$	1 $м^2$ юзага қуввати 1 Вт бўлган| нурланиш тушгандаги интенсивлик |
24.	Квантлар оқимининг зичлиги	$С^{-1}.м^{-2}$	Оқимга тик бўлган 1 $м^2$ юзадан 1 с вақт ичида ўтадиган квантлар сони
25.	Елементар электр за-ряд	Кл	е - электроннинг элементар зарядидан олинган каррали заряд қиймати
26.	Боғланиш энергияси	Ж	Кимёвий боғланишни узишга сарф бўлган энергия
27.	Ярим емирилиш даври	С	Атом дастлабки миқдорининг ярмиси емириладиган вақт

Ўлчов системаси белгилари

Қўшимча	Белгиланиши	Сон миқдори	Мисоллар
Мега	М	10^6	1 мега метр (Мм)=$1 \cdot 10^6$ м
Кило	К	10^3	1 километр (км)=$1 \cdot 10^3$ м
Деси	Д	10^{-1}	1 десиметр (Дм)= 0,1 м
Санти	С	10^{-2}	1 сантиметр (см)=0,01 м

Милли	М	10^{-3}	1 миллиметр (мм)=0,01 м
Микро	МК	10^{-6}	1 микрометр (мкм)=$1\cdot10^{6}$ м
Нано	Н	10^{-9}	1 нанометр (нм)=$1\cdot10^{9}$ м
Пико	П	10^{-12}	1 пикометр (пм)=$1\cdot10^{12}$ м

Жадвалда баъзи физик-кимёвий катталиклар миқдори ва белгиси келтирилган.

Катталик номи	Катталик миқдори ва белгиси
Массанинг атом бирлиги	1 м.а.б.= $1,66057\cdot10^{-27}$ кг $6,022169\cdot10^{23}$ М.а.б. = 1 кг
Электрон заряди	e=$1,6022\cdot10^{-19}$ Кл.
Протон массаси	мр=100728 М.а.б.=$1,67265\cdot10^{-24}$ г
Нейтрон массаси	мн=1,00866 м.а.б.=$1,67495\cdot10^{-24}$ г
Электрон массаси	5,48580.10=4 м.а.б.=$9,10953\cdot10^{-24}$г
Моляр газ доимийси	8,3144 Ж/К мол=0,08205 л.атм/К.мол
Болцман доимийси	$1,38066\cdot10^{-23}$ Ж/К
Планк доимийси	$6,6262\cdot10^{-34}$ Ж.С·
Фарадей доимийси	$9,6485\cdot10^{4}$ Кк/мол
Вакуумда ёруғлик нур тезлиги	с=$2,997925\cdot10^{8}$ м/с
Авогадро сони	Но=$6,022045\cdot10^{23}$ мол$^{-1}$
Пи сони (П)	П=3,14159265 36

Кислоталарнинг номи ва формуласи		**Кислота колдиги ва номи**		**Валентлиги**
H_2SO_4	Сульфат кислота	SO_4	Сульфат	II
H_2SO_3	Сульфит кислота	SO_3	Сульфит	II
H_2CO_3	Сульфид кислота	HSO_3	Гидросульфит	I
H_3PO_4	Ортофосфат кислота	HSO_4	Гидросульфат	I
HPO_3	Метафосфат кислота	HS	Гидросульфид	I
$H_4P_2O_7$	Пирофосфат кислота	S	Сульфид	II
H_3PO_3	Фосфит кислота	H_2PO_4	Дигидрофосфат	I
H_3PO_2	Гипофосфит кислота	HPO_4	Гидрофосфат	II
H_2CO_3	Карбонат кислота	PO_4	Фосфат	III
H_2CiO_3	Силикат кислота	P_2O_7	Пирофосфат	IV
HHO_3	Нитрат к-та	HCO_3	Гидрокарбонат	I

