

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

**З.М.БОБУР НОМИДАГИ
АНДИЖОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

УМУМИЙ КИМЁ КАФЕДРАСИ

АНАЛИТИК КИМЁ

(маъруза матнлари)

I- қисм

СИФАТИЙ АНАЛИЗ

Андижон-2000

Ушбу маърузалар матни З.М.Бобур номидаги Андижон Давлат Университети умумий кимё кафедрасининг 25.08.2000 йилдаги йиғилишида мушокама этилиб, кимё факультетининг илмий кенгаши ва университетнинг услубий кенгаши томонидан (2000 йил 4 сентябр) қўлланилиш учун этилган.

Тузувчи: Доцент **Абдуллаев Ш.Х.**

Такризчи: Доцент **Хожиматов М.Ж.**

Мундарижа

Сўзбоши	3	
Маъруза 1	Аналитик кимё фани ва вазифалари	4
Маъруза 2	Сифатий анализ усулларининг синфланиши	10
Маъруза 3	Реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари.	16
Маъруза 4	Кимёвий мувозанат	25
Маъруза 5	Кислота асосли мувозанат	34
Маъруза 6	Туз эритмаларида кислота-асосли мувозанат	44
Маъруза 7	Комплекс бирикмалар эритмаларида мувозанат	61
Маъруза 8	Комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги	70
Маъруза 9	Аналитик кимёда органик реагентлар	85
Маъруза 10	Оксидланиш-қайтарилиш мувозанати	97
Маъруза 11	Оксидланиш-қайтарилиш потенциалига кислота-асосли ўзаро таъсирнинг, комплекс щосил қилиш ва кам эрувчан бирикма щосил бўлишининг таъсири.	106
Маъруза 12	Гетероген мувозанат	115
Маъруза 13	Кам эрувчан бирикма тўла диссоциланмагандаги эрувчанлик кўпайтмаси	122

Охирги йилларда аналитик кимё фан сифатида катта ўзгаришларга юз тутди. Халқ хўжалиги материаллари ва мащсулотлари сифатига кўйилган талабларни ортиши, фан ва техниканинг ривожланиши, атроф мушит мущофазасининг кучайишига зарурат, одам ва хайвонлар хасталиклари диагностикасининг яхшилашга бўлган эхтиёж амалий кимёвий анализнинг қатор турларини пайдо булишига ва такомиллашишига сабаб бўлди. Щар бир кимёгар аналитик кимёнинг щозирги замон ютуқларини мукаммал билиши шарт.

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги томонидан тасдиқланган В 440400 -Кимё йўналиши бўйича «Аналитик кимё» фани 3- ва 4-семестрларда ўқитилади. Бу фан учун ажратилган маъруза дарслари 78 соатни ташкил қилади.

Ушбу маъруза матнлари олий ўқув юртлараро илмий методик кегаш тавсиясига асосан Олий ва ўрта махсус таълим Вазирлиги томонидан 1997 йилда тасдиқланган намунавий дастурга мос щолда шакллантирилган АДУ услубий кенгашида тасдиқланган ишчи дастур асосида тузилди.

Маъруза матнлари икки қисмга ажратилиб, 1-қисмининг негизини «Сифатий анализ»га оид мавзулар ташкил қилади. Иккинчи қисмида эса, микдорий анализнинг кимёвий, физик-кимёвий ва физик усулларига бағишланган мавзулар ўрин олган.

Режа

1. Аналитик кимё фани.
2. Аналитик кимё фани мощияти ва мақсади.
3. Аналитик кимё фани вазибалари.
4. Асосий тушунчалар.
5. Аналитик кимё фани ривожланишининг қисқача тарихи.

Индивидуал бирикма, моддалар аралашмаси ёки бирор материал **кимёвий система** деб қаралиши мумкин. Модда ва материаллар таркиби сифатий ва миқдорий тавсифга эга. **Сифатий таркиб** моддада муайян элементлар, ионлар, функционал гуруҳлар ва молекулаларнинг бошқа қисмлари, шунингдек аралашмадаги индивидуал кимёвий бирикмаларнинг мавжудлигини кўрсатади. **Миқдорий таркиб** моддадаги алоҳида қисмларнинг ёки материалдаги алоҳида моддаларнинг миқдорини ифодалайди. Молекуладаги атомларнинг жойлашиш тартибми ва уларнинг бир-бири билан ўзаро кимёвий боғланиши **структура** деб аталади. **Кимёвий система** молекулалар ёки ионлар орасидаги кимёвий боғланишларни шисобга олади.

Аналитик кимё системаларнинг таркиби ва структурасини аниқловчи усуллар тўғрисидаги фандир.

Аналитик кимё-кимёвий анализнинг назарий асослари ва усуллари ишлаб чиқадиган, атроф муҳитдаги шар хил объектларнинг элементар кимёвий таркибини, тузилишини аниқлашни таъминлайдиган усуллар шақидаги фандир. Аналитик кимё-

Адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн.1 Основы аналитической химии. М. «Вушшая школа» 1999 г.

2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-қисм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. I том. М. «Химия» 1990.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болгар. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г.
5. Скуг Д. Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1979 г.
6. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1978 г.
7. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г.
8. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г.
9. Алексеев В. Н. Ярм микроусул билан қилинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «Ўқитувчи» 1976 й.
10. Круковская Е. Л. Кисотно-основное равновесие в водных растворах. Тошкент. Издательство ТашГУ. 1980 г.
11. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. I том. М. «Химия». 1977 г.

1. CaC_2O_4 нинг эрувчанлигига 0,1 М КСI эритмаси қандай таъсир кўрсатади?(Жавоб: Эрувчанлиги тахминан 3 марта ортади).

2. 0,001 н ли SrCl_2 ва K_2SO_4 тенг шажмли эритмаларида чўкма тушадими? $\text{ЭК}_{\text{SrSO}_4}^0 = 3.2 \cdot 10^{-7}$
3. AgNO_2 нинг эрувчанлиги 2,22 г/л. Активлик коэффициентларини эътиборга олган олда $\text{ЭК}_{\text{AgNO}_2}^0$ ни щисобланг.

5

идентификациялаш, миқдорий аниқлаш ва табиатдаги турли элементар объектларнинг, яъни атомлар, ионлар,

молекулалар, функционал гурушлар ва бошқа зарралар **кимёвий структурасини** аниқлайдиган фандир.

Аналитик кимёнинг асосий вазифалари-анализнинг умумий назарий асосларини, **кимёвий, физик-кимёвий** ва **физикавий усулларининг** асосий принциплари билан таништиришдир.

Аналитик кимё улкан илмий ва амалий ащамиятга эга. Дарщакикат, барча щозирги замон кимёси янги аналитик усуллар ва ўлчаш техникасининг қўлланиши туфайли тараккий этди. Физика, биология, геология, минерология, техника фанлари, медицина, фармацевтика, атроф-мущитни ўрганиш фанлари ўзларининг фундаментал илмий текшириш ишларида аналитик кимёдан кенг кўламда фойдаланади. Халқ хўжалиги мащсулотлари сифатига, космик ва атом энергетикаси саноатининг янада ривожланишига, атроф-мущитни мущофаза қилишга, касалликлар диагностикасини яхшилашга ва щоказоларга бўлган талабнинг ортиши мавжуд усулларнинг янада такомиллаштирилишини ва юқори сезгирликка, **аниқликка, танлаб таъсир этувчанликка, экспрессликка** эга бўлган, **автоматлаштириш** мумкин бўлган янгидан-янги анализ усулларини ишлаб чиқаришни тақазо этади.

Щозирги замон аналитик кимёсининг характерли томони инструментал анализ усулларининг кенг тараккий этишидир. (Буларага физик-кимёвий ва физик усуллар киради). Бу усуллар юқоридаги талабларга жавоб беради.

Аналитик кимё фани ривожланишининг қисқача тарихи.

6

Айрим кимёвий анализлар жуда қадим замонларда щам маълум эди. Масалан, ўша даврда рудалардан металлар ажратиб олинарди, қотишмалар щосил қилинарди, шиша пишириларди, ўсимликлардан доривор моддалар, бўёқлар, хушбўй моддалар ажратиб олинарди. Мисрда бу нарсаалар кенг ривожланган эди.

Дастлабки вақтларда сифат анализи баъзи табиий бирикмаларни хусусиятларига қараб аниқлашдан иборат бўлган эди. Миқдорий анализ эса аввал текшириш санъати деб аталувчи шаклда пайдо бўлди, бу йўл билан олтин ва кумуш каби қимматбаҳо металлларнинг тозалиги аниқланарди. Бу усуллар умуман олганда, ана шу металлларни ишлаб чиқаришда борадиган асосий жараёнларни такрорлашдан иборат эди.

Аналитик кимё фан сифатида XVII асрнинг ўрталаридан бошлаб **ривожлана** бошлади.

Роберт Бойль (1627-1691) мураккаб моддаларнинг кимёвий жиҳатдан парчаланмайдиган таркибий қисми-кимёвий элемент шаклидаги тушунчани фанга киритгандан кейин ривожлана бошлади. У ўзигача маълум бўлган сифат реакцияларининг шаммасини тартибга солди ва ўзи бир неча реакцияларни тавсия қилиб, «щўл усул» билан қилинадиган анализга асос солди. Жумладан у биринчи марта кислота ва асосларни аниқлашда «индикатор» сифатида ишлатиладиган «лакмус» ва ўсимликлардан олинадиган баъзи бўёқлардан фойдаланди. У «Кимёвий анализ», «элемент» терминини шам киритган эди. У HCl ни аниқлаш учун AgNO₃ ишлатди. Мис тузларини аниқлаш учун ортиқча миқдорда аммиак ишлатди ва шозаказо.

XVIII асрда эритмалардан металлларни (катионларни) гурушлари билан ажратиш усули **Т. Бергман** (1735-1784) томонидан жорий қилинди. Бу эса сифат

127

$$S_{CaCO_3} = \sqrt{\text{ЭК}'_{CaCO_3}} \quad (14)$$

$$S_{CaCO_3} = \sqrt{1,35 \cdot 10^{-8}} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

ЭК'нинг афзалликларидан бири бу қийматнинг турли рН қийматларида эрувчанлик билан жуда оддий боғланишидир.

α-коэффициентларнинг мураккаб щисобланишлари турли рН қийматлари учун олдиндан щисобланиб жадвалга киритилиши ва турли щисоблашларда фойдаланилиши мумкин.

Таянч иборалар

Кам эрувчан бирикма тўла диссоциланмагандаги эрувчанлик кўпайтма, Шартли эрувчанлик кўпайтма (ЭК'), Гомоген система, α-коэффициент.

Саволлар

4. Тўла диссоциланмайдиган бирикманинг эрувчанлиги ва эрувчанлик кўпайтмаси орасидаги боғланишни кўрсатинг.
5. +андай чўктирувчилар кўпинча эритмада диссоциланган шолда бўлади?
6. Чўкманинг тўла чўкишига қандай ёнаки жараёнлар таъсир кўрсатади?
7. Шартли эрувчанлик кўпайтмаси деб нимага айтилади ва унга қандай омиллар таъсир кўрсатади?
8. Кам эрувчан бирикмага эритувчи молекулалари таъсирини қандай изошлайсиз?
9. Шартли эрувчанлик кўпайтмасига эритманинг муштити қандай таъсир кўрсатади?
10. Ёнаки реакция коэффициенти қандай жараёнларни ўз ичига олади? Мисол асосида тушунтиринг.

124

Маълумки, Fe³⁺ нинг окс. билан берган кам эрувчан бирикмасида (FeL₃, бунда L 8-окс) ЭК_{Fe(окс)3}=3,1•10⁻⁴⁴, β_{FeL3}=8,0•10³⁶ Бундан (9) тенглама бўйича [Fe(окс)₃]=3,1•10⁻⁴⁴•8•10³⁶=2,5•10⁻⁷ моль/л. Демак исталган тўйинган эритмаларда S_{Fe(окс)3}≥2,5•10⁻⁷ моль/л ЭК_{Fe(окс)3}=3,1•10⁻⁴⁴ бўлса шам.

5.1.4. Шартли эрувчанлик кўпайтма.

ЭК қоидасини амалиётга қўлланилишини кам эрувчан бирикма ионларининг турли реакцияга киришиши кўпчилик шолларда қийинлаштиради. Кучсиз кислота анионлари (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , S^{2-} ва шок.) ва кўпчилик катионлар (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} ва шок.) кислота-асосли ўзаро таъсир реакцияларига киришиши мумкин, катионлар эритмадаги анионлар ёки лигандлар билан координацион бирикмалар шосил қилиши, кам эрувчан бирикма тўла диссоциланмаслиги мумкин ва шок.

Бу жараёнлар натижасида ионлар концентрацияси ва тузлар эрувчанлиги орасидаги (5) типдаги оддий нисбатлар бузилади. Бундай системадаги мувозанатни шисоблаш учун шартли ЭК' дан фойдаланиш мумкин.

Шартли ЭК деб кам эрувчан бирикма катиони шамма формалари йиғинди концентрацияларининг шу бирикма аниони шамма формалари йиғиндиси концентрациялари кўпайтмасига айтилади. Бунда ионлар коцентрациялари шу ионлар стехиометрик коэффицентларига тенг даражада бўлиши керак. Шартли ЭК' шақийқиси билан қуйидагича нисбатда боғланган:

$$\text{ЭК}' = \text{ЭК} \cdot \alpha_{\text{M}} \cdot \alpha_{\text{X}} \quad (11)$$

7

анализи тараққиётида катта ютуқ бўлди ва системали анализ қилиш усулига асос солинди.

Сифат анализининг бошқа усули, чунончи **микрoкpисталлокопик анализ** XVIII асрда Россияда М. В. Ломоносов (1711-1765) ва айниқса Т. Е. Ловиц (1757-1804)нинг илмий ишлари туфайли вужудга келди. Ловиц адсорбция шодисасини шам очди. Ломоносов 1744 йилда биринчи бўлиб сифат анализида микроскоп қўллади ва кристалларнинг шаклига қараб анализ қилинаётган модда таркиби шақида хулоса чиқарди. Ломоносов ўз ишларида филтрлаш, чўктириш, қуритиш ва чўкмаларни тортиш ишларини бажарди. Ломоносов аналитик кимёни тараққий қилдира бориб, 1756 йилда модда массасининг сақланиш қонуни исботлади.

Лавуазье (1743-1794) кислород анализи асосида кислород билан ёниш назариясини ишлаб чиқди ва элементларнинг миқдорий нисбатлари бўйича бир неча кимёвий анализ сериясини, мураккаб аорганик моддаларда ишлаб чиқди. Шу асосида органик моддаларнинг элемент анализи асосларини яратди. У биринчи бўлиб шаво ва сувнинг миқдорий таркибини аниқлади.

В. М. Севергин (1765-1826) қатор янги реакцияларни очди. шу билан бирга колориметрик анализни ишлаб чиқди. У минерал ва рудалар анализига асосланган биринчи монографиянинг авторидир.

Француз физиги Гей-Люссак (1778-1850) шажмий (титриметрик) анализни ишлаб чиқди.

Немис олими **Бунзен Р.** (1811-1899) газ анализига асос солди ва у Кирхгоф билан биргаликда физик анализ усулларидан-сифат спекраль анализини ишлаб чиқди.

8

Швед олими **Вернер** (1866-1919) координацион назарияни яратди ва у асосида комплекс бирикмаларнинг тузилиши ўрганилмоқда.

Рус химик аналитиклари асосчиси **Н. А. Метшуткин** (1847-1907) биринчи бўлиб элементлар аналитик хоссалари уларнинг даврий системадаги ўрнига боғлиқлигини ўрнатди. У биринчи бўлиб сифат ва миқдорий анализдан китоб ёзди (1871) ва аналитик кимё ўқитиш усуликасини ишлаб чиқди.

Рус химики **Флавицкий** (1848-1917) ионларни аниқлашда реакцияларни «курук» усулда ўтказишни ишлаб чиқди.

В. Оствальд (1853-1932) массалар таъсири қонунини аналитик реакцияларни назарий асослаш учун қўллади.

В. Нернст (1864-1941) электр юритувчи кучни ва гальваник элемент назариясини яратди.

Миқдорий анлизнинг ривожланиши асосида **Д. Дальтон** (1766-1844) кимёда атом назариясини узил-кесил ўрнатди. Бу

назария киритилиши миқдорий анализнинг кейинги ривожланишини тезлаштирди, чунки элементлар атом оғирликларини имкони борича тўғри аниқлаш зарурати туғилган эди. Бу соҳада швед кимёгари **И. Берцелиус** (1779-1848)нинг хизмати жуда катта бўлиб, у 45 та элементнинг атом оғирлигини жуда аниқ (ўша вақт учун) топди, миқдорий анализнинг кўпгина янги усулларини ишлаб чиқди ва эскиларини такомиллаштирди. У органик бирикмаларнинг элементар анализи усулини ҳам ишлаб чиқди. кейинчалик бу усулни **Ю. Либих** (1803-1873) ва бошқа олимлар такомиллаштирдилар. Органик реагентларни аналитик кимёда чўктирувчи сифатида биринчи марта **М. А. Илинский** (1856-1951) ва **Л.**

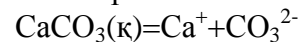
125

бунда α -ёнаки реакция коэффициентлари (бу коэффициентлар худди комплекс шосил бўлиш реакциясида шисобланган α -коэффициентдек шисобланади).

Бироқ гомоген системада реакция борганда, реагентларнинг суммар концентрацияси доимий бўлиб қолади ва ёнаки реакциялар эффекти α - коэффициент билан тўла шисобга олинади.

Эриш реакциясида ёнаки реакцияларнинг бориши чўкманинг эришини тезлаштиради, яъни эриган модданинг суммар концентрациясининг ортишини шисоблашни мураккаблаштиради.

Турли шисоблашлар учун (5) типдаги нисбатларни бевосита қўллашни қийинлаштирадиган сабаблардан бири кам эрийдиган бирикма ионларнинг сув билан протолитик ўзаро таъсиридир. Масалан, CaCO_3 нинг ЭКсини шисоблашда камида 2 та жараёни эътиборга олиш зарур:



Ca^{2+} ионининг сув билан протолитик реакцияси жуда оз шунинг учун уни шисобга олмасам ҳам бўлади. худди

шунингдек HCO_3^- нинг сув билан протолитик реакцияси ҳам жуда оз. CaCO_3 нинг эрувчанлиги S_{CaCO_3} : $S_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$

Бироқ $\text{ЭК}_{\text{CaCO}_3} \neq [\text{Ca}^{2+}]^2$, чунки $[\text{Ca}^{2+}] \neq [\text{CO}_3^{2-}]$

(12) реакциянинг мувозанат константаси $2,1 \cdot 10^{-4}$ га тенг.

(13) CaCO_3 нинг сувда эрувчанлигини эътиборга олиб ($1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (12) реакция жараёнидаги ионлар мувозанат концентрацияларини қуйидаги квадрат тенгламани ечиш билан топамиз:

124

Маълумки, Fe^{3+} нинг окс. билан берган кам эрувчан бирикмасида (FeL_3 , бунда L 8-окс) $\text{ЭК}_{\text{Fe(окс)}_3} = 3,1 \cdot 10^{-44}$, $\beta_{\text{FeL}_3} = 8,0 \cdot 10^{36}$ Бундан (9) тенглама бўйича $[\text{Fe(окс)}_3] = 3,1 \cdot 10^{-44} \cdot 8 \cdot 10^{36} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Демак исталган тўйинган эритмаларда $S_{\text{Fe(окс)}_3} \geq 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л $\text{ЭК}_{\text{Fe(окс)}_3} = 3,1 \cdot 10^{-44}$ бўлса ҳам.

5.1.4. Шартли эрувчанлик кўпайтма.

ЭК қондасини амалиётга қўлланилишини кам эрувчан бирикма ионларининг турли реакцияга киришиши кўпчилик шолларда қийинлаштиради. Кучсиз кислота анионлари (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , S^{2-} ва шок.) ва кўпчилик катионлар (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} ва шок.) кислота-асосли ўзаро таъсир реакцияларига киришиши мумкин, катионлар эритмадаги анионлар ёки лигандлар билан координацион бирикмалар шосил қилиши, кам эрувчан бирикма тўла диссоциланмаслиги мумкин ва шок.

Бу жараёнлар натижасида ионлар концентрацияси ва тузлар эрувчанлиги орасидаги (5) типдаги оддий нисбатлар бузилади. Бундай системадаги мувозанатни шисоблаш учун шартли ЭК' дан фойдаланиш мумкин.

Шартли ЭК деб кам эрувчан бирикма катиони ҳамма формалари йиғинди концентрацияларининг шу бирикма аниони ҳамма формалари йиғиндиси концентрациялари

кўпайтмасига айтилади. Бунда ионлар коцентрациялари шу ионлар стехиометрик коэффицентларига тенг даражада бўлиши керак. Шартли ЭК' шақийқиси билан куйидагича нисбатда боғланган:

$$\text{ЭК}' = \text{ЭК} \cdot \alpha_{\text{М}} \cdot \alpha_{\text{Х}} \quad (11)$$

9

А. Чугаев (1873-1922)лар қўлладилар. Бу сощада 1905 йилда диметилглиоксим таъсирида Ni^{+2} га тавсия қилинди ва ички комплекс тузларнинг аналитик ўрганиш муаммосини Чугаев олға сурди. Бу шозир шам актуал муаммолардан биридир.

Томчи усулини **Н. А. Тананаев** (1878-1959) ишлаб чиқди ва эритмани бўлиб-бўлиб анализ қилиб ионларни топишда ундан фойдаланди. Демак, бир-бирига яқин фанларнинг муваффақиятлари ва улардан шам кўра ишлаб чиқариш талаблари аналитик кимёнинг ривожланишини кўпроқ тезлаштирди. Турли саноат тармоқларининг ривожланиши ишлаб чиқаришни кимёвий назорат қилиш. яъни бошланғич хом ашё, яриммашсулот ва тайёр машсулот таркибини аниқлаш усулларини такомиллаштиришни талаб қилди. Ишлаб чиқаришнинг мана шундай эштиёжлари-аналитик кимёнинг фан сифатида вужудга келиши ва ривожланишида шал қилувчи роль ўйнайди.

Таянч иборалар.

Кимёвий система, сифатий таркиб, миқдорий таркиб, структура, кимёвий система, аналитик кимё, идентификациялаш, миқдорий аниқлаш, кимёвий структура, аналитик кимё вазифалари, кимёвий, физик-кимёвий физикавий усуллар, аниқлик, танлаб таъсир этувчанлик, экспресслик, автоматлаштириш, аналитик кимё ривожланиши, микрокристаллокопик анализ.

Саволлар

1. Аналитик кимё нимани ўрганади ва қачондан фан сифатида шакллана бошлади?
2. «Щўл усул» билан қилинадиган анализга ким асос солган?

3. +айси олимларнинг ишлари туфайли микрокристаллокопик анализ вужудга келди ва бу олимларнинг яна қандай ишларини биласиз?
4. Металларни эритмалардан гурушлари билан ажратиш орқали кимлар томонидан систематик анализ вужудга келди?
5. Газ анализининг асосчиси шақида нималарни биласиз? Бу олим томонидан қандай газларнинг ажратиб олиниши флогистон назариясининг барбод бўлишига олиб келди?
6. Д. Дальтон, М. Берцелиус, Гей-Люссак, Либихларнинг ишлари шақида нима дея оласиз?
7. Сифат ва миқдор анализига доир «Аналитик кимё» классик қўлланмаси биринчи нашрининг муаллифи ким ва бу китоб қачон чоп этилган?
8. Томчи усулининг муаллифи ким ва унинг мазмуни нимадан иборат?
9. Аналитик кимёда органик реагентларни чўктирувчи сифатида қўллаган олимлардан кимларни биласиз ва улар ўз даврида яна қандай долзарб муаммоларни олға сурдилар?
10. Аналитик кимёнинг халқ хўжалиги, саноат, қишлоқ хўжалиги, медицина, атроф-мушит объектлари ва бошқа сощалардаги ащамияти нималардан иборат?

Маъруза 2

СИФАТ АНАЛИЗИ УСУЛЛАРИНИНГ СИНФЛАНИШИ РЕЖА

1. Сифат анализи усуллари ва уларнинг синфланиши
2. Асосий тушунчалар
3. Аналитик реакцияларнинг бажарилиш усуллари .

3. Шартли эрувчанлик кўпайтма, ёнаки реакция коэффициенти

4. Шартли ЭК'нинг турли рН қийматларида боғланиши

Агар кам эрувчан бирикма тўла диссоциланмаса, яъни эритмада ионлар билан диссоциланмаган молекулалар ёки тўла диссоциланмаган молекулалар бўлади. бу кўпинча анорганик ион билан органик реагентларнинг берган бирикмалари (8-оксихинолин, ДМГ ва шок.) ва шу билан бирга кўпгина сульфидлар, айрим галогенидлар ва бошқа бирикмалардир. Тўла диссоциланмаган МА бирикманинг эриши қуйидаги схема бўйича боради: $S_{MA}=[MA]+[M^+]=[MA]+[A^-]$ ёки

$$S_{MA}=[MA]+\frac{[MA]}{K_{MA}}=[MA]+\frac{[MA]}{[M^+]} \quad (8)$$

Агар β_{MA} -МА нинг барқарорлик константаси бўлса, у шолда $[MA]=\beta_{MA}\cdot[M^+][A^-]=\beta_{MA}\cdot K_{MA}$ (9)

(9) ни (8) га қўйсак:

$$S_{MA}=\beta_{MA}\cdot K_{MA}+\frac{[MA]}{[M^+]}=\beta_{MA}\cdot K_{MA}+\frac{[MA]}{[M^+]} \quad (10)$$
 бўлади.

Бу тенгламадан кўринадики тўла диссоциланмайдиган МА бирикманинг эрувчанлиги $\beta_{MA}\cdot K_{MA}$ дан кичик бўлмайди. Эритмада бир исмли ионнинг концентрацияси оширилганда МА бирикманинг эрувчанлиги $\beta_{MA}\cdot K_{MA}$ қийматига интилади. Масалан, $AgCl$ нинг қуйи эриш чегараси қуйидагига тенг: $S_{AgCl}=\beta_{AgCl}\cdot K_{AgCl}=1,1\cdot 10^3\cdot 1,8\cdot 10^{-10}=2,0\cdot 10^{-7}$ моль/л.

