**IV Mühazirə**

**Dövri qanun. Mendeleyevin dövri sistemi – element atomlarının elektron quruluşuna görə təbii təsnifat kimi. Mozli qanunu. Oksidləşmə - reduksiya reaksiyaları və onların tərtib üsulları**

Hər bir elm müəyyən təcrübi faktların və məlumatların toplanması ilə başlayır. Zaman keçdikcə onların sayı çoxalır və müəyyən müddətdən sonra onların ümumi bir sistematikasının yaradılmasına ehtiyac yaranır. XIX əsrin əvvəllərində bir çox elm sahələri kimi kimya elmi də sürətlə inkişaf etməyə başlamışdır. O dövrdə alimlərin qarşısında duran əsas problemlərdən biri də, məlum olan elementlərin ümumi bir sistematikasının yaradılması idi. Lakin o dövrdə atomun quruluşu məlum deyildi. Eyni zamanda elementlərin əksəriyyətinin atom kütləsi düzgün təyin olunmamışdı, atom kütləsi ilə ekvivalent kütlə arasındakı fərq məlum deyildi, məlum olan elementlərin sayı da çox az idi ki, bunlar da elementlərin ümumi sistematikasının yaradılmasında müəyyən çətinliklər yaradırdı. Çünki quruluşu məlum olmayan, vəsfi və miqdari cəhətdən tam xarakterizə olunmayan sistemlər haqqında fikir söyləmək olduqca çətin idi. Məhz buna görə də elementlərin dövri sisteminin kəşfi, o dövrdə elmin ən böyük nailiyyətlərindən biri hesab edilirdi. Lakin zaman keçdikcə biz elementlərin dövri sisteminin ilk tərtibatçılarının qarşılaşdıqları çətinlikləri unuduruq ki, bu da insanlığa “xas olan xüsusiyyətlərdən” biridir.

XIX əsrdə məlum olan elementlərin hamısının atom kütləsi dəqiq məlum olmasa da, bəzi elementlərin kimyəvi və fiziki xassələri arasında çox böyük oxşarlıqların olması müşahidə edilmişdir. Odur ki, bu faktlara istinad edərək bir çox alimlər kimyəvi elementlərin müəyyən bir sistematikasını yaratmaq və onların xassələrinin müqayisəli şəkildə öyrənilməsi məsələsini qarşılarına bir məqsəd kimi qoymuşlar. Belə şəxslərdən biri də alman kimyaçısı Debreyner olmuşdur. O, 1829-cu ildə ilk dəfə elementlərin kimyəvi xassələri ilə atom kütlələri arasında əlaqə olması fikrini irəli sürmüş və kimyəvi xassəcə oxşar olan elementləri qruplaşdıraraq elementlərin üçlüklərini (triadalarını) tərtib etmişdir:

Li Ca Cl S

Na Sr Br Se

K Ba J Te və s.

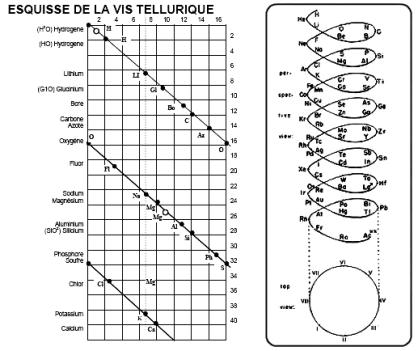
Bu triadaların ən xarakterik xüsusiyyətlərindən biri də ondadır ki, triadanın orta həddindəki elementin atom kütləsi digər iki qonşu elementin atom kütlələrinin cəminin təxminən yarısına bərabərdir: 7(Li) + 39(K) = 46 : 2 = 23(Na). Sonralar Dyuma belə asılılığı karbohidrogen radikalları sırasında da müşahidə etmişdir:



Bu sıradan görünür ki, bir radikaldan digərinə keçid radikalların molekul kütləsinin 14 vahid artması ilə müşayiət olunur. Göründüyü kimi, Debreyner triadalarında müşahidə edilən qanunauyğunluq karbohidrogen radikalları sırasında da müşahidə edilir. Bu faktlar isə onu göstərirdi ki, atom (molekul) kütlələri ilə kimyəvi xassə arasında müəyyən əlaqə var. Lakin bu əlaqə o dövr üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb etməmişdir.