$HClO_4$	Перхлорат к-та	CO_3	Карбонат	II
$HClO_3$	Хлорат к-та	CiO_3	Силикат	II
$HClO_2$	Хлорит к-та	HO_3	Нитрат	I
HClO	Гипохлорид к-та	ClO_4	Перхлорат	I
HCl	Хлорид к-та	ClO_3	Хлорат	I
H_2ClO_4	Хромат к-та	ClO_2	Хлорит	I
$H_2Cr_2O_7$	Дихромат к-та	ClO	Гипохлорид	I
$H_2Cr_3O_{10}$	Трихромат к-та	Cl	Хлорид	I
$H_2Cr_4O_{13}$	Тетрахромат к-та	CrO_4	Хромат	II
$HMnO_4$	Перманганат к-та	Cr_2O_7	Дихромат	II
H_2MnO_4	Манганат к-та	MnO_4	Перманганат	I
H_4MnO_4	Ортоманганат к-та	F	Фторид	I
HF	Фторид к-та	Br	Бромид	I
HBr	Бромид к-та	I	Йодид	I
HI	Йодид к-та	HCr_2O_7	Гидродихромат	
H_3AsO_4	Арсенат кислота	H_2AsO_4	Дигидроарсенат	I
$HBrO_4$	Пербромат	$HAsO_4$	Гидроарсенат	I
HIO_4	Перйодат	AsO_4	Арсенат	III
$HBrO_3$	Бромат	$H_3P_2O_7$	Тригидропирофосфат	I
HIO_3	Йодат	$H_2P_2O_7$	Дигидропирофосфат	II
HBrO	Гипобромит	HP_2O_7	Гидропирофосфат	III
HIO	Гипойодит	P_2O_7	Пирофосфат	IV
HIO_2	Йодит	$HCrO_4$	Гидрохромат	I
$HBrO_2$	Бромит	H_2PO_3	Гидрофосфит	I
H_3PO_2	Гипофосфит	H_2PO_2	Гипофосфит	I

Валентлик	Кимёвий элементлар
I	H , F, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
II	O, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba , Ra
III	B, Al, Ga, In

Моддаларнинг таркиби ва номланиши

№	Моддаларнинг таркиби	Номланиши
1.	Al_2O_3	алюминий оксиди, 4δ, 2π
2.	$Na_2H_2P_2O_7$	натрий дигидропирофосфат, 12δ, 2π
3.	$MgSO_4$	магний сульфат, 6δ, 2 π

4.	$(CuOH)_2CO_3$	Мис (II) гидроксокарбонат, малахит, 9δ, 1π
5.	$Fe_2(SO_4)_3$	Темир (III) сульфат, 18δ, 6π
6.	Al_2S_3	алюминий сульфид, 4δ, 2π
7.	BCl_3	бор хлорид, 3δ ,0π
8.	$MgCO_3$	магний карбонат, 5δ, 1π
9.	BeO	бериллий оксид, 1δ,1π
10.	H_2SO_4	сульфат кислота ,6δ, 2 π
11.	$CaCO_3$	кальций карбонат, 5δ, 1π
12.	H_2SO_3	сульфит кислота 5 δ, 1π
13.	$KMnO_4$	Калийперманганат, 5δ ,3π
14.	H_3PO_4	ортофосфат кислота, 7δ ,1π
15.	$K_2Cr_2O_7$	калий дихромат, 10 δ, 4π
16.	HOOCCOOH	оксалат кислота 6δ, 1π
17.	$Ca_3(PO_4)_2$	кальций фосфат, 14δ 2π
18.	$CaHPO_4$	кальций гидрфосфат, 7δ,1π
19.	$Ca(H_2PO_4)_2$	кальций дигидрофосфат, 14δ, 2π
20.	$(Al(OH)_2)_2CO_3$	алюминий дигидроксокарбонат, 13δ,1π
21.	K_2CO_3	калий карбонат, 5δ, 1π
22.	$Al_2(HPO_4)_3$	Алюминийгидрофосфат, 21δ, 3π
23.	$Al_2(SO_4)_3$	алюминий сульфат, 18δ, 6π
24.	$Ca(OH)_2$	кальций гидроксид, 4δ, 0π
25.	K_2SO_4	калий сульфат, 6δ, 2π
26.	Fe_2O_3	Темир (III) оксид, 4δ, 2π
27.	$Fe_2(HPO_4)_3$	темир (III)гидрофосфат, 21δ, 3π
28.	$LiOH$	литий гидроксид, 2δ
29.	$BaCO_3$	барий карбонат, 5δ, 1π
30.	MgO_2	магний пероксид , 3δ
31.	$Cr_2O_7^{-2}$	дихромат иони ,10δ, 4π
32.	H_2CrO_4	хромат к-та, 6δ,2π
33.	$BaSeO_4$	барий селенат, 6δ, 2π
34.	$FeOHNO_3$	Темир (II).гидроксинитрат, 7δ
35.	$NaHSO_4$	натрий гидросульфат, 6δ, 2π
36.	N_2	Азот, 1δ2π
37.	SO_3	сульфат ангидрид, 3δ, 3π
38.	$HClO_3$	хлорат кислота, 4δ, 2π
39.	$HClO_4$	перхлорат кислота, 5δб 3π
40.	C_2H_2	Ацетилен, 3δ, 2π

