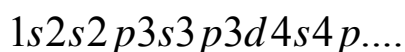
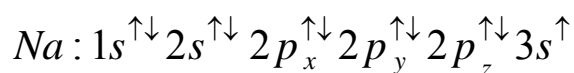
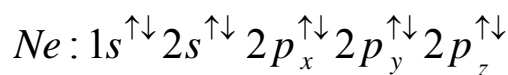
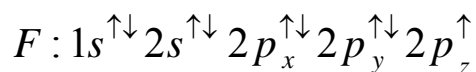
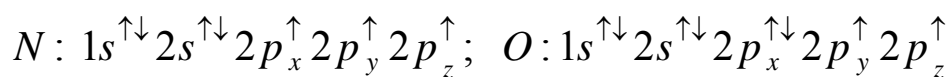
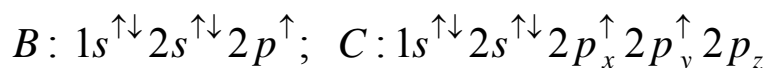
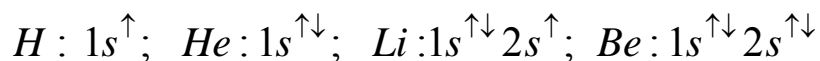


Mühazirə 9. MENDELEYEV CƏDVƏLİNİN KVANT KİMYƏVİ İZAHİ

XIX əsrin ortalarında elmə çoxlu sayda kimyəvi element məlum idi. Belə bir təbii sual yaranır. Bu elementlərin xassələri arasında müəyyən bir əlaqə var, yoxsa onlar bir-birilə təsadüfən bağlıdırlarmı? 1969-cu ildə Mendeleyev məlum elementləri atom kütlələrinin artma sırası ilə düzərək, müəyyən etdi ki, elementlərin müəyyən sayından sonra onların xassələrində periodiklik müşahidə olunur. Həmin dövrdə fizika və kimya sahəsindəki məlum elmi biliklər əsasında cədvəldəki qanunauyğunluqları izah etmək mümkün deyildir. Mendeleyev cədvəlinin izahı yalnız kvant mexanikası yarandıqdan sonra mümkün oldu. Məlumdur ki, hidrogenəbənzər atomların enerjisi yalnız baş kvant ədədindən asılıdır. Çoxelektronlu atomların elektronlarının enerjisi isə baş kvant ədədi ilə yanaşı, həm də orbital kvant ədədindən asılıdır. Müəyyən edilib ki, enerjinin baş kvant ədədindən asılılığı orbital kvant ədədindən asılılığına nisbətən daha kəskindir. Ona görə baş kvant ədədi n -ə bərabər bütün enerji səviyyələri orbital kvant ədədindən asılı olmayaraq baş kvant ədədi $n + 1$ olan səviyyələrdən aşağıda yerləşir. Bu faktdan istifadə edərək elektronların elektron təbəqələrini doldurması üçün aşağıdakı ardıcılığı yaza bilərik:



Belə ardıcılıq ideal dolma ardıcılığı adlanır. Bu ardıcılıqdan istifadə edərək elementlərin elektron konfigurasiyalarını yazaq:



Göründüyü kimi *Be*-un və *Ne*-nun elektron təbəqələri elektronlar tərəfindən tamamilə tutulmuşdur. 11-ci elektron *Na* atomunun $3s$ orbitalında yerləşir. Görünür ki, *Na* və *Li* – un elektron konfigurasiyasında oxşarlıq var. Yəni, hər 2 konfigurasiyada dolmuş təbəqələrdən kənardə s orbitalda 1 dənə elektron yerləşir. Belə elektrona atomun valent və ya optik elektronu deyilir. Atomun əksər kimyəvi və optik xassələri bu elektronla əlaqədardır. Deməli, *Li* və *Na*-un xassələrində oxşarlıq olmalıdır. Təcrübi faktlar bunu təsdiqləyir. Qeyd edək ki, digər qələvi metal atomlarının elektron konfigurasiyası da *Li* və *Na*-a bənzəyir. Yəni, onların xassələrində də oxşarlıq olmalıdır. Eyni sözləri *Be* və *Mg* üçün də demək olar. Hər iki halda konfigurasiya s təbəqəsinin dolması ilə qurtarır, onların xassələrində də oxşarlıq müşahidə olunur. Bu cür oxşarlıq Mendeleev cədvəlində bütün qruplar üzrə müşahidə edilir. Beləliklə, Pauli prinsipi və Hund qaydalarından istifadə etməklə elementlərin xassələrindəki periodikliyi izah etmək olar. İdeal dolma ardıcılığı *Ar* atomuna qədər ödənilir. *Ar* atomunda $3p$ təbəqəsi tamamilə dolur və ideal dolma ardıcılığına əsasən *K* atomunun 19-cu elektronu $3d$ təbəqəsində olmalıdır. Lakin təcrübələrlə müəyyən edilib ki, bu elektron $4s$ təbəqəsində yerləşir. Qeyd edək ki, 19-cu elektronun $3d$ -də yerləşməsi qələvi metal atomlarının xassələrindəki oxşarlığı pozardı. Müəyyən edilib ki, $4s$ təbəqəsindəki elektronun enerjisi $3d$ -dəki elektronun enerjisindən kiçikdir. Qurma prinsipinə əsasən elektronlar əvvəlcə az enerjili təbəqəni doldurmalıdır. Beləliklə, *K*-dan başlayaraq ideal dolma ardıcılığı ödənilmişdir. Kənaraçıxmaları müəyyən etmək üçün Kleçkovski tərəfindən aşağıdakı iki qayda verilmişdir ($n + \ell$ qaydası).