Кам эрувчан бирикманинг тўйинган эритмасида кучли кислота билан шосил қилган диссоциланмаган молекулалари концентрацияси одатда 2-3% дан ошмайди. Бироқ органик чўктирувчи (ва бошқа) бирикмаларда эрувчанлик деярли диссоциланмаган молекулалар концентрацияси билан аниқланади (чўктирувчини озроқ олинганда).

122

қандай боғланиш мавжуд ва концентрацион ЭК га қандай омиллар таъсир кўрсатади?

1. +ийин эрувчан бирикманинг эрувчанлиги ва эрувчанлик кўпайтмаси орасида қандай боғланиш мавжуд?

2. +андай эритмалар тўйинган эрималар дейилади?

3. +ийин эрувчан бирикма эритмасига бир исмли ион қандай таъсир кўрсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.

4. Эрувчанлик кўпайтмасига бегона ионларнинг киритилиши қандай таъсир кўрсатади?

5. Бир хил ион кучига эга бўлган бир исмли ва бегона ионларнинг эрувчанлик кўпайтмасига таъсири қандай бўлади? Жавобингизни изошланг.

6. +ийин эрувчан бирикмаларнинг эрувчанлигига эритманинг мушители ва шарорат қандай таъсир этади?

7. $Fe(OH)_3$ нинг эрувчанлиги $2,0\cdot 10^{-8}$ г/л га тенг бўлса, унинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқланг.

$K_{PbSO_4}^0 = 1,6\cdot 10^{-8}$; $K_{PbI_2}^0 = 1,1\cdot 10^{-9}$ га тенг. Бу тузларнинг эрувчанликларини моль/л ва г/л ларда шисобланг. Нима учун эрувчанлик кўпайтмаси кичик бўлган PbI_2 тузининг эрувчанлиги $PbSO_4$ никига нисбатан катта?

Маъруза 13

Кам эрувчан бирикма тўла диссоциланмагандаги эрувчанлик кўпайтмаси

РЕЖА

1. Кам эрувчан бирикма тўла диссоциланмагандаги эрувчанлик кўпайтмаси.

2. Анорганик ва органик чўктирувчилар.

11

Анализ қилишда аввал моддаларнинг сифат таркиби аниқланади, яъни у қандай элементлардан, элемент гурушларидан ёки ионлардан таркиб топганлиги шақидаги масала шал қилинади, сўнгра модданинг миқдорий таркибини аниқлашга ўтилади.

Модданинг таркибига қандай элемент ёки ионлар киришини топиш, аниқлаш сифат анализининг вазифасидир.

1) Сифат анализнинг кимёвий усуллари билан иш кўрилганда топилиши лозим бўлган элемент ёки ион ўзига хос хусусиятлари бирор бирикмага айлантирилади ва айти бирикма шосил бўлганлиги ана шу хоссалари асосида билиб олинади. Бунда содир бўладиган кимёвий ўзгариш аналитик реакция, бу реакцияга сабаб бўлган модда эса реагент дейилади.

2) Анализнинг физик-кимёвий реакция асосида шосил қилинган модда рангли эритмасининг ранг интенсивлиги шу модданинг концентрациясига боғлиқлигига, ёки аниқланадиган модда эритмаси орқали ўтаётган электр токи шу модда концентрациясига боғлиқлигига асосланган ва шоказо жуда кўплаб мисоллар келтириш мумкин.

3) Анализнинг физикавий усуллари, модданинг кимёвий таркиби билан унинг айрим физикавий хоссалари ўртасидаги боғланишга асосланган. Масалан, спектрал анализда модда горелка алангасига ёки электр ёйига киритилганда содир бўладиган нурланиш спектри аниқланаётган элементар учун хос чизиклар бўлишига қараб, берилган моддада ўша элементлар бор йўқлиги шақида, чизиклар равшанлик даражаси асосида уларнинг миқдори тўғрисида фикр юритилади. Бу усул жуда сезилувчан бўлиб элементларни 10^{-6} - 10^{-8} г гача миқдорини аниқлашга имкон беради.

12

Люминесцент анализ моддаларнинг люминесценцияланишига асосланган, яъни бунда модда ўзига тушаётган ультрабинафша ёки бошқа нурлар таъсирида ўзига хос нурлар чиқариб люминесценцияланади. Люминесценциянинг интенсивлиги ва ранги турли моддаларни сифат ва миқдорий аниқлашда аналитик белгилар шисобланади. (сезгирлиги $\sim 10^{-10}$ г)

Аналитик реакцияларни бажаришда ишлатиладиган модда миқдорларига қараб сифат анализда макро-(0,5-1,0

г), микро-(0,005-0,01г)-, яриммикро (0,02-0,05 г)-, ва ультрамикро (<1 мг)- усуллардан фойдаланилади.

Микроанализда жуда сезилувчан реакциялардан фойдаланилади, реакциялар микрокристаллоскопик ёки томчи усули ёрдамида олиб борилади.

а) микрокристаллоскопик усул билан анализ қилишда реакциялар одатда шиша пластинка устида олиб борилади ва шосил бўлган кристаллар шаклини кўриб изланаётган ион(ёки элемент) бор-йўқлиги шақида бир фикрга келинади.

б) томчи усулида эритма ранги ўзгарувчан ёки рангли чўкмалар шосил бўладиган реакциялар қўлланилади.

АНАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАРНИ БАЖАРИШ УСУЛЛАРИ.

Аналитик реакциялар “шўл” ва “куруқ” усуллар билан ўтказилиши мумкин.

1) +уруқ усулда модда ва реактивлар куруқ шолда олинади ва реакцияни қиздириш билан олиб борилади.

2) Шўл усулда эса текшириляётган модда билан тегишли реактивларнинг ўзаро таъсири эритмаларда кузатилади.

121

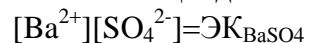
эрувчанлиги 0,2М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ иштирокида 10 марта камаяди, яъни:

$$S = \frac{\text{ЭК}}{P^p \cdot q^q} = 2+1 \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-10}}{4}} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л.}$$

Бундан кўринадики ион кучига нисбитан бир исмли ион сезиларли даражада катта таъсир кўрсатади. ЭК қоидади чўктирувчи ион концентрациясини шам шисоблашга имкон беради, бунда чўктириладиган ион концентрацияси берилган сон қийматини ташкил этади.

Масалан, Эритмада Ba^{2+} ионларининг қандай концентрациясида SO_4^{2-} ионларининг концентрацияси $1 \cdot 10^{-6}$

моль/л гача камаяди эканлигини топайлик. ЭК коидасига мувофиқ



$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}} = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

яъни, агар $[\text{Ba}^{2+}] \geq 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л бўлса, у шолда $1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $\geq [\text{SO}_4^{2-}]$ бўлади.

Таянч иборалар

Эрувчанлик кўпайтмаси, Термодинамик эрувчанлик кўпайтмаси, Концентрацион эрувчанлик кўпайтмаси, Гетероген система, Фаза, Чўкманинг тушиши шароити, Туз эффекти.

Саволлар

8. +андай системалар гетероген системалар дейилади?
9. Термодинамик эрувчанлик кўпайтмаси (ЭК^0) деб нимага айтилади ва у қандай омилларга боғлиқ бўлади?
10. Термодинамик эрувчанлик кўпайтмаси (ЭК^0) билан концентрацион эрувчанлик кўпайтмаси орасида

120

лаштирилганда, суялтириш щисобига ионлар концентрацияси 2 марта камаяди ва $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0.01$ моль/л ни ташкил этади. Уларнинг кўпайтмаси $1.0 \cdot 10^{-2} \cdot 1.0 \cdot 10^{-4}$ га тенг бўлади. Бу қиймат BaSO_4 ЭК қийматидан ($\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1.1 \cdot 10^{-10}$) жуда каттадир, шунинг учун 0.02M BaCl_2 ва Na_2SO_4 аралаштирилганда BaSO_4 чўкмаси щосил бўлади. ЭК коидасига мувофиқ, ЭК ифодаси қийматига кирадиган ионлардан бирининг концентрацияси ортса иккинчисининг концентрацияси камаяди ва аксинча.

Бир исмли ионларнинг таъсири кўпгина микдорий чўктириш ва ажратиш усуларининг асосида ётади ва аналитик кимёда кенг қўлланилади. Масалан, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг эрувчанлигига бир исмли ионнинг таъсирини кўриб чиқайлик. Эритмада

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг концентрацияси 0.2 моль/л бўлсин. Бу эритманинг ион кучи:

$\mu = 1/2(2 \cdot 0.2 \cdot 1^2 + 0.2 \cdot 2^2) = 1/2(0.4 + 0.8) = 0.6$ Бундай ион кучидаги $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг ЭКси ЭК $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $3.2 \cdot 10^{-10}$ га тенг. Мувозанат концентрацияларнинг ифодаларини ЭКга кўйиб ечамиз:

$$[\text{Ag}^+] = X; [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.2 + 1/2X$$

$$\text{ЭК} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = X^2 (0.2 + 1/2X)$$

Бироқ $X \ll 0.2$ бўлгани учун $0.2 + 1/2 X \approx 0.2$ га тенг деб оламиз ва ЭК дан топамиз:

$\text{ЭК}_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4} = X^2 \cdot 0.2$; ёки қийматини кўйсак $3.2 \cdot 10^{-10} = 0.2 \cdot X^2$

$$X^2 = 3.2 \cdot 10^{-10} / 0.2 \quad [\text{Ag}^+] = X = \sqrt{\frac{3.2 \cdot 10^{-10}}{0.2}} = 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

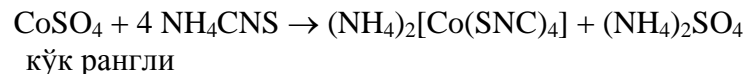
Худди шундай ион кучига эга бўлган эритмада бир исмли ион бўлмагандагига нисбатан $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг

13

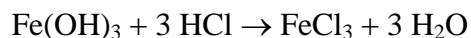
«+урук» усул билан ўтказиладиган реакциялар қаторига металл тузларининг алангани бўяш билан борадиган реакцияларни киритиш мумкин. Платина симга натрий тузлари юктирилиб газ горелкаси алангасига тугилса, аланга сарик рангга, калий тузларида-бинафша рангга, Sr тузларида-оч кизил рангга, Ва тузларида-яшил рангга бўялади. Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ёки $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ лар баъзи металлларнинг тузлари билан қотиштирилганда рангли марварид(шиша)лар щосил бўлиши ва щоказолар курук усулга мисол бўла олади. Бу усуллар пирохимиявий усуллар дейилади.

Баъзан текшириляётган курук моддани бирорта курук реактив билан кўшиб аралаштириш(ишқалаш) усули щам қўлланилади. Бу усулни Флавицкий(1848-1917) тавсия қилган бўлиб, бунда топилиши лозим бўлган элементларнинг рангли бирикмалари щосил бўлади. масалан, CoSO_4 нинг бир неча кристалларини NH_4CNS кристалларига кўшиб чинни

пластинкада аралаштирилса, кўк рангли комплекс туз щосил бўлади.



Бу реакциялар жуда оз микдордаги моддалр билан ўтказилиши мумкин. Кўпинча сифат анализи «щўл» усул билан ўтказилади. Буларни ўтказиш учун текширилаётган модда олдиндан эритилган бўлиши керак. Одатда эритувчи сифатида сув ишлатилади, агар модда сувда эримаса, кислотада эритилади. Кислотада эритилган модда кимёвий ўзгаришга учраб, сувда осон эрийдиган биронта тузга айланади.



14

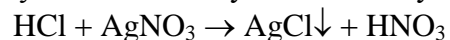


Сифат анализиди фақат бирор ташки эффект, яъни реакциянинг шақиқатда бўлаётганлигини кўрсатувчи шар бир ўзгаришлар билан борадиган реакциялардангина фойдаланилади. Одатда бундай ташки эффектлар:

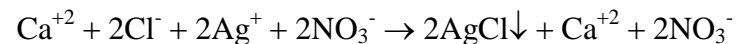
- а) эритмалар рангининг ўзгариши
- б) чўкма тушиши (ёки эриб кетиши)
- в) газ ажратиб чиқишидан иборат бўлади.

Чўкма щосил бўлиши ва эритма рангининг ўзгариши содир бўладиган реакциялар энг кўп қўлланиладиган реакциялардир.

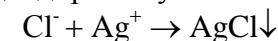
Щўл усулда борадиган реакциялар, одатда оддий ва мураккаб ионлар ўртасида боради, демак биз бу реакцияларни эмас, балки уларнинг ионларини топамиз. Масалан, хлоридлар эритмасидан Cl^- ни топиш учун унга AgNO_3 эритмаси таъсир эттирилади. Бунда сузмасимон оқ чўкма щосил бўлади.



$\text{CaCl}_2 + 2 \text{AgNO}_3 \rightarrow 2 \text{AgCl} \downarrow + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ва щоказо. Чўкмадан бошқаси ионларга ажралган щолда бўлади:



Ca^{+2} ва NO_3^- ионлари реакцияда иштирок этмаслигини щисобга олиб тушириб қолдириш мумкин.



Бу реакциянинг ионли тенгламаси дейилади.

Агар Cl^- ионлари щолида бўлмасдан, масалан. ClO_3^- щолида бўлса ёки диссоциланмайдиган молекула щолида (CHCl_3) бўлса, AgNO_3 билан бу реакция содир бўлмайди. Демак равшанки биз бу реакциядан фойдаланиб хлор элементини эмас, балки хлорид ио

119

ΔG° катталикини

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta fG^\circ_{\text{реакция махсулоти}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{дастлабки модда}} \quad (7)$$

формула орқали щисобланиб ва маълумотномадаги термодинамик катталиклардан фойдаланиб ΔK° ни щисоблаш мумкин.

$\lg K^\circ = \Delta G^\circ / 2.303RT$ (яъни $\Delta G^\circ = RT \ln \Delta K^\circ$ дан $\ln \Delta K^\circ = \Delta G^\circ / RT$ натурал логарифни ўнли логарифмга айлантисак $2.303 \lg \Delta K^\circ = \Delta G^\circ / RT$; ёки $\lg \Delta K^\circ = \Delta G^\circ / 2.303RT$ бўлади).

5.1.2 Чўкманинг тушиш шароити.

Тўйинган эритманинг ионлар активликлари (концентрациялари)ни тегишли даражада доимий сақлаш хоссасига эрувчанлик кўпайтмаси коидаси дейилади.

ΔK коидасига мувофиқ тегишли даражада ионлар активликлари кўпайтмаси берилган шароратда жадвалдаги ΔK° қийматидан катта бўлган эритмаларнинг бўлиши мумкин эмас.

Агар ионлар активликлари тегишли даражаларда ΔK° дан катта бўлса, у щолда чўкма щосил бўлади ва эритмадаги ионлар концентрацияси ΔK коидасига мувофиқ равишда жавоб берадиган қийматгача камаяди. Шундай қилиб, **чўкманинг тушиши.....шароити** берилган эритмада эрувчанлик кўпайтмасининг жадвалдаги қийматидан катта бўлишидир.

ЭК⁰ коидасидан фойдаланиб чўкмаларнинг тушиш шароитини, эришни ва эритмадаги бошқа реакцияларнинг бориш шароитларини назарий асослаш мумкин.

Маълум бир берилган концентрацияли эритмалар бир-бирига қўшилганда чўкмалар шосил бўлиш-бўлмаслигини олдиндан билиш мумкин. Масалан, бир щил щажмдаги 0,02M BaCl₂ ва Na₂SO₄ эритмалари ара

118

$$S = \sqrt[2]{\frac{3.5 \cdot 10^{-11}}{2^2 \cdot 1^2}} = \sqrt[3]{\frac{3.5 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л.}$$

$$m = 0.6; \lg \dot{E} = -10,46$$

$$\lg \dot{E} = -10,46 + (2 \cdot 1^2 + 1 \cdot 2^2) 0,509 \left(\frac{0,6^{\frac{1}{2}}}{1 + 0,6^{\frac{1}{2}}} - 0,2 \cdot 0,6 \right) = -9,49$$

$$\dot{E} = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л.}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{3.2 \cdot 10^{-20}}{4}} = 4.4 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

Ион кучи $\mu=0,6$ га тенг бўлганда эритмада Ag₂C₂O₄ нинг ЭК си, ион кучи 0 га тенг бўлгандагига қараганда 1 тартибга ортди. Тузнинг эрувчанлиги эса 2 мартадан кўпроқ ортган.

5.1.1. Чўктиришда эрувчанлик кўпайтмаси ва Гиббснинг стандарт энергиясининг ўзгариши.

ЭК эриш жараёнининг мувозанат константасидир.

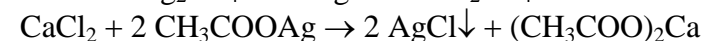
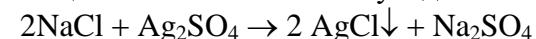
Чўкманинг шосил бўлиш жараёни эриш жараёнининг тескарисидир, шунинг учун чўкиш жараёнининг константаси ЭК га тескари бўлган катталиқдир ва у 1/ЭК⁰ га тенг.

Чўкманинг шосил бўлишида Гиббс стандарт энергиясининг ўзгариши кам эрувчан бирикма ЭКси билан қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$\Delta G^0 = -RT \ln 1/\dot{E}K^0 = RT \ln \dot{E}K^0$$

15

нини аниқлаймиз. Худди шунингдек Cl⁻ иони учун реагент AgNO₃ бўлмасдан, балки эритмадаги Ag⁺ ионидир. Шунинг учун AgNO₃ ўрнига Ag₂SO₄, CH₃COOAg каби тузларнинг эритмаларини щам бемалол ишлатса бўлади.



Агар элемент шар хил валентли ионлар шосил қилса, улардан шар бирининг ўзига хос характерли реакциялари бўлади. Масалан, Fe⁺³ иони шқорлар билан таъсирлашиб, қизил-кўнғир чўкма Fe(OH)₃ ни шосил қилади, Fe⁺² эса ишқорлар билан хира яшил чўкма Fe(OH)₂ шосил қилади. Демак, анализ қилинаётган моддадаги элементнинг оксидланиш даражаси, одатда, сифат анализида аниқланади. Щўл усулда ўтказиладиган реакцияларда ионлар топилар экан, анализда моддани сифат жищатдан текшириб, унинг формуласини щам чиқариш мумкин.

Таянч иборалар

Сифат анализи, Инструментал анализ, Реакциянинг сезгирлиги, Анализнинг экспресслиги, Танлаб таъсир этувчанлик, «Щўл усул», Микрористаллокопик анализ, Колориметрик анализ, «+уруқ усул», Аналитик реакция, Реагент

Саволлар

1. Сифат анализи қандай усулларга бўлинади?
2. Аналитик кимёда қўлланиладиган асосий тушунчаларга мисоллар келтиринг.

3. Аналитик реакцияларнинг бажарилиш усуллари нималардан иборат?
4. Анализнинг кимёвий усуллари мощияти нимадан иборат?
16
5. Физик- кимёвий усулларнинг мазмуни ва уларга мисоллар келтиринг
6. Анализнинг физик усулларига мисоллар келтиринг.
7. Микрочисталлоскопик усулнинг мощиятини тушунтиринг.
8. Анализнинг томчи усулини шарҳланг.
9. «+уруқ усул»да анализ бажаришга мисоллар келтиринг.
10. Аналитик реакция ва реагент тушунчаларини шарҳланг

Маъруза 3

Реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари.

Реакцияларнинг сезилувчанлиги, танлаб таъсир этувчанлиги ва ўзига хослиги.

Режа

1. Аналитик реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари.

2. Реакцияларнинг сезилувчанлиги, танлаб таъсир этувчанлиги, ўзига хослиги.

3. Топилиш минимуми, суюлтириш чегараси.

4. Реакциянинг сезгирлигини ошириш усуллари.

5. Эритмаларни бўлиб-бўлиб ва систематик анализ қилиш усуллари

6. Гуруц реагентининг вазибалари, сифат анализда катионлар ва анионларнинг синфланиши.

Бирор реакцияни ўтказишда шу реакцияга яратилиши зарур, акс шолда реакция натижаси шубҳали бўлади. Масалан.

Кислотада эрийдиган чўкмалар. Эритмада эркин шолатдаги ортикча кислота бўлганда,

$$\lg \text{ЭК} = \lg \text{ЭК}^o + \Delta f Z_i^2 A \left(\frac{\mu^2}{1 + \mu^2} - 0,2\mu \right) \quad (3)$$

$$\text{бундан} \quad \Delta f Z_i^2 = p Z_M^2 + q Z_X^2 \quad (4)$$

$\mu \ll 1$ бўлганда $\text{ЭК} \approx \text{ЭК}^o$ га $M_p X_q$ тўйинган эритманинг эрувчанлиги S моль/л билан ифодаланади. Бу эритмада ионлар концентрацияси қуйидагига тенг:

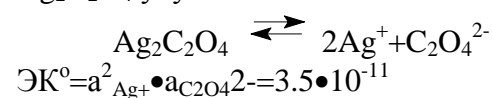
$[M] = pS$; $[X] = qS$ буларни ЭК қийматига қўйсақ $\text{ЭК} = [pS]^p \cdot [qS]^q = p^p \cdot q^q \cdot S^{p+q}$ (5)

$$\text{Бундан} \quad S = \sqrt[p+q]{\frac{\text{ЭК}}{p^p \cdot q^q}} \quad (6)$$

(5) ва (6) нисбатлардан эрувчанлик бўйича ЭК ни ва аксинча ЭК маълум бўлса эрувчанликни шисоблаш мумкин.

Масалан:

$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ учун



(6) тенгламадан эрувчанликни топиш мумкин:

1. Чўкиши ва эриши жараёнига массалар таъсир қонуни, қўлланилиши, эрувчанлик кўпайтмалари ва улар орасидаги боғланиши.
2. Эрувчанлик кўпайтма ва эрувчанлик орасидаги боғланиши.
3. Эрувчанлик кўпайтмаси ва Гиббснинг стандарт энергиясининг ўзгариши.
4. Чўкманинг тушиши шароити, бир исмли ионнинг ва бегона исмли ионларнинг таъсири.

Кам эрувчан $MpXg$ бирикма ўз тўйинган эритмаси билан мувозанатда бўлади ва унда тўйинган эритма диссоциланган бўлади. $MpXq(к) \leftrightarrow PМ_{(э)}+qX(э)$ (1)
 $(к)$ - қаттиқ ; $(э)$ - эриган мувозанат константаси:

$$K_{MpXq}^o = \frac{a_M^p \cdot a_X^q}{a_{MpXq}}$$
 қаттиқ модданинг активлиги доимий

бўлгани учун уни константага бириктирилиши мумкин:

$$K_{mpxq}^o \cdot a_{mpxq} = a_m^p \cdot a_x^q = ЭК^o \quad (2)$$

Бундай усул билан шосил қилган мувозанат константа эрувчанлик кўпайтмаси дейилади ва $ЭК^o$ билан ифодаланади.

$ЭК^o$ - Термодинамик ЭК дейилади.

Ионлар активлигининг улар концентрацияси билан боғлиқлигини эътиборга олиб (2) тенгламани қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$ЭК^o = a_m^p \cdot a_x^q = [M]^p [X]^q \cdot f_m^p \cdot f_x^q$$

$[M]^p \cdot [X]^q = ЭК$ - концентрацион эрувчанлик кўпайтмаси дейилади. Унинг ион кучи билан боғлиқлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

ажралиб чиқмаслиги турган гап. Худди шунингдек, ишқорда эрийдиган чўкмалар ишқорий муцитда ажралиб чиқмайди. Агар чўкма ишқорда шам, кислотада шам эриса, уни фақат нейтрал муцитда шосил қилиш мумкин ва шоказо. Демак, реакцияни амалга ошириш учун энг муцим шароитлардан бири шу реакциялар учун зарур бўлгани муцитдир, уни керак бўлган тақдирда кислота ёки ишқор қўшиб вужудга келтириш мумкин.

1) Иккинчи муцим шароит эритманинг шароратидир. Баъзи реакциялар совукда, баъзилари қиздириш йўли билан боради.

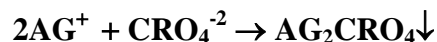
2) Учинчи муцим шароит эритмада топиладиган ионнинг концентрацияси етарли даражада катта бўлишидаир. Унинг концентрацияси жуда оз бўлса, реакция чиқмайди. Бунинг сабабини билиш қийин эмас: шар қандай модданинг эритмадаги концентрацияси унинг айни шароитдаги эрувчанлигидан ортиқ бўлгандагина шу модда чўкмага тушади. Бордию модда жуда қийин эрийдиган бўлса аниқланадиган ионнинг концентрацияси нишоятда оз бўлсада у чўкмага тушади, бундай реакциялар сезилувчан дейилади. Реакциянинг сезилувчанлиги миқдорий жишадан бир-бирига боғланган иккита кўрсаткич-топилиш минимуми (m) ва суолтириш чегараси ($1:Q$) билан характерланади.

Топилиш минимуми модда ёки ионларнинг реакция муайян шарт-шароитларда ўтказилганда топилиши мумкин бўлган энг кам миқдоридир. Бу миқдор жуда кичик бўлганидан, у одатда микрограммларда ифодаланади ($1\text{мкг}=10^{-6}\text{г}$). Топилиш минимуми реакциянинг сезилувчанлигини тўлиқ ифода эта олмайди, чунки эритмада тегишли модда ёки ионнинг миқдори

эмас, балки концентрацияси шам ашамиятга эга. Шунинг учун, одатда модданинг шам шу реакция ёрдамида топилиши мумкин

бўлган энг кам концентрациясини ифодаловчи суюлтириш чегараси шам кўрсатилади. У баъзан минимал концентрация шам дейилади. Суюлтириш чегараси 1:Q билан ифодаланади: бунда Q-эритувчининг топиладиган модда ёки ионнинг 1 масса қисмига тўғри келадиган масса миқдори.