41.	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	аммоний дихромат, 16δ, 4π
42.	$K_2Cr_3O_{10}$	калий тирихромат, 14δ, 6π
43.	$Cr_3O_{10}^{-2}$	трихромат иони, 12δ, 6π
44.	$BaCO_3$	Барий карбонат, 5δ, 1π
45.	MgO	Магний оксиди, 1δ, 1 π
46.	$H_2Cr_2O_7$	Дихромат кислота, 10δ, 4π
47.	K_2SO_4	калий сульфат, 6δ, 2π
48.	Fe_2O_3	темир(III).оксид, 4δ, 2π
49.	$Fe_2(HPO_4)_3$	Темир (III).гидрофосфат, 21δ, 3π
50.	LiOH	литий гидроксид, 2δ
51.	MnO_2	пиролюзит
52.	Mn_3O_4	гаусманит
53.	Mn_2O_3	Браунит
54.	$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$	турнбул куки
55.	$Fe_4[Fe(CN._6]_3$	берлин лазури
56.	$(NH_4)_2SO_4*FeSO_4*6H_2O$	Мор тузи
57.	$K_2[Pt(NO_2)_2Cl_2]$	калий дихлородинитроплатина(II)
58.	$[Pt(NH_3)_4NO_2Br](NO_2)_2$	бромнитротетрааминплатина(II)
59.	$K_4[Ni(CN)_4]$	калий тетрацианоникель(0)
60.	$K_2[Be(OH)_4]$	калий тетрагидроксоберилат(II)
61.	$HClO_4$	перхлорат кислота
62.	$HClO_3$	хлорат кислота
63.	$HClO_2$	хлорит кислота
64.	HClO	гипохлорид кислота
65.	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	Гексааминхром (III) хлорид
66.	$[Ag(NH_3)_2]Cl$	диаминкумуш(I) хлорид
67.	H_2SO_3	сульфит кислота
68.	$K_2[CuCl_4]$	калий тетрахлормис(II) хлорид
69.	$H_4P_2O_7$	пирофосфат кислота
70.	H_3PO_3	фосфит кислота
71.	H_3PO_2	гипофосфит кислота
72.	CH_3COOH	сирка кислота
73.	KCNS-	калий роданит
74.	$MgFe_2CuO_4$	оливин
75.	Cu_2S	Мис ялтироғи
76.	$CuSO_4*5H_2O$	мис купороси
77.	$FeSO_4*7H_2O$	темир купороси