1862-ci ildə isə fransız alimi de Şankurt şaquli vəziyyətdə yerləşən silindirin oxu ilə bucaq əmələ gətirən, paralel xətlər boyunca elementləri atom kütlələrinin artması ardıcıllığı üzrə sıraya düzmüşdür (şək.7.1). O, elementlərin bu cür düzülüşünü yaratmaqla belə bir qanunauyğunluq müşahidə etmişdir ki, atom kütlələri bir - birindən 16 vahid və ya 16-nın tam ədədlərə misli qədər fərqlənən elementlər bir şaquli xətlər boyunca yerləşir. Şəkildən göründüyü kimi, paralel xətlərdə yerləşən və biri digərinin üzərində mövqe tutan bəzi elementlərin (məsələn, N, P; O, S və s.) xassələri doğurdan da oxşardır. Beləliklə, de Şankurt belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, elementlərin xassəsi onların atom kütləsindən asılıdır. Lakin o, elementlərin xassəsi ilə atom kütlələri arasındakı dövrülüyü müşahidə edə bilməmişdir.





*Şəkil 7.1. de Şankurtun tərtib etdiyi spiral*

1963-cü ildə isə ingilis alimi C.Nülends kimyəvi elementlərin bir çoxunu oxşar xassələrinə görə yeddilik qruplarına ayırmış və onları bir-birinin altında yerləşdirmişdir:

Li Be B C N O F

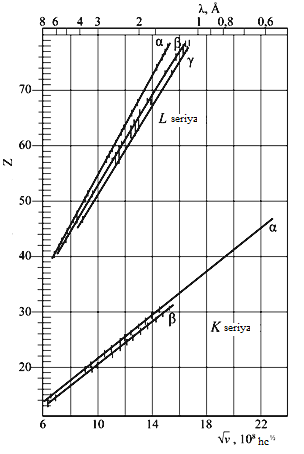
Na Mg Al Si P S Cl və s.

Elementlərin bu cür düzülüşündə o, müşahidə etmişdir ki, hər yeddi elementdən sonra gələn VIII elementdə onların xassələri təkrar olunur. Nülends elementlərin bu qayda ilə təsnifatını “oktav qanunu” adlandırmışdır. Lakin oktav qanunu məlum olan elementlərin yalnız bir qrupunu əhatə edirdi. Digər tərəfdən, oktavlarda Cr, Mn, Fe kimi elementlər bir-birinə oxşar olmayan sırada yerləşirdi. Məhz buna görə də, bu qanun Nülendisin müasirləri tərəfindən qəbul edilməmişdi. Hətta onun müasirlərindən biri “elementləri əlifba sırası ilə düzməmisən ki?” deyə istehza ilə ondan soruşmuşdur.