Реакциянинг сезилувчанлигини тажрибада аниқлаш учун топиладиган модданинг ёки ионнинг борган сайин камайиб борувчи миқдори билан бир неча марта реакция ўтказилади. Бундай тажриба реакция чиқмай қолгунча давом эттирилаверади ва нишоят шу йўл билан модданинг эритмадаги энг кичик, яъни реакциянинг бориши шамон ишонарли эканлигини кўрсатиб турадиган концентрацияси белгилаб олинади. Агар ионнинг концентрацияси суюлтириш черасидан катта бўлса чўкма тез тушади, кичик бўлса реакция чиқмаслиги шам мумкин. Топиладиган ионнинг барча қилинган реакцияларидан ярми ижобий натижа берса, бундай концентрацияси суюлтириш чегараси щисобланади. Бу концентрация билиб олингач, суюлтириш чегараси ва топилиш минимуми осонгина щисоблаб топилади. Масалан Ag^+ ионини топиш учун



реакциянинг сезилувчанлигини аниқлаш учун $AgNO_3$ нинг 1 литрида 1 г Ag^+ (яъни 1,57 г $AgNO_3$) бўладиган эритмаси тайёрланган. Шу эритма 25 марта суюлтирилганда реакция сезилувчан бўлган, лекин ундан ортиқроқ суюлтирилганда шубшчали натижа берган. Шу эритманинг 0,02 мл шажмли бир томчисида

115

сига киргандаги ва кирмагандаги таъсирларни эътиборга олган шолда).

1. Ёнаки жараёнларнинг бориши оксидланиш-қайтарилиш реакциясига қандай таъсир кўрсатади?
2. Нима учун I^- иштирокида симоб метали минерал кислоталарда водород гази щосил қилиб эрийди?
3. Редокс системаларда потенциалга ва реакциянинг йўналишига комплекс бирикманинг ва қийин эрувчан бирикманинг щосил бўлиши қандай таъсир кўрсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.
4. Бошланғич оксидловчи ва қайтарувчининг потенциали фарқининг катта-кичиклиги мувозанат константаси қийматига ва реакциянинг йўналишига қандай таъсир кўрсатади?
5. 0,3 М чумоли кислота эритмасидаги водород электрод потенциалини щисобланг. Жавоб: 0,13 В
6. Агар эритмага туширилган водород электрод потенциали 0,688 В га тенг бўлса, Na_2CO_3 концентрацияси (моль/л) нимага тенг бўлади? Жавоб: 0,1 моль/л.
7. Ушбу реакцияларнинг оксидланиш-қайтарилиш мувозанати константасини щисобланг.
8. а) $HNO_2 + 2I^- + 2H^+ \leftrightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$
9. б) $S_4O_6^{2-} + 2I^- \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-} + I_2$
10. в) $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$

Маъруза 12

ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТ

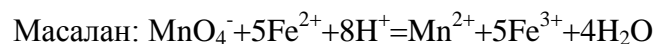
РЕЖА:

5. *Динамик мувозанатдаги системалар.*
6. *Эрувчанлик кўпайтмаси.*

114

занат константаси шунча катта бўлади ва реакция шунчалик чапдан ўнга боради.

Буни конкрет мисолда кўриб ўтайлик:



реакциянинг мувозанат константасини шисоблайлик:

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ жуфтнинг стандарт потенциали $E^\circ_{\text{MnO}_4/\text{Mn}^{2+}} = 1,51\text{В}$

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ жуфтнинг стандарт потенциали $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{В}$ (26)

тенгламага қўйиб ечсак:

$$\lg K = \frac{F(E^\circ_{\text{окс}} - E^\circ_{\text{кай}})}{0,059} = \frac{5(E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})}{0,059} = \frac{5(0,51 - 0,77)}{0,059} = 62,71$$

Демак Fe^{2+} нинг MnO_4^- билан оксидланиш реакцияси амалий жишатдан охиригача боради.

Юкоридагилардан кўринадики оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг мувозанат константаси мувозанатдаги моддалар концентрациясини аниқлашга имкон беради.

Таянч иборалар.

Редокс система, Стандарт потенциал, Ярим элемент, Редокс жуфт

Саволлар.

11. Электрод реакцияларида иштирок этаётган моддалар концентрациясининг редокс потенциалига таъсири қандай тенглама орқали аниқланади?
12. Оксидланиш-қайтарилиш потенциалига H^+ ва OH^- ионлари концентрацияси қандай таъсир кўрсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг. (Нернст тенглама

19

реакция чиқади. Бу реакция учун топилиш минимуми ва суюлтириш чегарасини аниқласак, суюлтириш чегараси:

$$\frac{1}{Q} = \frac{\text{Ag}^+ \text{нинг массаси}}{\text{сувнинг массаси}} = \frac{1}{25000}$$

Топилиш минимумини қуйидаги пропорциядан аниқлаймиз:

25000 мл эритмада 1 г Ag^+ бор

0,02 мл эритмада m г Ag^+ бор

$$\text{Бундан } m = \frac{0,2\text{мл} \cdot 1\text{г}}{25000\text{мл}} = 0,0000008\text{г} = 0,8\text{мкг}$$

Шундай қилиб топилиш минимуми (m) билан суюлтириш чегараси (Q) орасида муносабат қуйидагича бўлади:

$$m = \frac{1}{Q} \cdot V \cdot 10^6 \quad V\text{-реакция учун олинган}$$

эритма шажми (мл)

Реакциянинг сезгирлигини оширишнинг бир неча усуллари мавжуд.

- 1) Реагентнинг концентрациясини ошириш
- 2) аорганик моддалар эрувчанлигини камайтирувчи этил спирт каби органик моддалар қўшиш
- 3) Сув билан аралашмайдиган бирор суюқлик қўшиш
- 4) Чўкма шосил бўлмайдиган реакцияларда шам сезгирликни ошириш мумкин. Масалан кобальт(II) тузи эритмаларида роданид ионлари бўлса, сув билан аралашадиган ацетон қўшиб, реакциянинг сезгирлигини ошириш мумкин $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{-2} \leftrightarrow \text{Co}^{+2} + 4\text{CNS}^-$

20

бу реакциянинг мувозанати ацетон қўшилса чапга силжийди.

- 5) Экстракция шам сезгирликни оширади.
- 6) Реакцияга бошқа ион киритиб шам реакция сезгирлигини ошириш мумкин. Масалан, кўк кристалл чўкма $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ Co^{+2} концентрацияси кам бўлса чўкма тушмайди. Агар шу эритмага озгина Zn^{+2} ионлари киритилса,

даршол шаво рангли $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ ва $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ дан таркиб топган чўкма тушади. Бу шодиса биргалашиб чўкиш дейилади.

7) Специфик реакция-айни ион учун хос бўлган реакциялар мавжуд.

Масалан $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ реакция NH_4^+ иони учун специфик реакциядир.

Эритмаларни бўлиб-бўлиб ва систематик анализ қилиш.

Изланаётган ионларни специфик реакциялардан фойдаланиб текширилаётган эритманинг алоҳида улушларидан (бу эритмада бошқа ионлар бўлишидан қатъий назар) бевосита топиш мумкин.

Бу усул “бўлиб-бўлиб анализ қилиш усули” дейилади. Бунда қайси ионни олдин қайсисини кейин анализ қилиш ашамиятга эга эмас.

Бўлиб-бўлиб анализ қилиш усули ёрдамида анализ қилиш имкони бўлмаган ионларни систематик анализ қилиш йўли билан аниқланади. Систематик анализда қайси ионни дастлаб аниқлаш тартиби катта ашамиятга эга айрим шолларда халақит берувчи ионларни ажратишга тўғри келади.

$$n(E_{\text{OX}_2/\text{red}_2}^{\circ} - E_{\text{OX}_1/\text{red}_1}^{\circ}) = \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{a_{\text{OX}_1}^{\gamma_3}}{a_{\text{red}_1}^{\gamma_1}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{red}_2}^{\gamma_2}}{a_{\text{OX}_2}^{\gamma_4}} \right)$$

$$Fn(E_{\text{OX}_2/\text{red}_2}^{\circ} - E_{\text{OX}_1/\text{red}_1}^{\circ}) = RT \cdot 2.303 \lg \frac{a_{\text{OX}_1}^{\gamma_3} \cdot a_{\text{red}_2}^{\gamma_2}}{a_{\text{red}_1}^{\gamma_1} \cdot a_{\text{OX}_2}^{\gamma_4}}$$

lg остидаги сон K га тенг, у шолда:

$$Fn(E_{\text{OX}_2/\text{red}_2}^{\circ} - E_{\text{OX}_1/\text{red}_1}^{\circ}) = 2.303RT \lg \hat{E}$$

$$\lg K = \frac{n(E_{\text{OX}_2/\text{red}_2}^{\circ} - E_{\text{OX}_1/\text{red}_1}^{\circ})}{2.303RT} \quad (23)$$

$$\hat{E} \approx 25^{\circ} \text{Ñäà} \quad \lg K = \frac{n(E_{\text{OX}_2/\text{red}_2}^{\circ} - E_{\text{OX}_1/\text{red}_1}^{\circ})}{0,059} \quad (24)$$

(23) ва (24) тенгламаларни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\lg K = \frac{nF(E_{\text{OX}}^{\circ} - E_{\text{red}}^{\circ})}{2.303RT} \quad (25)$$

$$\lg K = \frac{n(E_{\text{OX}}^{\circ} - E_{\text{red}}^{\circ})}{0,059} \quad (26)$$

E_{OX}° ва E_{red}° - айна реакцияда иштирок этадиган оксидловчи ва қайтарувчи жуфтларнинг стандарт потенциаллари.

(26) - тенгламадан кўринадики потенциаллар фарқи қанчалик катта бўлса (дастлабки оксидловчи ва қайтарувчи потенциаллари фарқи) реакциянинг муво

112
(17) реакцияда иштирок этадиган оксидланиш-қайтирилиш жуфтларининг потенциаллари қуйидагича аниқланади:

$$E_{\text{OX}_2/\text{red}_2} = E_{\text{OX}_2/\text{red}_2}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{OX}_2}^{\gamma_2}}{a_{\text{red}_2}^{\gamma_4}} \quad (19)$$

$$E_{OX_1/red_1} = E_{OX_1/red_1}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX_1}^{\gamma_3}}{a_{red_1}^{\gamma_1}} \quad (20)$$

П- оксидланиш-қайтарилиш реакциясида иштирок этадиган электронлар сони:

Y- шу реакциялардаги стехиометрик коэффициентлар.

Мувозанат шолатида иккала ярим жуфтларнинг потенциаллари ўзаро тенг бўлади:

$$E_{ox2/red2} = E_{ox1/red1}, \quad (21)$$

қийматларини ўрнига қўйсак:

$$E_{OX_2/red_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX_2}^{\gamma_2}}{a_{red_2}^{\gamma_4}} = E_{OX_1/red_1}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX_1}^{\gamma_3}}{a_{red_1}^{\gamma_1}} \quad (22)$$

$$n \left(E_{OX_2/red_2}^o - E_{OX_1/red_1}^o \right) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OX_1}^{\gamma_3}}{a_{red_1}^{\gamma_1}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OX_2}^{\gamma_2}}{a_{red_2}^{\gamma_4}}$$

21

Гуруц реагенти

Систематик анализда ионлар мураккаб аралашмалардан айрим-айрим шолда эмас, гуруц-гуруц қилиб ажратилади, бунда уларни гуруц реагенти деб аталувчи баъзи реактивлар таъсирига бир хил муносабатда бўлишдан фойдаланилади. Гуруц реагенти маълум талабларга жавоб бериши керак:

1) У катионларни амалда тўлиқ чўктириш керак (чўктирилгандан сўнг эритмада қолган катион концентрацияси 10^{-6} моль/л дан ошмаслиги керак);

2) кейинги анализни ўтказиш учун шосил бўлган чўкма кислоталарда осон эрийдиган бўлиши керак;

3) ортикча қўшилган реагент эритмада қолган ионларни аниқлашга шалал бермаслиги керак.

Сифат анализда катион ва анионларнинг классификацияси. Катионлар классификацияси.

Сифат анализда катионларни клас-сификациялашнинг бир неча усуллари (схемалари) бор:

1. Водород сульфидли усул: бу металл сульфидларининг турлича эришига асосланган.

2. Водород сульфидсиз усуллар:

а) кислота-ишқорли

б) аммиак-фосфатли

с) ацетат-амидли ва шоказо.

Кейинги йилларда сифат анализда кислота-ишқорли усул қўлланилмоқда. Бу усул бўйича классификациялашда катионлар 6 та аналитик гуруцга бўлинади.

1. I-гуруц- K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Гуруц реагенти йўқ.

II-гуруц- Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} . Гуруц реагенти суюлтирилган H_2SO_4 ёки SO_4^{-2} иони. Бу гуруц катионларининг шаммаси SO_4^{-2} билан чўкма шосил қилади.

22

2. III-гуруц- Al^{+3} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Zn^{+2} , As^{+3} , As^{+5} , Sn^{+2} , Sn^{+4} .

Гуруц реагенти ишқор эритмалари. Шосил бўлган чўкмалар ортикча ишқорда эрийди.

3. IV-гуруц- Mn^{+2} , Mg^{+2} , Bi^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , $Sb(III)$, (V) .

Гуруц реагенти ишқор эритмалари. Шосил бўлган чўкмалар III-гуруц катионларидан фарқли равишда ортикча ишқорда эримайди.

4. V-гуруц- Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} . Гуруц реагенти ишқор эритмалари. Шосил бўлган чўкмалар ортикча миқдор NH_4OH да эрийди ва комплекс бирикмалар шосил қилади.

5. VI-гуруц- Ag^+ , Hg_2^{+2} , Pb^{+2} . Гуруц реагенти суюлтирилган HCl .

Катионларнинг кислота-асосли усул бўйича классификациялаш жадвали.

Гуруц	Гуруц реагенти	Катионлар
I	Гуруц реагенти йўқ	K^+, Na^+, NH_4^+
II	HCl	Ag^+, Hg_2^{+2}, Pb^{+2}
III	H_2SO_4	$Ba^{+2}, Sr^{+2}, Ca^{+2}$
IV	NaOH(чўкмалар ортиқча NaOH да эрийди)	$Al^{+3}, Cr^{+3}, Cr^{+6}, Zn^{+2}, As^{+3}, As^{+5}, Sn^{+2}, Sn^{+4}$
V	NaOH(чўкмалар ортиқча NaOH да эримади)	$Mn^{+2}, Mg^{+2}, Bi^{+3}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Sb(III),(V)$
VI	NaOH(чўкмалар ортиқча NH_4OH да эрийди ва комплекслар шосил қилади)	$Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Hg^{+2}, Cd^{+2}$

111

$$E_{Cu^{2+}/Cu^+} = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + 0.059 \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}} = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + 0.059 \lg \frac{a_{Cu} \cdot a_{I^-}}{\mathcal{E}K_{CuI}} =$$

$$= E_{Cu^{2+}/Cu^+} - 0.059 \lg \mathcal{E}K_{CuI} + 0.059 \lg a_{Cu} \cdot a_{I^-} = E_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0.059 \lg a_{Cu} \cdot a_{I^-}$$

Бунда $E_{Cu^{2+}/CuI} = E_{Cu^{2+}/Cu^+} - 0.059 \lg \mathcal{E}K_{CuI}$;

$E_{Cu^{2+}/CuI}$ нинг сон қиймати:

$$E_{Cu^{2+}/CuI} = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 - 0.059 \lg \mathcal{E}K_{CuI} = 0.159 - 0.059 \cdot (-11.96) =$$

$$0.159 + 0.059 \cdot 11.96 = 0.865V$$

Бу потенциал $I_2/2I^-$ жуфтнинг потенциалидан ($E^0=0,536V$) анча ортиқдир, шунинг учун Cu^{2+} иони I^- ионини осон оксидлайди.

4.3. Оксидланиш - қайтарилиш реакцияларининг мувозанат константалари.

Реакциянинг йўналишини оксидланиш-қайтарилиш жуфтларининг потенциалига қараб аниқлаш мумкин. Бирок мувозанатни шисоблаш учун мувозанат константалари қийматларидан фойдаланиш қулайроқдир.

Оксидланиш - қайтарилиш реакциясини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



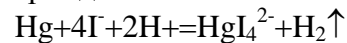
Бу реакциянинг мувозанат константаси қуйидагича ифодаланади:

$$K = \frac{a_{OX_1}^{\gamma_3} \cdot a_{red_2}^{\gamma_4}}{a_{red_1}^{\gamma_1} \cdot a_{OX_2}^{\gamma_2}} \quad (18)$$

110

$$E_{HgI_4^{2-}/Hg}^0 = E_{Hg^{2+}/Hg}^0 - \frac{0.059}{2} \lg \beta_{HgI_4} = 0.85 - 0.029 \cdot 30.0 = -0.02V$$

HgI_4^{2-}/Hg жуфтнинг стандарт потенциали нульдан кичик бўлади, шунинг учун I^- ионлари иштирокида Hg метали минерал кислоталарда водород (H_2) газини шосил қилиб эрийди:



Редокс системаларда потенциалга ва реакциянинг йўналишига кам эрувчан бирималарнинг шосил бўлиши сезиларли таъсир кўрсатади.

Бунга мисол қилиб Cu^{2+} ва I^- ионларининг ўзаро таъсир реакциясини келтиришимиз мумкин. $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI \downarrow + I_2$ Cu^{2+}/Cu^+ жуфтнинг стандарт потенциали $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,159V$ га тенг. $I_2/2I^-$ жуфтники эса $E_{I_2/2I^-}^0 = 0,536V$. Бу икки потенциалнинг сон қийматини

таққослаш кўрсатадики, Cu^{2+} ионлари Г билан қийин эрувчан бирикма шосил қилади (CuI_x), ва эритмадаги Cu^+ ионлари мувозанат концентрациясини кескин камайтиради ($\text{ЭК}_{\text{cul}}=1,1 \cdot 10^{-12}$).

Cu^+ ионларининг активлиги $a_{\text{Cu}^+} = \frac{\text{ЭК}_{\text{cul}}}{a_{\text{I}^-}}$ га тенг бўлади. Бу

катталикни Нернст тенгламасига қўйсақ:

23

Анионлар классификацияси.

Анионлар классификацияси сувда эрмайдиган чўкмалар шосил қиладиган барий ва кумуш тузлари шосил қилиш ётади.

Аммо бу классификация қатъий классификация эмас. чунки турли авторлар анионларни турлича классификациялайдилар, масалан, Тананаев Н. А. қуйидагича гурушларга бўлади:

I-гурушга-оксидловчи анионлар (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- , MnO_4^- , NO_2^- , AsO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ва бошқалар)

II-гурушга-қайтарувчи анионлар (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CNS^- , AsO_3^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ва бошқалар)

III-гурушга-индифферент анионлар (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , CH_3COO^- ва бошқалар) киради.

Катионларга қарама қарши ўлароқ, анионлар кўпинча бир-биридан ажратиладиган реакциялардан ашён-ашёнда фойдаланилади. Анионлар кўпинча эритмани бўлиб-бўлиб анализ қилиш усули билан топилади. Бунда гуруш реагентлари

гурушларни бир-биридан ажратиш учун эмас, балки бор-йўқлигини билиш учун фойдаланилади.

АНИОНЛАР КЛАССИФИКАЦИЯСИ ЖАДВАЛИ

Гуруш	Гурушнинг тавсифси	Анионлар	Гуруш реагенти
I	Барий тузлари сувда қийин эрийди	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , BO_2^- ёки $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , FSiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ва бошқалар	Нейтрал ёки кучсиз ишқорий мушитада BaCl_2

II	Кумуш тузлари сувда ва суолтирилган HNO_3 да қийин эрийди	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CNS^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, CN^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO^-	2 н HNO_3 иштирокида AgNO_3
III	Барий ва кумуш тузлари сувда эрийди	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , MnO_4^- .	Гуруш реагенти йўқ

Таянч иборалар

Реакциянинг сезгирлиги, Топилиш минимуми, Суолтириш чегараси, Специфик реакциялар.

Саволлар.

1. Реакцияни амалга оширишнинг асосий шарт-шароитлари нималардан иборат?
2. Реакциянинг сезилувчанлиги нима ва у қандай миқдорий омиларга боғлиқ бўлади?

3. Суолтириш чегараси ва топилиш минимумини қандай усулларда аниқлаш мумкин? Жавобингизни мисоллар билан асослаб беринг.

Сифат анализда суолтириш чегараси ва топилиш минимуми қийматлари қандай бўлган реакциялардан фойдаланиш мумкин?

4. Реакциянинг сезгирлиги қандай омилларга боғлиқ бўлади ва сезгирликни оширишнинг қандай усуллари биласиз?

5. +андай шолларда реакцияни амалга ошириш учун бўлиб-бўлиб анализ қилиш усулидан фойдаланилади?

$$E_{M^{3+}/M^{2+}} = E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{M^{2+}} \cdot a_{L^{z-}} \cdot \beta_{ML}} = E_{ML^{3-z}/M^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{M^{2+}} \cdot a_{L^{z-}}}$$

$$\text{бунда } E_{M^{3-z}/M^{2+}}^0 = E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 - 0,059 \lg \beta_{ML} \quad (16)$$

(16) тенгламадан кўринадикки комплекснинг барқарорлиги қанчалик катта бўлса, стандарт потенциал шунчалик кўп ўзгаради. Масалан, Fe^{3+}/Fe^{2+} жуфт учун системада этилендиаминтетрасирка кислотаси иштирок этса бу жуфтнинг стандарт потенциали (16) тенглама орқали шисоблаганда)

$$E_{FeY^-/Fe^{2+}}^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0,059 \lg \beta_{FeY^-} = 0,77 - 0,059 \cdot 25,1 = -0,71 \text{ в. } FeY^-$$

комплекснинг шосил бўлиши Fe^{3+}/Fe^{2+} жуфтнинг стандарт потенциалини кескин камайтириб юборар экан. Айтиш мумкинки, комплекс шосил бўлиш шисобига эритмада Fe^{3+}/Fe^{2+} ўрнига янги редокс жуфт FeY^-/Fe^{2+} пайдо бўлади, унинг стандарт потенциали Fe^{3+}/Fe^{2+} стандарт потенциалининг қиймати билан боғлиқ [(16) тенглама].

Комплекс шосил қилиш эффектининг 2 чи мисолини кўриб ўтайлик.

Hg^{2+}/Hg жуфти стандарт потенциалининг Гионларининг иштирокида ўзгаришини кўриб ўтайлик. Hg^{2+}/Hg жуфтининг стандарт потенциали $E_{Hg^{2+}/Hg}^0 = 0,85 \text{ в}$ га тенг, шунинг учун минерал кислоталарда симоб метали водород (H_2) ажратиб эримади. Г ионлари мўл микдорда бўлганда симоб барқарор комплекс HgI_4^{2-} ион шосил қилади $\lg \beta_{HgI_4^{2-}} = 30,0$. Бу қийматларни (16) тенгламага қўйиб ечсак:

108

ва Нернст тенгамасига кирадиган Fe^{3+} ионларининг мувозанат концентрациясини оширади:

$$E_{Fe^{3+}/Fe} = E_{Fe^{3+}/Fe}^0 + \frac{RT}{3F} \ln [Fe^{3+}] \cdot f_{Fe^{3+}}$$

бундай мисолларни кўплаб келтириш мумкин.

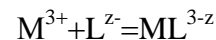
Шунинг учун редокс потенциални Нернст тенгламаси орқали шисоблашда, эритмадаги кислота асосли ва бошқа мувозанатларни инобатга олган шолда ионларнинг мувозанат концентрацияларини шисобланиши мос келиши керак.

Бошқа мувозанатлардан кўпроқ амалий ашамиятга эга бўлганлари координативон ва кам эрувчан бирикмаларнинг шосил бўлишидир. Комплекс шосил бўлиш эффектини кўриб чиқайлик.

Масалан M^{3+}/M^{2+} редокс жуфтнинг системада комплекс шосил бўлмаганда $25^\circ C$ даги потенциали

$$E_{M^{3+}/M^{2+}} = E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{M^{3+}}}{a_{M^{2+}}} \quad (15) \text{ бўлади.}$$

L лиганд билан комплекс шосил бўлганда M^{3+} ионнинг активлиги камаяди:



ва қуйидагига тенг бўлади.

$$\beta_{ML} = \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{M^{3+}} a_{L^{z-}}} \quad \text{дан} \quad a_{M^{3+}} = \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{L^{z-}} \beta_{ML}}$$

бу ерда β_{ML} - ML^{3-z} нинг барқарорлик константаси.

$M^{2+} L^{z-}$ билан комплекс шосил қилмайдиган бўлсин.

$a_{M^{3+}}$ ни Нернст тенгламасига (15) га қўямиз:

25

6. Систематик анализ қилиш усули нималардан иборат ва қандай шолларда бу усулдан фойдаланилади?

7. Гуруц реагенти нима ва у қандай талабларга жавоб бериши керак?

8. Катионларни аналитик синфларга бўлишнинг қандай усуллари мавжуд ва кейинги йилларда асосан қайси усул қўлланилмоқда? Нима сабабли?

9. Анионларни аналитик синфларга бўлишнинг қандай усуллари мавжуд? Мисоллар асосида тушунтиринг.

Адабиётлар

1. - 13-18 бетлар, 2 - с.524-562, 4 - с.171-200, 6 - с.9-13, 7 - с.178-182.

Маруза 4

КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТ

РЕЖА

1. Кимёвий мувозанатнинг асосий турлари.

2. Электролитларнинг эритмадаги активлигини, активлик коэффициентини билан ион кучи орасидаги боғланиш.. Дебай-Гюккель конунлари.

3. Массалар таъсири конуни.

4. Мувозанатнинг термодинамик, концентрацион, шартли константалари ва улар орасидаги боғланиш

КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТНИНГ АСОСИЙ ТУРЛАРИ.

Кислота-асосли мувозанат, комплекс бирикмалар эритмаларида мувозанат, оксидланиш-қайтарилиш мувозанати, қийин эрувчан бирикмалар шосил қилиш мувозанати

26

Электролитларнинг эритмадаги активлиги.

Эритилган модданинг аналитик ва мувозанат концентрацияларини фарқлаш лозим.

Аналитик концентрация-бу эритилган модданинг умумий концентрацияси(C).

Мувозанат концентрация-бу эритилган модда маълум формасининг концентрацияси([]) квадрат қавслар моляр концентрациянинг белгисидир.

Ионларнинг эффектив концентрацияси одатда унинг шақиқий мувозанат концентрациясидан кичик бўлади. Эффектив концентрацияни активлик дейилади.

Масалан 0,1 н HCl да H^+ ва Cl⁻ ионларининг мувозанат концентрацияси 0,1 г ион/л, бу ионларнинг активликлари эса, шар бири 0,081 г-ион/л га тенг ва қуйидагича символлар билан ёзилади: $[H^+] = [Cl^-] = 0,1$ г.ион/л; $a_{H^+} = a_{Cl^-} = 0,081$ г.ион/л. яъни 0,1н ли HCl эритмаси ўзини эритмада 0,081 г.ион/л дек тутади.