78.	$NiSO_4*7H_2O$	никел сульфат
79.	$KAl(SO_4)_2$	алюминий-калийли аччиктош
80.	Na_2CO_3	сода
81.	Na_2SO_4	глаубер тузи, натрий сульфат
82.	TiO_2	титан (IV)оксид
83.	$FeTiO_3$	ильменит
84.	$CaTiO_3$	перовсит
85.	$FeO*Cr_2O_3$	хромтемиртош
86.	H_4MnO_4	ортоманганат кислота
87.	$HMnO_4$	перманганат кислота
88.	H_2MnO_4	манганат кислота
89.	Fe_3O_4	магнит темиртош
90.	Fe_2O_3	гематит, кизил темиртош
91.	$2Fe_2O_3*3H_2O$	кўнгир темиртош
92.	$FeCO_3$	сидерит
93.	FeS_2	пирит

МУНДАРИЖА

СЎЗ БОШИ.....	3
I БОБ. ҚУРИЛИШ КИМЁСИ ФАНИГА КИРИШ. КИМЁНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ ВА АНОРГАНИК БИРИКМАЛАРНИНГ АСОСИЙ СИНФЛАРИ.....	5
1.1 Кимё фани тарихидан қисқача маълумот.....	5
1.2 Кимёнинг асосий тушунчалари.....	6
1.3 Атом-молекуляр таълимот.....	13
1.4 Анорганик бирикмаларнинг мухим синфлари.....	14
2 БОБ. КИМЁ ФАНИНИНГ АСОСИЙ ҚОНУНЛАРИ.....	22
2.1 Моддалар массасининг сақланиш қонуни.....	23
2.2 Каррали нисбатлар қонуни.....	24
2.3 Таркибнинг доимийлик қонуни.....	25
2.4 Эквивалентлар қонуни.....	26
2.5 Авогадро қонуни.....	26
2.6 Ҳажмий нисбатлар қонуни.....	28
3 БОБ. АТОМ ТУЗИЛИШИ НАЗАРИЯСИ ДАВРИЙ СИСТЕМА 3.1 Атом тузилиши назарияси.....	31
3.2 Радиоактивлик.....	32
3.3 Атом тузилишининг планетар модули.....	36
3.4 Водород спектори.....	38
3.5 Квант ва Бор назарияси.....	39
3.6 Электроннинг иккиюзлама табиати.....	42
3.7 Шредингер тенгламаси.....	43
3.8 Атомларнинг электрон формулалари.....	45
3.9 Паули принцепи	47
3.10 Хунд қоидаси.....	48
3.11 Атомда электрон булутларининг структураси энергияни минимумга интилиш принцепи	50
3.12 Атом ядросининг таркиби. Изотоп ва изобарлар.....	56
3.13 Сунъий ядро реакциялари.....	58
3.14 Даврий қонун ва элементлар даврий системаси.....	59
3.15 Даврий системанинг тузилиши.....	61
3.16 Атом тузилиши ва элементлар даврий системаси.....	65
4.БОБ. КИМЁВИЙ БОҒЛАНИШ. МОЛЕКУЛАНИ ТУЗИЛИШИ 4.1. Ковалент боғланиш.....	71
4.2 Ион, метал, водород боғланиш.....	84
5 БОБ. ТЕРМОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР.....	87
5.1 ЭНТРОПИЯ.....	92
5.2. Ёниш реакциясининг иссиқлик эффекти.....	94
6 БОБ. КИМЁВИЙ КИНЕТИКА ВА МУВОЗАНАТ.....	100
6.1 Реакция тезлигининг концентрацияга боғлиқлиги.....	103
6.2 Реакция тезлигига температуранинг таъсири.....	106