Nəhayət 1869-cu ildə bir-birindən xəbərsiz rus alimi D.Mendeleyev və alman alimi L.Meyer kimyəvi elementlərin təsnifatını yaratmaq üçün onların atom kütləsinə əsaslanaraq elementlərin atom kütlələrinin artması üzrə olan ümumi sırasında xassələrin dəyişməsinə əsaslanan müvafiq cədvəllər tərtib etmişlər. Başqa sözlə, hər iki alim elementlərin xassələrinin onların atom kütləsindən asılı olan dövri funksiya olmasını söyləmişlər. Lakin L.Meyer cədvəli bir sıra məsələləri müsbət həll etsə də, bəzi nöqsan cəhətlərinə görə heç də, Nülends cədvəlindən fərqlənmirdi. Məsələn, onun cədvəlində kimyəvi elementlərin xassələrinin atom kütləsindən asılılığı qeyd olunsa da, bunun dövri surətdə dəyişməsi qanunauyğunluğu ifadə edilməmişdir və s. Mendeleyevə qədər adı çəkilən və çəkilməyən alimlərin heç birinin verdikləri təsnifat məlum kimyəvi elementlərin hamısını əhatə etməmişdir. Kimyəvi elementlərin ilk bitkin elmi sistemini verən, təsnifatını yaradan, oxşarlıqlarının ümumi qanunauyğunluğunu müəyyən edən D.Mendeleyev olmuşdur. O, təbiətin ümumi qanunlarından birini (kəmiyyətin keyfiyyətə keçid qanununu) – dövri qanunu kəşf etmiş və ona əsasən elementlərin dövri sistemini tərtib etmişdir. Mendeleyev kəşf etdiyi dövri qanun və dövri sistemin məzmunundan irəli gələn məntiqi nəticələrə istinad edərək o zaman hələ məlum olmayan bir neçə elementin mövcudluğu, xassələri və dövri sistemdə tutduğu mövqe haqqında əvvəlcədən məlumat vermişdir ki, onlar da sonralar böyük dəqiqliklə təsdiq olunmuşdur.

Mendeleyevin kəşf etdiyi dövri qanun öz müasirləri tərəfindən qəbul olunsa da, onun bəzi anomaliyaları var idi. Belə ki, dövri qanuna görə bəsit və mürəkkəb maddələrin xassələri kimyəvi elementlərin atom kütləsindən asılıdır. Məhz buna görə də, müxtəlif fiziki və kimyəvi xassəyə malik, lakin atom kütlələri eyni olan iki element ola bilməz; çünki yuxarıda qeyd edildiyi kimi, elementlərin xassələri atom kütləsindən asılı olan dövri funksiyadır. Lakin dövri sistemdə atom kütlələrinin artması sırası ilə düzülən elementlər sırasında bu ardıcıllıq bəzən pozulmuşdur. Məsələn, kobalt (58,9), və nikeldə (58,7), tellur (127,6) və yodda (126,9). Mendeleyev o dövrdə belə fərz edirdi ki, bu elementlərin atom kütlələri düzgün təyin olunmayıb. Lakin onun bu fikri sonralar təsdiq olunmamışdır. Digər tərəfdən, nadir torpaq elementlərin və təsirsiz qazların da, dövri sistemdə yerləşdirilməsi problemi öz həllini tapmamışdır. Bundan başqa, radioaktiv parçalanma məhsullarının tədqiq olunması nəticəsində məlum olmuşdur ki, kimyəvi cəhətdən bir-birindən fərqlənməyən, ancaq atom kütlələri ilə fərqlənən bir neçə element, məsələn, bir neçə qurğuşun, bir neçə torium var. Beləliklə, tədricən aydın oldu ki, kimyəvi elementlər prinsipcə bir-birindən yalnız atom kütlələrinə görə deyil, o dövrdə məlum olmayan xassələrinə görə də fərqlənirlər.

1913-cü ildə ingilis alimi Mozli məlum olan bəzi elementlərin xarakterik rentgen spektrlərinin dalğa ədədinin atom nüvə yükündən asılılığını öyrənərək müəyyən etmişdir ki, atomun müvafiq rentgen spektr xətlərinin dalğa ədədinin kvadrat kökü, onun nüvə yükünün (Z) xətti funksiyasıdır: = R(Z – b); burada – dalğa ədədi, R – Ridberq sabiti, Z – protonların sayı, b – ekranlaşma sabitidir (şəkil 7.2).