Активлик бу эритманинг идеал эритма эмаслиги ўлчовидир. Активлик бу шисобланган ёрдамчи термодинамик функциядир, бу катталиқни термодинамик тенгламалардаги концентрация ўрнига қўйилса идеал системалар учун бўлган тенгламарни кўрилайётган реал эритмалар учун қўллаш имконини беради. Бунда асосий сабаб электростатик кучлардир, лекин бошқа эффектларининг оз бўлсада таъсири бўлади.

Электростатик кучлар- бу зарядланган заррачалар, яъни ионлардир.

Активлик мувозанат концентрацияси билан қуйидаги тенглама орқали боғланган:

$a=f []$ (1) f -активлик коэффициенти, ўлчовсиз катталиқдир.

107

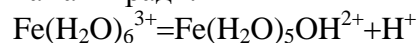
1. Оксидланиш-қайтариллиш реакцияларининг мувозанат константаларини шисоблаш.
2. Оксидланиш-қайтариллиш потенциаллари қиймати асосида реакциянинг йўналиши.

Электрод реакцияларида иштирок этаётган моддалар концентрациясининг редокс потенциалга таъсири Нернст тенгламаси орқали аниқланади. Ярим реакцияга кирадиган бошқа ионлар концентрацияси ўзгаришининг потенциалга таъсир каби H^+ ва OH^- ионлари концентрациясининг ўзгариши шам потенциал ўзгаришига таъсир этади. Масалан, MnO_4^- / Mn^{2+} системанинг потенциали ((11) тенгламадан кўриниб турибди H^+ ионларининг концентрациясига боғлиқ:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8 f_{MnO_4^-} / f_{Mn^{2+}}}{[Mn^{2+}] f_{H^+}^8} \quad (11)$$

Айрим шолларда H^+ ва OH^- ионлари Нернст тенгламасига кирмаса шам эритманинг кислоталилиги потенциалга таъсир кўрсатади. Бу эритма кислоталилигининг оксидланиш-қайтариллиш реакциясида иштирок этадиган ионлар мавжуд шаклига эритмадаги гидролитик жараёнларни ёки бошқа кимёвий мувозанатларни кучайтириш ёки камайтириш билан таъсир этишдир.

Масалан, Fe^{3+}/Fe системанинг потенциали кислоталиқнинг ортиши билан ортади, чунки кислотанинг киритилиши Fe^{3+} аква ионларининг диссоциоланишини камайтиради.



реакцияси мисолида тушунтиринг.

4. Стандарт оксидланиш-қайтариллиш потенциали қандай омилларга боғлиқ бўлади?
5. Формал потенциал нима ва у қандай омилларга боғлиқ бўлади?
6. Гальваник элементнинг электр юритувчи кучи (э.ю.к.) берилган қайтарувчи ва оксидловчининг қандай хоссаларини характерлайди?
7. Ушбу $Na_2S_2O_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$ оксидланиш-қайтариллиш реакциясини ярим реакциялар усулида тенглаштиринг.

1. Ушбу $As_2S_3 \downarrow + H_2O_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_2AsO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$ ва $As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$ оксидланиш-қайтариллиш реакцияларини электрон баланси усулида тенглаштиринг.

Маъруза 11

Оксидланиш-қайтариллиш потенциалига кислота-асосли ўзаро таъсирнинг, комплекс шосил қилиш ва кам эрувчан бирикма шосил бўлишининг таъсири.

РЕЖА

3. Оксидланиш-қайтариллиш потенциалига кислота-асосли ўзаро таъсирнинг комплекс шосил қилаш.
4. Кам эрувчан бирикма шосил бўлишининг таъсири.
5. Стандарт потенциалнинг қийматин

27

Активлик коэффициенти ион заряди (Z) ва ион кучининг (μ) функциясидир:

106

$$\mu = \frac{1}{2} \sum ([]_i \cdot Z_i^2) \quad (2)$$

Ион кучи кичик бўлган эритмаларда электростатик кучлар кичик бўлади, шунинг учун $f=1$, $a=[]$.

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+^m \cdot f_-^n}$$

Бир валентли ионлар учун $\mu=0,005$ бўлганда

$$\lg f = -0,5 \cdot Z^2 \sqrt{\mu}$$

Активлик коэффициентини эритманинг осмотик хоссалари (осмотик босим, музлаш температураси, қайнаш температураси, буғ қовушқоқлиги), электр юритувчи кучлари (э.юк.) ва бошқа хоссаларидан тажриба йўли билан аниқланади.

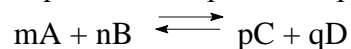
(3) тенглама-Дебай-Гюккельнинг чекли қонуни дейилади. Ион кучи (0,1) катта бўлган эритмалар учун (бир валентли

$$\text{ионлар учун) } \lg f \approx -0,5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

(4)-Дебай-Гюккельнинг кенгайтирилган қонуни дейилади (коэффициентлар маълумотномада келтирилади).

Массалар таъсири қонуни.

Деярли барча кимёвий реакциялар қайтар бўлади, лекин улар бир-биридан қайтарилиш даражаси билан фарқ қилади.



28

$$V_{A,B} = k_1 \cdot a_A^m \cdot a_B^n$$

Мувоzanат қарор топгач тўғри ва тескари реакциялар тезлиги бир-бирига тенг бўлади, яъни:

$V_{A,B}=V_{C,D}$ қийматларини ўрнига қўйсақ

$$k_1 \cdot a_A^m \cdot a_B^n = k_2 \cdot a_C^p \cdot a_D^q \text{ бўлади.}$$

$$\text{Бундан } \frac{k_1}{k_2} = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} \quad \frac{k_1}{k_2} = K_{\text{мув.}} = K_T$$

K_T - термодинамик мувоzanат константаси

$$\frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = K_T \quad (5) \quad K_T \text{ моддалар табиати ва}$$

температурага боғлиқ бўлади. Агар (5) тенгламадаги шамма моддалар активликларини (1) тенгламадаги [] f билан алмаштирилса, у шолда

$$K_T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} = K_C \cdot F, \quad \text{бунда } K_C = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

(6)

$$/ \text{ к } \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} \quad (7) \quad K_C = \frac{K_T}{F}$$

K_C -концентрацион мувоzanат константаси.

K_C -реакцияга киришувчи моддалар табиати ва температуранинг функцияси бўлибгина қолмай балки ион кучининг функциясидир.

Агар $\mu \rightarrow 0$, $f \rightarrow 1$, у шолда $K_C \rightarrow K_T$ бўлади.

105

Ўртача стандарт потенциалга эга бўлган моддалар ўзидан оксидланиш потенциали кичикроқлари билан оксидловчи сифатида ўзаро таъсир реакциясига киришади ёки аксинча ўзидан оксидланиш потенциали каттароқ бўлган моддалар билан қайтарувчи сифатида реакцияга киришади. Бу

боғланиш реакциянинг йўналишни олдиндан айтишга имкон беради. Аммо шар доим шам амалга ошавермайди, чунки стандарт потенциаллар системадаги шар бир заррачанинг активликлари

1 моль/л га тенг бўлгандаги реакциянинг йўналишини кўрсатади. Реагентларнинг концентрациясини ўзгартириш, эритманинг рН ини ва бошқа омилларнинг ўзгариши реакцияларнинг йўналишини шам ўзгартириши мумкин. Бундан ташқари системанинг редокс потенциалига координацион бирикмалар, чўкмалар шосил бўлиши шам сезиларли таъсир кўрсатади.

Таянч иборалар.

Оксидловчи, +айтарувчи, Электр юритувчи куч (Э.Ю.К, Электрод потенциал, Гальваник элемент
Формал потенциал,

Саволлар.

1. +андай реакцияларга оксидланиш-қайтарилиш реакциялари дейилади?
2. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига қандай омиллар таъсир кўрсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.
3. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини электрон-ионли усулда тенглаштиришнинг умумий принциплари нималардан иборат? $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

104

(13) тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$E = E^{o(1)} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

$$\text{бунда } E = E^{o(1)} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{ox}}{f_{red}} \quad (14)$$

$E^{o(1)}$ катталикни формал потенциал дейилади.

$E = E^{o(1)}$ бўлади, агарда $[ox]=1,0$ ва $[red]=1,0$ бўлса формал потециал реакцияларда иштирок этган барча заррачалар концентрацияси (активлиги эмас) 1 моль/л бўлган системани характерлайди.

(14) тенгламадан кўринадик, формал потенциал активлик коэффицентига яъни эритманинг ион кучига боғлиқ.

Агар ион кучи инобатга олинмаса, формал потенциал стандарт потенциалга тенг бўлади:

$$E^{o(1)} = E^0$$

Редокс системанинг стандарт потенциали берилган оксидловчи ёки қайтарувчи кучининг тавсифсидир. Потенциалнинг мусбат қиймати қанчалик катта бўлса, оксидловчи шунчалик кучли бўлади. Масалан, галоген/галогенид системаларда ($x_2/2x^-$) редокс жуфтнинг потенциали 2,87 В $\text{F}_2/2\text{F}^-$ дан 1,36В $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ 1,07В $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ да ва 0,54В $\text{I}_2/2\text{I}^-$ гача камайд. Бу қаторда энг кучли оксидловчи фтордир $E^0_{\text{F}_2/2\text{F}^-} = 2,87$ В. Кучли оксидловчининг қайтарилган шакли шунчалик кучсиз қайтарувчи бўлади. Масалан, фторда қайтарувчилик хусусияти амалий жищатдан йўқ.

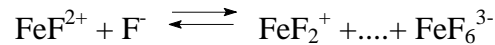
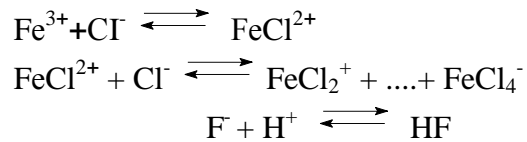
Ўз навбатида кучли қайтарувчининг оксидланган шаклида шам оксидловчилик шоссаси амалий жищатдан бўлмайд.

29

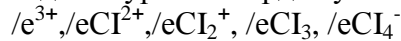
Айрим шолларда K_T ни тажриба йўли билан, яъни эритма ион кучининг нольга тенг бўлган қиймати билан K_C ни экстраполяция қилиб топиш мумкин.

Агар эритмада асосий реакция компонентларидан ташқари ёнаки реакцияга киришувчи бегона моддалар шам иштирок этса ва бу бегона моддалар асосий реакция компонентлари билан рақобат реакциясига киришса, у шолда системада мувозанат шолатига келгандан кейингина содир бўлади.

Масалан, $/e^{3+} + /^- \rightarrow /e^{2+}$ асосий реакция HCl бор эритмада бораяпти дейлик. У шолда системада асосий реакция билан биргаликда кўйидаги рақобат реакциялари шам бориши мумкин:



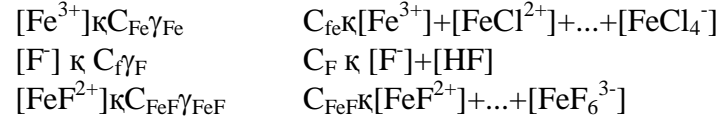
Мувозанат пайтида фтор билан боғланмаган темир эритмада кўйидаги кўринишларда бўлиши мумкин:



фтор эса / ва H/ золида бўлади. Ундан ташқари

$/e/2^+$ дан $/e/6^{3-}$ гача.

Асосий реакция компонентларининг мувозанат концентрацияларини кўйидаги тенглик орқали ифодалаш мумкин:



30

$\gamma_{\text{Fe}}, \gamma_{\text{F}}, \gamma_{\text{FeF}}$ -тегишли $/e^{3+}, /^-, /e^{2+}$ лар моляр қисмлари.

Моляр қисм - айна бир форма концентрацияси берилган элементнинг эритмадаги шамма формалари концентрациялари йиғиндиси (C) нинг қандай қисмини ташкил қилишни

$$\text{кўрсатади: } \gamma = \frac{[\quad]}{C}$$

Турли тип реакциялари рақобат реакциялари бўлиши мумкин: бу комплекс шосил қилиш, оксидланиш-

қайтарилиш, чўктирилиш, кучсиз кислота ва кучсиз асослар шосил бўлиши ва шоказо.

Моляр қисмларини шисоблаш рақобат реакциясининг турига қараб, маълум тенгламалар бўйича амалга оширилади.

Агар системада асосий реакция компонентларидан ташқари асосий ва реакция компонентлари билан рақобат реакциясига киришувчи бегона моддалар иштирок этса, у шолда юқорида кўрсатилганига мувофиқ кўйидагини ёзиш мумкин:

$$K_T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n} \cdot \frac{\gamma_C^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} \cdot F$$

бундан $K_T \kappa K_C \cdot F \kappa K_{III} \gamma \cdot F$

$$K_{III} = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n} \quad (9) \quad \gamma = \frac{\gamma_C^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} \quad (10)$$

$$K_{III} = \frac{K_T}{\gamma \cdot F} = \frac{K_C}{\gamma} \quad (11)$$

103

(9) тенгламада активлик билан концентрация орасидаги боғланиш инобатга олинган: $a = [\quad] f$ (10)

Шундай қилиб, ярим реакциянинг шамма иштирокчилари стандарт шолатда, эритилган моддалар эса стандарт эритмада бўлган системанинг потенциали стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциали дейилади.

Агар ярим реакция тенгласига H^+, OH^- ионлари ва бошқалар кирса, у шолда уларнинг шам активликлари Нернст тенгласига киритилади. Масалан, $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ реакциядаги редокс жуфтнинг потенциали кўйидаги тенглама орқали шисобланади:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 f_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} \cdot f_{\text{H}^+}^8}{[\text{Mn}^{2+}] f_{\text{Mn}^{2+}}} \quad (11)$$

$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ}$ бўлади, агарда [

$\text{MnO}_4^-]=1; [\text{Mn}^{2+}]=1$
 ва $[\text{H}^+]=1$ моль/л ва шамма заррачаларнинг активлик коэффициентлари 1 га тенг бўлса.

(8) тенгламадаги константалар қийматини ва 25°C шарорат шамда натурал логарифмдан ўнли логарифмга ўтилса:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[a_{ox}]}{[a_{red}]} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox] \cdot f_{ox}}{[red] \cdot f_{red}} \quad (12)$$

ёки

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{ox}}{f_{red}} \quad (13)$$

102

Стандарт водород электроднинг потенциали шамма шароратларда нольга тенг деб олинган.

У шолда (7) тенгламадаги $E_2=0$ бўлса

$\Delta \text{Ю.К.} = E_1$ бўлади.

Шундай қилиб берилган электрод потенциали- шу берилган электрод ва стандарт водород электроддан тузилган элементнинг $\Delta \text{Ю.К.}$ идир.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциали (E) нинг концентрация ва шароратга боғлиқлиги Нернст тенгламаси орқали ифодаланади яъни:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (8)$$

E° - стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциали,

R- универсал газ доимийси (8,312Дж/моль.к),

T-абсолют шарорат,

F-Фарадей сони (96500Кл),

n-электрод жараёнида иштирок этадиган электронлар сони:

a_{ox} -модданинг оксидланган шакли активлиги:

a_{red} - модданинг қайтарилган шакли активлиги:

Агар ярим реакциянинг шамма иштирокчилари стандарт шолатда бўлса (активликлари 1 га тенг бўлганда), яъни эритилган моддалар гипотетик 1 моляр эритмада бўлади, бунда активлик коэффициентлари шам бирга тенг. Бунда босим 1 атм.,

$$\text{у шолда } \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = \ln \frac{[ox] \cdot f_{ox}}{[red] \cdot f_{red}} = \ln 1 = 0 \quad (9)$$

Бунда (8) тенглама куйидаги кўринишни эгаллайди:

$$E = E^{\circ}$$

31

$K_{ш}$ - шартли ёки эффектив мувозанат константаси

$K_{ш}$ -реакцияга киришувчи моддалар табиати ,температура,ион кучи ва рақобат реакциясига киришувчи бегона моддалар концентрациясига шам боғлиқдир.

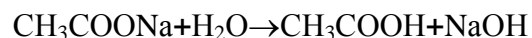
Агарда эритманинг ион кучи ва асосий реакция компонентлари билан рақобат реакциясига киришувчи бегона моддалар концентрациялари доимий бўлса, $K_{шартли}$ берилган реакция учун, асосий реакция компонентларининг дастлабки концентрацияларига боғлиқ бўлмаган доимий қийматдир.

Шар бир кимёвий реакцияда кўплаб $K_{ш}$ бўлиши мумкин. Маълумотномаларда фақат оддий реакцияларнинг термодинамик мувозанат константалари берилган бўлади.

Концентрацион ва шартли мувозанат константалари маълумотномаларда берилмайди.

Агар реакция мураккаб бўлса, яъни бир неча босқичларда борса, у шолда бундай реакцияларнинг шам термодинамик мувозанат константалари берилмайди. Бироқ мураккаб реакцияларнинг мувозанат константаларини оддий реакцияларнинг мувозанат константалари орқали ифодалаб шар доим щисоблаш мумкин.

Масалан:



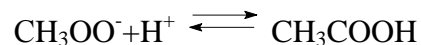
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ Ушбу реакциянинг мувозанат константасини гидролиз константаси дейилади ва у куйидаги кўринишга эга:

32

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{мув.}}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_{\text{мув.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр.}} \quad (12)$$

CH_3COONa нинг гидролиз реакциясини иккита босқичда борадиган ва 2 та мувозанат константасига эга бўлган деб тасаввур этиш мумкин:



$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{1}{[K_{\text{CH}_3\text{COOH}}]} = K''_{\text{мув.}} \quad (14)$$

Агар (13) ва (14) тенгламаларнинг чап ва ўнг томонларини кўпайтирилса, у шолда гидролиз тенгламаси щосил бўлади(12):

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_{\text{гид}}$$

Шундай қилиб маълумотномада берилмаган гидролиз константаси осон щисобланиши мумкин.

101

«электрод» ёки «Ярим элемент» дейилади. Гальваник элементда кимёвий реакцияни амалга ошириш жараёнида кимёвий энергия электр энергиясига айланади. Гальваник элементнинг Э.Ю.К. и берилган қайтарувчи электронларининг оксидловчига ўта олиш қобилиятини характерлайди.

Э.Ю.К. иккита электрод потенциаллари орасидаги фарқни ифодалайди:

$$\text{Э.Ю.К.} = E_1 - E_2 \quad (7)$$

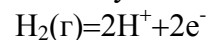
E_1 - оксидловчи электрод потенциали

E_2 - қайтарувчи электрод потенциали

Шар бир ярим элемент берилган модданинг оксидланган ва қайтарилган шакллари системасини ифода этади. Бу системани редокс-система ёки оксидланиш-қайтарилиш жуфти, редокс жуфти шам дейилади. Бундай жуфтларга мисол сифатида: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ва щоказоларни келтиришимиз мумкин.

Редокс сўзи латинча reductio(қайтарилиш) ва oxydatio(оксидланиш) дир. Шар бир алоҳида олинган жуфтнинг потенциални ўлчаш мумкин эмас. Аммо шар бир ярим элементни шартли стандарт қилиб қабул қилинган битта электродга нисбатан потенциални ўлчаш мумкин. Бундай электрод сифатида стандарт водород электроди қабул қилинган.

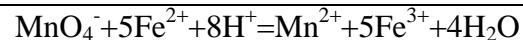
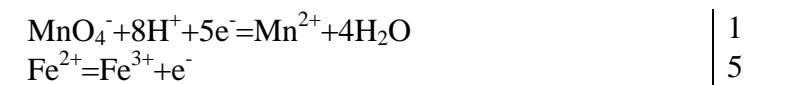
Водород электроди ғовак Pt кукунидан қилинган пластинка 1 атм. босимда водород газни атмосферасида H^+ ионлари активлиги 1 га тенг бўлган кислота эритмасига ботирилган системадир. Бунда Pt электрод газсимон водородни ютади ва худди газсимон водород каби таъсир кўрсатади ва эритмада водород ионлари (H^+) билан газсимон водород мувозанатда бўлади.



100

чизик чизилиб шар ярим реакциянинг тўғрисида кўпайтувчи кўрсатилади.

Щамма олган ва берган электронлар сонини теглаштириш учун ярим реакциядаги стехиометрик коэффициентларга кўпайтирилади. Кўриб ўтилган мисолда у қуйидагича ёзилади:



Оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини ярим реакцияга бўлиш, электронлар узатилиши тушунчасини ёки стехиометрик коэффициентларни танлашни осонлаштиридиган формал қабул қилингангина бўлмай, балки тўлақонли физикавий мощиятга ҳам эгадир.

Шар бир ярим реакциянинг компонентларини алоҳида-алоҳида идишларга жойлаштириб уларни туз кўприги билан

(KCl эритмаси билан шўлланган ингичгина филтр қоғози ёки KCl эритмаси тўлдирилган U-симон шиша най туташтирилади. Агар шар бир идишдаги эритмага инерт электродлар (Pt пластинкаси, ёки симлари) туширилса ва уларни гальванометр ёки потенциометр орқали уланса: у шолда асбоб электр токи борлигини кўрсатади. Ташқи занжирдан Pt симлари ва гальванометр орқали Fe^{2+} дан Se^{4+} га электронлар ўтади ва оксидланиш-қайтарилиш реакцияси бошланади.

Маълум вақтдан кейин Fe^{2+} нинг тузи эритмаси солинган идишдан Fe^{3+} ионлари борлигини аниқлаш мумкин. Бундай қурилмани гальваник элемент дейилади, эритма ва Pt пластинкаси тутган шар бир идишни

33

Таянч иборалар

Аналитик концентрация, Мувозанат
концентрация, Активлик, Активлик
коэффициенти, Электростатик кучлар, Кимёвий
мувозанат, Термодинамик мувозанат
константа, Концентрацион мувозанат константа, Шартли
мувозанат константа, Моляр қисм

Саволлар

1. Аналитик ва мувозанат концентрациялар орасидаги фарқ нимадан иборат бўлади?
2. Активлик блан мувозанат концентрацияси ўртасидаги боғланишни кўрсатинг.
3. Активлик коэффициенти қандай омилларнинг функцияси шисобланади?
4. Активлик коэффициенти ион заряди ва ион кучининг функцияси эканлиги қайси қонун билан изошланади?
5. Термодинамик мувозанат константаси қандай омилларга боғлиқ?
6. Концентрацион мувозанат константаси қандай омилларга боғлиқ?

7. Шартли мувозанат константаси қандай омилларга боғлиқ?
8. Термодинамик ва шартли мувозанат константалари орасида қандай боғланиш мавжуд? Жавобингизни асосланг.
9. Нима сабабдан концентрацион ва шартли мувозанат константалари маълумотномаларда берилмайди?
10. Термодинамик мувозанат константасини қандай усуллар ёрдамида аниқлаш мумкин?
11. Мураккаб реакцияларнинг термодинамик мувозанат константаси қандай ҳисобланади?

34

Маъруза 5

Кислота-асосли мувозанат.

РЕЖА

1. Кимёвий мувозанатдаги кислота-асосли реакциялар.

1. Сувли эритмаларда кислота ва асосларнинг электролитик диссоциацияси.
2. Аррениус назарияси, кислота ва асослар шаклидаги шозирги замон тушунчалари.
3. Бренстед-Лоурининг протолитик назарияси.
4. Эриган моддага эритувчининг таъсири.
Кучли ва кучсиз кислота.
5. Кучли ва кучсиз асос эритмалари рН ини аниқлаш.
6. Эритманинг электронейтраллиги ва материал баланси тенгламалари ва улар ёрдамида ҳисоблашлар.

Кислота-асосли реакциялар. Сувли эритмаларда кислота ва асосларнинг электролитик диссоциацияси. Кислота ва асослар шаклидаги шозирги замон тушунчалари.

Аррениус 1887 йилда ўхшаш моддаларнинг эритмаларида зарядланган заррачаларга ажралиш ҳисобига заррачаларнинг ортиши гипотезасини олға сурди. Бундай моддаларни у

25-электролитлар деб, уларнинг ионларга ажралишини эса электролитик диссоциация деб атади.

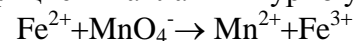
У кислота ва асос тушунчасини берди.

Кислота-бу диссоциланганда H^+ ионларини ва бошқа шеч қандай ионларни бермайдиган молекуладир.

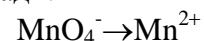
99

Агар реакция кислотали муҳитда борса, у шолда реакцияда H^+ ионлари, ишқорой шароитда борса реакцияга OH^- ионлари қўшилади.

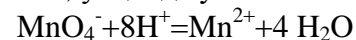
Масалан, Fe^{2+} ионларининг кислотали шароитда MnO_4^- ионлари билан оксидланиш реакциясига стехиометрик коэффициент танлашни кўриб ўтайлик.



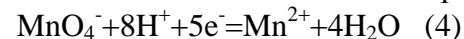
Оксидловчи MnO_4^- реакция натижасида Mn^{2+} га айланади.



Тенгламанинг 2 ла томонидаги атомлар сонини тенглаштириш учун, ярим реакциянинг чап томонига 8 H^+ ни киритамиз, у шолда ўнг томонига 4 H_2O ни ёзиш керак бўлади:

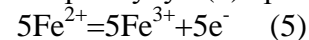


Буларнинг зарядлари сонини тенглаштириш учун тенгламанинг чап томонига 5 та электрон киритилади:

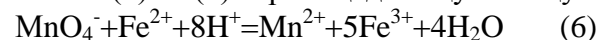


Кўриниб турибдики, қабул қилинган электронлар сонини аниқлаш учун реакцияга киришувчи моддаларнинг оксидланиш даражаси, валентлиги шаклидаги маълумот керак бўлмади.

Fe^{2+} нинг ярим реакцияси (3) тенгламадагидан фарқ қилмайди, аммо олган ва берган электронлар сонини тенглаштириш учун (3) ярим реакцияни 5 га кўпайтириш керак:



(4) ва (5) ларни шадлаб қўшсак қуйидаги шосил бўлади:



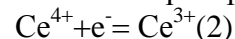
Одатда ярим реакцияларни бирини 2-чисининг тагига ёзилади ва тенгламанинг ўнг томонига вертикал

98

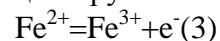
эса ортади. Бу реакцияда Ce^{4+} оксидловчи, Fe^{2+} эса қайтарувчидир.