6.3 Катализ жараёнлари.....	108
6.4 Кимёвий мувозанат.....	112
7 БОБ. ЭРИТМАЛАР. ЭРИТМАЛАРНИНГ ҲОССАЛАРИ.....	119
7.1. Эритмаларнинг умумий хоссалари.....	120
7.2. Эрувчанлик.....	124
7.3 Осмотик босим.....	125
7.4 Эритманинг буғ босими. Рауль қонуни.....	126
8 БОБ. ЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАР.....	129
8.1 Электролитлар ва электролитик диссоцияланиш.....	129
8.2... Гидролиз жараёнлари.....	134
9 БОБ. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.	139
9.1 Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари.....	139
9.2 Оксидланиш даражаси.....	140
9.3 Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари турлари.....	142
10 БОБ. МЕТАЛЛАРНИНГ УМУМИЙ ҲОССАЛАРИ.....	151
10.1 Металларнинг табиатда учраши.....	152
10.2 Металларнинг олиниш усуллари.....	153
10.3 Металларнинг физик хоссалари.....	154
10.4 Металларнинг кимёвий хоссалари.....	155
10.5 Металларнинг коррозияси ва ундан ҳимояланиш.....	156
10.6 Металларнинг ишлатилиши.....	157
11 БОБ. ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР. 11.1 Гальваник элементлар.....	159
11.2 Электоролиз.Фарадей қонунлари.	171
12 БОБ. I-А ГУРУҲИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ 12.1 Гурух элементларининг умумий хоссалари.....	180
12.2. I ”А” гуруҳ элементларининг бошқа маълумотлари.....	185
13 БОБ. II ”А”А ГУРУҲЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ.....	188
14 БОБ. III-А ГУРУХ ЭЛЕМЕНТЛАРИ.....	200
14.1 Бор ва алюминий хоссалари.....	200
14.1 Галлий группачаси элементлари.....	204
15 БОБ. IV “ А” гуруҳча элементлари.....	209
15.1 Даврий Системанинг IV А гурух элементлари кимёси.....	209
15.2 Кремний хоссалари.....	216
15.3 Германий, қалай, қўрғошин.....	226
16 БОБ. ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ I-Б ГУРУХ ЭЛЕМЕНТЛАРИ.....	235
16.1 Гуруҳ металларнинг таснифи.....	238
17 БОБ. ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ VIII-В ГУРУҲ ЭЛЕМЕНТЛАРИ	240
17.1 Темир, кобальт ва никель	240
17.2 Платина оиласи элементлари	244
18 БОБ. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР	248
19 БОБ. БОҒЛОВЧИ МОДДАЛАР КИМЁСИ АСОСЛАРИ.....	253

19.1. Боғловчи моддаларнинг кимёси.....	254
19.2. Оҳак.....	259
19.3. Портланд цемент.....	264
19.4 Лойсимон минераллар дегидротатцияси.....	273
19.5. Портландцемент клинкерни олиш.....	274
19.5.1. Портландцемент клинкернинг кимёвий ва минерал таркиби.....	275
19.5.2. Клинкер ва портландцемент хусусиятларига турли оксидлар таркибининг таъсири.....	276
19.5.3. Цементли клинкер минераллари.....	277
19.5.4. Цементли клинкернинг модулли характеристикалари.....	280
19.5.5. Цементли клинкер олишнинг физик-кимёвий асослари.....	282
19.5.6. Портландцемент клинкер минералларида изоморфизм.....	285
19.6. Бетон коррозияси ва у билан курашиш усуллари.....	287
19.7. Лой-тупроқли цемент.....	291
19.7.1. Лойтупроқли цемент олиш.....	294
19.7. 2. Кенгаювчи ва кучаювчи цементлар.....	298
19.8. Гипсли боғловчи моддалар.....	300
19.8.1. Гипс дегидратацияси.....	302
19.8.2. Декарбонизация жараёнлари.....	
19.9. Гипс-цемент-пуццоланли боғловчи моддалар.....	311
20 БОБ. ҚУРИЛИШДА ИШЛАТИЛУВЧИ ОРГАНИК БИРИКМАЛАР КИМЁСИ АСОСЛАРИ 20.1. Органик моддалар.....	313
20.2. Полимерлар.....	314
20.3. Ёғоч.....	318
20.4. Битумлар. Қатронлар.....	319
20.5. Лаклар, бўёқлар, юзаки қопламалар.....	322
21 БОБ. ПЛАСТМАССА ВА БОШҚА ПОЛИМЕР МАТЕРИАЛЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХУСУСИЯТЛАРИ 21.1. Полимерларнинг деформатив хусусиятлари ҳақида асосий тушунчалар.....	327
21.2. Полимерлар деформациясининг релаксацион характери.....	330
21.3. Термопластик ва термореактив полимерлар.....	334
21.4. Пластик массалар.....	335
21.5. Елимлар.....	340
21.6. Полимерларнинг кимёвий барқарорлиги, эскириши ва деструкцияси.....	343
21.7. Полимер материалларнинг физиологик фаоллиги ҳақида.....	345
22 БОБ. ҚУРИЛИШ МАТЕРИАЛЛАРИ ОЛИШ УЧУН ТАБИИЙ ХОМАШЁНИНГ КИМЁВИЙ ВА МИНЕРАЛ ТАРКИБИ.....	347
22.1 Карбонатлар.....	349