*Şəkil 7.2. Mozli qrafiki. Hər bir elementdə müşahidə olunan iki müxtəlif tezlikli xətlər*

Bundan başqa, Mozlinin kəşfi dövri sistemin bir sıra məsələlərinin həlli üçün də ilkin zəmin yaratmışdır. Məsələn, onun tərtib etdiyi elementlər sırasından aydın olmuşdur ki, neodiumdan sonra gələn, hələ kəşf edilməmiş 61-ci element və lüteşiumdan sonra isə 72-ci element yerləşməlidir. Lakin Mozlinin kəşfinə əsasən lantanoidlərin və təsirsiz qazların dövri sistemdə yerləşdirilməsi məsələsi, dövri sistemdə bir elementdən digərinə tədricən keçdikdə, bütün hallarda nüvə yükləri bir vahid dəyişdiyi halda s- və p- elementləri sırasında kimyəvi xassənin kəskin dəyişməsinin, d- və f- elementləri sırasında isə bu dəyişikliyin cüzi olmasının və ayrı-ayrı dövrlərdə müxtəlif sayda elementlərin yerləşməsinin səbəblərini izah etmək mümkün olmamışdır. Bütün bu məsələlər kompleksi isə yalnız dövri sistemin elektron nəzəriyyəsinin əsasları işlənib hazırlandıqdan sonra öz həllini tapmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, elementlərin dövri sisteminin quruluşu, onların “düzülmə” ardıcıllığı atomda energetik səviyyələrin quruluşundan irəli gəlir.

**Oksidləşmə - reduksiya reaksiyaları və onların tərtib üsulları**

Doğma planetimiz olan Yerdə həyatın mövcudluğu ( təminatı) bir- birindən asılı olmayan iki proseslə əlaqədardır. Onlardan biri Günəşdən gələn enerjinin xlorofil tərəfindən udularaq fotokimyəvi enerjiyə çevrilməsi və nəticədə və O – dan üzvi maddələrin və sərbəst oksigenin sintez prosesidir; bu proses endotermik prosesdir. Fotosintez nəticəsində atmosferin ilkin tərkib hissələri də dəyişmişdir. Belə ehtimal olunur ki, atmosferin ilkin tərkibli , S , və s. qazlardan təşkil olunmuşdur.

Fotosintez prosesi canlı aləmin təşəkkül tapmasına və onun inkişaf edərək ən mükəmməl canlı varlıq formasına çevrilməsinə səbəb olmuşdur.

İkinci proses isə üzvi maddələrin ( yağların, zülalların, karbohidratların və s.) bioloji oksidləşməsidir ki, bu proses də ekzotermik prosesdir; o canlı orqanizm üçün enerji mənbəyidir. Çünki bu proses nəticəsində qida maddələrinin kimyəvi enerjisi digər enerji növlərinə çevrilir ki, bu da canlıların həyat fəaliyyətinin təmini üçün ən vacib proseslərdən biridir.

Hər iki proses oksidləşmə - reduksiya prosesidir. Məhz buna görə də onun daha dərindən təhlil edilərək öyrənilməsi həm nəzəri, həm də praktiki cəhətdən böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu prosesin təhlilinə keçməmişdən əvvəl müəyyən anlayışların təhlil edilməsi metodik baxımdan daha məqsədəuyğundur.

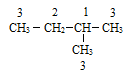
**Oksidləşmə dərəcəsi.** Oksidləşmə dərəcəsi elementlərin molekuldakı şərti yüküdür. Onun təyin olunması zamanı bütün kimyəvi birləşmələrin yalnız ionlardan təşkil olunduğu fərz olunur ( qəbul edilir). Elementlərin oksidləşmə dərəcəsi müsbət, mənfi və sıfır qiymətlər ala bilər. Kimyəvi birləşmələrdə ayrı – ayrı elementlərin oksidləşmə dərəcələrinin cəbri cəmi, həmişə sıfra bərabərdir.

**Valentlik.** Bir elementin müəyyən sayda digər elementi özünə birləşdirmək “qabiliyyətini” xarakterizə etmək üçün valentlik anlayışından fadə olunurdu. Daha doğrusu, elementin özünə birləşdirdiyi və ya əvəz etdiyi hidrogen atomlarının sayı həmin elementin valentliyi hesab olunurdu. Məsələn:

LiH , , , və s.