Шундай қилиб, бир модданинг оксидланиши жараёни бошқасининг қайтарилиши билан ажралмас боғлиқдир. Шунинг учун бундай реакциялар оксидланиш-қайтарилиш реакциялари дейилади.

Щар қандай оксидланиш-қайтарилиш реакциясини 2 та ярим реакциянинг йиғиндиси деб қараш мумкин. Яъни, улардан бири оксидловчининг қайтарилиши, 2 чиси қайтарувчининг оксидланишидир. Масалан, (1) тенгламадаги оксидловчининг ярим реакцияси:



қайтарувчини эса



(2) ва (3) тенгламанинг йиғиндиси кимёвий реакция (1) ни беради

Иккала ярим реакциянинг йиғиндисини олишда эритманинг электронейтраллиги қонуниятига амал қилиниши зарур, яъни қайтарувчи берган электронлар сони оксидловчи олган электронлар сонига доимо тенг бўлиши керак. Оксидланиш-қайтарилиш реакция-ларининг коэффициент танлашдаги электрон-ионли усули ана шунга асосланган.

Агар оксидланиш жараёни мураккаб кўп атомли заррачалар қайта гуручланиши билан борса, масалан, ўзида кислород тутган (MnO_4^- , H_2O ва бошқалар) моддалар билан, у шолда ярим реакцияга атомлар сонини тенглаштириш учун, жараёнларнинг иштирокчиси сифатида H^+ , OH^- ёки H_2O молекулаларини ҳам қўшиш мумкин.

35

Асос-диссоциланганда OH^- ионларини ва бошқа шеч қандай манфий ионларни бермайдиган молекуладир. Кислота ва асос орасида борадиганеакция туз ва сув шосил қиладиган нейтралланиш реакциясидир. Аррениус бўйича исталган электролит фақат қисман диссоциланади

Аррениус назариясида электролитик диссоциация сабаби тушунтирилмаган, ионлар ва электролит молекулаларининг ўзаро ва эритувчи молекулалари билан таъсири ўрганилмаган эди, шунинг учун эркин H^+ ионлари мавжудлиги тан олинарди. Аррениус назарияси бўйича диссоциация даражаси бирдан катта бўлиши мумкин эмас.

Аррениус назарияси яратилгач электролит эритмаларига янгича қарашлар пайдо бўла бошлади. Биринчидан диссоциланиш жараёни сабаби, яъни эриган модда билан эритувчининг таъсири кўрсатилди. Электролит кучи ва характерини асосан эритувчи белгилайди.

Электролитларни ўз шолати бўйича ва эркин кўринишда ва диссоциланиш механизми бўйича 2та бир-биридан кескин фарқ қилувчи гурушга бўлиш мумкин: булар ионофорлар ва ионогенлардир.

Ионофорлар - кристаллик панжараси алоҳида ионлардан тузилган (KCl , NaCl) электролитлардир. Бундай моддаларни сувда эритилганда гидротация энергияси таъсирида кристаллик панжаранинг бузилиши (парчаланиши) содир бўлади. Бундай моддаларда диссоциланмаган молекулалар модда эритилмасдан олдин ҳам бўлмайди, яъни улар эритилмасдан олдин ҳам бир-бири билан боғланган ионлар шоллида бўлади.

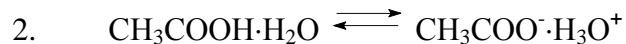
Ионогенлар - бунда кристаллик панжаранинг бўғинларида кутбли молекулалар (CH_3COOH) бўлган

36

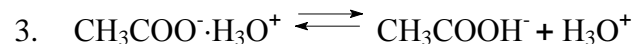
электролитлардир. Бундай моддаларнинг ионларга диссоциланиши бир неча босқичда боради:



эритувчи билан кимёвий ўзаро таъсир шисобига молекуляр комплекснинг шосил бўлиши;



ионланиш, яъни ички-молекуляр қайта гурушланиш шисобига ион жуфтларининг шосил бўлиши;



ионлар жуфтнинг эркин ионларга диссоциланиши.

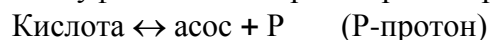
Бренстед ва Лоури бир-биридан беҳабар 1923 йилда кислота ва асосларнинг протолитик назариясини яратдилар. Бу умум томонидан қабул қилинган назариядир.

Протолитик назарияда заррачаларнинг кислота-асосли хоссаларини фақат протон ташиш билан боғлашади, шунинг учун бу назария бўйича кислота-асосли реакциялар протолитик реакциялар ёки протолитиз реакциялари дейилади.

Кислота ёки диспротид- бу протонлар доноридир, яъни протон берувчи заррача (молекула, катион, анион) дир

Асос ёки эмпротид - бу протонлар акцепторидир, яъни протон қабул қилувчи заррача (молекула, катион, анион) дир.

Кислота протон бериб асосга айланади. Кислотадан ташкил топган ва протон бериши шисобига асос шосил қиладиган системани боғланган жуфт, ёки ярим реакция дейилади. Боғланган жуфт ичидаги жараёнлар қайтардир.



97

1. Неча аъзоли шалқа шосил қиладиган комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги юқори бўлади?
2. Аналогия назарияси нима? Мисоллар асосида тушунтиринг.

9. Ароматик хоссага эга бўлган органик реагентларга молекуласига галогенларнинг киритилиши қандай таъсил кўрсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.

Маъруза 10

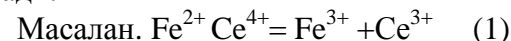
ОКСИДЛАНИШ-+АЙТАРИЛИШ МУВОЗАНАТИ ОКСИДЛАНИШ-+АЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.

Режа:

1. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари, уларнинг тенгламалари.
2. Реакцияларни электрон-ионли усулда тенглаштиришлар.
3. Гальваник элемент.
4. Ярим реакциялар.
5. Электр юритувчи куч (Э.Ю.К.).
6. Электрод потенциаллари, редокс жуфтлар, водород электрод.
7. Нернст тенгламаси, стандарт ва формал потенциал., уларга таъсир этувчи омиллар.

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари тенгламалари.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг характерли хусусияти бу ўзаро таъсир этувчи заррачалар орасидаги электрон ўтишдир. Электрон қабул қиладиган заррачани оксидловчи, электрон берадиган заррачани эса қайтарувчи дейилади.



Бунда электронлар Fe^{2+} дан Ce^{4+} га ўтади, натижада церийнинг оксидланиш даражаси камаяди, темирники

96

(шам реагентнинг, шам унинг металл иони билан бирикмасининг) олиб келади.

Фазовий қийинчиликга олиб келмайдиган ва комплекс щосил қилишда иштирок этмайдиган электрофил ўринбосарлар лиганд-донори атомнинг асос хоссасини оширади ва барқарор комплекслар щосил қилишга олиб келади.

Масалан 8-оксихинолин молекуласига галогенларнинг киритилиши (5,7 шолатларга) азот ва кислород атомларининг асослигини оширади, бу эса лигандларнинг металлар билан комплексининг барқарорлигини оширади.

Масалан 5,7-дибром оксихинолин Fe(III), Si(II) ва бошқа ионлар билан 8-оксихинолинга қараганда барқарор комплекслар щосил қилади.

Таянч иборалар.

Органик реагент, Хелат эффекти, Лиганднинг дентантлиги, Нейтрал хелатлар, Аналогия назарияси.

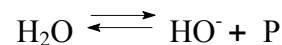
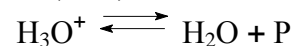
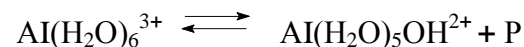
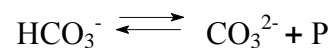
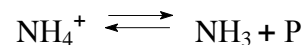
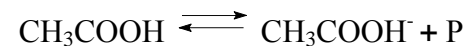
Саволлар.

3. Органик реагентларнинг аналитик кимёда роли нималардан иборат?
4. +андай органик бирикмалар ўзини реагент сифатида намоён қилади?
5. Органик реагентларда қандай асосий комплекс щосил қилувчи гурушлар учрайди?
6. Нима сабабдан кўпинча полидентант лиганд щосилаларини намоён қилувчи органик реагентлар қўлланилади?
7. Комплекс бирикманинг барқарорлиги органик реагентнинг қандай хоссаларига боғлиқ бўлади? Бунда органик реагентларнинг функционал гурушларининг жойлашуви қандай роль ўйнайди?
- 8.

37



Кислота ва асосларнинг боғланган жуфтларига мисоллар:



Протон олувчи ва берувчи заррачалар амфипротлар (H_2O , HCO_3^- ва бошқалар) дейилади.

Заррачаларнинг протонодонорлик хусусияти қанчалик кучли бўлса, у шунчалик кучли кислота ва у билан боғланган асос шунчалик кучсиз асос щисобланади.

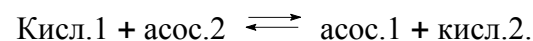
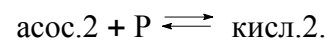
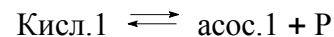
Кислота ёки асоснинг абсолют кучини (1) тенгламага мос равишдаги мувозанат константаси характерлайди.

$$K_a = \frac{a_{асос} \cdot a_p}{a_{кисл.}}, \quad K_B = \frac{1}{K_a} \quad (2)$$

Бироқ протонлар оз бўлсада сезиларли миқдорда эритмада эркин шолатда мавжуд бўла олмайди, шунинг учун протоннинг кислотадан ажралиш реакциясини ўз-ўзидан бор майди, щар доим шу кислота билан боғланган асосга нисбатан кучлироқ бўлган асосга яъним бошқа заррачага протон ўтказиш шолати рўй беради. Щар доим бир вақтнинг ўзида 2та боғланган

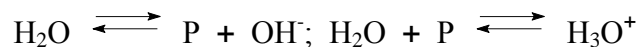
38

жуфтнинг реакцияси боради ва янги кислота, янги асос щосил бўлади.

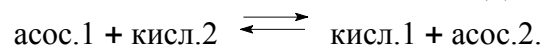
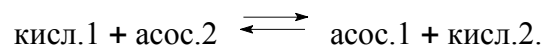
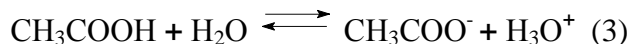


Боғланган жуфт ролини эритмад иштирок этаётган қандайдир бошқа модда ва эритувчининг ўзи ҳам ўйнаши мумкин.

Сув эритувчи сифатида протон бериши ва олиши ҳам мумкин:



Агар сувда эритилган модда, сув молекуласига нисбатан кучлироқ протоно-донор хиссасига эга бўлса, у шолда эритилган модда сувли эритмада кислота хоссасини намоён қилади. Агар сувда эритилган моддада сув молекуласига нисбатан протоно-донорлик хусусияти кучсизроқ бўлса, у шолда эритилган модда сувли эритмада асос хоссасини намоён қилади:



Агар сувли эритмада сув молекуласига нисбатан протоно-донорлик хоссасини кучли бўлган бошқа эритилган модда бўлса, у шолда реакцияда сув эмас балки ана шу модда иштирок этади:

95

кузатилади. Бу назария бўйича сув билан протолитик реакцияга киришиб кам эрувчан гидроксидлар ҳосил қилувчи элементлар ионлари органик реагентларнинг ROH туридаги реагентлари билан ҳам кам эрувчан бирикма ҳосил қилиши керак. Худди шундай H₂S билан кам эрувчан сульфидлар ҳосил қиладиган

металл ионлари R-SH турида органик реагентлар билан чўкма ҳосил қилиш керак. Ёки H-NH₂ билан ўзаро таъсирлашадиган металл ионлари R-NH₂, билан ўзаро таъсирлашиши керак. Ундан ташқари, кўпинча органик ва аноорганик реагентлар билан бир хил турдаги реакциялар ҳосил қилувчи металл ионлари маълум қаторга жойлашади ва олдингисига нисбатан кейинги металл ион органик ва аноорганик реагентлар билан кўпроқ кислотали шароитларда реакцияга киришувчандир. Аммо бундай қатордан айрим четланишлар ҳам бўлади.

Реагентнинг танлаб таъсир этувчанлигини турли омиллардан фойдаланиш билан амалга ошириш мумкин, бунга энг аввал турли ўринбосарлар киритиш билан эришиш мумкин. Щажмдор ўринбосар боғ ҳосил қилишга олиб келадиган орбиталларни қоплашга тўсқинлик қилади. Бундай ўринбосарларни киритишда реагент фақат ўлчами катта бўлган ионлар билан реакцияга киришади ёки умуман реакцияга киришмайди. Ёки боғ ҳосил қилишга ҳалақит бермайдиган ўринбосарлар киритиш ҳосил бўлган бирикманинг барқарорлигига рангининг интенсивлигига, эрувчанлигига таъсир этиши мумкин. -SO₃H гуруҳларни киритиш эрувчанликни оширади, CH₃- гуруҳлар киритилиши ёки ароматик шалқалар киритилиши-эрувчанликни камайтиради.

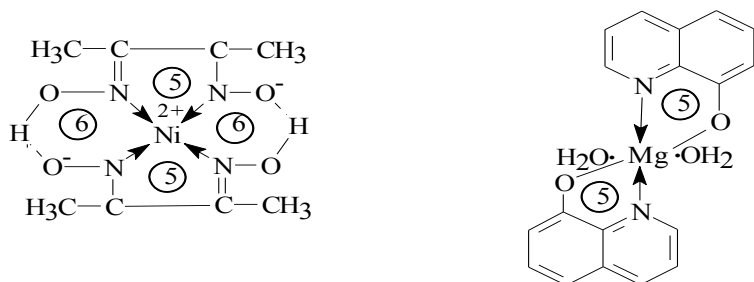
94

Zn²⁺ ионлари бу реагент билан нейтрал хелат ҳосил қилади, ўлчами кичик бўлган Al³⁺ ионлари билан фақат 2 та лиганд координатланади. Al³⁺ нинг хелатли бирикмаси мусбат зарядли бўлади. ва Zn хелатидан фарқли ўлароқ, хлороформ билан экстракцияланмайди.

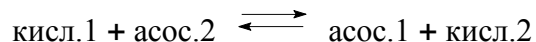
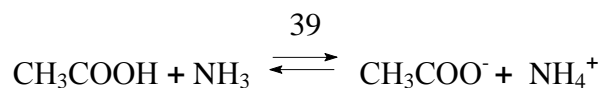
Нейтрал хелатлар-Яъни ташқи сфераси бўлмаган комплекс бирикмалар, ёки уларни **ички комплекс бирикмалар** ҳам дейилади. Улар барқарор, кўпчилик шолларда кам эрувчан, интенсив рангли (куюк рангли),

органик эритувчиларда яхши экстракцияланади; уларнинг бу хусусиятларидан амалиётда элементларни аниқлаш, ажратиш ва миқдорий аниқлашда кенг кўламда фойдаланилади.

Бундай бирикмаларга мисол тарикасида $\text{Ni}(\text{ДМГ})_2$, Mg Оксихинолинларни келтиришимиз мумкин:



Кўпчилик органик реагентлар таъсири жуда шам специфик эмас, аммо озми кўпми танлаб таъсир этувчанликга эга. Аналогия назарияси мавжуд: бунда айрим тур органик реагентлар таъсири билан сув, аммиак, H_2S каби анорганик бирикмалар таъсирида ўхшашлик



Кислота шар доим биринчи галда кучлироқ асос билан реакцияга киришади, асос эса кучлироқ кислота билан реакцияга киришади, шунинг натижасида кучсизроқ кислота ва кучсизроқ асос шосил бўлади. Протолитик назария бўйича шар доим янги асос ва янги кислота шосил бўлади.

Аррениус назарияси бўйича туз ва сув шосил бўлар эди.

Шар бир боғланган жуфтнинг кислота-асос хоссаларини умумий шолда характерлаш мумкин эмас, балки фақат

конкрет эритувчида, масалан хусусий шолда сувда характерлаш мумкин. Масалан (3) реакция учун мувозанат константаси ифодасини қўйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_{\text{мув}} = K_a \quad (5)$$

K_a -сирка кислотасининг диссоциланиш константасидир.

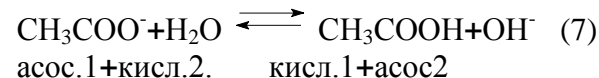
K_a -катталикининг қиймати кислота кучининг ушбу эритувчида (фақат шу эритувчида) ги қиймати шақида хулоса чиқаришга имкон беради. K_a қиймати қанча катта бўлса заррачанинг кислота хоссалари шунча катта бўлади.

K_a га тескари бўлган катталик шосил бўлиш константаси ёки протонланиш канстантаси дейилади.

40

$$\frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = K_{\text{X/б-ши}} = \frac{1}{K_a} \quad (6)$$

Ацетат ионининг асос сифатидаги кучини бу ионнинг эритувчи билан ўзаро таъсир реакциясининг мувозанат константаси характерлайди:



$$\frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = K_{\text{мув}} = K_B \quad (8)$$

K_B -ацетат ионининг сувдаги асосли диссоциация константаси K_a ва K_B лар орасида боғланиш мавжуд (6) ва (7)

тенгламаларнинг ўнг ва чап қисмларини бир-бирига кўпайтирилса, у шолда сувнинг ион кўпайтмаси шосил бўлади: 28-

$$\frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} \cdot \frac{a_{CH_3COOH} \cdot a_{OH^-}}{a_{CH_3COO^-}} = K_a = K_b$$

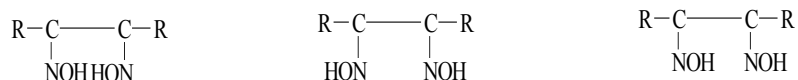
$$a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = K_a \cdot K_b = K_{H_2O} = 10^{-14} \quad (9)$$

$$PK_a + PK_b = 14 \quad (10)$$

Боғланган кислота ва асосларнинг кислота ва асос диссоциация константалари кўпайтмаси сувнинг ион кўпайтмасига тенг. Кислота ва асос диссоциация константалари боғланган катталиклардир: K_a қанчалик катта бўлса, яъни кислота қанчалик кучли бўлса, K_b

93

салан $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ комплекси $(CH_3)_2-N-CH_2-N-(CH_3)_2$ 4-га нисбатан барқарор бўлади. Диоксимларнинг металллар билан таъсирида фазовий омилларнинг таъсири сезиларли бўлади.



Синформа

Амфиформа

Булар ичида энг барқарор комплекслар берадигани антиформасидир, амфиформа билан барқарорлиги кам комплекс бирикмалар, синформалар эса фазовий қийинчиликлар шисобига умуман комплекс шосил қилмайди.

Бундан ташқари комплекс шосил қилувчи ўлчамига шам боғлиқдир. Ўлчами кичик бўлган ион атрофида шажми кичик бўлган лигандлар координатлашиши мумкин ва лигандлар сони шам оз бўлади. Агар о-фенантролин молекуласи=2 ва 9

шолатларига метил радикали киритилса фазовий қийинчилик шисобига Fe^{2+} ионлари билан фақат 2 та лиганд координатланади, учта эмас, шу учун шам у рангсиз.

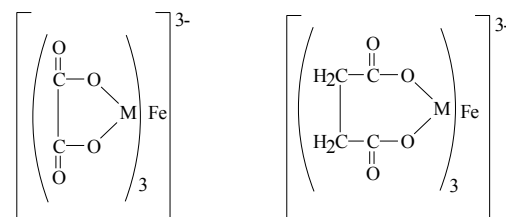
Fe^{2+} ўрнига Cu^+ олинса метил гурушларининг киритилиши лигандларнинг координатланишига таъсир этмайди.

Бир лиганднинг ўзининг бир-биридан ўлчамлиги билан фарк қиладиган ионлар билан турлича ўзаро таъсир реакциясига киришишидан хоссалари бир-бирига яқин бўлган моддаларни ажратишда фойдаланиш мумкин, Масалан Zn^{2+} ва Al^{3+} 8-оксихинолин билан нейтрал комплекслар шосил қилади, агар 2-метил-оксихинолин ишлатилса ўлчами катта бўлган

92

гуруш (ФАГ) лар металл ионлари билан шалқали бирикма (яъни хелат шосил қилинадиган бўлсин; унинг барқарорлиги шалқалар сони ва шалқа аъзолари сони билан шам (хелат эффекти) аниқланади.

5-ва 6-аъзоли шалқалар тутган комплекс бирикмалар энг барқарорлиги билан ажралиб туради, уларда лиганддаги валент бурчакларининг деформацияланиши натижасида пайдо бўладиган кучланиш энг камдир. Масалан, Fe^{3+} нинг оксалат кислота билан комплекси (5 аъзоли) қашрабо кислотаси билан шосил қиладиган 7 аъзоли комплексига қараганда барқарордир.



Бир комплекс шосил қилишига тўғри келадиган шалқалар сонининг ортиши шам комплекс бирикманинг барқарорлигини оширади. Масалан, ЭДТА Ca^{2+} , ёки Md^{2+} билан 3 та 5 аъзоли шалқа шосил қилади ва барқарор.

Фенол молекуласига 2-чи -ОН гурушни киритилиши лиганднинг дентанглилигини оширишга олиб келади. Аммо 2-чи -ОН гурушнинг киритилиши шар доим шам дентангликни оширавермайди. Агар 2-чи-ОН орто-шолатда бўлсагина (фенол учун) нафтол учун пери-шолатда бўлсагина хелат эффекти кузатилади.

Органик реагент молекуласидаги бир неча функционал гурушларнинг ўзаро жойлашиши жуда мушмидир, ма

41

шунчалик кичик бўлади, яъни у билан боғланган асос шунчалик кучсиз бўлади.

Кислота ва асос эритмалари рН ини шисоблаш.

а) Кучли кислота ва асос эритмалари рН ини шисоблаш.

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ бу кучли кислота эритмасида

$$a_{H_3O^+} \approx [H^+] = C_{HA}; \quad \text{ва} \quad pH = -\lg C_{HA} \quad (11)$$

Масалан, 0,01 М НСІ эритмаси рН ини шисобласак:

$$[H^+] = C_{HA} = 0,01 \text{ М}; \quad pH = -\lg C_{HA} = -\lg 0,01 = 2,0.$$

Худди шундай кучли асос В учун

$$a_{OH^-} \approx [OH^-] = C_B; \quad [H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{C_B};$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - pC_B \quad \text{бўлади} \quad (12)$$

б) Кучсиз кислота эритмалари рН ини аниқлаш.

Агар система икки ва ундан ортиқ мувозанатга эга бўлса, у шолда эритма рН и ва таркибини аниқлашларда материал баланси ва системанинг электронейтраллиги тенгламаларидан ва мувозанат константалари тенгламаларидан фойдаланилади.

Материал баланси тенгламаси массалар сақланиш қонунинг ифодаси бўлиб, берилган элемент ёки гурушнинг шамма формалари концентрациялари

42

йиғиндиси ушбу элемент ёки гурушнинг дастлабки концентрациясига тенг.

Эритманинг электронейтраллиги тенгламаси-бу шамма катионлар грамм-эквивалентлари йиғиндисининг шамма анионлар грамм-эквивалентлари йиғиндисига тенглигидир, чунки бунда умумий эритма электронейтралдир. Масалан. Фосфат кислотасининг дастлабки концентрацияси С моль/л бўлган сувли эритмаси учун бу тенгламалар қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$1) \quad [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = C_{PO_4^{3-}}$$

иони учун материал баланси тенгламасидир.

$$2) \quad 3[H_3PO_4] + 2[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [H_3O^+] = C_{H^+} - C_{H_3O^+} \quad \text{ИОНИ УЧУН МАТЕРИАЛ БАЛАНСИ ТЕНГЛАМАСИДИР.}$$

3) $[H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{3-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-] = [H_3O^+]$ - эритманинг электронейтраллиги тенгламаси.

Агар кислотанинг диссоциланиш даражаси $\lambda < 5\%$ бўлса, у шолда диссоциланмаган кислотанинг мувозант концентрацияси шу кислотанинг умумий концентрациясига тенг деб олиш мумкин. Шунинг учун

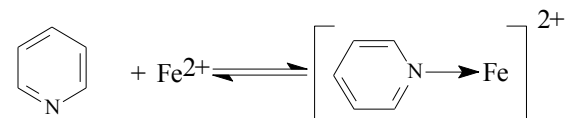
$$K_{HA}^a = \frac{[H^+]}{C_{HA}} \quad \text{бундан} \quad [H^+] = \sqrt{K_{HA}^a \cdot C_{HA}}$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{HA}^a - pC_{HA}); \quad (13)$$

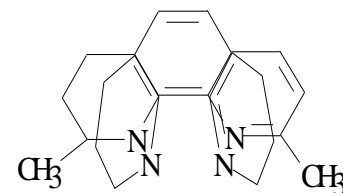
Номи	формуласи	шалқа
ДДТК Na	$(C_2H_5)_2N-C \begin{matrix} S \\ \diagup \\ \diagdown \\ S \cdot Na \end{matrix}$	
8-оксихинолин		
хромотроновая кислота		
янтар кислота	$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$	

Шундай қилиб реагентлар аналитик реагентлар хоссаларига эга бўлиши учун уларда нафақатгина туз шосил қилувчи ёки комплекс шосил қилувчининг бўлиши, балки уларнинг шундай уйғунлиги ва ўзаро жойлашуви, бўлиши керакки бунда улар функционал-аналитик

нор –акцентор боғлар шисобига комплекс бирикма шосил бўлишига олиб келади. Масалан Fe^{2+} -пиридин билан реакцияси: комплекс бирикма шосил қилади:



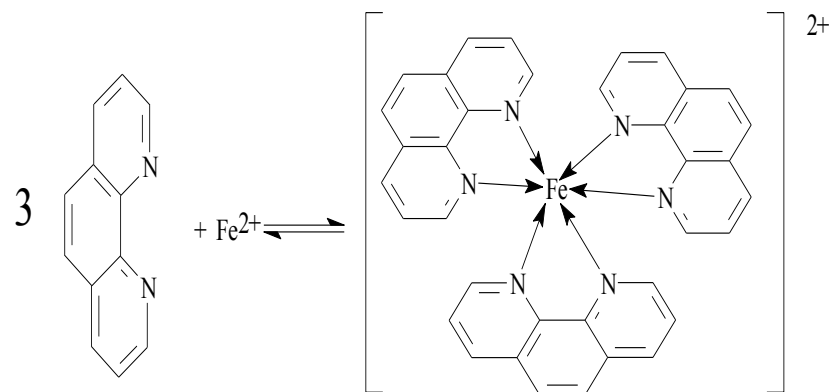
шолларда
лиганд
намоён
қўлланилади.
анорганик
ионлари билан
бирикмалар



Кўпчилик
полидентант
хоссаларини
қилувчи реагентлар
Уларнинг
бирикмалар
шосил қиладиган
шалқаик (ёки

хелат) характерга эга. Масалан, гетерошалқаик азот тутган асослар 2 та азот атомлари билан (2,2 - дипиридил ва 1,10-фенантролин) Fe билан пиридинга нисбатан барқарор бўлган комплекс бирикмалар шосил қилади:

1,10 фенантролин Fe (II) билан барқарор учта 5 аъзоли шалқа шосил қилади;



Комплекс бирикмаларнинг асосий шалқалари

43

Агар $\lambda > 5\%$ бўлса, у шолда $[HA] \neq C_{HA}$ бўлади ва

$$[H^+] = \frac{-K_{HA}^a + \sqrt{(K_{HA}^a)^2 + 4K_{HA}^a \cdot C_{HA}}}{2} \quad (14)$$

с) Кучсиз асослар эритмалари рН ини щисоблаш. Агар асоснинг диссоциланиш даражаси $\lambda < 5\%$ бўлса, у шолда $[OH^-] = C_B$ бўлади. Бундан

$$[B^-] = \sqrt{K_B^e \cdot C_B}; [H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_B^e \cdot C_B}} \quad (15)$$

$$pH = pK_{H_2O} + \frac{pK_B^e - C_B}{2};$$

$$\alpha > 5\% \quad \text{булса} \quad \text{у холда} \quad [B^-] = \frac{-K_B^e + \sqrt{(K_B^e)^2 + 4K_B^e \cdot C_B}}{2};$$

$$[H^+] = \frac{2K_{H_2O}}{-K_B^e + \sqrt{(K_B^e)^2 + 4K_B^e \cdot C_B}} \quad (16)$$

ТАЯНЧ ИБОРАЛАР.