22.2 Сульфатлар.....	351
22.3 Оксидлар ва гидроксидлар. Лойтупроқ таркибли хомашё.....	352
22.4 Силикатлар.....	353
ГЛОССАРИЙ.....	358
ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ.....	372
ИЛОВАЛАР.....	373

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
I ГЛАВА. ВВЕДЕНИЕ В СТРОИТЕЛЬНУЮ ХИМИЮ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ И КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ	

СОЕДИНЕНИЙ	5
1.1 Краткие сведенения о истории химии.....	5
1.2 Основные понятия химии.....	6
1.3 Атомно-молекулярное учение.....	13
1.4 Классы неорганических соединений.....	15
2 ГЛАВА. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ.....	22
2.1 Закон сохранения массы	23
2.2 Закон кратных отношений.....	24
2.3 Закон постоянства состава.....	25
2.4 Закон эквивалентов.....	26
2.5 Закон Авогадро.....	26
2.6 Закон объемных соотношений.....	28
3 ГЛАВА. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА. ПЕРЕОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА 3.1 Теория строения атома.....	31
3.2 Атомная масса и велечины.....	31
3.3 Составные части атома.....	32
3.4 Понятие о квантовых лучах.....	35
3.5 Волновые свойства частиц.....	36
3.6 Взаимосвязь массы и энергии.....	37
3.7 Квантовая механика. Уравнение Шредингера.....	40
3.8 Обяснение строение атома водорода квантовой-механикой.....	45
3.9 Квантовые числа в атоме.....	48
3.10 Энергия ионизации и способность принимать электронов.....	52
3.11 Переодический закон и переодическая система элементов.....	55
3.12 Переодическая система Д.И.Менделеева.....	57
3.13 Строение атома и система элементов.....	61
4.ГЛАВА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ. 4.1. Ковалентная связь.....	68
4.2 Ионная, металлическая и водородная связь.....	81
5 ГЛАВА. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	84
5.1. Теплота растворения.....	92
6 ГЛАВА. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ.....	96
6.1 Влияние концентрации на скороть реакции.....	100
6.2 Влияние температуры на скороть реакции	103
6.3 Каталитические процессы.....	105
7 ГЛАВА. РАСТВОРЫ. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.....	117
7.1. Общие свойства растворов.....	118
7.2. Растворимость.....	123
7.3 Осмотическое давление.....	124
7.4 Давление насыщенного пара и законы Рауля.....	125
8 ГЛАВА. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	127