1. Elektron təbəqələrinin elektronlar tərəfindən tutulması $n + \ell$ kəmiyyətinin artmasına uyğun baş verir. Yəni, $n + \ell$ -i kiçik olan təbəqə daha tez dolur.
2. Əgər 2 təbəqə üçün $n + \ell$ kəmiyyəti eyni olarsa, onda n -i kiçik olan təbəqə daha tez dolur.

Bu qaydalardan istifadə etdikdə məlum olur ki, $3d$ təbəqəsi üçün $n + \ell = 5$ olur. $4s$ təbəqəsi üçün $n + \ell = 4$ olur. Deməli, $4s$ tez dolmalıdır.

$3d$ və $4p$ təbəqəsi üçün uyğun olaraq $n + \ell = 3 + 2 = 5$ $n + \ell = 4 + 1 = 5$, ona görə də $3d$ tez dolur və s.

Bu qaydalardan istifadə etməklə Mendeleyev cədvəlində dövrlərdə olan təbəqələr ardıcılığı aşağıda verilib.

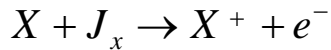
Dövrələr	Elektron halları	Kimyəvi elementlərin sayı
1	$1s^2$	2
2	$2s^2 2p^6$	8
3	$3s^2 3p^6$	8
4	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	18
5	$5s^2 5d^{10} 5p^6$	18
6	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	32
7	$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 \dots$	--

Cədvəldən görüldüyü kimi bütün dövrlər s təbəqəsinin dolması ilə başlayır və p təbəqəsinin dolması ilə qurtarır. VII dövr elementlərin sayı cədvəldə göstərilməyib. Bu onunla əlaqədardır ki, həmin dövrdə elementlərin sayı tapılmayıb. Ümumiyyətlə, Mendeleyev cədvəlinin sonlu olub, olmaması məsələsi mübahisəlidir. Beləliklə, kvant mexanikası prinsiplərindən istifadə etməklə Mendeleyev cədvəlində elementlərin xassələrindəki periodikliyi, cədvəlin dolma ardıcılığı izah oluna bilər.

ATOMLARIN İONLAŞMA POTENSİALI, ELEKTROMƏNFİLİYİ VƏ ELEKTRONA HƏRİSLİYİ

Elementin bir çox xassələri ondan elektron qoparmağa sərf olunan və atomun özünə elektron birləşdirərkən ayrılan enerjinin qiymətləri ilə

səciyyələndirilə bilinir. Neytral atomdan elektron qoparmaq üçün tələb olunan enerjiyə atomun ionlaşma enerjisi deyilir. İonlaşma enerjisi J_x ilə işarə edilir:



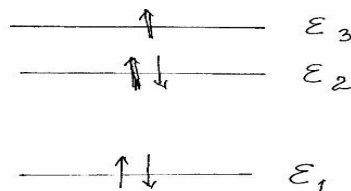
İonlaşma enerjisi elektronvoltlarla (eV) hesablanır. 1 eV elektronun elektrostatik sahədə potensiallar fərqi 1 V olan iki nöqtə arasında yerini dəyişərkən elektrik sahəsinin gördüyü işdir:

$$A = qU = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ c} = 1 \text{ eV}$$

$$1 \text{ MeV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ c}$$

Elektronun ionlaşma enerjisinə bərabər enerji əldə etmək üçün keçməli olduğu potensiallar fərqi nəzərə almaqla ionlaşma enerjisinə ionlaşma potensialı da deyilir. İonlaşma potensialının qiyməti təcrübi faktlar əsasında, eləcə də nəzəri olaraq təyin oluna bilər. Atomun optik spektrinin qısa dalğalı sərhəddində keçidin tezliyi məlum olarsa, Bor postulatından istifadə etməklə ionlaşma enerjisini $J_x = h\nu$ kimi təyin etmək olar. İonlaşma enerjisini təcrübi olaraq atomun elektronlar tərəfindən bombardıman edilməsi, fotohəyəcanlanma üsulları ilə də təyin etmək olar.

İonlaşma potensialı nəzəri olaraq Xartri-Fok metodundan da tapıla bilər. Bu metoddan istifadə edərək atomun enerji səviyyələri tapılır, elektronlar ən aşağı səviyyədən başlayaraq, spinləri antiparalel olmaqla bu səviyyələrdə yerləşdirilir. Elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı səviyyənin enerjisi əks işarə ilə ionlaşma potensialına bərabər olur:



$$J_x = -\varepsilon_3$$

Hidrogenəbənzər atomların əsas halında enerjisi əks işarə ilə ionlaşma potensialına bərabər olur:

$$J_x = \frac{mz^2 e^4}{2\hbar^2 \cdot n^2}$$

Hidrogen atomu üçün $z = 1$ onda:

$$J_x = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13,6eV$$

Hər bir atom üçün bir neçə ionlaşma potensialından danışmaq olar. Prinsipcə hər bir atomun elektronlarının sayı qədər ionlaşma potensialı olur. Aydınır ki,

$$J_1 < J_2 < J_3 \dots$$

Çünki bir elektron qopduqdan sonra atom müsbət yüklü iona çevrilir və oradan elektronu qoparmaq çətinləşir. J_x -in qiyməti həm qruplar, həm də dövrlər üzrə periodik dəyişir. Cədvəldə qruplar üzrə elementin sıra nömrəsi artdıqca ionlaşma potensialının qiyməti azalır. Çünki qrup daxilində elektron konfigurasiyasının formasın saxlansa da, elementin sıra nömrəsi artdıqca nüvədən daha uzaqda yerləşən elektronlar yaranır. Bu elektronların nüvə ilə rəhbətəsi zəif olduğundan onu qoparmaq da asan olur. Doğrudan da

$$J_{Li} > J_{Na} > J_K \dots$$

Cədvəldə dövrlər üzrə soldan sağa sıra nömrəsi artdıqca ionlaşma potensialı artır. Yəni, II dövrdə Ne -nin ionlaşma potensialı Li -dan böyük olmalıdır. Lakin dövrlər daxilində bəzən bu ardıcılıq pozulur. Belə ki,

$$J_B < J_{Be}, \quad J_O < J_N$$

Bu faktların səbəbini qeyd olunan atomların elektron konfigurasiyasında axtarmaq lazımdır:

$$Be : 1s^2 2s^2; \quad B : 1s^2 2s^2 2p^1$$

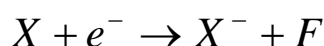
Bor atomunun V elektronu nüvədən uzaqda yerləşir və onu qoparmaq asan olur və ona görə də Bor üçün I ionlaşma potensialının qiyməti kiçik olur:

$$N : 1s^2 2s^2 2p_x^\uparrow 2p_y^\uparrow 2p_z^\uparrow; \quad O : 1s^2 2s^2 2p_x^{\uparrow\downarrow} 2p_y^\uparrow 2p_z^\uparrow$$

Göründüyü kimi oksigen atomunda $2p_x$ orbitalında spinləri antiparalel olmaqla 2 elektron yerləşir. Bu elektronlar arasında əlavə itələmə qüvvələri yaranır və oksigendən də elektronu qoparmaq asan olur.

ATOMLARIN ELEKTRONA HƏRİSLİYİ

Tutaq ki, neytral atomun yaxınlığında elektron yerləşir. Aydındır ki, bu elektron atomun nüvəsi tərəfindən cəzb olunacaq, elektronları tərəfindən isə itələnəcək. Bəzən atomun nüvəsinin sərbəst elektronu cəzətmə enerjisi elektronlar tərəfindən itələmə enerjisindən kiçik olur. Bu zaman sərbəst elektron atoma birləşə bilər və nəticədə birqat ion yaranır. Neytral atomun elektronu özünə birləşdirmək qabiliyyətinə onun elektrona hərisliyi deyilir. Neytral atom elektronu özünə birləşdirərkən ayrılan enerji qiymətə elektrona hərisliyə bərabərdir, onu F ilə işarə edirlər:



Elektrona hərislikdə eV ölçülür. Aydındır ki, atomun elektrona hərisliyi qiymətə mənfi birqat iondan elektronu qoparmaq üçün tələb olunan enerjiyə yəni, mənfi ionun ionlaşma potensialına bərabərdir.

Qeyd edək ki, atomların 2 və daha çox elektrona hərisliyi mənfidir. Ona görə də Ca^{2+} , S^{2-} , Cu^{2+} , O^{2-} yazılışları kobud yaxınlaşma kimi qəbul edilir. Atomun elektrona hərisliyi onun halından asılıdır və elementin sıra nömrəsi dəyişdikcə elektrona hərislik də periodik dəyişə bilər. Müəyyən edilib ki, ən böyük elektrona hərislik VII qrup elementləri olan halogenlərə məxsusdur.

Atomların elektromənfilikləri.

Birləşmə daxilində atomun digər atomlara nisbətən elektron buludunu özünə cəzb etmək xassəsinə onun elektromənfiliyi deyilir. Atomun elektromənfiliyi onun ionlaşma potensialı və elektronahərisliyindən asılı olur. Elektromənfilik aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$X = \frac{1}{2}(J_x + F)$$

Atomların elektromənfilikləri üçün 20-dən çox şkala təklif edilmişdir. Bu şkalalarda atomların elektromənfilikləri bir-birindən fərqlənir. Lakin bütün şkalalarda elektromənfiliyin artması ardıcılığı eynidir. Elektromənfilik üçün ən çox istifadə olunan şkala Polinq tərəfindən təklif edilib. Bu şkalaya əsasən

elektromənfiliyi ən kiçik olan atom fluordur (F). Digər atomların elektromənfiliyi də fluorunkuna nəzərən hesablanır.

KİMYƏVİ ELEMENTLƏRİN VALENTLİYİ

Kimyəvi nöqtəyi nəzərdən elementin ən mühüm xarakteristikası onun valentliyidir. Atomun elektron konfigurasiyasında doymuş təbəqədəki elektronlar onun valentliyinin təyin edilməsində demək olar ki, iştirak etmirlər. Elementin valentliyi dolmamış təbəqədəki cütləşməmiş spinə malik elektronların sayı ilə müəyyən edilir. Verilmiş konfigurasiyanın tam spini s -dirsə onun valentliyi $r = 2s$ kimi hesablanır. Aydındır ki, atomun valentliyi onun elektron konfigurasiyasından asılıdır, konfigurasiya dəyişdikdə valentlikdə dəyişə bilər. Əgər atomun I həyəcanlanmış halı energetik cəhətdən onun əsas halına yaxındırsa, onda atom həyəcanlaşır və valentlik də dəyişir.

Mendeleyev cədvəlində qruplar üzrə elementlərin valentliyini müəyyən edək:

I qrup.

Elektron konfigurasiyası

$$s^1; s^{\uparrow}; r = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1$$

II qrup.

$$s^2; s^{\uparrow\downarrow}; s = 0; r = 0$$

Göründüyü kimi əsas halda II qrup elementlərinin valentliyi 0-a bərabər olur. Lakin I həyəcanlanmış hal energetik cəhətdən əsas hala yaxın olduğundan s -dəki elektronlardan biri p -yə keçir:

$$s^1 p^1; s^{\uparrow} p^{\uparrow}; s = 1; r = 2$$

III qrup.

$$s^2 p^1 \Rightarrow s^{\uparrow\downarrow} p^{\uparrow} \Rightarrow s = \frac{1}{2} \Rightarrow r = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1 \quad \text{əsas hal}$$

$$s^1 p^2 \Rightarrow s^{\uparrow} p_x^{\uparrow} p_y^{\uparrow} p_z \Rightarrow s = 3 \cdot \frac{1}{2} \Rightarrow r = 6 \cdot \frac{1}{2} = 3 \text{ h\u00e9yacanlanm\u0131\u015f hal}$$

IV qrup.

$$s^2 p^2 \Rightarrow s^{\uparrow\downarrow} p_x^{\uparrow} p_y^{\uparrow} p_z \Rightarrow s = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1 \quad r = 2 \cdot 1 = 2 \text{ \u00e7sas hal}$$

$$s^1 p^3 \Rightarrow s^{\uparrow} p_x^{\uparrow} p_y^{\uparrow} p_z^{\uparrow} \Rightarrow s = 4 \cdot \frac{1}{2} = 2 \quad r = 2 \cdot 2 = 4 \text{ h\u00e9yacanlanm\u0131\u015f hal}$$

V qrup.

$$s^2 p^3 \Rightarrow s^{\uparrow\downarrow} p_y^{\uparrow} p_z^{\uparrow} p_x^{\uparrow} \Rightarrow s = 3 \cdot \frac{1}{2} \Rightarrow r = 6 \cdot \frac{1}{2} = 3 \text{ \u00e7sas hal}$$

$$s^1 p^3 s^1 \Rightarrow s^{\uparrow} p_x^{\uparrow} p_y^{\uparrow} p_z^{\uparrow} s^{\uparrow} \Rightarrow s = 5 \cdot \frac{1}{2} \Rightarrow r = 10 \cdot \frac{1}{2} = 5 \text{ h\u00e9yacanlanm\u0131\u015f}$$

hal

VI qrup.

$$s^2 p^4 \Rightarrow s^{\uparrow\downarrow} p_x^{\uparrow\downarrow} p_y^{\uparrow} p_z^{\uparrow} \Rightarrow s = 2 \cdot \frac{1}{2} \Rightarrow r = 2 \cdot 1 = 2 \text{ \u00e7sas hal}$$

$$s^2 p^3 s^1 \Rightarrow s^{\uparrow\downarrow} p_x^{\uparrow} p_y^{\uparrow} p_z^{\uparrow} s^{\uparrow} \Rightarrow s = 4 \cdot \frac{1}{2} \Rightarrow r = 8 \cdot \frac{1}{2} = 4 \quad \text{I h\u00e9yacanlanm\u0131\u015f}$$

hal

$$s^1 p^3 s^1 p^1 \Rightarrow s^{\uparrow} p_x^{\uparrow} p_y^{\uparrow} p_z^{\uparrow} s^{\uparrow} p_x^{\uparrow} p_y p_z \Rightarrow s = 6 \cdot \frac{1}{2}; \quad r = 12 \cdot \frac{1}{2} = 6$$

II h\u00e9yacanlanm\u0131\u015f

hal

VII qrup.

$$s^2 p^5 \Rightarrow s^{\uparrow\downarrow} p_x^{\uparrow\downarrow} p_y^{\uparrow\downarrow} p_z^{\uparrow} \Rightarrow s = \frac{1}{2}; \quad r = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1 \text{ \u00e7sas hal}$$

$$s^2 p^4 s^1 \Rightarrow s^{\uparrow\downarrow} p_x^{\uparrow\downarrow} p_y^{\uparrow} p_z^{\uparrow} s^{\uparrow} \Rightarrow s = 3 \cdot \frac{1}{2}; \quad r = 6 \cdot \frac{1}{2} = 3$$

I h\u00e9yacanlanm\u0131\u015f hal

$$s^2 p^3 s^2 p^1 \Rightarrow s^{\uparrow\downarrow} p_x^{\uparrow} p_y^{\uparrow} p_z^{\uparrow} s^{\uparrow} p_x^{\uparrow} p_y^{\uparrow} p_z^{\uparrow} \Rightarrow s = 5 \cdot \frac{1}{2} \Rightarrow r = 10 \cdot \frac{1}{2} = 5$$

II həyəcanlanmış hal

$$s^2 p^3 s^1 p^2 \Rightarrow s^{\uparrow} p_x^{\uparrow} p_y^{\uparrow} p_z^{\uparrow} s^{\uparrow} p_x^{\uparrow} p_y^{\uparrow} p_z^{\uparrow} \Rightarrow s = 7 \cdot \frac{1}{2}; r = 14 \cdot \frac{1}{2} = 7$$

III həyəcanlanmış hal

VIII qrup.

$$s^2 p^6 \Rightarrow s^{\uparrow\downarrow} p_x p_y p_z \Rightarrow s = 0 \quad r = 0 \text{ təsirsiz qazlar}$$

II dövr elementlərinin valentlikləri hesablanarkən məlum olur ki, $3s3p$ təbəqəsinin enerjisi $2s2p$ -dən çox böyükdür. Ona görə də həyəcanlandıraraq elektronları $2s2p$ -dən $3s3p$ -ə keçirmək çətin olur. Ona görə də bu dövr elementləri daha yüksək valentlik göstərə bilmirlər.