Ионофорлар, Ионогенлар, Протолитик назария, Кислота ёки диспротид, Асос ёки эмпротид, Амфипротлар, Материал

баланси тенгламаси. Эритманинг электронейтраллиги тенгламаси.

44

Саволлар.

1. С. Аррениус қандай гипотезани олға сурди?
2. Аррениус назариясининг камчиликлари нималардан иборат эди?
3. +андай моддалар ионофорлар ва қандай моддалар ионогенлар дейилади? Мисоллар асосида тушунтиринг.
4. Электролит кучи ва характерини нима белгилайди?
5. Протолитик назариянинг асосчилари кимлар?
6. Электролитик диссоциация назариясини қандай эритмалар учун қўллаш мумкин?
7. Кислота ва асосларнинг боғланган жуфтига мисоллар келтиринг ва уларни изошланг.
8. Щар доим нечта боғланган жуфтнинг реакцияси амалга ошади?
9. Оксалат ва фосфат кислоталарнинг материал баланси ва эритмаларининг электронейтраллиги тенгламаларини ёзинг.
10. а) 0,03 М HNO_3 ва б) 0,002 М КОН эритмаларининг рН ини щисобланг.

Адабиётлар

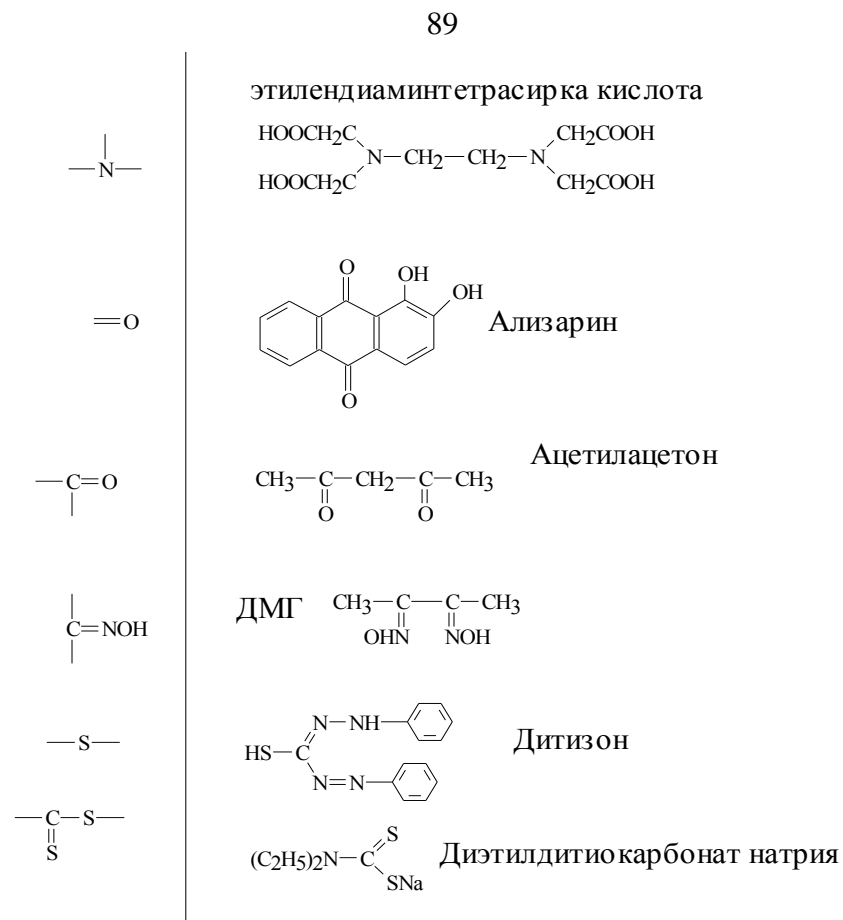
1. - с. 107-130, 2 - 46-104 бетлар, 3 - с.94-104, 4 - с.26-34, 41-54, 5 - с.126-135, 7 - с.54-66, 8 - с.24-44, 9 - 105-128 бетлар.

Маъруза 6

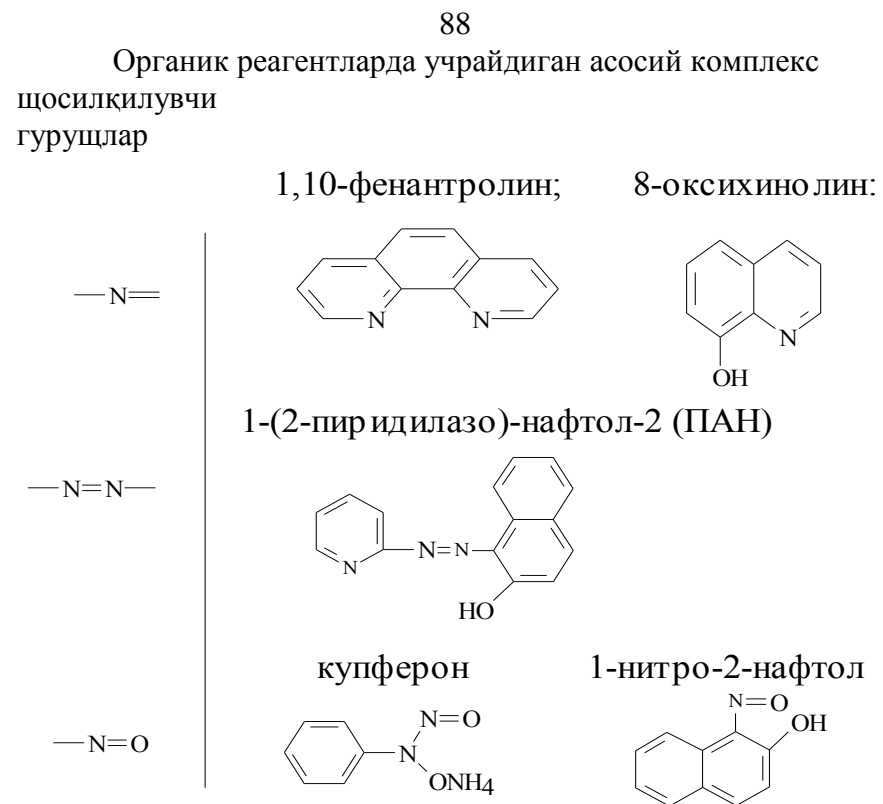
Туз эритмаларида кислота-асос мувозанат

Режа

1. Туз эритмаларидаги кислота-асосли мувозанат.
Гидролиз, гидролизга таъсир этувчи омиллар



Агар органик бирикма молекуласида фақат комплекс шосил килувчи гурушлар (-NкN-, -Nк, кO, кS) бўлса уларнинг металл ионлари билан ўзаро таъсирини до



2. *Гидролиз даражаси, константаси, гидролизни охиригача олиб бориш ёки унинг олдини олиш.*
3. *Гидролиз мувозанатини щисоблаш (константаси, даражаси, эритма рН и ва эритмадаги барча ионлар концентрацияларини щисоблаш).*
4. *Бир зарядли ва кўп зарядли катион бўйича гидролиз ва эритманинг таркибини классик ва протолитик нуқтаи назардан щисоблаш.*
5. *Буфер эритмалар, уларнинг турлари, буфер сизими.*
6. *Буфер эритмалар рН ини щисоблашлар билан таништириш.*

Гидролиз

Классик назария бўйича гидролиз-бу эритилган туз ионларининг сувнинг H^+ ва OH^- ионлари билан ўзаро таъсиридир, ёки сув ёрдамида тузнинг парчаланишидир.

Айнан гидролиз натижасида ўз таркибида H^+ ва OH^- ионлари тутмаган кўргина тузлар сувли эритмалрда кислотали ёки ишқорий муштит шосил қиладилар.

Гидролиз уч хил бўлади.

1. Кучсиз асос ва кучли кислотадан ташкил топган тузлар гидролизи (тузнинг катион бўйича гидролизи)



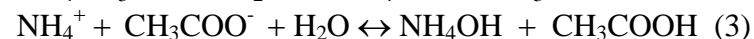
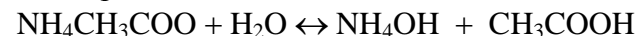
Гидролиз натижасида H^+ ионларининг тўпланиши рўй беради ва муштит кислотали бўлади. Шўақиқатан щам 0,1 н NH_4Cl эритмасида рН=5,12 бўлади.

2. Кучли асос кучсиз кислотадан ташкил топган туз гидролизи (тузнинг анион бўйича гидролизи)

Кучли асос ва кучсиз кислотадан ташкил топган тузлар гидролизга учраганда эритманинг муштити ишқорий бўлади.



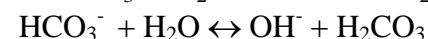
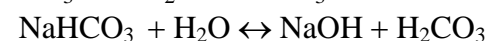
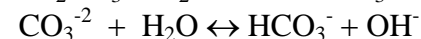
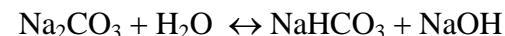
3. Кучсиз асос кучсиз кислотадан ташкил топган тузлар гидролизи (тузнинг катион ва анион бўйича гидролизи)



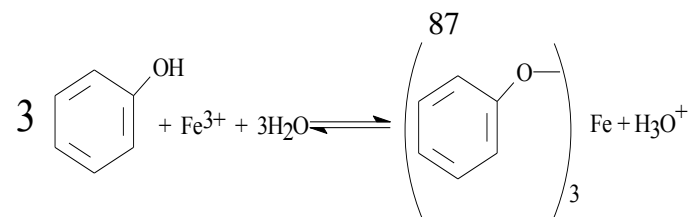
Бундай тузлар гидролизида эритманинг муштити кислотали, нейтрал ёки ишқорий бўлиши мумкин.

Кучли кислота ва кучли асосдан ташкил топган тузлар гидролизга учрамайди, чунки сувнинг H^+ ва OH^- ионлари кам диссоциланадиган мащсулотга боғлана олмайди.

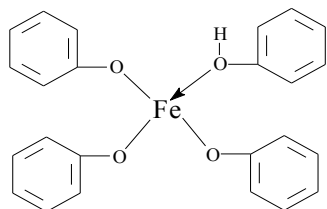
Кўп зарядли ионларнинг тузлари босқичли гидролизга учрайди:



Биринчи босқичда гидролиз энг кўп боради, чунки гидролизнинг шубиринчи босқичида энг кам диссоциланадиган мащсулот шосил бўлади. Гидролизнинг биринчи босқичи мащсулотлари кислотали ёки асос тузлари,



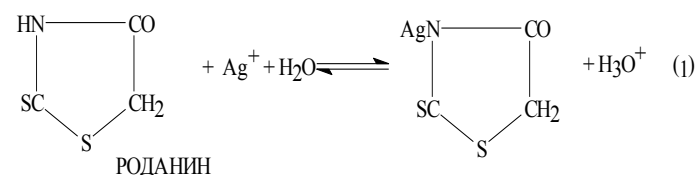
Бу реагентлар кислоталардир. Агар улар таркибида умумлашмаган электрон жуфти тутган атом бўлса у шолда донор-акцентор боғ щосил қилиши щам мумкин масалан фенол Fe га нисбатан лиганд вазифасини щам ўтиши мумкин:



Органик бирикма, агар унинг молекуласида маълум атом группировкалари яъни функционал гурушлар ёки комплекс щосил қилувчи бўлса ўзини реагент сифатида намоён қилади.

Органик бирикма 1 та функционал гуруш тутган бўлса кислота асос хоссасини намоён қилади ва анорганик бирикма иони билан оддий бирикма ёки монодентантли комплекс бирикма хосил қилади.

Бундай реагентларнинг кислоталари куйидаги гурушлар тутади: -COH, SO₃H - OH ва бошқалар: асос ролини ўйнайдиганларига асосан турли синф аминлар киради ва улардаги азот протонга нисбатан акценторлик хоссасини намоён қилади. Бундай реагентларнинг реакцияларига мисол қилиб куйидаги реакцияни келтиришимиз мумкин:



ёки фенол =Fe (111)билан

86

экстрагентлар, индикаторлар: кислота асосли, оксидланиш қайтарилиш, адсорбцион, металлохром индикаторлар сифатида ишлатилади. Органик реагентлар таъсирини назарий асослаш уларни маълум мақсадга йўналтирилган синтез олиб боришга, реагентларнинг хоссаларини улар маълум щолатларига ўринбосарлар киритиш билан ўзгартиришга имкон беради.

47

аникроғи ионлари гидролизнинг асосий мушсулотларидир, чунки гидролизнинг 2-чи ва кейинги босқичлари жуда кам боради. Шунинг учун щам бундай тузларнинг гидролиз реакцияларини биринчи босқич орқали ифодалаш керак бўлади (кислотали ёки асос тузлари щосил бўлгунча).

Охирги вақтлрда кўп зарядли катионлар тузларининг гидролизида оддий асос тузлари эмас, балки мураккаб таркибли полимерлар щосил бўлиши аниқланган. Масалан, AlCl₃ тузи эритмасида Al₂(OH)₂Cl₄, Al₃(OH)₃Cl₆ ва бошқа

зарралар аниқланган. Агарда гидролизнинг охириги маъсулоти эритмадан газ ёки чўкма тарикасида ажралса, гидролиз охиригача бборади ва у шолда гидролизнинг оралиқ маъсулотларини ёзмасдан тўғридан-тўғри охириги маъсулотлари ёзилади. Масалан, $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$

Гидролиз қайтар жараён шунинг учун ўзининг мувозанат константасига эга ва у гидролиз константаси дейилади ($K_{\text{Г}}$). Бошқа мувозанат константаси каби гидролиз константаси шам фақат тузнинг табиатига ва температурага боғлиқ бўлиб, тузнинг бошланғич концентрациясига боғлиқ эмас. Гидролиз жараёнини гидролиз даражаси орқали шам ифодалаш ($\alpha_{\text{Г}}$) мумкин. Гидролиз даражаси ($\alpha_{\text{Г}}$)- бу гидролизланган ион концентрациясининг шу ион умумий концентрациясига нисбатидир. Агар тузда фақат бир ион гидролизланса, у шолда ион гидролиз даражасини тузнинг гидролизланиши дейиш мумкин.

Агар тузда шам катион шам анион гидролизланса, у шолда шар бир ионнинг гидролизини алоҳида айтилади. Гидролиз даражаси ўлчовсиз катталиқ б-б бирнинг улушларида ёки % ларда ифодаланади. Гидролиз да

48

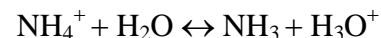
ражаси тузнинг табиатига, температурага ва тузнинг дастлабки концентрациясига боғлиқ бўлади.

Массалар таъсири қонунига мувофиқ мувозанатни исталган томонга йўналтириш мумкин. Гидролизни кучайтириш учун одатда температура кўтарилади, эритма суюлтирилади ёки гидролиз маъсулотларидан бири боғланади. Гидролизни сусайтириш учун эса аксинча системага гидролиз маъсулотларидан бири киритилади.

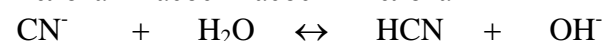
Масалан NH_4Cl гидролиз реакциясини тезлатиш учун эритмага NaOH қўшиш мумкин, бунда H^+ ионларини сув

молекулаларига боғлаш билан, сусайтириш учун эса эритмага аммиак ёки HCl қўшиш мумкин.

Тузларнинг гидролизини протолитик назария бўйича кислота ва асосларнинг диссоциланиш реакциялари деб қараш мумкин.



кислота 1 асос 2 асос 1 кислота 2



асос 1 кислота 2 кислота 1 асос 2

Принцип бўйича бу реакциялар молекуляр кислота ёки асосларнинг диссоциланиш реакцияларидан фарқ қилмайди.

Гидролиз мувозанатини щисоблаш.

Гидролиз мувозанатини щисоблаш, гидролиз константаси, гидролиз даражасини, эритма рНини ва эритмадаги барча зарралар концентрациясини щисоблашдан иборат.

а) Бир зарядли катион бўйича гидролиз (NH_4Cl мисолида)

Классик назария бўйича гидролиз константасини щисоблаш.

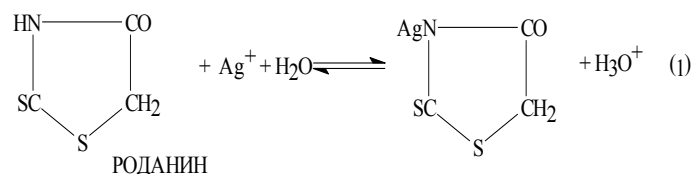
86

экстрагентлар, индикаторлар: кислота асосли, оксидланиш қайтарилиш, адсорбцион, металлохром индикаторлар сифатида ишлатилади. Органик реагентлар таъсири назарий асослаш уларни маълум мақсадга йўналтирилган синтез олиб боришга, реагентларнинг хоссаларини улар маълум шолатларига ўринбосарлар киритиш билан ўзгартиришга имкон беради.

Органик бирикма, агар унинг молекуласида маълум атом группировкалари яъни функционал гуруцлар ёки комплекс щосил қилувчи бўлса ўзини реагент сифатида намаён қилади.

Органик бирикма 1 та функционал гуруц тутган бўлса кислота асос хоссасини намаён қилади ва аорганик бирикма иони билан оддий бирикма ёки монодентантли комплекс бирикма хосил қилади.

Бундай реагентларнинг кислоталари куйидаги гурушлар тугади: -COH, SO₃H - OH ва бошқалар: асос ролини ўйнайдиганларига асосан турли синф аминлар киради ва улардаги азот протонга нисбатан ацеторлик хоссасини намоён қилади. Бундай реагентларнинг реакцияларига мисол қилиб куйидаги реакцияни келтиришимиз мумкин:



ёки фенол =Fe (111) билан

84

Реакциянинг ёнаки коэффициенти қанчалик катта бўлса, шартли барқарорлик константаси шунчалик кичик бўлади, ва NiY²⁻ комплекси мувозанат концентрацияси шу шароитда шунчалик кичик бўлади.

pH ва ёнаки реакция лиганди концентрацияси маълум бўлса, шартли барқарорлик константалари жуда катта практик ащамиятга эга.

Ундан ташқари ёнаки реакция коэффициентларини турли pH лар учун олдиндан шисоблаш ва таблицга киритиш мумкин. Бу эса комплекс бирикмалар эритмаларининг таркибини аниқлашга қулайлик туғдиради.

Таянч иборалар.

Беқарорлик константаси, Барқарорлик константаси, Термодинамик барқарорлик константа, Концентрацион барқарорлик константаси, Шартли барқарорлик константаси, Шосил бўлиш функцияси.

Саволлар

1. K[Ag(CN)₂] ва [Ag(NH₃)₂]NO₃ нинг 0,001 М Эритмаларидаги Ag⁺ ионларининг концентрацияси топилсин.

$$K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1.4 \cdot 10^{-20}; \quad K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5.8 \cdot 10^{-8} .$$
2. Бьеррумнинг шосил бўлиш функциясидаги «n» нимани ифодалайди?
3. Термодинамик барқарорлик константаси қандай омилларга боғлиқ?
4. Термодинамик ва концентрацион барқарорлик константалари орасида қандай боғланиш мавжуд?
5. Умумий барқарорлик константаси билан босқичли барқарорлик константаси қандай боғланишда бўлади?
6. Сувли эритмалар учун Дебай-Хюккель назарияси билан шисобланадиган коэффициентни кўрсатинг.

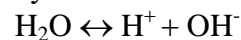
49

Бу тузнинг гидролизини ва гидролиз константасини куйидагича тасаввур этиш мумкин:



$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot h}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\Gamma} \quad (\text{a.2})$$

Гидролиз константалари қиймати маълумотномаларда берилмайди. Гидролиз иккита босқичда борганлиги учун K_Γ ни йиғинди жараённинг мувозанат константаси алоҳида олинган жараёнлар мувозанат константалари кўпайтмасига тенг деб олиш мумкин:



$$h \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{a.3})$$

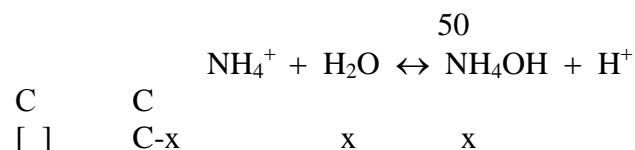
$$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} \quad \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (\text{a.4})$$

(a.2) тенгламага қўйсак

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot h}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = K_{\Gamma} \quad (\text{a. 5})$$

Гидролиз константаси температура ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) ва тузнинг ($K_{\text{NH}_4\text{OH}}$) табиати функциясидир ва тузнинг дастлабки концентрациясига боғлиқ эмас. Температура қанча юқори бўлса ($K_{\text{H}_2\text{O}}$ катта) ва шосил бўлаётган аос қанчалик кучсиз бўлса ($K_{\text{асос}}$ кичик) гидролиз шунчалик юқори (K_{Γ} катта) бўлади.

Эритма таркибини аниқлаш



Ифодаларни (а. 5) тенгламага қўйсақ:

$$\frac{x^2}{C-x} = K_{\Gamma} \quad \text{бўлади.}$$

Бу тенгламани ечишда 2 та шол бўлиши мумкин:

1. $x \leq 0,5 \cdot C$ бўлганда

$$C-x \approx C \quad x = h = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}} \quad (\text{a. 6})$$

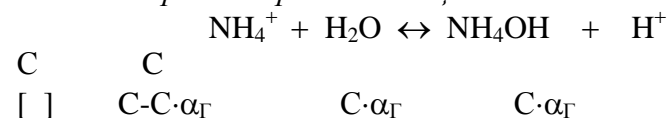
2. $x > 0,5 \cdot C$

$$x^2 + K_{\Gamma} \cdot x - K_{\Gamma} \cdot C = 0 \quad x = h = -\frac{K_{\Gamma}}{2} + \sqrt{\frac{K_{\Gamma}^2}{4} + K_{\Gamma} \cdot C}$$

(а. 7)

Туз эритмасида H^+ ионлари концентрацияси, гидролизланадиган катион бўйича температурага, тузнинг дастлабки концентрациясига тўғри пропорционал, шосил бўлган асоснинг диссоциланиш константасига тескари пропорционалдир.

Гидролиз даражасини шисоблаш.



Гидролиз константаси тенгламасига қўйсақ

$$\frac{[Y^{4-}]'}{[Y^{4-}]} = 1 + \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_3Y^{-}]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_4Y]}{[Y^{4-}]} \quad (17)$$

(21) тенгламанинг ўнг томонидаги мувозант концентрацияларини кислота диссоциация константалари ва H^+ ионлари мувозанат концентрациялари орқали ифодалаш мумкин:

$$\frac{[HY^{3-}]'}{[Y^{4-}]} = \frac{[H^+]}{[K]}, \quad \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}]} = \frac{[H^+]}{K_3 K_4} \quad \text{ва хок.}$$

Бу катталикларни (21) тенгламага қўйсақ: лиганднинг ёнаки реакция коэффициенти келиб чиқади:

$$\frac{[HY^{3-}]^{\text{с}}}{[Y^{4-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3 K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} = \alpha_{Y(\text{H}^+)} \quad (18)$$

(20) ва (22) тенглама қийматларини 16 тенгламага қўйсақ

$$\beta_{NiY^{2-}}^1 = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}] \cdot \alpha_{NiNH_3} \cdot [Y^{4-}] \cdot \alpha_{Y(H^+)}} = \frac{\beta_{NiY^{2-}}}{\alpha_{NiNH_3} \cdot \alpha_{Y(H^+)}} \quad (19)$$

(23) тенглама $\beta_{NiY^{2-}}$ шартли барқарорлик константасини концентрацион барқарорлик константаси $\beta_{NiY^{2-}}$ ва ёнаки реакция коэффициентлари билан боғлайди.

Ўзгармас рН да ва қўшимча лиганднинг доимий концентрациясида шартли барқарорлик константаси ўзгармас катталиқдир.

82

циялари, яъни эритмада бошқа формаларда мавжуд бўлгани.