8.1 Процессы гидролиза.....	131
8.2 Электролиты и электролитическая диссоциация.....	136
9 ГЛАВА. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	137
9.1 Окислительно-восстановительные реакции.....	137
9.2 Степень окисления.....	138
9.3 Виды Окислительно-восстановительных реакций	140
10 ГЛАВА. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ.....	149
10.1 Нахождение металлов в природе.....	150
10.2 Получение металлов.....	151
10.3 Физические свойства металлов.....	152
10.4 Химические свойства металлов	153
10.5 Коррозия металлов и методы защиты	154
10.6 Применение металлов.....	155
11 ГЛАВА. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ, РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ. ГАЛВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ. ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ 11.1 Гальваник элементлар.....	156
11.2 Электролиз. Электролиз растворов и сплавов. Законы Фарадея. Коррозия металлов.....	169
11.3 Электролиз.....	176
12 ГЛАВА. ЭЛЕМЕНТЫ I-A ГРУППЫ 12.1 Элементы I-A группы.....	178
12.2. Свойства элементов I-A группы.....	183
13 ГЛАВА. ЭЛЕМЕНТЫ II-A ГРУППЫ 13.1 Элементы II a группы переодической системы.....	186
14 ГЛАВА. ЭЛЕМЕНТЫ III-A ГРУППЫ.....	198
14.1 Элементы подгруппы галлия.....	202
15 ГЛАВА. Элементы IV “ A” ГРУППЫ..... .	206
15.1 Химия элементов IV A группы переодической системы. Применение углерода, кремния в производстве строительных материалов.	206
15.2 Химия кремния.....	214
15.3 Германий, олово, свинец.....	224
16 ГЛАВА. ЭЛЕМЕНТЫ I-B ГРУППЫ ПЕРЕОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	235
16.1 Медь, серебро, золото.....	238
17 ГЛАВА. ЭЛЕМЕНТЫ VIII-B ГРУППЫ 17.1 Элементы семейства платины	240
18 ГЛАВА. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЕ	244
19 ГЛАВА. ОСНОВЫ ХИМИИ ВЯЖУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ.....	250

19.1. Общие физико-химические свойства вяжующих веществ.....	251
19.2. Известь.....	256
19.3. Портланд цемент.....	261
19.4. Коррозия бетона и способы предотврощение от него.....	270
19.5. Цемент с содержанием глины.....	275
19.6. Гипсовые вяжущие вещества.....	278
19.7. Гипс-цемент-пуццолановые вяжующие вещества.....	280
20 ГЛАВА. ОСНОВЫ ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ 20.1. Органические соединение.....	281
20.2. Полимеры.....	283
20.3. Древесина	287
20.4. Битумы.....	288
20.5. Лаки, краски, наружные покрытия.....	291
21 ГЛАВА. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС И ДРУГИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 21.1. Деформационные свойства полимер.....	296
21.2. Деформационные и релаксационные характеристика полимеров.....	299
21.3. Термопластичные и термореактивные полимеры.....	303
21.4. Пластические массы.....	305
21.5. Клеи.....	309
21.6. Химическая устойчивость, старение и деструкция полимеров.....	313
21.7. Физиологическая активность полимерных материалов.....	315
22 ГЛАВА. СОСТАВ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	316
22.1 Карбонаты.....	318
22.2 Сульфаты.....	320
22.3 Оксиды ва основания. Глинистое сырье.....	321
22.4 Силикаты.....	322
22.5 Итоговые размеры кремний-кислородных силикатов.....	325
22.6 Другие размеры кремний-кислородных силикатов	326
23 ГЛАВА. ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ 23.1. Дегидратация гипса. Гипсовые связующие.....	331
23.2. Процессы декарбонизации.....	335
23.3. Декарбонизации глинистых минералов.....	340
23.4. Получение клинкера портландцемента.....	341
23.4.1.Химический и менеральный состав клинкера.....	341
23.4.2. Влияние различных оксидов на свойства клинкера и портландцемента.....	343
23.4.3. Минералы для цементного клинкера.....	344
23.4.4. Модулные характеристики цементного клинкера.....	348
23.4.5. Физико-химические основы получения цементного клинкера.....	349

23.4.6.Изоморфизм минерала портландцементного клинкера.....	353
23.5. Получение глинистого цемент	354
23.6. Расширяющие и усиливающие цементы.....	358
ГЛОССАРИЙ.....	360
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	363
ПРИМЕЧАНИЕ.....	365