**Valentlik: 1 2 3 4**

Lakin sonralar məlum olmuşdur ki, bu yaxınlaşma heç də, həmişə həqiqətə müvafiq gəlmir. Məsələn,



Bu birləşmədə karbon atomlarının valentliyi, yuxarıda qeyd olunan yaxınlaşmaya əsasən bir, iki və üç olmalı idi ki, bu da həqiqəti əks etdirmirdi.



Valent rabitələri metoduna görə elementin valentliyi onun əmələ gətirdiyi kimyəvi rabitələrin sayına bərabərdir ( və ya sayını ifadə edir); buna görə də, elementlərin valentliyini göstərən ədəd (+) və ya ( - ) işarə daşımır. Odur ki, bir sıra bəsit maddələrin sərbəst halda valentliklərinin sıfra bərabər olması haqqında fikir yürütmək yanlışdır. Məsələn, , , və kimi bəsit maddələrin valentliyi, uyğun olaraq 1, 2 və 3 - ə bərabərdir.

Hazırda oksidləşmə - reduksiya prosesinin mahiyyəti elektron nəzəriyyəsi ilə izah edilir. Bu nəzəriyyəyə əsasən kimyəvi reaksiyalarda atom, ion və molekulun özündən elektron verməsi ilə əlaqədar olan proses oksidləşmə, əksinə onların özünə elektron birləşdirməsi ilə gedən proses isə reduksiya adlanır. Oksidləşmə və reduksiya prosesləri vahid bir prosesin iki hissəsidir. Yəni reduksiya olmadan oksidləşmə və ya əksinə, oksidləşmə olmadan reduksiya gedə bilməz. Kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı elektron qəbul edən maddələr oksidləşdiricilər, əksinə, elektron verən maddələr isə reduk-siyaedicilər adlanır. Beləliklə, oksidləşmə - reduksiya prosesində reduksiyaedicinin müəyyən sayda elektronu oksidləşdiriciyə keçir.Nəticədə reduksiyaedici oksidləşir, oksidləşdirici isə reduksiya olunur. Oksidləşdiricilər və reduksiyaedicilər kimyəvi elementlər, sadə və mürəkkəb ionlar ola bilər. Mürəkkəb ionların oksidləşmə-reduksiya prosesinə olan “münasibəti” mərkəzi atomun oksidləşmə dərəcəsinin xarakteri ilə müəyyən edilir. Mərkəzi atomun ən yüksək müsbət oksidləşmə dərəcəsinə müvafiq gələn ionlar (, , və s.) yalnız oksidləşdirici xassəyə malik olur.

Bəzi elementlər kimyəvi birləşmələrdə bir neçə stabil oksidləşmə dərəcəsi göstərir. Məs., kükürd atomu -1, -2, +4, +6 . Belə hallarda ən kiçik oksidləşmə dərəcəsinə (məs., -2) mvafiq gələn birləşmələr yalnız reduksiyaedici xassə göstərə bilər. Elementin ən yüksək oksidləşmə dərəcəsinə uyğun gələn birləşmələri isə yalnız oksidləşdirici, orta oksidləşmə dərəcəsinə müvafiq gələn birləşmələr isə şəraitdən asılı olaraq həm oksidləşdirici, həm də reduksiyaedici ola bilər.

**Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları tənliklərinin tərtibi.** Bu məqsədlə adətən iki üsuldan istifadə olunur:1)elektron balansı üsulu; 2) ion-elektron üsulu. Hər iki üsulun mahiyyəti eyni bir prinsipə əsaslanır:reduksiyaedicinin verdiyi elektronların sayı, oksidləşdiricinin qəbul etdiyi elektronların sayına bərabər olmalıdır.

Elektron- balansı üsuluna əsasən oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları tənliklərini tərtib etmək üçün aşağıdakı mərhələlərdən istifadə olunur: öncə reaksiyanın molekulyar tənliyi tərtib olunur və reaksiyanın getmə istiqaməti oxla göstərilir. Məsələn:

+ K + + + + +O



Sonra oksidləşmə dərəcəsini dəyişən atom və ya atom qrupları müəyyən edilib proses nəticəsində onların malik olduğu oksidləşmə dərəcəsi onların kimyəvi işarələrinin üstündə qeyd olunur və oksidləşmə və reduksiya proseslərini əks etdirən yarım elektron tənlikləri tərtib olunur:

– 2 2

+ 5 5

Oksidləşmə zamanı verilən elektronların sayı, reduksiya zamanı alınan elektronların sayına bərabər olmadığından oksidləşdirici və reduksiyaedicilər üçün kiçik ədədlərdən ibarət müvafiq əmsallar seçilir. Yuxarıda nəzərdən keçirilən yarım reaksiya tənliyində reduksiyaedici üçün münasib kiçik əmsal oksidləşdiricinin qəbul etdiyi, oksidləşdirici üçün isə reduksiyaedicinin verdiyi müvafiq elektronların sayını göstərən ədədlərdir:

**– 2 2 5**

**+ 5 5 2**

Sonra bu əmsallar reaksiya tənliyində oksidləşdirici və reduksiyaedicinin qarşısında yazılır və beləliklə tənliyin hər iki tərəfi bərabərləşdirilir ki, bununla da ox işarəsi bərabərlik işarəsi ilə əvəz olunur:

5 ZnS + 2KMn + = 5S + 2 MnS+ + 5 + 8O

**İon-elektron üsulu.** Bu üsul adətən elektrolit məhlulları qarışığında gedən oksidləşmə-reduksiya prosesinə tətbiqi ilə məhdudlaşır. Bu metoda əsasən də oksidləşmə-reduksiya reaksiyasını tərtib etmək üçün öncə reaksiyanın molekulyar tənliyi yazılır. Məsələn:

KMn+  **+** HN + Mn + K N+ O

Sonra reaksiyanın qısa ion tənliyi tərtib olunur:

+ + + O

Bu ion tənliyinə əsasən oksidləşmə və reduksiya proseslərini əks etdirən məxsusi yarım reaksiya tənlikləri yazılır:

+ 8 + 4 O

O +

Tərtib olunan yarım reaksiyaların sol və ya sağ tərəfindəki yükləri bərabərsizləşdirmək üçün onlara müəyyən sayda elektron əlavə olunur:

+ 8 + 4 O 5 2

O + 2 5

Sonra birinci yarım reaksiya tənliyinin hər iki tərəfi 2-yə, ikinci yarım reaksiyanın hər iki tərəfi isə 5 -ə vurulur:

+ 16 + 8 O

O +

Və nəhayət oxşar hədləri islah etməklə yarım reaksiya tənlikləri tərəf-tərəfə toplanır:

+ + 6 + O

Bu ion tənliyindən molekulyar tənliyə keçmək üçün hər bir aniona uyğun gələn kation və hər bir kationa müvafiq gələn anion seçilir və onlar birləşdirilərək reaksiyanın molekulyar tənliyi tərtib olunur:

2KMn+ **+ 6** HN + + 2K N+ O

İon- elektron metodunun mahiyyətinin daha yaxşı mənimsənilməsi üçün aşağıda bir neçə nümunə verilmişdir:

+ 3S + 4 S + + 3 S+ 4O



+ 14+ 6 2 + 7O 6 2 1

+ O - 2 + 2 2 6 3

**2.** 3 + 28 HN + 4O 6 As + 9S+28 NO



20 O - 22 As+ 3 + 4 28 3

+ 4 + 3 NO + 2 O 3 28

**3.** 2 Cr + 2+ 4 KOH 2 + 8 O

Cr + 5 Cr + 4 O 3 2

+ 2 2 2 3