Шусусий шолда Ni^{2+} ионларининг NiY^{2-} комплексга боғланмаган йиғинди мувозанат концентрациялари қуйидагига тенг бўлади:

$$[Ni^{2+}]^1_k [Ni^{2+}] + [NiNH_3]^{2+} + [Ni(NH_3)_2]^{2+} + \dots + [Ni(NH_3)_6]^{2+} \quad (13)$$

(17) тенгламани $[Ni^{2+}]$ ионлари мувозанат концентрациясига бўламиз;

$$\frac{[Ni^{2+}]^1}{[Ni^{2+}]} = 1 + \frac{[NiNH_3]^{2+}}{[Ni^{2+}]} + \frac{[Ni(NH_3)_2]^{2+}}{[Ni^{2+}]} + \dots + \frac{[Ni(NH_3)_6]^{2+}}{[Ni^{2+}]} \quad (14)$$

Аммо

$$\frac{[Ni(NH_3)_n]^{2+}}{[Ni^{2+}]} = \beta_n [NH_3]^n \quad (15)$$

(19) тенгламани (18 га) қўйсак қуйидагини шосил қиламиз:

α_{NiNH_3} -ёнаки реакция коэффициенти ёки α -коэффициент дейилади.

Агар ёнаки реакциялар бўлмаса, у шолда $[\alpha]^1=0$ ва $[M]^1=[M]$ га бўлади. Шудди шу йўсинда лиганднинг протон билан ёнаки

реакцияларининг йиғинди мувозанат концентрацияларининг ёнаки реакциялари коэффициенти топилади.

NiY^{2-} комплексга боғланмаган Y^{4-} ионлари йиғинди мувозанат концентрациялари тенг бўлади:

$$[Y^{4-}]^1 = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

Бу катталиқни $[Y^{4-}]$ га бўламиз:

51

$$\frac{C^2 \cdot \alpha_\Gamma^2}{C - C \cdot \alpha_\Gamma} = \frac{C \cdot \alpha_\Gamma^2}{1 - \alpha_\Gamma} = K_\Gamma$$

1. $\alpha_\Gamma \leq 0,05(0,1)$ бўлса, у шолда

$$C \cdot \alpha_\Gamma^2 = K_\Gamma; \quad \alpha_\Gamma = \sqrt{\frac{K_\Gamma}{C}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH} \cdot C}} \quad (a.8)$$

2. $\alpha_\Gamma > 0,05(0,1)$ у шолда

$$C \cdot \alpha_\Gamma^2 + K_\Gamma \cdot \alpha_\Gamma - K_\Gamma = 0 \quad \alpha_\Gamma = \frac{-K_\Gamma + \sqrt{K_\Gamma^2 + 4K_\Gamma \cdot C}}{2 \cdot C} \quad (a.9)$$

9)

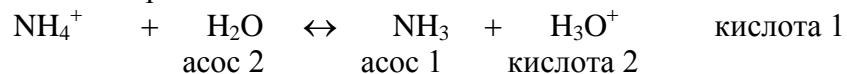
Катион бўйича гидролизланаётган тузнинг гидролиз даражаси температурага тўғри пропорционал, шосил бўлаётган кучсиз асоснинг диссоциланиш константасига ва тузнинг дастлабки концентрациясига тескари пропорционалдир. Демак, эритмани қиздириш ва суолтириш билан гидролиз даражасини ошриш мумкин.

(а. 10) тенгламага олдин топилган концентрациялар қийматини қўйиб щам гидролиз даражасини щисоблаш мумкин:

$$\alpha_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{C} = \frac{h}{C} \quad (\text{a.10})$$

Протолитик назария бўйича.

Катион бўйича гидролиз протолитик назария бўйича катионли кислотасининг кислотали диссоциацияси реакциясидир.



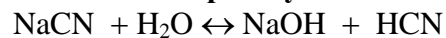
52

Бунда гидролиз константасини, гидролиз даражасини ва таркибни щисоблаш худди кислота-асосли мувозанатдаги молекуляр кислоталардаги щисоблашлардаги кабидир.

$$\frac{[\text{NH}_3] \cdot h}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3}} = K_{\Gamma} \quad (\text{a. 12})$$

б) Бир зарядли анион бўйича гидролиз (NaCN мисолида)

Классик назария бўйича



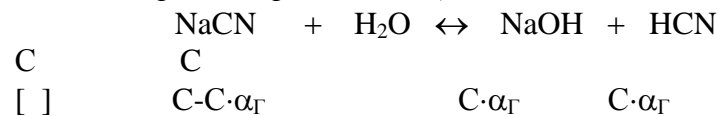
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \quad (\text{б. 2})$$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{HCN}]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \quad (\text{б. 3})$$

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \quad (\text{б. 4})$$

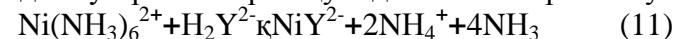
Гидролиз константаси, даражаси h ва таркибни аниқлаш худди катион бўйича ёки кучсиз молекуляр асослар диссоциациясидаги щисоблаш кабидир.

Гидролиз даражасини щисоблаш.

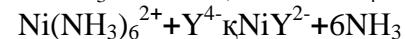
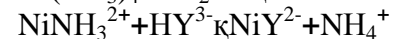
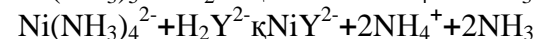


81

орасидаги ўзаро таъсирни куйидагича тасвирлаш мумкин:



Аниқ щисоблашларда аммиакли комплекслар эритмаларида ва лиганд эритмаларида босқичли мувозанатларни щисобга олиш лозим бўлади. Бунда битта реакция тенгламаси ўрнига бир неча реакция щосил бўлади.



Щамма мувозанатларни щисобга олиш учун, кимёвий реакцияларни ва материал баланси тенгламасини ёзиш, сўнгра кўплаб номаълум билан

Тенгламалар системасини ечишга тўғри келади. Аммо бу йўл узоққа чўзиладиган мураккаб (машаққатли) йўлдир.

Кўпинча координацион бирикманинг битта асосий лиганд билан концентрациясини щисоблашга ёки қандайдир йиғинди концентрациясини аниқлаш зарур бўлади.

Бундай щисоблашлар **шартли барқарорлик константалари** орқали амалга оширилади.

Щусусий шолда Ni нинг этилендиаминтетраацетатли комплексининг шартли барқарорлик константаси аммиакли мушитда қуйидагича бўлади:

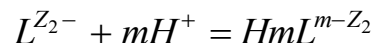
$$\beta_{NiY^{2-}}^1 = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} \quad (12)$$

Бунда $[Ni^{2+}]^1$ ва $[Y^{4-}]^1$ - Ni^{2+} ва Y^{4-} ионларининг NiY^{2-} комплексга боғланмаган йиғинди концентра

80

Комплекс бирикманинг шартли барқарорлик константаси

Координацион бирикмалар шосил бўлиши реакциялари реал шароитларда камдан-кам шолларда (1) тенглама билан (яъни $M+nL \rightleftharpoons ML_n$ гидратлари билан боради. Чунки эритманинг рН ига боғлиқ равишда М ва лиганд L нинг кўплаб формаларининг мавжуд бўлишидир. Кўпгина лигандлар (кучсиз кислоталар анионларини, аминлар ва шоказо) нинг протонга мойиллиги сезиларли даражада юқоридир ва эритмада протонланиши мумкин:



Бу реакциялар натижасида лиганднинг мувозанат концентрацияси камаяди. Шу билан бирга кислотали мушит кўпинча металл ионининг гидролизланишининг олдини олиш учун мушимдир.

Реал шароитларда протонланган заррачалар HL, H_2L ва шоказо. щам лиганд сифатида иштирок этиши мумкин:



Бу эса жараёнларни бирмунча мураккаблаштиради.

Эритмада асосий лиганддан ташқари, яна бир неча лигандлар бўлиши мумкин. Масалан, буфер эритма

компонентлари сифатида. Бундай системаларда рақобат реакциялари кетади, яъни бунда аралаш лигандли комплекслар шосил бўлиши реакциялари боради.

Эритмада кўп сонли мувозанатларни щисобга олиш зарурати щисоблашларни мураккаблаштиради ва одатда ЭВМ қўлланилишини талаб этади.

Масалан, $Ni(NO_3)_2$ нинг аммиакли эритмасига ЭДТА нинг сувли эритмаси таъсир эттирилса, у шолда улар

53

$$\frac{C^2 \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{C - C \cdot \alpha_{\Gamma}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad \text{бундан} \quad \frac{C \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{1 - \alpha_{\Gamma}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}}$$

(б. 5)

$\alpha_{\Gamma} \ll 1$ бўлса, у шолда

$$C \cdot \alpha_{\Gamma}^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}}$$

$$\alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HCN} \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} \quad (б. 6)$$

(б. 6) тенгламадан кўринадики:

а) K_{H_2O} қанча катта бўлса, яъни температура қанча юқори бўлса;

б) K_{HA_n} қанча кичик бўлса, яъни туз гидролизга учрайдиган кислота қанча кучсиз бўлса;

в) $C_{\text{туз}}$ нинг концентрацияси қанчалик кичик бўлса, яъни эритма қанчалик суюлтирилган бўлса, гидролиз даражаси шунчалик катта бўлади.

Бундай тузларнинг эритмалари рН ини щисоблаш мумкин.

$CN^- + H_2O \leftrightarrow OH^- + HCN$ тенгламадан $[OH^-] = [HCN]$ у шолда (б. 4) тенгламани қуйидагича ўзгартириш мумкин.

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \quad (\text{б. 7})$$

54

Агар тузнинг гидролиз даражаси α кичик ($\alpha < 0,05$) бўлса, у шолда тузнинг гидролизланмаган қисми $[\text{CN}^-] \approx C_{\text{туз}}$ (туз кучли электролит б-б, амалда тў лик диссоциланган) бўлади. (б. 7) тенгламани куйидагича ёзиш мумкин:

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \cdot C_{\text{туз}} \quad \text{бундан} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \cdot C_{\text{туз}}}$$

Энди бундан $[\text{H}^+]$ га ўтсак,

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{дан} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \quad \text{бўлади,}$$

бундан $[\text{OH}^-]$ нинг ўрнига қўйсак:

$$\left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}\right)^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \cdot C_{\text{туз}} \quad K_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot K_{\text{HCN}} = [\text{H}^+]^2 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{туз}}$$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot K_{\text{HCN}}}{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{туз}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{HCN}}}{C_{\text{туз}}} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{HCN}}}{C_{\text{туз}}}}$$

бу тенгламани логарифмлаб, ишораларини тескарисига алмаштирсак,

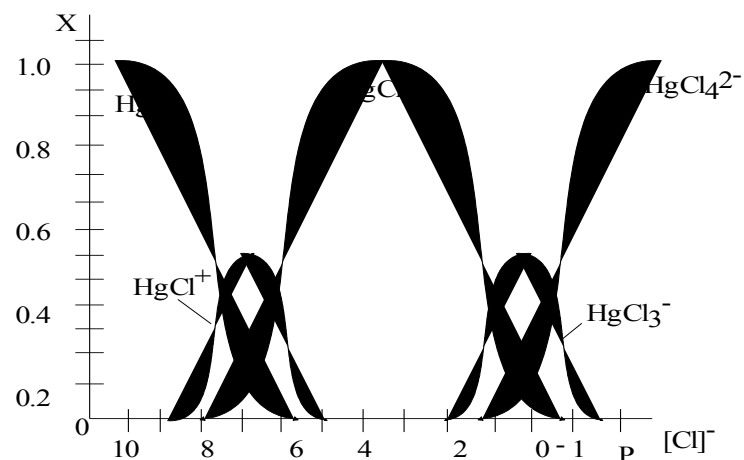
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK} + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HCN}} - \frac{1}{2} \text{pC}_{\text{туз}} \quad (\text{б. 8})$$

Агар гидролиз даражаси юқори ($\alpha \geq 0,05$) бўлса, у шолда гидролиз даражаси α_{Γ} (б. 5) тенгламадан шисобланади.

$$\frac{C_{\text{туз}} \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{1 - \alpha_{\Gamma}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \quad \text{бундан} \quad C_{\text{туз}} \cdot \alpha_{\Gamma}^2 \cdot K_{\text{HCN}} = K_{\text{H}_2\text{O}} - K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \alpha_{\Gamma}$$

79

Хлоридларнинг бошқа концентрациялари билан шисобланган комплексларининг шам моляр қисмлари шу йўл билан шисобланади. Шисоблаш натижаларини график кўринишда $X_{\text{m.l.m.kfIg[L]}}$ боғланиш тарзида ифодаланади.



Расм.Симобнинг хлоридли комплексларининг мувозанат диаграммалари.

HgCl^+ ва HgCl_3^- ларнинг максимал моляр қисмлари атига 40-50% га боради ва бу комплексларнинг мавжуд бўла оладиган микдорлари жуда кам.

Бунда асосан HgCl_2 катта областда мавжуд (яъни мавжуд бўла олиш соҳаси жуда катта ва максимал моляр

қисми 90-100 % ни ташкил қилади). NaCl нинг концентрацияси 1,0М ва ундан катта бўлганда асосан $HgCl_4^{2-}$ комплекси бўлади.

78

$X_{M_{Lm}}$ нинг қиймати 0 дан ($[M_{Lm}] \ll K_0$, бўлганда) $X_{M_{Lm}} \approx 1$ гача (бошқа комплекслар бўлмаганда $[M_{Lm}] \ll C_{Lm}^0$).

Масалан Эритма таркибида $1,00 \cdot 10^{-3} M Hg(ClO_4)_2$ ва $0,02 M NaCl$ (Hg^{2+} ионларини гидролизланишга йўл қўймайдиган ва ион кучини сақлаб турадиган $0,5 M HClO_4$ бўлганда) уй температурасида босқичли диссоциланишда шосил бўладиган турли бирикмаларини шисоблайлик.

Эритмада куйидаги хлоридли комплекслар шосил бўлади: $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$. Буларнинг барқарорлик константалари тегишлича ;

$$\beta_{HgCl^+} = 5.5 \cdot 10^6, \beta_{HgCl_2} = 1.66 \cdot 10^{13}, \beta_{HgCl_3^-} = 1.48 \cdot 10^{14}, \beta_{HgCl_4^{2-}} = 1.45 \cdot 10^{15}.$$

Хлорид ионларининг мувозанат концентрацияси, умумий концентрацияга якин бўлгани учун $[Cl^-] \approx 0,020$ г-ион/л.

Шар бир комплекснинг моляр қисмини (10) тенглама асосида шисоблаймиз.

$$X_{HgCl_3^-} = \frac{1,66 \cdot 10^{13} \cdot 2,0 \cdot 10^{-2}}{1 + 5,5 \cdot 10^6 \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} + 1,66 \cdot 10^{13} \cdot (2,0 \cdot 10^{-2})^2 + 1,48 \cdot 10^{14} \cdot (2,0 \cdot 10^{-2})^3 + 1,45 \cdot 10^{15} \cdot (2,0 \cdot 10^{-2})^4} = 0,8246$$

$$X_{HgCl_3^-} = 0.1466; \quad X_{HgCl_4^{2-}} = 0.0288;$$

55

$$C_{Tuz} \cdot \alpha_{\Gamma}^2 \cdot K_{HCN} + K_{H_2O} \cdot \alpha_{\Gamma} - K_{H_2O} = 0 \quad \text{у шолда,}$$

$$\alpha = \frac{-K_{H_2O}}{2 \cdot C_{Tuz} \cdot K_{HCN}} + \sqrt{\left(\frac{K_{H_2O}}{2 \cdot C_{Tuz} \cdot K_{HCN}} \right)^2 + \frac{K_{H_2O}}{C_{Tuz} \cdot K_{HCN}}} \quad (6.)$$

9)

Иккинчидан $[CN^-] \neq C_{Tuz}$ ва $[CN^-] = C_{Tuz} - [HCN] = C_{Tuz} - [OH^-]$ эканлигини эътиборга олиб, бу қийматларни (б. 7) тенгламага қўямиз:

$$K_{\Gamma} = \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_{Tuz} - [OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}}$$

$$[OH^-]^2 \cdot K_{HCN} = K_{H_2O} \cdot C_{Tuz} - K_{H_2O} \cdot [OH^-]$$

$$[OH^-]^2 \cdot K_{HCN} - K_{H_2O} \cdot C_{Tuz} + K_{H_2O} \cdot [OH^-] = 0$$

$$[OH^-] = \frac{-K_{H_2O}}{2 \cdot K_{HCN}} + \sqrt{\frac{K_{H_2O}^2}{4 \cdot K_{HCN}^2} + \frac{K_{H_2O} \cdot C_{Tuz}}{K_{HCN}}}$$

$$pOH = -\lg[OH^-] \quad pH = pK_{H_2O} - pOH \quad (6. 10)$$

Худди шундай pH ни шисоблаш учун α_{Γ} ва C_{Tuz} қийматларидан фойдаланиш мумкин. Чунки α_{Γ} гидролиз натижасида олинган $[OH^-]$ шамда C_{Tuz} концентрацияси нисбатига тенг:

$$[OH^-] = C_{Tuz} \cdot \alpha \quad pOH = -\lg(C_{Tuz} \cdot \alpha)$$

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = pK_{H_2O} - pC_{Tuz} \cdot \alpha \quad (6. 11)$$

бўлади.

в) Кўп зарядли катион бўйича гидролиз (FeCl_3 мисолида).

Кўп зарядли катион бўйича гидролиз одатда фақат биринчи босқич бўйича асос тузлари шосил бўлишигача боради ва шунинг учун бу гидролиз мувозанатини шисоблаш худди бир зарядли катион гидролизи мувозанатини шисоблашдаги каби бўлади.



$\text{Fe}(\text{OH}_2)_n^{+3} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{OH}_2)_{n-1}^{+2}] + \text{H}_3\text{O}^+$ -протолитик назария бўйича.

Гидролизнинг кейинги босқичлари чўкмаларнинг шосил бўлишига олиб келади (асос тузлари, ёки гидроксидлар) ва бу мувозанатларни шисоблаш уларнинг қийинлиги туфайли бу ерда кўрилмайди.

Буфер эритмалар.

Протолитик назария бўйича буфер эритмалар деб кучсиз кислота (асос) ва у билан боғланган асос(кислота) етарлича юқори концентрацияли эритмаларига айтилади. Масалан: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$; $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$;

Классик назария бўйича буфер эритмалар-бу кучсиз кислота ва унинг бир исмли тузи ёки кучсиз асос ва унинг бир исмли тузи эритмалари, ёки кўп протонли кислота тузлари аралашмасидир.

Буфер эритма вазифаси -эритма рН ини эритмага оз миқдорда кучли кислота ёки асос киритилганда , сув билан суюлтирилганда доимий шолда ўзгартирмасдан ушлаб тури шидир. Агар сувда эритилган моддада сув молекуласига нисбатан протон-донорлик хусусияти кучсизроқ бўлса, у шолда эритилган модда сувли эритмада асос хоссасини намоён қилади:

(7) ва (8) тенгламаларини шосил бўлиш функцияси тенгламасига кўйсак:

$$\frac{-}{n} = \frac{\beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + n\beta_n[M][L]^n}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n}$$

бундан [M] ни қавсдан ташқарига чиқарсак қисқаради;

$$\frac{-}{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

Экспериментал натижалар ва “шосил бўлиш функцияси” бўйича барқарорлик константасини шисоблашнинг бир неча усуллари бор. Булардан энг аниғи электрон машина ёрдамида шисоблашдир.

Айрим масалаларни ечишда берилган M_{Lm} комплекснинг моляр қисмини аниқлаш керак бўлади, яъни унинг нисбий концентрациясини;

$$X_{MLm} = \frac{[MLm]}{C_M^0}; \quad \text{ёки} \quad X_{MLm} = \frac{\beta_m[M][L]^m}{C_M^0}; \quad (9)$$

(8) тенгламани (9) га кўйиб қуйидагини шосил қиламиз:

$$X_{MLm} = \frac{\beta_m[M][L]^m}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n} = \frac{\beta_m[L]^m}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (10)$$

Я.Бьеррумнинг “щосил бўлиш функцияси” кенг қўлланилади:

$$n = \frac{C_L^0 - [L]}{C_M^0}; \quad C_L^0 - \text{лиганднинг умумий}$$

концентрацияси C_M^0 -металл ионининг умумий концентрацияси $[L]$ -лиганднинг мувозанат концентрацияси.

Щосил бўлиш функцияси “n” лиганднинг комплексга боғланган қисми концентрациясининг металл ионининг умумий концентрациясига нисбатидир. Физик маъноси бўйича “щосил бўлиш функцияси” n комплекс щосил қилувчининг ўртача координацион сонидир. Унинг қиймати нолдан комплекс щосил қилувчининг координацион сонининг максимал қийматигача бўлади.

«Щосил бўлиш функцияси»нинг барқарорлик константаси билан боғлиқлигини ўрнатиш мумкин.

Лиганднинг комплексга боғланган қисми концентрацияси (ML, ML_2, ML_n) куйидагига тенг:

$$C_L^0 - [L] \kappa [ML] + 2[ML_2] + n[ML_n]$$

(5) тенгламани щисобга олиб куйидагича ёзиш мумкин:

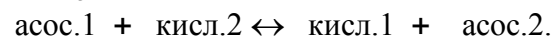
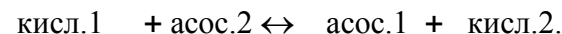
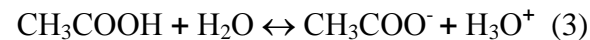
$$C_L^0 - [L] \kappa \beta_1 [M][L] + 2\beta_2 [M][L]^2 + n\beta [M][L]^n \quad (7).$$

Металл ионининг умумий концентрациясини эса куйидагича тасвирлаш мумкин:

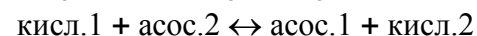
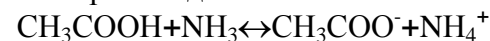
$$C_M^0 \kappa [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_n]$$

ёки (5) тенгламани инобатга олган шолда $[ML]$ нинг қийматларини ўрнига қўйсак

$$C_M^0 \kappa [M^0] + \beta_1 [M][L] + \beta_2 [M][L]^2 + \beta_n [M][L]^n \quad (8)$$



Агар сувли эритмада сув молекуласига нисбатан протоно-донорлик хоссасини кучли бўлган бошқа эритилган модда бўлса, у шолда реакцияда сув эмас балки ана шу модда иштирок этади:



Кислота шар доим биринчи галда кучлироқ асос билан реакцияга киришади, асос эса кучлироқ кислота билан реакцияга киришади, шунинг натижасида кучсизроқ кислота ва кучсизроқ асос щосил бўлади. Протолитик назария бўйича шар доим янги асос ва янги кислота щосил бўлади.

Аррениус назарияси бўйича туз ва сув щосил бўлар эди.

Шар бир боғланган жуфтнинг кислота-асос хоссаларини умумий шолда характерлаш мумкин эмас, балки фақат конктрет эритувчида, масалан хусусий шолда сувда характерлаш мумкин. Масалан(3) реакция учун мувозанат константаси ифодасини куйидагича ёзиш мумкин:

K_a -сирка кислотасининг диссоциланиш константасидир.

K_a -катталикининг қиймати кислота кучининг ушбу эритувчида (фақат шу эритувчида) ги қиймати шақида хулоса чиқаришга имкон беради. K_a қиймати қанча катта бўлса заррачанинг кислота хоссалари шунча катта бўлади.

Буфер эритманинг эффектив таъсири $C_a : C_b$ нисбатнинг 10:1 дан 1:10 оралиғида сақланади, яъни рН интервали:

$$pH = pK_a \pm 1 \quad \text{ёки} \quad pH = 14 - pK_b \pm 1 \quad \text{бўлади} \quad (6)$$

Щар қандай буфер аралашма маълум бир миқдор кислота ёки ишқор қўшилунча рН ининг доимийлигини сақлаб туради, яъни маълум буфер сиғимга эга бўлади.

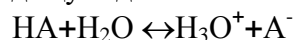
1 л буфер эритманинг рН и кўпи билан бир бирликка ўзгариши учун унга қўшиш мумкин бўлган муайян концентрацияли (моль/л) кучли кислота ёки ишқорнинг энг кўп миқдори буфер сиғими дейилади ва у қўйидагича ифодаланади:

$$\pi = \frac{dC}{dpH} \quad dC\text{-кўшиладиган кучли кислота ёки}$$

ишқорнинг концентрацияси. амалий жишатдан кўпчилик щолларда (фақат бундан жуда суюлтирилган буфер эритмалар мустасно) буфер сиғимини аниқлашда қўйидаги формуладан фойдаланилади:

$$\frac{dC}{dpH} = 2,303 \frac{cK_{HA}^a [H^+]}{(K_{HA}^a + [H^+])^2}; \quad (7)$$

Бошланғич концентрациялари тегишлича C_a ва C_b бўладиган кучсиз кислота НА ва у билан боғланган асос NaA тутган эритманинг рН ини щисоблашни битта кимёвий мувозанатга эга бўладиган системада ўтказиш мумкин. Бундай эритмада қўйидаги кимёвий реакциялар боради:



75

Заррачанинг активлиги билан концентрацияси орасидаги боғланишни эътиборга олиб (3) тенгламани қўйидагича ёзиш мумкин:

$$\beta_n^1 = \frac{a_{MLn}}{a_M \cdot a_L^n} = \frac{[MLn]}{[M] \cdot [L]^n} \cdot \frac{f_{MLn}}{f_M \cdot f_L^n} = \beta_n \frac{f_{MLn}}{f_M \cdot f_L^n} \quad (4)$$

β_n -концентрацион барқарорлик константаси

$$\beta_n^1 = \frac{[MLn]}{[M] \cdot [L]^n}; \quad (5)$$

Ион кучи эътиборга олинганда концентрацион барқарорлик константаси қўйидаги кўринишни олади:

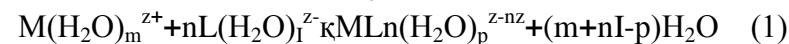
$$\lg \beta_n = \lg \beta_n^0 + \Delta f Z_i^2 A \left(\frac{-\frac{1}{\mu^2}}{1 + \mu^2} - 0.2\mu \right) \quad (6)$$

Бунда А-Дебай - Хюккель назарияси бўйича назарий щисобланадиган коэффициент, (сувда эритмалар учун $A=0,509$)

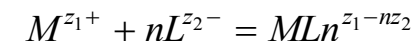
$$\mu\text{-ион кучи } \Delta f Z_i^2 = Z_{MLn}^2 - Z_M^2 - nZ_i^2$$

бу формула ион кучи 0,7-0,8 гача бўлганда ўринли бўлади. Юқори ион кучларида барқарорлик константаси қиймати ортади. Барқарорлик константаларини топишда одатда тажриба натижаларидан осон щисобланадиган ва барқарорлик константалари билан оддий математик боғланишда бўладиган махсус функцияларидан фойдаланилади. Бу мақсадда

74



Бироқ бундай схема анча кўполроқ. +улайлик учун ионлар гидратланган деб фараз қилиб оддий кўринишда одатда қўйидагича ёзиш мумкин:



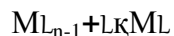
Зарядларини тушириб янада содалаштириш мумкин:



Бу (2) реакциянинг мувозанадинамик барқарорлик константаси дейилади ва β_n^0 орқали ифодаланади.

$$\beta_n^0 = \frac{a_{MLn}}{a_M \cdot a_L^n} \quad (3)$$

Шакіқатда комплекс шосил қилиш реакцияси босқичли боради.



Тегишли мувозанат константалари

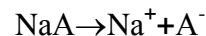
$$X^0 = \frac{a_{MLn}}{a_{ML_{n-1}} \cdot a_L}$$

босқичли барқарорлик константаси дейилади. Босқичли барқарорлик константаси умумий барқарорлик константаси билан қуйидагича боғланган

$$\beta_n^1 = X_1^0 \cdot X_2^0 \cdot X_3^0 \dots X_{n-1}^0 \cdot X_n^0$$

Агар комплекс шосил қилиш реакцияси бир босқичли бўлса $\beta_n^1 = X_1^0$

59



Буфер эритма компонентлари концентрациялари етарлича юқори бўлгани учун, буфер эритмадаги сувнинг диссоциланишидан шосил бўладиган H_3O^+ ионалри концентрациялари эътиборга олинмайди.

$$\frac{h \cdot [A^-]}{[HA]} = K_a \frac{x \cdot (C_a + x)}{C_a - x} = K_a \quad (10)$$

Кўпчилик шолларда $C_a - X \approx C_a$ $C_b + X \approx C_b$ деб олиш мумкин, яъни A^- ионлари мувозанат концентрацияларини

қўшилган боғланган асос NaA концентрациясига тенг деб олинади. Кислота диссоцияланмаган молекулаларининг мувозанат концентрациясини кислотанинг дастлабки концентрациясига тенг деб олинади, чунки қўшилган боғланган асос (NaA) кислотанинг диссоциланишини камайтиради.

У шолда (1) тенглама қўйидаги кўринишга келади:

$$\frac{x \cdot C_b}{C_a} \approx K_a \quad \text{бундан } x \approx h \approx K_a \cdot C_a / C_b \quad (2)$$

$$pH \approx pK_a - \lg C_a / C_b \quad (3)$$

Лекин $K_a \cdot K_b = K_H$ бўлган учун (2) ва (3) тенгламаларни қўйидагича тасвирлаш мумкин.

$$h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \frac{C_a}{C_b} \quad (4) \quad pH = 14 - pK_b - \lg \frac{C_a}{C_b} \quad (5)$$

(2)-(5) тенгламалар Гендерсон тенгламалари дейилади ва шамма буфер эритмаларда h ва pH ни шисоблашда ишлатилади. Юқоридаги буфер эритмалари учун Гендерсон тенгламалари қуйидагича бўлади:

60

Таянч иборалар.

Гидролиз, Буфер эритмалар, Буфер сизими

Саволлар.

1. +андай тузлар гидролизга учрайди?
2. Нима учун тузларнинг гидролизида эритманинг муштити кислотали, нейтрал ёки ишқорий бўлиши мумкин?
3. +андай шароитда гидролиз жараёни охригача боради? Жавобингизни мисосида тушунтиринг.
4. +андай тузлар гидролизи босқич билан боради? Мисоллар келтиринг.

5. Гидролиз константаси қандай омилларга боғлиқ бўлади?
6. Гидролиз даражаси қандай омилларга боғлиқ бўлади?
7. Протолитик назария нуктаи назаридан тузлар гидролизини қандай жараён деб қараш мумкин?
8. +андай шолларда тузнинг гидролиз даражаси юкори бўлади?
9. KCN ва KNO₂ тузларининг гидролиз константаси қийматини щисобланг.
10. +андай эритмалар буфер эритмалар дейилади? Мисоллар келтиринг.
11. Буфер сиғими деб нимага айтилади? Щисоблаш формуласини келтиринг.

Адабиётлар

1. - с.96-106, 2 - 18-23 бетлар, 3 - с.37-51, 4 - с.13-16, 5 - с.31-37, 6 - с.107-110, 7 - с.27-40, 8 - с.11-23, 9 - 76-105 бетлар, 10 - с.3-13.

$$K_{\text{бекарор}} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,01} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{бекарор}} = \frac{4x^3}{0,01} = 5,8 \cdot 10^{-8} \quad \text{бундан}$$

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{5,8 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ г - ион / л.}$$

б) $[\text{Ag}(\text{CN})_6]^-$ иони учун щам шундай бўлади:

$$K_{\text{бекарор}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,01} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{1,4 \cdot 10^{-22}}{4}} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ г - ион / л.}$$

Келтирилган мисол кўрсатадики, комплекс тузларнинг бир хил моляр концентрацияси эритмалари комплекснинг бекарорлик константаси қанча катта бўлса, шунча катта концентрацияли оддий ионлар тутади. Масалан $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ нинг 0,01 М эритмасидаги Ag^+ ионлари концентрациясидан 16000 марта каттадир:

$$\frac{5,25 \cdot 10^{-4} \text{ г - ион / л}}{3,3 \cdot 10^{-8} \text{ г - ион / л}} \approx 16000.$$

Ионлар сувда гидратланган шолда бўлганлиги учун одатда эритмада комплекс щосил бўлиш реакцияси қуйидагича кўринишда бўлади:

72

Комплекс ион эса босқичли диссоциланади:
I-босқич $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \leftrightarrow [\text{AgNH}_3]^+ + \text{NH}_3$

$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{AgNH}_3^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

II-босқич $\text{AgNH}_3^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{NH}_3$

Бу константа қиймати қанчалик катта бўлса берилган комплекс шунчалик кучли диссоциланади ва бекарор бўлади. Бу константа **бекарорлик константаси** ёки комплекснинг ионларга парчаланиш константаси дейилади.

Бекарорлик константасига тескари бўладиган катталиқ **барқарорлик константаси** дейилади:

$\beta_n K_1 / K_{\text{бекарор}}$ β_n -барқарорлик константаси

$K_{\text{бекарор}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,8 \cdot 10^{-8}$ энг бекарори

$K_{\text{бекарор}}[\text{AgS}_2\text{O}_3]^- = 1,5 \cdot 10^{-9}$

$K_{\text{бекарор}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,4 \cdot 10^{-20}$

Мисол. а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ва б) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ нинг 0,01 М эритмаларидаги Ag^+ ионларининг концентрацияси топилсин.

Ечиш: Ag^+ ионининг топилиши керак концентрациясисини X билан белгилаб $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ диссоциация тенгламасидан $[\text{NH}_3] = 2X$ ва $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 0,01 - X \approx 0,01$ топилади (чунки комплекснинг диссоциация даражаси кичик).

Демак уни қуйидагича ёзиш мумкин:

61

Маъруза 7.

КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР ЭРИТМАЛАРИДА МУВОЗАНАТ.

Режа

1. Комплекс бирикмаларнинг асосий тавсифлари.
2. +ўшалоқ тузлар.
3. Комплекс бирикмалар.
4. Вернер назарияси.
5. Комплекс бирикмаларнинг тузилиши (марказий атом, лиганд ёки адденд, ички ва ташқи сфералар).
6. Комплекс шосил қилувчининг координацион сони, валентлиги, заряди.
7. Комплекс бирикмаларда лиганднинг дентантлиги.
8. «Хелатлар» ички комплекс бирикмалар.
9. Комплекс бирикмаларнинг синфланиши

КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ АСОСИЙ ТАВСИФЛАРИ.

Баъзи гуруш катионлари реакцияларини ўрганишда $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, eSO_4 , $\text{e}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{e}(\text{CN})_2$ ва бошқа шу сингари оддий тузлар билан бир қаторда таркиби жищатидан анча мураккаб бўладиган бирикмаларни шам, масалан алюминийли аччиқтош $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, хромли аччиқтош $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Мор тузи $(\text{NH}_4)_2\text{e}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, калий ферроцианид $\text{K}_4[\text{e}(\text{CN})_6]$ ва шунга ўхшаш бирикмаларни шам учратамиз.

Бундай моддалар таркиби жищатидан анча оддий бўладиган тузлар электронейтрал молекулаларининг ўзаро бирикишидан шосил бўлади.

Масалан: $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

62

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{eSO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{e}(\text{SO}_4)_2$

$\text{e}(\text{CN})_2 + 4\text{KCN} = \text{K}_4[\text{e}(\text{CN})_6]$

Бундай бирикмалар юқори таркибдаги бирикмалар қаторига киради. Бундай бирикмаларнинг ионланишига мойиллиги анализ учун катта ашамиятга эга.

Бу масалани мисолларда кўриб чиқамиз.

Мор тузидан озгина олиб сувда эритилса ва шосил бўладиган эритмадан e^{2+} иони борлигини аниқлаш учун реакция қилиб кўрилади. Эритманинг бир қисмига $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ қўшилса қора чўкма $\text{eS} \downarrow$ шосил бўлишидан e^{2+} иони борлигини билиш мумкин. +издирилганда NH_3 нинг ажралиб \downarrow шосил бўлишидан эритмада SO_4^{2-} ионлари борлигини билиш мумкин.

Демак бу тузлар эритмада диссоциланиб тегишли оддий тузларнинг шамма ионларини шосил қилади, яъни улар оддий

тузларнинг аралашмасидек бўлади. Бундай бирикмалар **қўшалок** тузлар дейилади.

Аммо юқори таркибли бирикмалар шамма вақт шам шундай диссоциланавермайди. Масалан $K_4[Fe(CN)_6]$ ни олайлик.

Бу тузнинг эритмаси $NaHC_4H_6O_6$ таъсирида $KHC_4H_4O_6$ ↓нинг оқ кристалл чўкмасини шосил қилади, бу эса эритмада K^+ ионлари борлигини кўрсатади. Аммо эритманинг бошқа қисмига $(NH_4)_2S$ қўшилса қора чўкма шосил бўлмайди, худди шунга ўхшаш CN^- ионлари учун қилинган реакция шам натижа бермайди.

$K_4[Fe(CN)_6]$ тузи e^{2+} ва CN^- ионлари учун хос бўлмаган бир қатор реакцияларини беради. Масалан $FeCl_3$ эритмаси таъсирида “берлин лазури” кўк чўкмани $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ↓ шосил қилади.

71

Комплекс бирикмалар билан қўшалок тузлар орасида кескин чегара фарқ йўқ. +ўшалок тузларнинг концентранган эритмаларида оддий ионлар билан бир қаторда комплекс ионлар шам бор, масалан, Мор тузи эритмасида $[Fe(SO_4)_2]^{2-}$ ионлари ва шунга ўхшашлар борлиги тажрибада тасдиқланган.

Иккинчи комплекс ионлар шам мос оддий ионларга ажралади. $AgNO_3$ эритмасига NH_4OH қўшилса кумушнинг $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ комплекс тузи шосил бўлади.



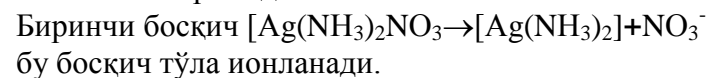
Шосил бўладиган эритмага K_2CrO_4 ва KCl таъсир эттирсак Ag_2CrO_4 ва $AgCl$ ↓ чўкмалари шосил бўлмайди.

Аммо $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ эритмасининг алошида қисмларига Ag^+ билан Ag_2CrO_4 , AgI ва Ag_2S чўкмалари шосил қиладиган кумуш ионлари реагентлари бўладиган K_2CrO_4 , KI , H_2S каби реагентларни таъсир эттирсак, маълум бўладики, бу реакцияларни $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ билан ўтказса шам бўлади.

Шундай қилиб $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ биринчи 2 реакцияда комплекс бирикмаларга хос хусусиятларни намоён қилди,

охирги 3 реакцияда бу тузлар қўшалок тузлар хусусиятини кўрсатди.

Демак $[Ag(NH_3)NO_3]$ эритмасида $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплекс ионлар бир қаторда Ag^+ ионлари шам борлигининг гувоҳидир. Уларнинг концентрациялари шунча кучни фақат мос реагентларгагина таъсир эттирилганда энг кам эрийдиган тузлар Ag_2CrO_4 , AgI ва Ag_2S нинг ЭК қийматига етиши мумкин. Лекин нисбатан эрийдиган тузлар Ag_2CrO_4 , $AgCl$ нинг ЭК қийматига етиб бормайди.



70

1. Вернер қандай боғланишли бирикмаларни координацион бирикмалар деб атади?
2. Лиганднинг дентантлиги деб нимага айтилади?
3. ЭДТАнинг Cr^{+3} иони билан берган комплексида дентантлиги нечага тенг?
4. +андай бирикмалар ички комплекс бирикмалар ёки «хелатлар» дейилади?
5. Аралаш лигандли комплекс бирикмаларга мисоллар келтиринг.
6. $[Al_2Cl_6]$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ лар шар бири комплекс бирикмаларнинг қайси турига киради?
7. Комплекс бирикмалар сифат анализидида қандай ащамиятга эга?

Адабиётлар.

- 1.- с. 138-145 бетлар. 2.- 82-90 бетлар. 3.- с. 235-247 бетлар. 4.- с. 64-99 бетлар. 5.- с. 175-180 бетлар 6.-с.45-165 бетлар. 7.с. 44-58 бетлар. 8.-с. 292-302 бетлар. 9.- с. 71-75 бетлар.

Маъруза 8.

Комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги

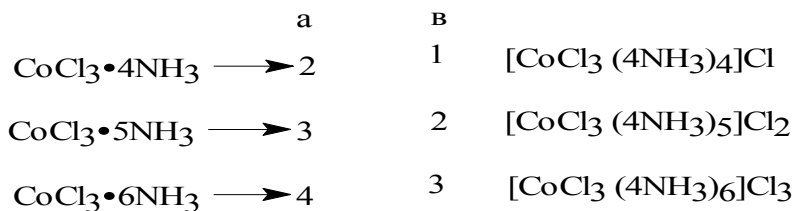
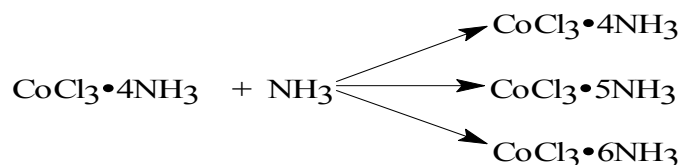
Режа

1. Комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги.
2. Комплекс бирикмаларнинг босқичли диссоциланиши.
3. Беқарорлик ва барқарорлик константалари.

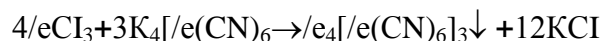
Термодинамик, концентрацион, шартли барқарорлик константалари, уларни ҳисоблаш.

1. «Хосил бўлиш функцияси» ва у орқали комплекс бирикма таркибини ҳисоблаш.

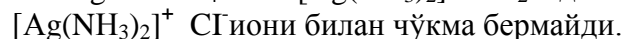
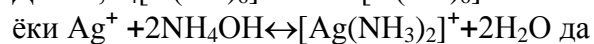
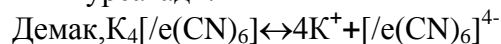
Шартли барқарорлик константаси, таъсир этувчи омиллар, ёнаки реакция коэффициентлар



63



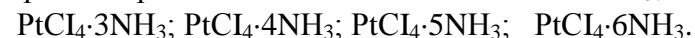
Бундан $\text{K}_4[e(\text{CN})_6]$ эритмасида $/e^{2+}$ ионлари ҳам CN^- ионлари ҳам йўқлигини, аммо бу реакцияга хос бўлмаган реакцияларни кўрсатувчи мураккаб ёки комплекс ионлар борлигини кўрсатади.



Бундай характерли хоссага эга бўладиган бирикмаларни комплекс бирикмалар деб аталди. (XIX аснинг 1-чи ярмида).

Ана ўшанда, текширишлар шуни кўрсатдики айрим бирикмаларнинг атомлари ўзаро таъсир қилиш қобилияти тўла фойдаланилгандек кўриниши, аммо бунга қарама-қарши ўлароқ, яна ўзларига худди шундай ёки бошқа нейтрал молекула ёки ионларни бириктириши қобилияти мавжудлиги аниқланди.

Масалан Pt ни хлор атмосферасида 300°C да қиздирилса PtCl_4 бирикмаси шосил бўлади ва бу ерда Cl_2 ва Pt бошқа ўзаро таъсир этмайдигандек туюлади аммо PtCl_4 аммиак билан бир неча бирикмалар шосил қилади. Масалан: $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$;



Бундай бирикмалар айрим хусусиятларга эга ва бу хусусиятларни классик нуқтаи назардан изошлаб бўлмайди. Худди шунингдек CoCl_3 ҳам NH_3 билан бир неча бирикмалар шосил қилади:

бунда-а сувли эритмадаги умумий ионлар сони в-шу эритмадаги Cl^- ионлари сони.

Вернернинг координацион назарияси

Вернернинг классик назариясига (1893 й) кўра оксидланиш даражаси -бу элементнинг валентлик ўлчови; элементнинг валентлик ўлчови ўша элементнинг нечта водород атоми билан алмашиниш сонига боғлиқ. Масалан Pt хлор билан реакцияга киришганда у Pt^{4+} гача оксидланади хлор эса Cl^- гача қайтарилади. Pt^{4+} нинг шар бир иони 4 та Cl^- ионларини

бириктириб олади ва зарядини компенсациялайди. Бундай йўл билан аниқланган валентликни Вернер **бош валентлик** деб атади. Бу билан элементнинг ўзаро таъсир этиш имконияти чегараланмайди ва унда қўшимча имконият шосил бўлиши мумкин. Бу имкониятни Вернер **қўшимча ёки қолдиқ валентлик** деб атади. Ана шу

69

Масалан: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)]^{+2}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{+2}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ва шоказо.

Комплекс бирикмалар бир неча қимматбаҳо хоссаларига эга, шунинг учун улар аналитик химияда кенг қўламда ишлатилади:

1) Комплекс шосил қилувчи ион ва лигандлар комплекс таркибида бўлиб, эритмада эркин шолда учрамайди ва кимёвий реакциялар билан шар доим аниқланавермайди. Оддий ионнинг хоссалари ўзгаради, агар уни комплекс бирикма ички сферасига киритилса. Бу хоссалардан аналитик кимёда ажратиш ва маскировка қилиш (боғлаш) учун кенг қўлланилади.

2) Комплекс бирикмалар кўп шолларда характерли рангларга эга. Унинг бу хусусияти сифат ва миқдорий анализда кенг қўлланилади.

3) Кўпгина комплекс шосил қилиш реакциялари миқдорий ўтади ва бу хоссалар моддаларни миқдорий анализ қилишда қўлланилади.

4) Комплекс шосил қилиш реакциялари селектив ва шунинг учун шам мураккаб аралашмаларни ажратмасдан аниқлаш мумкин.

Таянч иборалар.

+ўшалок тузлар, Комплекс бирикма, Адденд ёки лиганд, Координацион сон, Монодентантлар, Полидентант лигандлар, Хелат ёки ички комплекс бирикмалар.

Саволлар.

8. +андай бирикмалар комплекс бирикмалар дейилади?
9. +ўшалок тузлар ва комплекс тузлар орасида қандай фарк бор? Мисоллар асосида тушунтиринг.

68

- 1) Нейтрал комплекс бирикмалар; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$;
- 2) Катионли комплекс бирикмалар; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- 3) Анионли комплекс бирикмалар; $[\text{e}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ва шоказо.

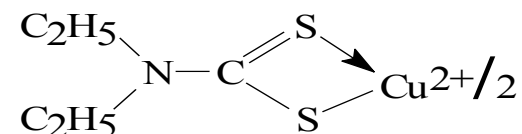
Лигандлар типи бўйича:

1) Бир лигандли, яъни бир типдаги лигандлар билан шосил қиладиган: ацидокомплекслар-кислота анионлар лиганди $[\text{HgI}_4]^{2-}$; гидроксокомплекслар- $\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; Аквакомплекслар- $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; Аминокомплекслар- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2) Аралаш лигандли, яъни шар хил типдаги лигандлар ёрдамида шосил қиладиган комплекслар: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]$; $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ ва шоказо.

Координацияланган лиганд атоми типиди:

- 1) О-лигандли- $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$; 2) N-лигандли - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$. 3) S-лигандли



Комплекс шосил қилувчи атомлар сони бўйича:

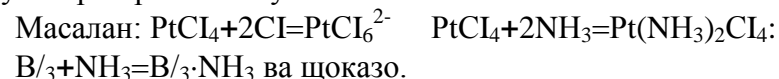
- 1) монодроли-битта комплекс шосил қилувчи - $[\text{e}(\text{SCN})_6]^{3-}$;

2) полиядроли-2 ва ундан ортиқ комплекс шосил қилувчи-
[Al₂(Cl)₆].

Комплекс шосил бўлиш жараёни эритмадаги лиганднинг
концентрациясига қараб босқичли боради ва шар хил таркибга
эга бўладиган бир неча комплекс бирикмалар шосил қилади.

65

щусусиятига асосан бу ионга қўшимча миқдорда ионлар ёки
молекулалар бирикиши мумкин:



Бундай йўл билан шосил қилинган бирикмаларни
Вернер **координацион боғланишли бирикмалар** деб атади.

Булардан марказий ионни ажратиш мумкин. Марказий
ионни бошқача қилиб комплекс шосил қилувчи ион шам
дейилади, у мусбат зарядли бўлади. Марказий ион атрофида
маълум сонли бошқа ионлар ёки молекулалар гурушшлашади
ёки ўраб олади. Бундай ионлар ёки молекулаларни **лигандлар**
ёки **аддендлар** дейилади.

Комплекс шосил қилувчи ион аддендлар билан
биргаликда бирикманинг ички сферасини ташкил этади.

Лигандларнинг ички сферадаги максимал сони марказий
ионнинг координацион сонини белгилайди. Энг кўп
координацион сонлар 4 ва 6 дир,
лекин координацион сони 2,3,5,7,8,9,10 бўладиган комплекс
бирикмалар шам мавжуд.

Кўпчилик комплекс бирикмаларда ички сферадан
ташқари, манфий ёки мусбат ионлардан иборат бўладиган
ташқи координацион сфера шам бўлади.

Ташқи сфера ионлари комплекс шосил қилувчи билан ионоген
боғланган бўлади, яъни моддалар сувда эриганда улар эркин

ион шотида ажралиб чиқади. Аксинча комплекс шосил
қилувчи ион билан лигандларнинг боғланиши ионоген
бўлмайди ва сувли эритмада

66

бутун ички координацион сфера комплекс ион шотида бўлади.

$\text{K}_4[\text{e}(\text{CN})_6]$ да e^{2+} - комплекс шосил қилувчи, CN^-
лиганд

Ташқи координацион сферада K^+ ионлари бўлади.

$[\text{e}(\text{CN})_6]^{4-}$ ички координацион сфера

Сувда эритилганда $\text{K}_4[\text{e}(\text{CN})_6] = 4\text{K}^+ + [\text{e}(\text{CN})_6]^{4-}$, бўлади.

Комплекс ионлар заряди комплекс шосил қилувчи ион
билан аддендлар зарядининг алгебраик йиғиндисига тенг

Масалан: $[\text{e}(\text{CN})_6]^{4-}$ анионинг заряди $+2 + (-6) = -4$ га

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = +2 + 0 = +2$ га

$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = +2 + (-4) = -2$ га тенг ва шоказо.

Берилган элементнинг комплекс бирикмадаги
валентлиги деб марказий атом-комплекс шосил қилувчи
ионнинг шу бирикмадаги шамма боғларнинг йиғиндисига
айтилади.

Комплекс шосил қилувчининг координацион сонини
билиш шар хил комплекс бирикмаларнинг формулаларини
ёзишга имкон беради.

Масалан; Cu^{2+} нинг координацион сони 4га тенг унинг
аммиакли комплекс бирикмаларининг таркиби қуйидагича
бўлади:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ ва
шоказо.

Кўпгина шолларда бир зарядли манфий ионлар шамда
комплексда биттагина координацион ўринни эгаллай оладиган
 NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ва шунга ўхшашлар лигандлар бўлиб
хизмат қилади. Аммо бирданига 2 та ва

67

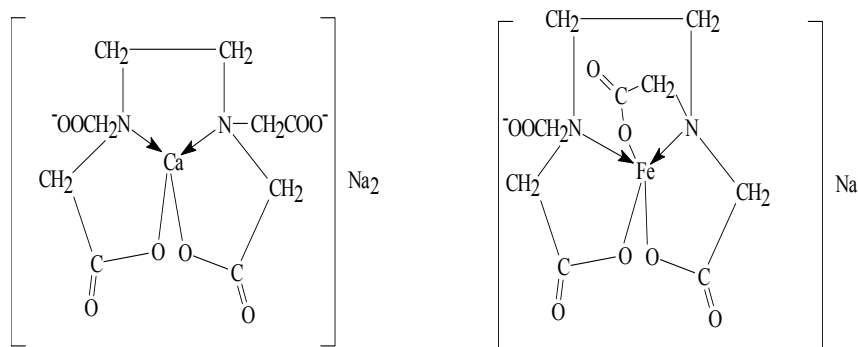
ундан ортиқ координацион ўринни лигандлар шам мавжуд.

Битта боғ щосил қиладиган лигандлар-**монодентантлар** дейилади ($\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{Cl}^-, \text{Vc}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-$ ва шакоза).

Икки ва ундан ортиқ боғ щосил қиладиган лигандлар-**полидентант** лигандлар дейилади.

Масалан: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$ шоказо.

Битта лиганднинг щар бир конктрет щолда щар хил дентантликни намоён қилиши мумкин. Масалан, 6 дентантли ЭДТА +2 зарядли катион билан 4 та боғ. 3+ зарядли катион билан 5 та боғ, 4+ зарядли билан 6 та боғ орқали боғланади.



Полидентант лигандлар билан щосил қилинган комплексларни “хелатлар” ёки ички комплекс бирикмалар дейилади.

Комплекс бирикмаларнинг синфланиши.

Щосил қиладиган боғларнинг характери асосида комплекс бирикмалар қуйидаги классификацияларга бўлинади.

Зарядлилиги бўйича: