

**O`ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O`RTA MAXSUS
TA'LIM VAZIRLIGI**

**MIRZO ULUG`BEK NOMIDAGI
O`ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

ANALITIK KIMYO
Umumiy kursidan ma'ruzalar matni

I QISM

Toshkent-2019

O`ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O`RTA MAXSUS
TA'LIM VAZIRLIGI

MIRZO ULUG`BEK NOMIDAGI
O`ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

ANALITIK KIMYO
Umumiy kursidan ma'ruzalar matni

I QISM

Mualliflar: dots. Turobov N. T.

Toshkent-2019

Ma'ruza 1

Talabalarni analitik kimyoning kirish qismi, qisqacha tarixiy taraqqiyoti, maqsadi va vazifalari, ajratish va aniqlash (sifat analizi) metodlari, sifat analizi metodlarining sinflanishi, asosiy tushunchalar, analitik reaksiyalarning bajarilish usullari bilan tanishtirish.

Kirish

Analitik kimyoning maqsadi va vazifalari

Analitik kimyo-kimyoviy analizning nazariy asoslari va metodlarini ishlab chikadigan, atrof muxitdagi har xil ob'ektlarning elementar kimyoviy tuzilishini, sifat va miqdoriy aniqlashni ta'minlaydigan metodlar to'g'risidagi, ya'ni analitik kimyo-identifikatsiyalash, miqdoriy aniqlash va tabiatdagi turli elementar ob'ektlarning, ya'ni atomlar, ionlar, molekulalar, funktsional guruhlar va boshqa zarralar kimyoviy strukturasini aniqlaydigan fandir.

Analitik kimyoning asosiy vazifalari-analizning umumiy nazariy asoslarini, kimyoviy, fizik-kimyoviy va fizikaviy metodlarining asosiy printsiplari bilan tanishtirishdir.

Analitik kimyo ulkan ilmiy va praktik ahamiyatga ega. Darhaqiqat, barcha hozirgi zamon kimyosi yangi analitik metodlar va o'lchash texnikasining ko'llanishi tufayli taraqqiy etdi. Fizika, biologiya, geologiya, minerologiya, texnika fanlari, meditsina, farmatsevtika, atrof-muhitni o'rganish fanlari o'zlarining fundamental ilmiy tekshirish ishlarida analitik kimyodan keng ko'lamda foydalanadi. Xalq xo'jaligi mahsulotlari sifatiga, kosmik va atom energetikasi sanoatining yanada rivojlanishiga, atrof-muhitni muhofaza qilishga, kasalliklar diagnostikasini yaxshilashga va hokazolarga bo'lgan talabning ortishi mavjud metodlarning yanada takomillashtirilishini va yuqori sezgirlikka, aniqlikka, tanlab ta'sir etuvchanlikka, ekspresslikka ega bo'lgan, avtomatlashtirish mumkin bo'lgan yangidan-yangi analiz metodlarini ishlab chikarishni takazo etadi.

Hozirgi zamon analitik kimyosining xarakterli tomoni instrumental analiz metodlarining keng taraqqiy etishidir (bularga fizik-kimyoviy va fizik metodlar kiradi). Bu metodlar yuqoridagi talablarga javob beradi.

Analitik kimyoning qisqacha tarixiy taraqqiyoti.

Ayrim kimyoviy analizlar juda qadim zamonlarda ham ma'lum edi. Masalan, o'sha davrda rudalardan metallar ajratib olinardi, qotishmalar hosil qilinardi, shisha pishirilardi, o'simliklardan dorivor moddalar, bo'yoklar, xushbo'y moddalar ajratib olinardi. Misrda bu narsalar keng rivojlangan edi. Dastlabki vaqtlarda sifat analizi ba'zi tabiiy birikmalarni xususiyatlariga qarab aniqlashdan iborat bo'lgan edi. Miqdoriy analiz esa avval tekshirish san'ati deb ataluvchi shaklda paydo bo'ldi, bu yo'l bilan oltin va kumush kabi qimmatbaxo metallarning tozaligi (probasi) aniqlanardi. Bu usullar umuman olganda, ana shu metallarni ishlab chikarishda boradigan asosiy jarayonlarni takrorlashdan iborat edi.

Analitik kimyo fan sifatida XVII asrning o'rtalaridan boshlab rivojlana boshladi.

Robert Boyl (1627-1691) murakkab moddalarning kimyoviy jixatdan parchalanmaydigan tarkibiy qismi-kimyoviy element haqidagi tushunchani fanga kiritgandan keyin rivojlana boshladi. U o'zigacha ma'lum bulgan sifat reaksiyalarining xammasini tartibga soldi va o'zi bir necha reaksiyalarni tavsiya qilib, «ho'l usul» bilan qilinadigan analizga asos soldi. Jumladan u birinchi marta kislota va asoslarni aniqlashda «indikator» sifatida ishlatiladigan «lakmus» va o'simliklardan olinadigan ba'zi bo'yoklardan foydalandi. U «Kimyoviy analiz», «element» terminini ham kiritgan edi. U HCl ni aniqlash uchun AgNO_3 , mis tuzlarini aniqlash uchun esa ortiqcha miqdorda ammiak ishlatdi va hokazo.

XVIII asrda eritmalaridan metallarni (kationlarni) guruhlar bilan ajratish usuli T. Bergman (1735-1784) tomonidan joriy qilindi. Bu esa sifat analizi taraqqiyotida katta yutuq bo'ldi va sistemali analiz qilish usuliga asos solindi.

Sifat analizining boshqa metodi, chunonchi mikrokristalloskopik analiz XVIII asrda Rossiyada M. V. Lomonosov (1711-1765) va ayniksa T. E. Lovits (1757-1804)ning ilmiy ishlari tufayli vujudga keldi. Lovits adsorbtsiya hodisasini ham ochdi. Lomonosov 1744 yilda birinchi bulib sifat analizida mikroskop qulladi va kristallarning shakliga qarab analiz kilinayotgan modda tarkibi haqida xulosa chikardi. Lomonosov o'z ishlarida filtrlash, cho'ktirish, quritish va cho'kmalarni tortish ishlarini bajardi. Lomonosov analitik kimyoni taraqqiy kildira borib, 1756 yilda modda massasining saklanish konuni isbotladi.

Lavuaze (1743-1794) kislorod analizi asosida kislorod bilan yonish nazariyasini ishlab chikdi va elementlarning miqdoriy nisbatlari buyicha bir necha kimyoviy analiz seriyasini, murakkab anorganik moddalarda ishlab chikdi. Shu asosida organik moddalarning element analizi asoslarini yaratdi. U birinchi bo'lib havo va suvning miqdoriy tarkibini aniqladi.

V. M. Severgin (1765-1826) qator yangi reaksiyalarni ochdi. shu bilan birga kolorimetrik analizni ishlab chikdi. U mineral va rudalar analiziga asoslangan birinchi monogafiyaning avtoridir.

Frantsuz fizigi Gey-Lyussak (1778-1850) hajmiy (titrimetrik) analizni ishlab chikdi.

Nemis olimi Bunzen R. (1811-1899) gaz analiziga asos soldi va u Kirxgof bilan birgalikda fizik analiz metodlaridan-sifat spektral analizini ishlab chikdi.

Shvetsiyalik olim Verner (1866-1919) koordinatsion nazariyani yaratdi va u asosida kompleks birikmalarning tuzilishi o'rganilmokda.

Rus ximik analitiklari asoschisi N. A. Menshutkin (1847-1907) birinchi bo'lib elementlar analitik xossalari ularning davriy sistemadagi o'rniga bog'liqligini o'rnatdi. U birinchi bo'lib sifat va miqdoriy analizdan kitob yozdi (1871) va analitik kimyo o'qitish metodikasini ishlab chikdi.

Rus ximigi Flavitskiy (1848-1917) ionlarni aniqlashda reaksiyalarni «kuruk» usulda o'tkazishni ishlab chikdi.

V. Ostvald (1853-1932) massalar ta'siri konunini analitik reaksiyalarni nazariy asoslash uchun qo'lladi.

V. Nernst (1864-1941) elektr yurituvchi kuchni va galvanik element nazariyasini yaratdi.

Mikdoriy analizning rivojlanishi asosida D. Dalton (1766-1844) kimyoda atom nazariyasini uzil-kesil o'rnatdi. Bu nazariyaning kiritilishi mikdoriy analizning keyingi rivojlanishini tezlashtirdi, chunki elementlar atom og'irliklarini imkoni boricha tug'ri aniqlash zarurati tug'ilgan edi. Bu soxada shved kimyogari I. Bertselius (1779-1848)ning xizmati juda katta bo'lib, u 45 ta elementning atom og'irligini juda aniq (o'sha vakt uchun) topdi, mikdoriy analizning ko'pgina yangi metodlarini ishlab chikdi va eskilarini takomillashtirdi. U organik birikmalarning elementar analizi usulini ham ishlab chikdi. Keyinchalik bu usulni Yu. Libix (1803-1873) va boshqa olimlar takomillashtirdilar. Organik reagentlarni analitik kimyoda cho'ktiruvchi sifatida birinchi marta M. A. Ilinskiy (1856-1951) va L. A. Chugaev (1873-1922)lar ko'lladilar. Bu sohada 1905 yilda dimetilglioksim ta'sirida Ni(2 ga tavsiya qilindi va ichki kompleks tuzlarning analitik o'rganish muammosini Chugaev olg'a surdi. Bu hozir ham aktual muammolardan biridir.

Tomchi metodini N. A. Tananaev (1878-1959) ishlab chikdi va eritmani bo'lib-bo'lib analiz qilib ionlarni topishda undan foydalandi. Demak, bir-biriga yaqin fanlarning muvaffaqiyatlari va ulardan ham ko'ra ishlab chikarish talablari analitik kimyoning rivojlanishini ko'prok tezlashtirdi. Turli sanoat tarmoklarining rivojlanishi ishlab chikarishni kimyoviy nazorat qilish, ya'ni boshlang'ich xom ashyo, yarimmaxsulot va tayyor maxsulot tarkibini aniqlash usullarini takomillashtirishni talab kildi. Ishlab chikarishning mana shunday extiyojlari-analitik kimyoning fan sifatida vujudga kelishi va rivojlanishida hal qiluvchi rol o'ynaydi.

1. $x \leq 0,05 \cdot C$ bo'lganda

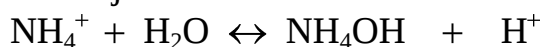
$$C-x \approx C \quad x = h = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C}{K_{NH_4OH}}} \quad (a. 6)$$

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

$$x^2 + K_{\Gamma} \cdot x - K_{\Gamma} \cdot C = 0 \quad x = h = -\frac{K_{\Gamma}}{2} + \sqrt{\frac{K_{\Gamma}^2}{4} + K_{\Gamma} \cdot C} \quad (a. 7)$$

Tuz eritmasida H^+ ionlari kontsentratsiyasi, gidrolizlanadigan kation buyicha temperaturaga, tuzning dastlabki kontsentratsiyasiga tug'ri proporsional, xosil bulgan asosnng dissotsilanish konstantasiga teskari proporsionaldir.

Gidroliz darajasini hisoblash.



$$\begin{array}{ccccccc} C & & C & & & & \\ [] & C \cdot C \cdot \alpha_{\Gamma} & & C \cdot \alpha_{\Gamma} & & C \cdot \alpha_{\Gamma} & \end{array}$$

Gidroliz konstantasi tenglamasiga ko'ysak

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

$$1. \alpha_{\Gamma} \leq 0,05(0,1) \text{ bulsa, u holda } C \cdot \alpha_{\Gamma}^2 = K_{\Gamma}; \quad \alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH} \cdot C}}$$

(a.8)

2. $\alpha_{\Gamma} > 0,05(0,1)$ u holda

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

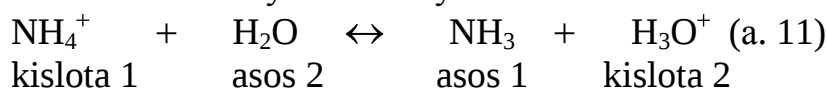
Kation bo'yicha gidrolizlanayotgan tuzning gidroliz darajasi temperaturaga to'g'ri proportsional, hosil bo'layotgan kuchsiz asosning dissotsilanish konstantasiga va tuzning dastlabki konsentratsiyasiga teskari proportsionaldir. Demak, eritmani qizdirish va suyultirish bilan gidroliz darajasini oshirish mumkin.

(a. 10) Tenglamaga oldin topilgan konsentratsiyalar qiymatini qo'yib ham gidroliz darajasini hisoblash mumkin:

$$\alpha_{\Gamma} = \frac{[NH_4OH]}{C} = \frac{h}{C} \quad (a.10)$$

Protolitik nazariya bo'yicha.

Kation bo'yicha gidroliz protolitik nazariya bo'yicha kationli kislotasining kislotali dissotsiatsiyasi reaksiyasidir.

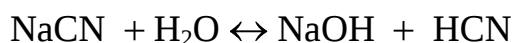


Bunda gidroliz konstantasini, gidroliz darajasini va tarkibni hisoblash xuddi kislotasi-asosli muvozanatdagi molekulyar kislotalardagi hisoblashlardagi kabi.

$$\frac{[NH_3] \cdot h}{[NH_4^+]} = K_{NH_4^+} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} = K_{\Gamma} \quad (a. 12)$$

b) Bir zaryadli anion bo'yicha gidroliz (NaCN misolida)

Klassik nazariya bo'yicha



$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} \quad [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \quad (6. 2)$$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O} \cdot [HCN]}{[H^+][CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad (6. 3)$$

$$\frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad (6. 4)$$

Gidroliz konstantasi, darajasi va tarkibni aniqlash xuddi kation bo'yicha yoki kuchsiz molekulyar asoslar dissotsiatsiyasidagi hisoblash kabi.

Gidroliz darajasini hisoblash.

$$\begin{array}{c}
 \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaOH} + \text{HCN} \\
 \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \\
 [\] \quad \quad \quad \text{C} - \text{C} \cdot \alpha_{\Gamma} \quad \quad \quad \text{C} \cdot \alpha_{\Gamma} \quad \quad \quad \text{C} \cdot \alpha_{\Gamma} \\
 \frac{\text{C}^2 \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{\text{C} - \text{C} \cdot \alpha_{\Gamma}} = \frac{\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{K}_{\text{HCN}}} \quad \text{bundan} \quad \frac{\text{C} \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{1 - \alpha_{\Gamma}} = \frac{\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{K}_{\text{HCN}}}
 \end{array} \quad (6.5)$$

$\alpha_{\Gamma} \ll 1$ bo'lsa, u holda

$$\text{C} \cdot \alpha_{\Gamma}^2 = \frac{\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{K}_{\text{HCN}}} \quad \alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{K}_{\text{HCN}} \cdot \text{C}}} = \sqrt{\frac{\text{K}_{\Gamma}}{\text{C}}} \quad (6.6)$$

(6.6) tenglamadan ko'rinadiki:

a) $\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}$ qancha katta bo'lsa, ya'ni temperatura qancha yuqori bo'lsa;

b) K_{HAn} qancha kichik bo'lsa, ya'ni tuz gidrolizga uchraydigan kislota qancha kuchsiz bo'lsa;

b) C_{tuz} ning konsentratsiyasi qanchalik kichik bo'lsa, ya'ni eritma qanchalik suyultirilgan bo'lsa, gidroliz darajasi shunchalik katta bo'ladi.

Bunday tuzlarning eritmalari pH ini xisoblash mumkin.

$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{HCN}$ tenglamasidan $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}]$ u holda (6.4) tenglamani quyidagicha o'zgartirish mumkin.

Agar tuzning gidroliz darajasi α kichik ($\alpha < 0,05$) bo'lsa, u holda tuzning gidrolizlanmagan qismi $[\text{CN}^-] \approx \text{C}_{\text{tuz}}$ (tuz kuchli elektrolit bo'lib, amalda to'liq dissotsilangan) bo'ladi. (6.7) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

Endi bundan $[\text{H}^+]$ ga o'tsak bo'ladi, uni $[\text{OH}^-]$ ning o'rniga ko'ysak:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot \text{K}_{\text{HCN}}}{\text{K}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{C}_{\text{ty3}}} = \frac{\text{K}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{K}_{\text{HCN}}}{\text{C}_{\text{ty3}}} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{\text{K}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{K}_{\text{HCN}}}{\text{C}_{\text{ty3}}}}$$

bu tenglamani logarifmlansa quyidagi kelib chikadi:

(6.8)

Agar gidroliz darajasi yuqori ($\alpha \geq 0,05$) bulsa, u holda gidroliz darajasi α_{Γ} (6.5) tenglamadan xisoblanadi.

$$\begin{array}{l}
 \text{C}_{\text{ty3}} \cdot \alpha_{\Gamma}^2 \cdot \text{K}_{\text{HCN}} + \text{K}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \alpha_{\Gamma} - \text{K}_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad \text{u holda} \\
 \alpha = \frac{-\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot \text{C}_{\text{ty3}} \cdot \text{K}_{\text{HCN}}} + \sqrt{\left(\frac{\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot \text{C}_{\text{ty3}} \cdot \text{K}_{\text{HCN}}} \right)^2 + \frac{\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{C}_{\text{ty3}} \cdot \text{K}_{\text{HCN}}}} \quad (6.9) \quad \text{Ik-}
 \end{array}$$

kinchidan $[\text{CN}^-] \neq \text{C}_{\text{tuz}}$ va $[\text{CN}^-] = \text{C}_{\text{ty3}} - [\text{HCN}] = \text{C}_{\text{ty3}} - [\text{OH}^-]$ ekanligini e'tiborga olib, bu qiymatlarni (b. 7) tenglamaga ko'yamiz:

$$pOH = -\lg[OH^-] \quad pH = pK_{H_2O} - pOH \quad (6.10)$$

Xuddi shunday pH ni hisoblash uchun α_{Γ} va C_{tuz} qiymatlaridan foydalanish mumkin. Chunki α_{Γ} gidroliz natijasida olingan $[OH^-]$ hamda C_{tuz} konsentratsiyasi nisbatiga teng:

$$[OH^-] = C_{Ty3} \cdot \alpha \quad pOH = -\lg(C_{Ty3} \cdot \alpha)$$

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = pK_{H_2O} - pC_{Ty3} - \alpha \quad (6.11) \text{ bo'ladi.}$$

v) Ko'p zaryadli kation bo'yicha gidroliz ($FeCl_3$ misolida).

Ko'p zaryadli kation bo'yicha gidroliz odatda faqat birinchi bosqich bo'yicha asos tuzlari hosil bo'lishigacha boradi va shuning uchun bu gidroliz muvozanatini hisoblash xuddi bir zaryadli kation gidrolizi muvozanatini hisoblashdagi kabi bo'ladi.

$Fe^{+3} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^{+2} + H^+$ - klassik nazariya bo'yicha.

$Fe(OH_2)_n^{+3} + H_2O \leftrightarrow [Fe(OH_2)_{n-1}]^{+2} + H_3O^+$ - protolitik nazariya bo'yicha.

Gidrolizning keyingi bosqichlari cho'kmalarning hosil bo'lishiga olib keladi (asos tuzlari, yoki gidroksidlar) va bu muvozanatlarni hisoblash ularning qiyinligi tufayli bu erda ko'rilmaydi.

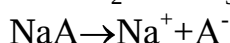
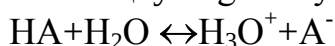
2.5. Bufer eritmalar.

Protolitik nazariya bo'yicha bufer eritmalar deb kuchsiz kislota (asos) va u bilan bog'langan asos(kislota) etarlicha yukori konsentratsiyali eritmalariga aytiladi. Masalan: $CH_3COOH + CH_3COONa$; $NH_3 + NH_4Cl$; $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$;

Klassik nazariya bo'yicha bufer eritmalar-bu kuchsiz kislota va uning bir ismli tuzi yoki kuchsiz asos va uning bir ismli tuzi eritmaları, yoki ko'p protonli kislota tuzlari aralashmasidir.

Bufer eritma vazifasi -eritma pH ini eritmaga oz miqdorda kuchli kislota yoki asos kiritilganda, suv bilan suyultirilganda doimiy holda o'zgartirmasdan ushlab turishidir.

Boshlang'ich konsentratsiyalari tegishlicha C_a va C_b bo'ladigan kuchsiz kislota HA va u bilan bog'langan asos NaA tutgan eritmaning pH ini hisoblashni bitta kimyoviy muvozanatga ega bo'ladigan sistemada o'tkazish mumkin. Bunday eritmada quyidagi kimyoviy reaksiyalar boradi:



Bufer eritma komponentlari konsentratsiyalari etarlicha yukori bo'lgani uchun, bufer eritmada suvning dissotsilanishidan hosil bo'ladigan H_3O^+ ionlari konsentratsiyalari e'tiborga olinmaydi.

$$\frac{h \cdot [A^-]}{[HA]} = K_a \frac{x \cdot C_6 + x}{C_a - x} = K_a \quad (1)$$

Ko'pchilik hollarda $C_a \cdot X \approx C_a$ $C_b \cdot KX \approx C_b$ deb olish mumkin, ya'ni A^- ionlari muvozanat konsentratsiyalarini ko'shilgan bog'langan asos NaA konsentratsiyasiga teng deb olinadi. Kislota dissotsiylanmagan molekulalarining muvozanat konsentratsiyasini kislotaning dastlabki konsentratsiyasiga teng deb olinadi, chunki ko'shilgan bog'langan asos (NaA) kislotaning dissotsiylanishini kamaytiradi.

U holda (1) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\frac{x \cdot C_a}{C_a} + K_a \quad \text{bundan} \quad x + h + K_a \cdot C_a \cdot C_b \quad (2)$$

$$pH + pK_a - \lg C_a \cdot C_b \quad (3)$$

Lekin $K_a \cdot K_b = K_{H_2O}$ bo'lgani uchun (2) va (3) tenglamalarni quyidagicha tasvirlash mumkin.

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

(2)-(5) tenglamalar Genderson tenglamalari deyiladi va hamma bufer eritmalarida h va pH ni hisoblashda ishlatiladi. Yukoridagi bufer eritmaları uchun Genderson tenglamalari quyidagicha bo'ladi:

$$h = K_{HA_c} \frac{C_{HA_c}}{C_{NaA_c}}; \quad h = K_{NH_4^+} \frac{C_{NH_4Cl}}{C_{NH_3}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} \cdot \frac{C_{NH_4Cl}}{C_{NH_3}}; \quad h = K_{H_2PO_4} \frac{C_{NaH_2PO_4}}{C_{NaH_2PO_4}};$$

Bufer eritmaning effektiv ta'siri $C_a:C_b$ nisbatning 10:1 dan 1:10 oralig'ida saqlanadi, ya'ni pH intervali:

$$pH = pK_a \pm 1 \text{ yoki } pH = 14 - pK_b \pm 1 \text{ bo'ladi} \quad (6)$$

Har qanday bufer aralashma ma'lum bir miqdor kislota yoki ishqor ko'shilguncha pH ining doimiyligini saqlab turadi, ya'ni ma'lum bufer sig'imga ega buladi.

1 l bufer eritmaning pH i ko'pi bilan bir birlikka o'zgarishi uchun unga ko'shish mumkin bo'lgan muayyan konsentratsiyali (mol/l) kuchli kislota yoki ishqorning eng ko'p miqdori bufer sig'imi deyiladi va u quyidagicha ifodalanadi:

$$\pi = \frac{dC}{dpH} \quad dC - \text{ko'shiladigan kuchli kislota yoki ishqorning}$$

konsentratsiyasi.

Amaliy jihatdan ko'pchilik hollarda (faqat bundan juda suyultirilgan bufer eritmalar mustasno) bufer sig'imini aniqlashda quyidagi formuladan foydalaniladi:

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

Gi-

droliz - bu eritilgan tuz ionlarining suv molekulalari

bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi.

Gidroliz konstantasi-gidroliz jarayoni qaytar jarayon bo'lganligi uchun u muvozanat konstantasiga ega va u gidroliz konstantasi deyiladi (K_g).

Gidroliz darajasi-gidrolizlangan ion konsentratsiyasining shu ion umumiy konsentratsiyasiga nisbati.

Bufer eritmalar-bu klassik nazariya bo'yicha kuchsiz kislota va uning bir ismli tuzi yoki kuchsiz asos yoki uning bir ismli tuzi eritmaları, yoki ko'p protonli kislota tuzlari aralashmasidir.

Bufer sig'imi-1 l bufer eritmaning pH i ko'pi bilan bir birlikka o'zgarishi uchun unga qo'shish mumkin bo'lgan muayyan konsentratsiyali (mol/l) kuchli kislota yoki ishqorning maksimal miqdori.

Savollar

Qanday tuzlar gidrolizga uchraydi?

Nima uchun tuzlarning gidrolizida eritmaning muhiti kislotali, neytral yoki ishqoriy bo'lishi mumkin?

Qanday sharoitda gidroliz jarayoni oxirigacha boradi? Javobingizni misollar asosida tushuntiring.

Qanday tuzlar gidrolizi bosqich bilan boradi? Misollar keltiring.

Gidroliz konstantasi qanday omillarga bog'liq bo'ladi?

Gidroliz darajasi qanday omillarga bog'liq bo'ladi?

Protolitik nazariya nuqtai nazaridan tuzlar gidrolizini qanday jarayon deb qarash mumkin?

Qanday hollarda tuzning gidroliz darajasi yuqori bo'ladi?

KCN va KNO_2 tuzlarining gidroliz konstantasi qiymatini xisoblang.

Qanday eritmalar bufer eritmalar deyiladi? Misollar keltiring.

Bufer sig'imi deb nimaga aytiladi? Hisoblash formulasini keltiring.

Asosiy adabiyotlar

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Основы аналитической химии. М. «Высшая школа» 1999 г. с. 130-138.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-Қисм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 63-75 бетлар.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. I том. М. «Химия» 1990. с. 104-107.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 53-64.
5. Скуг Д. Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1979 г. 42-49.
6. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1978 г. с. 135-138.
7. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с. 63-74.

8. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г. с. 33-42.
9. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан Қилинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «УЎқитувчи» 1976 й 246-285 бетлар..

Қушимча адабиётлар

1. Круковская Е. Л. Кислотно-основное равновесие в водных растворах. Тошкент. Издательство ТашГУ. 1980 г. с. 45-62.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. I-том. М. «Химия». 1977 г. с. 47-51.

Ма'руза 6.

Bu mavzuda kompleks birikmalarning asosiy tavsiflari, qo'shalok tuzlar, kompleks birikmalar, Verner nazariyasi, kompleks birikmalarning tuzilishi (markaziy atom, ligand yoki addend, ichki va tashqi sferalar), kompleks hosil qiluvchining koordinatsion soni, valentligi, zaryadi haqida, kompleks birikmalarda ligandning dentantligi, «xelatlar» ichki kompleks birikmalar, Kompleks birikmalarning sinflanishi haqida suz yuritiladi.

III KOMPLEKS BIRIKMALAR ERITMALARIDA MUVOZANT

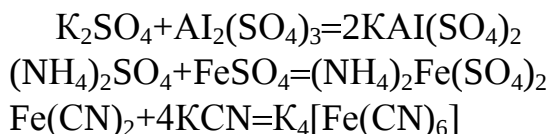
3.KOMPLEKS BIRIKMALARNING ASOSIY

XARAKTERISTIKALARI.

Ba'zi guruh kationlari reaksiyalarini o'rganishda $Al_2(SO_4)_3, FeSO_4, Fe_2(SO_4)_3, Fe(CN)_2$ va boshqa shu singari oddiy tuzlar bilan bir qatorda tarkibi jihatidan ancha murakkab bo'ladigan birikmalarni ham, masalan alyuminiyli achchiqtosh $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, xromli achchiqtosh $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, Mor tuzi $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, kaliy ferrotsianid $K_4[Fe(CN)_6]$ va shunga o'xshash birikmalarni ham uchratamiz.

Bunday moddalar tarkibi jixatidan ancha oddiy bo'ladigan tuzlar elektroneytral molekularining o'zaro birikishidan hosil bo'ladi.

Masalan:



Bunday birikmalar yuqori tarkibdagi birikmalar katoriga kiradi. Bunday birikmalarning ionlanishiga moyilligi analiz uchun katta ahamiyatga ega.

Bu masalani misollarda ko'rib chikamiz.

Mor tuzidan ozgina olib suvda eritilsa va hosil bo'ladigan eritmadan Fe^{2+} ioni borligini aniqlash uchun reaksiya qilib ko'riladi. Eritmaning bir qismiga $(NH_4)_2S$ qo'shilsa qora cho'kma $FeS \downarrow$ hosil bo'lishidan Fe^{2+} ioni borligini bilish mumkin. Qizdirilganda NH_3 ning ajralib chikishidan NH_4^+ ioni borligini $BaCl_2$ yordamida $BaSO_4 \downarrow$ hosil bo'lishidan eritmada SO_4^{2-} ionlari borligini bilish mumkin.

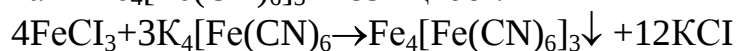
Demak bu tuzlar eritmada dissotsilanib tegishli oddiy tuzlarning hamma ionlarini hosil qiladi, ya'ni ular oddiy tuzlarning aralashmasidek bo'ladi. Bunday birikmalar qo'shaloq tuzlar deyiladi.

Ammo yuqori tarkibli birikmalar hamma vaqt ham shunday dissotsilanavermaydi. Masalan

$K_4[Fe(CN)_6]$ ni olaylik.

Bu tuzning eritmasi $NaHC_4H_4O_6$ ta'sirida $KHC_4H_4O_6 \downarrow$ ning oq kristall cho'kmasini hosil qiladi, bu esa eritmada K^+ ionlari borligini ko'rsatadi. Ammo eritmaning boshqa qismiga $(NH_4)_2S$ qo'shilsa qora cho'kma hosil bo'lmaydi, xuddi shunga o'xshash CN^- ionlari uchun qilingan reaksiya ham natija bermaydi.

$K_4[Fe(CN)_6]$ tuzi Fe^{2+} va CN^- ionlari uchun xos bo'lmagan bir qator reaksiyalarini beradi. Masalan $FeCl_3$ eritmasi ta'sirida «berlin lazuri» ko'k cho'kmani $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$ hosil qiladi.



Bundan $K_4[Fe(CN)_6]$ eritmasida Fe^{2+} ionlari ham CN^- ionlari ham yo'qligini, ammo bu reaksiyaga xos bo'lmagan reaksiyalarni ko'rsatuvchi murakkab yoki kompleks ionlar borligini ko'rsatadi.

Demak, $K_4[Fe(CN)_6] \leftrightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$

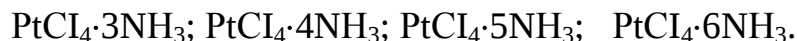
yoki $Ag^+ + 2NH_4OH \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O$ da

$[Ag(NH_3)_2]^+$ Cl^- ioni bilan cho'kma bermaydi.

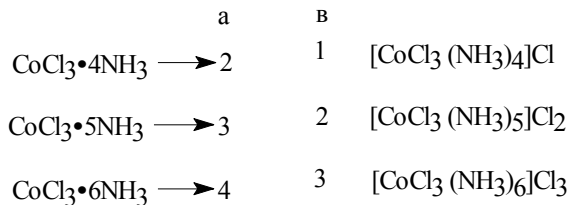
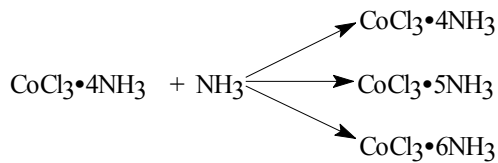
Bunday xarakterli xossaga ega bo'ladigan birikmalarni kompleks birikmalar deb ataldi.

Tekshirishlar shuni ko'rsatdiki, ayrim birikmalarning atomlari o'zaro ta'sir qilish qobiliyati to'la foydalanilgandek ko'rinishi, ammo bunga qarama-qarshi o'laroq, yana o'zlariga xuddi shunday yoki boshqa neytral molekula yoki ionlarni biriktirishi qobiliyati mavjudligi aniklandi.

Masalan Pt ni xlor atmosferasida $300^\circ C$ da qizdirilsa $PtCl_4$ birikmasi hosil bo'ladi va bu yerda Cl_2 va Pt boshqa o'zaro ta'sir etmaydigandek tuyuladi ammo $PtCl_4$ ammiak bilan bir necha birikmalar hosil qiladi. Masalan: $PtCl_4 \cdot 2NH_3$;



Bunday birikmalar ayrim xususiyatlarga ega va bu xususiyatlarni klassik nuqtai nazardan izohlab bo'lmaydi. Xuddi shuningdek $CoCl_3$ ham NH_3 bilan bir necha birikmalar hosil qiladi:

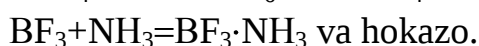


bunda-a suvli eritmadagi umumiy ionlar soni
 B-shu eritmadagi Cl^- ionlari soni.

3.1. Vernerning koordinatsion nazariyasi.

Vernerning klassik nazariyasiga (1893 y) ko'ra oksidlanish darajasi -bu elementning valentlik o'lchovi; elementning valentlik o'lchovi o'sha elementning nechta vodorod atomi bilan almashinish soniga bog'liq. Masalan Pt xlor bilan reaksiyaga kirishganda u Pt^{4+} gacha oksidlanadi, xlor esa Cl^- gacha qaytariladi. Pt^{4+} ning har bir ioni 4 ta Cl^- ionlarini biriktirib oladi va zaryadini kompensatsiyalaydi. Bunday yo'l bilan aniqlangan valentlikni Verner bosh valentlik deb atadi. Bu bilan elementning o'zaro ta'sir etish imkoniyati chegaralanmaydi va unda ko'shimcha imkoniyat hosil bo'lishi mumkin. Bu imkoniyatni Verner ko'shimcha yoki qoldik valentlik deb atadi. Ana shu xususiyatiga asosan bu ionga ko'shimcha miqdorda ionlar yoki molekulalar birikishi mumkin:

Masalan:



Bunday yo'l bilan hosil qilingan birikmalarni Verner koordinatsion bog'lanishli birikmalar deb atadi.

Bulardan markaziy ionni ajratish mumkin. Markaziy ionni boshqacha qilib, kompleks hosil qiluvchi ion ham deyiladi, u musbat zaryadli bo'ladi. Markaziy ion atrofida ma'lum sonli boshqa ionlar yoki molekulalar guruhlashadi yoki o'rab oladi. Bunday ionlar yoki molekulalarni ligandlar yoki addendlar deyiladi.

Kompleks hosil qiluvchi ion addendlar bilan birgalikda birikmaning ichki sferasini tashkil etadi.

Ligandlarning ichki sferadagi maksimal soni markaziy ionning koordinatsion sonini belgilaydi. Eng ko'p koordinatsion sonlar 4 va 6 dir, lekin koordinatsion soni 2,3,5,7,8,9,10 bo'ladigan kompleks birikmalar ham mavjud.

Ko'pchilik kompleks birikmalarda ichki sferadan tashqari, manfiy yoki musbat ionlardan iborat bo'ladigan tashqi koordinatsion sfera ham bo'ladi.

Tashqi sfera ionlari kompleks hosil qiluvchi bilan ionogen bog'langan o'uladi, ya'ni moddalar suvda eriganda ular erkin ion holida ajralib chikadi. Ak-

sincha kompleks hosil qiluvchi ion bilan ligandlarning bog'lanishi ionogen bo'lmaydi va suvli eritmada butun ichki koordinatsion sfera kompleks ion holida bo'ladi.

$K_4[Fe(CN)_6]$ da Fe^{2+} -kompleks hosil qiluvchi, CN^- ligand

Tashqi koordinatsion sferada K^+ ionlari bo'ladi.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ ichki koordinatsion sfera

Suvda eritilganda $K_4[Fe(CN)_6]=4K^+[Fe(CN)_6]^{4-}$, bo'ladi.

Kompleks ionlar zaryadi kompleks hosil qiluvchi ion bilan addendlar zaryadining algebraik yig'indisiga teng.

Masalan: $[Fe(CN)_6]^{4-}$ anionining zaryadi $+2+(-6)=-4$ ga

$[Cd(NH_3)_4]^{2+}=+2+0=+2$ ga

$[Cd(CN)_4]^{2-}=+2+(-4)=-2$ ga teng va hokazo.

Berilgan elementning kompleks birikmadagi valentligi deb markaziy atom-kompleks hosil qiluvchi ionning shu birikmadagi hamma bog'larining yig'indisiga aytiladi.

Kompleks hosil qiluvchining koordinatsion sonini bilish har xil kompleks birikmalarning formulalarini yozishga imkon beradi.

Masalan; Cu^{2+} ning koordinatsion soni 4ga teng uning ammiakli kompleks birikmalarining tarkibi quyidagicha bo'ladi:

$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; $[Cu(NH_3)_4]CO_3$ va hokazo.

Ko'pgina hollarda bir zaryadli manfiy ionlar hamda kompleksda bittagina koordinatsion o'rinni egallay oladigan NH_3 , H_2O , C_2H_5OH va shunga o'xshashlar ligandlar bo'lib xizmat qiladi. Ammo birdaniga 2 ta va undan ortiq koordinatsion o'rinni egallaydigan ligandlar ham mavjud.

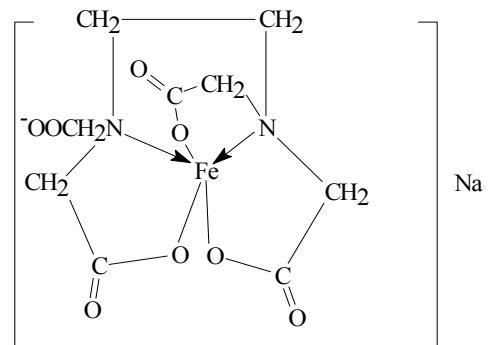
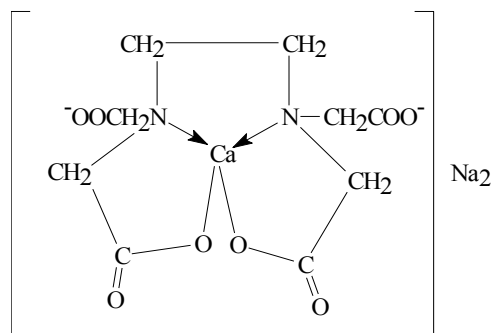
Bitta bog' hosil qiladigan ligandlar-monodentantlar deyiladi

$(NH_3, H_2O, CO, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-$ va hokazo).

Ikki va undan ortiq bog' hosil qiladigan ligandlar-polidentant ligandlar deyiladi.

Masalan: $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} hokazo.

Bitta ligandning o'zi har bir konkret holda har xil dentantlikni namoyon qilishi mumkin. Masalan, 6 dentantli ЭДТА +2 zaryadli kation bilan 4 ta bog', 3+ zaryadli kation bilan 5 ta bog', 4+ zaryadli bilan 6 ta bog' orkali bog'lanadi.



Polidentant ligandlar bilan hosil qilingan komplekslarni «xelatlar» yoki ichki kompleks birikmalar deyiladi.

3.2. Kompleks birikmalarning sinflanishi.

Hosil qiladigan bog'larning xarakteri asosida kompleks birikmalar quyidagi klassifikatsiyalarga bo'linadi.

Zaryadliliigi buyicha:

- 1) Neytral kompleks birikmalar; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$;
- 2) Kationli kompleks birikmalar; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- 3) Anionli kompleks birikmalar; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ va hokazo.

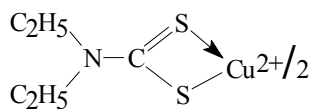
Ligandlar tipi buyicha:

1) Bir ligandli, ya'ni bir tipdagi ligandlar bilan hosil qiladigan: atsidokomplekslar-kislota anionlar ligandi $[\text{HgI}_4]^{2-}$; gidroksokomplekslar- $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; Akvakomplekslar- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; Aminokomplekslar- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

2) Aralash ligandli, ya'ni har xil tipdagi ligandlar yordamida xosil qiladigan komplekslar: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]$; $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ va hokazo.

Koordinatsiyalangan ligand atomi tipida:

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



Kompleks hosil qiluvchi atomlar soni bo'yicha:

- 1) monoyadroli-bitta kompleks hosil qiluvchi - $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$;
- 2) poliyadroli-2 va undan ortiq kompleks hosil qiluvchi - $[\text{Al}_2(\text{Cl})_6]$.

Kompleks hosil bo'lish jarayoni eritmadagi ligandning konsentratsiyasiga qarab bosqichli boradi va har xil tarkibga ega bo'ladigan bir necha kompleks birikmalar hosil qiladi.

Masalan: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)]^{+2}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{+2}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ba hokazo.

1. Kompleks birikmalar bir necha o'ziga xos xossalarga ega, shuning uchun ular analitik kimyoda keng ko'lamda ishlatiladi:

1) Kompleks hosil qiluvchi ion va ligandlar kompleks tarkibida bo'lib, eritmada erkin holda uchramaydi va kimyoviy reaksiyalar bilan har doim aniqlanavermaydi. Oddiy ionni kompleks birikma ichki sferasiga kiritilsa, uning xossalari o'zgaradi. Bu xossalardan analitik kimyoda ajratish va niqoblash (bog'lash) uchun keng foydalaniladi.

2) Kompleks birikmalar ko'p hollarda xarakterli ranglarga ega. Uning bu xususiyati sifat va miqdoriy analizda ko'l keladi.

3) Ko'pgina kompleks hosil qilish reaksiyalari miqdoriy o'tadi va bu xossalarni moddalarni miqdoriy analiz qilishda ko'llaniladi.

4) Kompleks hosil qilish reaksiyalari selektiv va shuning uchun ham murakkab aralashmalarni ajratmasdan aniqlash mumkin.

2. Ko'shalok tuzlar-ikkita turli xil metall ionlari (yoki biri ammoniy) bilan kislotada qoldig'i ionlaridan tarkib topgan suvda eruvchan tuzlar.

3. Kompleks birikma-kompleks hosil qiluvchi musbat ionning

4. manfiy ionlar yoki neytral molekulalar bilan koordinatlashuvidan hosil bo'lgan birikma.
5. Addend yoki ligand-kompleks hosil qiluvchi musbat ion bilan bog'lanadigan manfiy ion yoki neytral molekula.
6. Koordinatsion son-ligandlarning kompleks birikma ichki sferasidagi musbat ion bilan bog'lanishlar soni.
7. Monodentantlar-markaziy atom bilan bitta bog' hosil qiladigan ligandlar.
8. Polidentant ligandlar-markaziy atom bilan ikki va undan ortiq bog' hosil qiladigan ligandlar.
9. Xelat yoki ichki kompleks birikmalar-polidentant ligandlar bilan hosil kilingan kompleks birikmalar.

Savollar

1. Qanday birikmalar kompleks birikmalar deyiladi?
2. Qo'shalok tuzlar va kompleks tuzlar orasida qanday farq bor? Misollar asosida tushuntiring.
3. Verner qanday bog'lanishli birikmalarni koordinatsion birikmalar deb atadi?
4. Ligandning dentantligi deb nimaga aytiladi?
5. EDTAning Cr^{+3} ioni bilan bergan kompleksida dentantligi nechaga teng?
6. Qanday birikmalar ichki kompleks birikmalar yoki «xelatlar» deyiladi?
7. Aralash ligandli kompleks birikmalarga misollar keltiring.
8. $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ lar har biri kompleks birikmalarning qaysi turiga kiradi?
9. Kompleks birikmalar sifat analizida qanday ahamiyatga ega?

Асосий адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн.кн1 Основы аналитической химии. М. «Высшая школа» 1999 г. с. 138-145.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-Қисм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 82-90 бетлар.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Том 1 М. «Химия» 1990. с. 235-247.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 64-99.
5. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1978 г. с. 175-180
6. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. 145-165.
7. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г. с. 44-58.
8. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан Қилинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «ЎҚитувчи» 1976 й. 292-302 бетлар.

Қушимча адабиётлар

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Том1 М. «Химия». 1977 г. с. 71-75.

Маъруза 7

Бу маърузада комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги, комплекс бирикмаларнинг босқичли диссоциланиши, беқарорлик ва барқарорлик константалари, термодинамик, концентрацион, шартли барқарорлик константалари, уларни ҳисоблаш, «хосил булиш функцияси» ва у орқали комплекс бирикма таркибини ҳисоблаш, шартли барқарорлик константаси, таъсир этувчи омиллар, ёнаки реакция коэффициентлари ҳақида суз юритилади.

3.3. Комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги

Комплекс бирикмалар билан Қушалоқ тузлар орасида кескин чегара фарқ йуқ. Қушалоқ тузларнинг концентрланган эритмаларида оддий ионлар билан бир қаторда комплекс ионлар ҳам бор, масалан, Мор тузи эритмасида $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ ионлари ва шунга ухшашлар борлиги тажрибада тасдиқланган.

Иккинчидан комплекс ионлар ҳам мос оддий ионларга ажралади. AgNO_3 эритмасига NH_4OH Қушилса кумушнинг $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ комплекс тузи ҳосил булади.



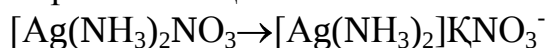
Ҳосил буладиган эритмага KBчO_3 ва KCl таъсир эттирсак AgBчO_3 ва $\text{AgCl} \downarrow$ чукмалари ҳосил булмайди.

Аммо $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ эритмасининг алоҳида қисмларига Ag^{K} билан AgBч , AgI ва Ag_2S чукмалари ҳосил қиладиган кумуш ионлари реагентлари буладиган KBч , KI , H_2S каби реагентларни таъсир эттирсак, маълум буладики, бу реакцияларни $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ билан утказса ҳам булади.

Шундай қилиб $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ биринчи 2 реакцияда комплекс бирикмаларга хос хусусиятларни намоён қилди, охириги 3 реакцияда бу тузлар Қушалоқ тузлар хусусиятини курсатди.

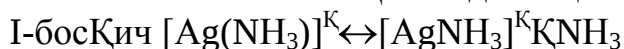
Демак $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ эритмасида $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{\text{K}}$ комплекс ионлар билан бир қаторда Ag^{K} ионлари ҳам борлигининг гувоҳидир. Уларнинг концентрациялари шунча кучни фақат мос реагентларгагина таъсир этирилганда энг кам эрийдиган тузлар AgBч , AgI ва Ag_2S нинг ЭК Қийматига етиши мумкин. Лекин нисбатан эрийдиган тузлар AgBчO_3 , AgCl нинг ЭК Қийматига етиб бормайди.

Биринчи босқич



бу босқич тула ионланади.

Комплекс ион эса босқичли диссоциланади:



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

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

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

$$K_{\text{беқарорлик}} = K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \cdot K_{\text{AgNH}_3^+} = \frac{[\text{AgNH}_3^+ \cdot \text{NH}_3^-] \cdot [\text{Ag}^+ \cdot \text{NH}_3^-]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{[\text{Ag}^+ \cdot \text{NH}_3^-]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Бу константа Қиймати Қанчалик катта болса берилган комплекс шунчалик кучли диссоциланади ва беҚарор булады. Бу константа **беҚарорлик константасы** ёки комплекснинг ионларга парчаланиш константасы дейилады.

БеҚарорлик константасыга тескари буладиган катталик **барҚарорлик константасы** дейилады:

β_n К1FK_{беҚарор} β_n -барҚарорлик константасы

$K_{\text{беҚарор}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{\text{K}} = 5,8 \cdot 10^{-8}$ энг беҚарори

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

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

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^{K} ионларининг концентрацияси топилсин.

Ечиш: Ag^{K} ионининг топилиши керак булган концентрациясини Х билан белгилаб $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{\text{K}}$ диссоциация тенгламасидан $[\text{NH}_3] = 2\text{X}$ ва $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{\text{K}} = 0,01 - \text{X} \approx 0,01$ топилады (чунки комплекснинг диссоциация даражасы кичик).

Демак уни Қуйидагича ёзиш мумкин:

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

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

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

б) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ иони учун хам шундай булады:

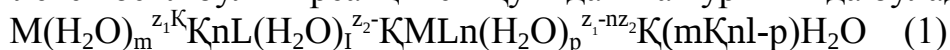
$$K_{\text{беқарор}}[\text{Ag}(\text{CN})_2] = \frac{x \cdot 2x^2}{0,01} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

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

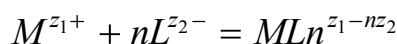
Келтирилган мисол курсатадики, комплекс тузларнинг бир хил моляр концентрацияси эритмалари комплекснинг барқарорлик константаси қанча катта бўлса, шунча катта концентрацияли оддий ионлар тутади. Масалан $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ нинг 0,01 М эритмасидаги Ag^+ ионлари концентрацияси 0,01М $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 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 ҳолда бўлганлиги учун одатда эритмада комплекс ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича қуринишда бўлади:



Бироқ бундай схема анча қуполроқ. Қулайлик учун ионлар гидратланган деб фараз қилиб оддий қуринишда одатда қуйидагича ёзиш мумкин:



Зарядларини тушириб янада соддалаштириш мумкин:



Бу (2) реакциянинг мувозанат константасини термодинамик барқарорлик константаси дейилади ва β_n^0 орқали ифодаланади.

$$\beta_n^0 = \frac{a_{\text{MLn}}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{L}}^n} \quad (3)$$

Ҳақиқатда комплекс ҳосил қилиш реакцияси босқичли боради.



Тегишли мувозанат константалари

$$X^0 = \frac{a_{\text{MLn}}}{a_{\text{ML}_{n-1}} \cdot a_{\text{L}}}$$

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

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

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

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

$$\beta_n^0 = \frac{a_{\text{MLn}}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{L}}^n} = \frac{[\text{MLn}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n} \cdot \frac{f_{\text{MLn}}}{f_{\text{M}} \cdot f_{\text{L}}^n} = \beta_n \frac{f_{\text{MLn}}}{f_{\text{M}} \cdot f_{\text{L}}^n}$$

β_n -концентрацион барқарорлик константаси

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n};$$

Ион кучи эътиборга олинганда концентрацион барқарорлик константаси Қуйидаги курунишни олади:

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

Бунда А-Дебай - Хюккель назарияси буйича назарий хисобланадиган коэффициент, (сувли эритмалар учун $A=0,509$)

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

бу формула ион кучи 0,7-0,8 гача булганда уринли булади. Юқори ион кучларида барқарорлик константаси Қиймати ортади. Барқарорлик константаларини топишда одатда тажриба натижаларидан осон хисобланадиган ва барқарорлик константалари билан оддий математик боғланишда буладиган махсус функцияларидан фойдаланилади. Бу мақсадда Я.Бьеррумнинг “хосил булиш 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.

Хосил булиш функцияси “n” лиганднинг комплексга боғланган Қисми концентрациясининг металл ионининг умумий концентрациясига нисбатидир. Физик маъноси буйича “хосил булиш функцияси” n комплекс хосил қилувчининг уртача координацион сонидир. Унинг Қиймати нолдан комплекс хосил қилувчининг координацион сонининг максимал Қийматигача булади.

«Хосил булиш функцияси»нинг барқарорлик константаси билан боғлиқлигини урнатиш мумкин.

Лиганднинг комплексга боғланган Қисми концентрацияси (ML, ML_2, ML_n) Қуйидагига тенг:

$$C_L^0 - [L] K[ML] K^2[ML_2] \dots K_n[ML_n]$$

(5) тенгламани хисобга олиб Қуйидагича ёзиш мумкин:

$$C_L^0 - [L] K \beta_1[M] [L] K^2 \beta_2[M] [L]^2 K \dots K_n \beta_n[M] [L]^n \quad (7).$$

Металл ионининг умумий концентрациясини эса Қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$C_M^0 K[M] K[ML] K[ML_2] \dots K[ML_n]$$

ёки (5) тенгламани инобатга олган ҳолда [ML] нинг Қийматларини урнига Қўйсак

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

(7) ва (8) тенгламаларини ҳосил бўлиш функцияси тенгламасига
 Қуйсак: $\bar{n} = \frac{\beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + n\beta_n[M][L]^n}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n}$

бундан $[M]$ ни Қавсдан ташқарига чиқарсак ҚисҚаради;

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

Экспериментал натижалар ва “ҳосил бўлиш функцияси” бўйича барҚарорлик константасини ҳисоблашнинг бир неча усуллари бор. Булардан энг аниғи электрон машина ёрдамида ҳисоблашдир.

Айрим масалаларни ечишда берилган ML_m комплекснинг моляр Қисмини аниқлаш керак бўлади, яъни унинг нисбий концентрациясини;

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

(8) тенгламани (9) га Қуйиб Қуйидагини ҳосил Қиламиз:

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

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

X_{MLm} нинг Қиймати 0 дан ($[M]_{\text{қ}} \rightarrow 0$, булганда) $X_{MLm} \rightarrow 1$ гача (бошҚа комплекслар булмаганда $[MLm] \rightarrow C_M^0$).

Масалан .Эритма таркибида $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ва $0,02 \text{ M NaCl}$ (Hg^{2+} ионларини гидролизланишга йул Қуймайдиган ва ион кучини саҚлаб турадиган $0,5 \text{ M HClO}_4$ булганида) нинг уй температурасида босҚичли диссоциланишида ҳосил буладиган турли бирикмаларини ҳисоблайлик.

Эритмада Қуйидаги хлоридли комплекслар ҳосил булади: HgCl^+ , HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} . Буларнинг барҚарорлик константалари тегишлича ;

$$\beta_{\text{HgCl}^+} = 5.5 \cdot 10^6, \quad \beta_{\text{HgCl}_2} = 1.66 \cdot 10^{13}, \quad \beta_{\text{HgCl}_3^-} = 1.48 \cdot 10^{14}, \quad \beta_{\text{HgCl}_4^{2-}} = 1.45 \cdot 10^{15}.$$

Хлорид ионларининг мувозанат концентрацияси, умумий концентрацияга яҚин булгани учун $[\text{Cl}^-] \approx 0,020 \text{ г-ион/л.}$

Хар бир комплекснинг моляр Қисмини (10) тенглама асосида ҳисоблаймиз.

$$X_{\text{HgCl}^+} = \frac{\beta_{\text{HgCl}^+} [\text{Cl}^-]}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4} =$$

$$= \frac{5.50 \cdot 10^6 \cdot 2.0 \cdot 10^{-2}}{1 + 5.50 \cdot 10^6 \cdot 2.0 \cdot 10^{-2} + 1.66 \cdot 10^{13} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^2 + 1.48 \cdot 10^{14} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^3 + 1.45 \cdot 10^{15} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^4} =$$

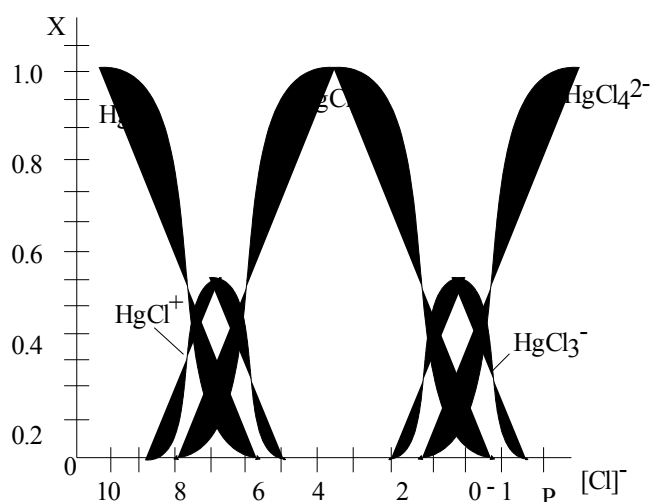
$$= 1.37 \cdot 10^{-5}$$

$$X_{\text{HgCl}_2^+} =$$

$$= \frac{1,66 \cdot 10^{13} \cdot 2,0 \cdot 10^{-2}}{1 + 5,50 \cdot 10^6 \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} + 1,66 \cdot 10^{13} \cdot (2,0 \cdot 10^{-2})^2 + 1,48 \cdot 10^{14} \cdot (2,0 \cdot 10^{-2})^3 + 1,45 \cdot 10^{15} \cdot (2,0 \cdot 10^{-2})^4} = 0,8246$$

$$X_{\text{HgCl}_3^-} = 0,1466; \quad X_{\text{HgCl}_4^{2-}} = 0,0288;$$

Хлоридларнинг бошқа концентрациялари билан ҳосил қилган комплексларининг ҳам моляр қисмлари шу йул билан ҳисобланади. Ҳисоблаш натижаларини график курунишда $X_{\text{M}^m\text{L}_n}$ боғланиш тарзида ифодаланади.

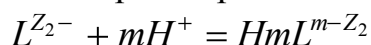


Расм.Симобнинг хлоридли комплексларининг мувозанат диаграммалари.

HgCl^{K} ва HgCl_3^- ларнинг максимал моляр қисмлари атиги 40-50% га боради ва бу комплексларнинг мавжуд бўла оладиган миқдорлари 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.

3.3.1.Комплекс бирикманинг шартли барқарорлик константаси

Координацион бирикмалар ҳосил бўлиши реакциялари реал шароитларда камдан-кам ҳолларда (1) тенглама билан (яъни $\text{M}\text{L}_n\text{L}\text{M}\text{L}_n$ гидратлари билан боради. Чунки эритманинг рН ига боғлиқ равишда М ва лиганд L нинг куплаб формаларининг мавжуд бўлишидир. Купгина лигандлар (кучсиз кислоталар анионларини, аминлар ва хоказо) нинг протонга мойиллиги сезиларли даражада юқоридир ва эритмада протонланиши мумкин:



Бу реакциялар натижасида лиганднинг мувозанат концентрацияси камаяди. Шу билан бирга кислотали мухит купинча металл ионининг гидролизланишининг олдини олиш учун муҳимдир.

Реал шароитларда протонланган заррачалар HL , H_2L ва хоказо. ҳам лиганд сифатида иштирок этиши мумкин:

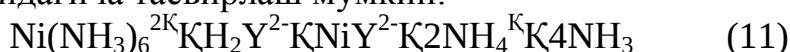


Бу эса жараёнларни бирмунча мураккаблаштиради.

Эритмада асосий лиганддан ташқари, яна бир неча лигандлар булиши мумкин. Масалан, буфер эритма компонентлари сифатида. Бундай системаларда рақобат реакциялари кетади, яъни бунда аралаш лигандли комплекслар ҳосил булиши реакциялари боради.

Эритмада куп сонли мувозанатларни ҳисобга олиш зарурати ҳисоблашларни мураккаблаштиради ва одатда ЭВМ Қулланили-шини талаб этади.

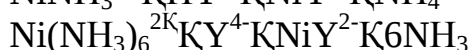
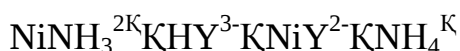
Масалан, $Ni(NO_3)_2$ нинг аммиакли эритмасига ЭДТА нинг сувли эритмаси таъсир эттирилса, у ҳолда улар орасидаги узаро таъсирни Қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Аниқ ҳисоблашларда аммиакли комплекслар эритмаларида ва лиганд эритмаларида босқичли мувозанатларни ҳисобга олиш лозим булади. Бунда битта реакция тенгламаси урнига бир неча реакция ҳосил булади.



.....



Хамма мувозанатларни ҳисобга олиш учун, кимёвий реакцияларни ва материал баланси тенгламасини ёзиш, сунгра куплаб номаълум билан тенгламалар системасини ечишга туғри келади. Аммо бу йул узоққа чузиладиган мураккаб (машаққатли) йулдир.

Купинча координацион бирикманинг битта асосий лиганд билан концентрациясини ҳисоблашга ёки Қандайдир йиғинди концентрациясини аниқлаш зарур булади.

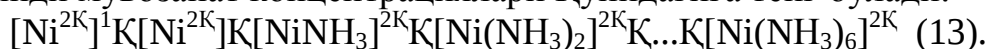
Бундай ҳисоблашлар **шартли барқарорлик константалари** орқали амалга оширилади.

Хусусий ҳолда Ni^{K2} нинг этилендиаминтетраацетатли комплексининг шартли барқарорлик константаси аммиакли муҳитда Қуйидагича булади:

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

Бунда $[Ni^{2K}]^1$ ва $[Y^{4-}]^1$ - Ni^{2K} ва Y^{4-} ионларининг NiY^{2-} комплексга боғланмаган йиғинди концентрациялари, яъни эритмада бошқа формаларда мавжуд бўлгани.

Хусусий ҳолда Ni^{2K} ионларининг NiY^{2-} комплексга боғланмаган йиғинди мувозанат концентрациялари Қуйидагича тенг булади:



(13) тенгламани $[Ni^{2K}]$ ионлари мувозанат концентрациясига буламиз:

$$\frac{[Ni^{2+}]}{[Ni^{2+}]} = 1 + \frac{[Ni NH_3]^{2+}}{[Ni^{2+}]} + \frac{[Ni NH_3]_2^{2+}}{[Ni^{2+}]} + \dots + \frac{[Ni NH_3]_6^{2+}}{[Ni^{2+}]} \quad (4)$$

Аммо

$$\frac{[Ni(NH_3)_n]^{2+}}{[Ni^{2+}]} = \beta_n [NH_3]^n \quad (5)$$

(15) тенгламани (14) га Қуйсак Қуйидагини ҳосил Қиламиз:

$$\frac{[Ni^{2+}]}{[Ni^{2+}]} = 1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \dots + \beta_6 [NH_3]^6 = \alpha_{NiNH_3} \quad (6)$$

α_{NiNH_3} -ёнаки реакция коэффиценти ёки α -коэффицент дейилади.

Агар ёнаки реакциялар бўлмаса, у ҳолда $[L]^1=0$ ва $[M]^1=[M]$ га бўлади. Худди шу йусинда лиганднинг протон билан ёнаки реакцияларининг йиғинди мувозанат концентрацияларининг ёнаки реакциялари коэффиценти топилади.

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

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

Бу катталиқни $[Y^{4-}]$ га бўламиз:

$$\frac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}]} = 1 + \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_3Y^{-}]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_4Y]}{[Y^{4-}]} \quad (7)$$

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

Бу катталиқларни (17) тенгламага Қуйсак, лиганднинг ёнаки реакция коэффиценти келиб чиқади:

$$\frac{[HY^{4-}]}{[Y^{4-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4} = \alpha_{Y(H^+)} \quad (8)$$

(16) ва (18) тенглама Қийматларини (12) тенгламага Қуйсак

$$\beta_{NiY^{2-}}^1 = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}] \cdot \alpha_{NiNH_3} \cdot [Y^{4-}] \cdot \alpha_{Y(H^+)}} = \frac{\beta_{NiY^{2-}}}{\alpha_{NiNH_3} \cdot \alpha_{Y(H^+)}} \quad (9)$$

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

Узгармас рН да ва Қушимча лиганднинг доимий концентрациясида шартли барқарорлик константаси узгармас катталиқдир.

Ёнаки реакциянинг коэффиценти Қанчалик катта бўлса, шартли барқарорлик константаси шунчалик кичик бўлади, ва NiY^{2-} комплексининг мувозанат концентрацияси шу шароитда шунчалик кичик бўлади.

рН ва ёнаки реакция лиганди концентрацияси маълум бўлса, шартли барқарорлик константалари жуда катта амалий аҳамиятга эга.

Ундан ташҚари ёнаки реакция коэффициентларини турли рН лар учун олдиндан хисоблаш ва жадвалга киритиш мумкин. Бу эса комплекс бирикмалар эритмаларининг таркибини аниқлашга Қулайлик туғдиради.

Беқарорлик константаси-комплекснинг ионларга ажралиш (парчала-ниш) константаси.

Барқарорлик константаси-беқарорлик константасига тескари булган кат-талик.

Термодинамик барқарорлик константа-модданинг табиати ва хароратга боғлиқ булган хосил булиш мувозанат константаси.

Концентрацион барқарорлик константаси-модда табиати, эритманинг харорати ва ион кучига боғлиқ булган хосил булиш мувозанат константаси. Шартли барқарорлик константаси- модда табиати, эритманинг харорати, ион кучига ва раҚобат реакциясига киришадиган бегона моддалар концентрациясига боғлиқ булган хосил булиш мувозанат константаси.

Хосил булиш функцияси-лиганднинг комплексга боғланган

Қисми концентрациясининг металл иони умумий концентрациясига нисба-ти.

Саволлар

1. $K[Ag(CN)_2]$ ва $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ нинг 0,001 М Эритмаларидаги Ag^+ ионла-рининг концентрацияси топилсин.
 $K_{[Ag(CN)_2]^-} = 1.4 \cdot 10^{-20}$; $K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5.8 \cdot 10^{-8}$.
2. Бьеррумнинг хосил булиш функциясидаги «п» 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 кон-стантаси Қандай боғланишда булади?
6. Сувли эритмалар учун Дебай-Хюккель назарияси билан хисобланадиган коэффициентни курсатинг.
7. Шартли барқарорлик константаси Қандай омилларга боғлиқ булади?
8. Моляр Қисмни хисоблашда «хосил булиш функцияси»нинг барқарорлик константасига боғлиқ булган формуласини келтиринг.
9. Ёнаки реакция коэффициенти нима ва у шартли барқарорлик константа-си билан Қандай боғланишда булади?

Асосий адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн.кн1 Основу аналитической химии. М. «Вусшая школа» 1999 г. с. 145-164.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-Қисм. Тошкент «Узбекистон» 1999 й. 90-95 бетлар.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Том1 М. «Химия» 1990. с. 269-273.

4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова.Л. «Химия» 1978 г. с. 84-99.
5. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с. 153-165.
6. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросу по аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г. с.44-68.
7. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан Қилинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «УЎқитувчи» 1976 й. 301-323 бетлар.

Қушимча адабиётлар

1. Крешков А. П. Основу аналитической химии. В 3-х томах. Том1 М. «Химия». 1977 г. с.71-84.

Маъруза 8

3.4. Аналитик кимёда органик реагентлар.

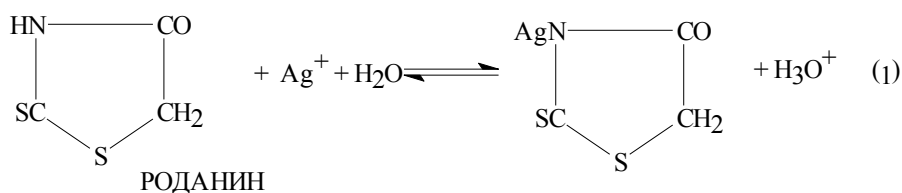
Бу мавзуда органик реагентларнинг аналитик кимёдаги роли, ишлатилиш соҳаси, органик реагент хоссасининг у тутган функционал гуруҳлар турига ва сонига ва халҚада жойлашган урнига боғлиқлиги, комплекс ҳосил Қилувчи функционал гуруҳлар тури, реагентнинг дентантлиги, халҚалар сони, халҚа аъзолари сони(хелат эффекти), комплекс бирикманинг барҚарорлигини ошириш, функционал гуруҳлар фазовий омилларининг ва халҚага уринбосарлар киритилишининг комплекс бирикма барҚарорлигига таъсири ёритилади.

Хозирги замон аналитик кимёсида органик реагентларнинг роли беҚиёс каттадир. Улар селектив реагентлар сифатида ажратиш. аниҚлаш, миҚдорий аниҚлаш (гравиметрияда, фотометрияда, титриметрияда, экстракцион-фотометрияда) методларида кенг куламда ишлатилади. Органик моддалар экстрагентлар, индикаторлар: кислота асосли, оксидланиш Қайтарилиш, адсорбцион, металлохром индикаторлар сифатида ишлатилади. Органик реагентлар таъсирини назарий асослаш уларни маълум маҚсадга йуналтирилган синтез олиб боришга, реагентларнинг хоссаларини улар маълум ҳолатларига уринбосарлар киритиш билан узгартиришга имкон беради.

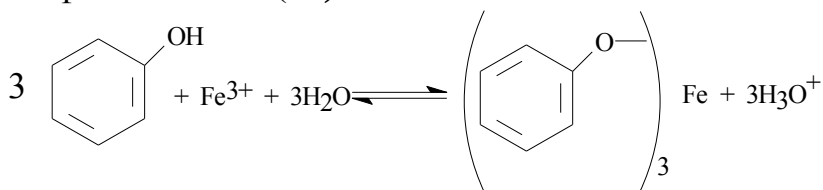
Органик бирикма, агар унинг молекуласида маълум атом группировкалари яъни функционал гуруҳлар ёки коплекс ҳосил Қилувчи булса узини реагент сифатида намаён Қилади.

Органик бирикма 1 та функционал гуруҳ тутган булса кислота асос хоссасини намоён Қилади ва аноорганик бирикма иони билан оддий бирикма ёки монодентантли комплекс бирикма ҳосил килади.

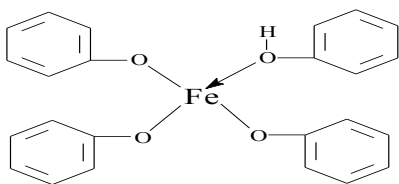
Бундай реагентларнинг кислоталари Қуйидаги гуруҳлар тутади: -COOH, SO₃H - OH ва бошҚалар: асос ролини уйнайдиганларига асосан турли синф аминлар киради ва улардаги азот протонга нисбатан акцепторлик хоссасини намоён Қилади. Бундай реагентларнинг реакцияларига мисол Қилиб Қуйидаги реакцияни келтиришимиз мумкин:



ёки фенолнинг Fe(III) билан

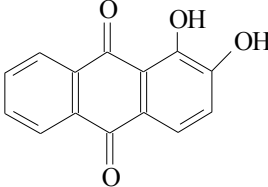
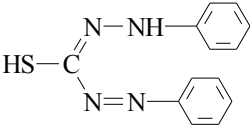


Бу реагентлар кислоталардир. Агар улар таркибида умумлашмаган электрон жуфти тутган атом булса у ҳолда донор-акцентор боғ ҳосил Қилиши ҳам мумкин, масалан фенол Fe^{K3} га нисбатан лиганд вазифасини ҳам уташи мумкин:

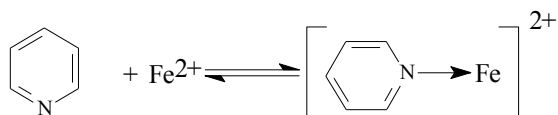


Органик реагентларда учрайдиган асосий комплекс ҳосил Қилувчи гуруҳлар:

	1,10-фенантролин;	8-оксихинолин:
—N=		
—N=N—	1-(2-пиридилазо)-нафтол-2 (ПАН)	
—N=O	купферон	1-нитрозо-2-нафтол

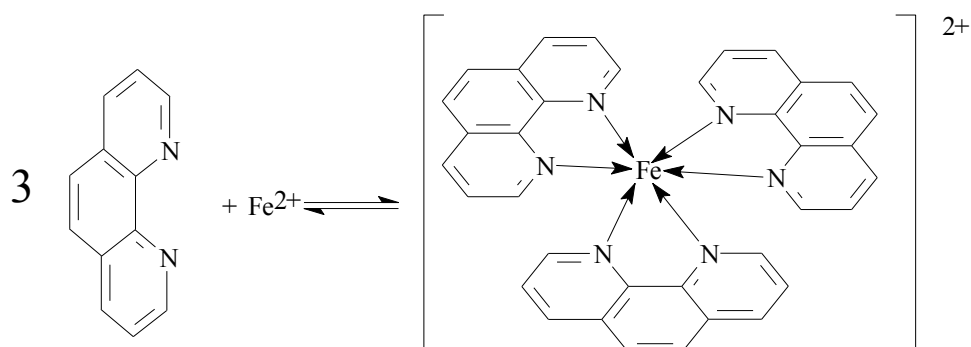
$\begin{array}{c} \\ -\text{N}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{C} \\ \text{HOOCCH}_2\text{C} \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
$\begin{array}{c} \\ =\text{O} \\ \end{array}$	 Ализарин
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{O} \\ \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ Ацетилацетон
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{NOH} \\ \end{array}$	ДМГ $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{OHN} \quad \text{NOH} \end{array}$
$-\text{S}-$	 Дитизон
$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{S}- \\ \\ \text{S} \end{array}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{SNa} \end{array}$ Натрий диэтилдитиокарбаминат

Агар органик бирикма молекуласида фақат комплекс ҳосил қилувчи гуруҳлар ($-\text{N}\text{K}\text{N}-$, $-\text{N}\text{K}$, KO , KS) бўлса уларнинг металл ионлари билан узаро таъсирини донор -акцентор боғлар ҳисобига комплекс бирикма ҳосил бўлишига олиб келади. Масалан $\text{Fe}^{2\text{K}}$ нинг пиридин билан реакцияси: комплекс бирикма ҳосил қилади:



Купчилик ҳолларда полидентант лиганд хоссаларини намоён қилувчи реагентлар қулланилади. Уларнинг аноорганик бирикмалар ионлари билан ҳосил қиладиган бирикмалари халқа (ёки хелат) характерга эга. Масалан, гетерохалқали азот тутган асослар 2 та азот атомлари билан (2,2' - дипиридил ва 1,10- фенантролин) $\text{Fe}^{\text{K}2}$ билан пиридинга нисбатан барқарор бўлган комплекс бирикмалар ҳосил қилади:

1,10 фенантролин Fe (II) билан барқарор учта 5 аъзоли халқа ҳосил қилади;

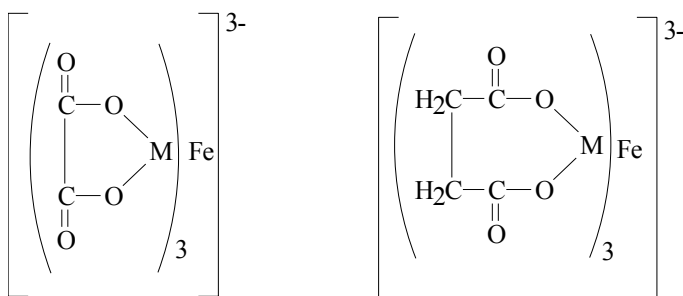


Комплекс бирикмаларнинг асосий халқалари

НОМИ	формуласи	халҚа
ДДТК Na	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{S}\cdot\text{Na} \end{matrix}$	4
8-оксихинолин		5
хромотроновая кислота		6
янтар кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	7

Шундай Қилиб реагентлар аналитик реагентлар хоссаларига эга булиши учун уларда нафақатгина туз хосил Қилувчи ёки комплекс хосил Қилувчининг булиши, балки уларнинг шундай мухтасарлиги ва узаро жойлашуви, булиши керакки бунда улар функционал-аналитик гуруҳ (ФАГ) лар металл ионлари билан халҚали бирикма (яъни хелат хосил Қиладиган булсин; унинг барҚарорлиги халҚалар сони ва халҚа аъзолари сони билан ҳам (хелат эффекти) аниҚланади.

5-ва 6-аъзоли халҚалар тутган комплекс бирикмалар энг барҚарорлиги билан ажралиб туради, уларда лиганддаги валент бурчакларининг деформацияланиши натижасида пайдо буладиган кучланиш энг камдир. Масалан, Fe^{3+} нинг оксалат кислота билан комплекси (5 аъзоли) Қахрабо кислотаси билан хосил Қиладиган 7 аъзоли комплексига Қараганда барҚарордир.



Битта комплекс ҳосил Қилишига туғри келадиган халҚалар сонининг ортиши ҳам комплекс бирикманинг барҚарорлигини оширади. Масалан, ЭДТА Ca^{2+} , ёки Mg^{2+} билан 3 та 5 аъзоли халҚа ҳосил Қилади ва барҚарор.

Фенол молекуласига 2-чи -ОН гуруҳни киритилиши лиганднинг ден-тантлилигини оширишга олиб келади. Аммо иккинчи -ОН гуруҳнинг ки-ритилиши хар доим ҳам дентантликни оширавермайди. Агар иккинчи-ОН орто-холатда булсагина (фенол учун), нафтол учун пери-холатда булсагина хелат эффекти кузатилади.

Органик реагент молекуласидаги бир неча функционал гуруҳларнинг узаро жойлашиши жуда муҳимдир, масалан

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ комплекси

$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ га нисбатан барҚарор булади. Диоксимлар-нинг металллар билан узаро таъсирида фазовий омилларнинг таъсири сези-ларли булади.



Синформа



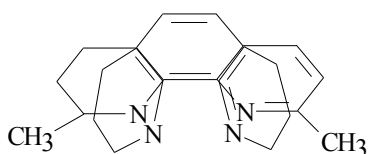
Анти форма



Амфиформа

Булар ичида энг барҚарор комплекслар берадигани антиформасидир, амфиформа билан барҚарорлиги кам комплекс бирикмалар ҳосил Қилса, синформалар эса фазовий Қийинчиликлар ҳисобига умуман комплекс ҳосил Қилмайди.

Бундан ташҚари комплекс ҳосил Қилувчи улчамига ҳам боғлиҚдир. Улчами кичик булган ион атрофида ҳажми кичик булган лигандлар коор-динатлашиши мумкин ва лигандлар сони ҳам оз булади. Агар о-фенантролин молекуласининг 2 ва 9 холатларига метил радикали киритил-са фазовий Қийинчилик ҳисобига Fe^{2+} ионлари билан фаҚат 2 та лиганд координатланади, учта эмас, шу учун ҳам у рангсиз.



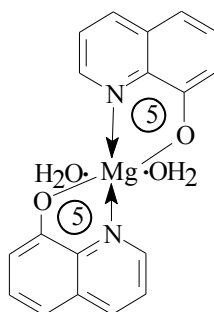
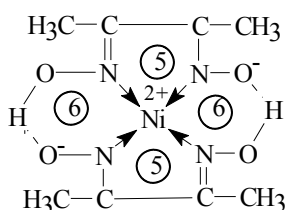
Fe^{2+} урнига Cu^{+} олинса метил гуруҳларининг киритилиши лигандларнинг координатланишига таъсир этмайди.

Бир лиганднинг узининг бир-биридан улчамлиги билан фарҚ Қиладиган ионлар билан турлича узаро таъсир реакциясига киришишидан хоссалари бир-бирига яҚин булган моддаларни ажратишда фойдаланиш мумкин, Масалан Zn^{2+} ва Al^{3+} 8-оксихинолин билан нейтрал комплекслар ҳосил Қилади,

агар 2- метил-оксихинолин ишлатилса, улчами катта булган Zn^{2+} ионлари бу реагент билан нейтрал хелат хосил қилади, улчами кичик булган Al^{3+} ионлари билан фақат 2 та лиганд координатланади. Al^{3+} нинг хелатли бирикмаси мусбат зарядли булади ва Zn^{2+} хелатидан фарқли улароқ, хлороформ билан экстракцияланмайди.

Нейтрал хелатлар-яъни ташқи сфераси булмаган комплекс бирикмалар, ёки уларни **ички комплекс бирикмалар** ҳам дейилади. Улар барқарор, купчилик ҳолларда кам эрувчан, интенсив рангли (Куюқ рангли), органик эритувчиларда яхши экстракцияланади; уларнинг бу хусусиятларидан амалиётда элементларни аниқлаш, ажратиш ва миқдорий аниқлашда кенг куламда фойдаланилади.

Бундай бирикмаларга мисол тариқасида $Ni(DMG)_2$, Mg Оксихинолинларни келтиришимиз мумкин:



Купчилик органик реагентлар таъсири жуда ҳам специфик эмас, аммо озми купми танлаб таъсир этувчанликга эга. Аналогия назарияси мавжуд: бунда айрим тур органик реагентлар таъсири билан сув, аммиак, H_2S каби анорганик бирикмалар таъсирида ухшашлик кузатилади. Бу назария буйича сув билан протолитик реакцияга киришиб кам эрувчан гидроксидлар хосил қилувчи элементлар ионлари органик реагентларнинг RON туридаги реагентлари билан ҳам кам эрувчан бирикма хосил қилиши керак. Худди шундай H_2S билан кам эрувчан сульфидлар хосил қиладиган металл ионлари $R-SH$ туридаги органик реагентлар билан чукма хосил қилиш керак, ёки $H-NH_2$ билан узаро таъсирлашадиган металл ионлари $R-NH_2$, билан узаро таъсирлашиши керак. Ундан ташқари, купинча органик ва анорганик реагентлар билан бир хил турдаги реакциялар хосил қилувчи металл ионлари маълум қаторга жойлашади ва олдингисига нисбатан кейинги металл ион органик ва анорганик реагентлар билан купроқ кислотали шароитларда реакцияга киришувчандир. Аммо бундай қатордан айрим четланишлар ҳам булади.

Реагентнинг танлаб таъсир этувчанлигини турли омиллардан фойдаланиш билан амалга ошириш мумкин, бунга энг аввал турли уринбосарлар киритиш билан эришиш мумкин. Хажмдор уринбосар боғ хосил қилишга олиб келадиган орбиталларни қоплашга тусқинлик қилади. Бундай уринбосарларни киритишда реагент фақат улчами катта булган ионлар билан реакцияга киришади ёки умуман реакцияга киришмайди. Ёки боғ хосил қилишга халақит бермайдиган уринбосарлар киритиш хосил булган би-

рикманинг барҚарорлигига, рангининг интенсивлигига, эрувчанлигига таъсир этиши мумкин. $-SO_3H$ гурухларни киритиш эрувчанликни оширади, CN_3- гурухлар киритилиши ёки ароматик халҚалар киритилиши-эрувчанликни камайтиришга (хам реагентнинг, хам унинг металл иони билан бирикмасининг) олиб келади.

Фазовий Қийинчиликга олиб келмайдиган ва комплекс хосил Қилишда иштирок этмайдиган электрофил уринбосарлар лиганд-донори атомнинг асос хоссасини оширади ва барҚарор комплекслар хосил Қилишга олиб келади.

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

Масалан 5,7-дибром оксихинолин $Fe(III)$, $Si(II)$ ва бошҚа ионлар билан 8-оксихинолинга Қараганда барҚарор комплекслар хосил Қилади.

Органик реагент-таркибида металл иони билан комплекс хосил

Қилувчи битта ёки бир неча функционал гурух тутган органик бирикма.

Хелат эффекти-полидентант лиганднинг металл иони билан бир

ёки бир неча халҚали комплекс бирикма хосил Қилиши. Бунда комплекс бирикманинг барҚарорлиги халҚалар сони ортиши билан ортади.

Лиганднинг дентантчилиги-органик реагентнинг металл иони

билан хосил Қилган боғларнинг умумий сони.

Нейтрал хелатлар-ташҚи сфераси булмаган комплекс бирикмалар.

Аналогия назарияси-бу айрим тур органик реагентлар таъсири

билан сув, аммиак, H_2S каби аорганик бирикмалар таъсирида ухшашликнинг кузатилиши.

Саволлар

1. Органик реагентларнинг аналитик кимёда роли нималардан иборат?
2. Қандай органик бирикмалар узини реагент сифатида намоён Қилади?
3. Органик реагентларда Қандай асосий комплекс хосил Қилувчи гурухлар учрайди?
4. Нима сабабдан купинча полидентант лиганд хоссаларини намоён Қилувчи органик реагентлар Қулланилади?
5. Комплекс бирикманинг барҚарорлиги органик реагентнинг Қандай хоссаларига боғлиҚ булади? Бунда органик реагентларнинг функционал гурухларининг жойлашуви Қандай роль уйнайди?
6. Неча аъзоли халҚа хосил Қиладиган комплекс бирикмаларнинг барҚарорлиги юҚори булади?
7. Аналогия назарияси нима? Мисоллар асосида тушунтиринг.

8. Ароматик хоссага эга булган органик реагентлар молекуласига галогенларнинг киритилиши Қандай таъсир курсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.

Асосий адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн.кн1 Основу аналитической химии. М. «Вусшая школа» 1999 г. с. 164-177.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-Қисм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 82-84 бетлар.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Том 1 М. «Химия» 1990. с. 269-282.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 94-98.
5. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с. 165-178.
6. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан Қилинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «Ўқитувчи» 1976 й. 308-312 бетлар.

Қушимча адабиёт

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. том 1 М. «Химия». 1977, с.79-84.

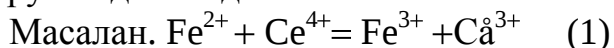
IV ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ МУВОЗАНАТИ 4.ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.

Маъруза 9

Бу мавзуда оксидланиш-Қайтарилиш реакциялари, уларнинг тенгламалари, реакцияларни электрон-ионли усулда тенглаштиришлар, гальваник элемент, ярим реакциялар, электр юритувчи куч (Э.Ю.К.), электрод потенциаллари, редокс жуфтлар, водород электрод, Нернст тенгламаси, стандарт ва формал потенциал., уларга таъсир этувчи омиллар ҳақида суз юритилади.

4.1.Оксидланиш-Қайтарилиш реакциялари тенгламалари.

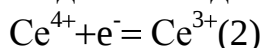
Оксидланиш-Қайтарилиш реакцияларининг характерли хусусияти бу узаро таъсир этувчи заррачалар орасидаги электрон утишдир. Электрон Қабул Қиладиган заррачани оксидловчи, электрон берадиган заррачани эса Қайтарувчи дейилади.



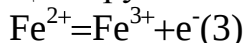
Бунда электронлар Fe^{2+} дан Ce^{4+} га ўтади, натижада церийнинг оксидланиш даражаси камаяди, темирники эса ортади. Бу реакцияда Ce^{4+} оксидловчи, Fe^{2+} эса қайтарувчидир.

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

Хар 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



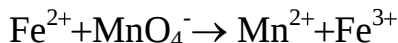
(2) ва (3) тенгламанинг йиғиндиси кимёвий реакция (1) ни беради

Иккала ярим реакциянинг йиғиндисини олишда эритманинг электронейтраллиги Қонуниятига амал Қилиниши зарур, яъни Қайтарувчи берган электронлар сони оксидловчи олган электронлар сонига доимо тенг булиши керак Оксидланиш-Қайтарилиш реакцияларининг коэффициент танлашдаги электрон-ионли усули ана шунга асосланган.

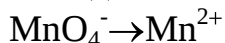
Агар оксидланиш жараёни мураккаб куп атомли заррачалар Қайта гурухланиши билан борса, масалан, узида кислород тутган (MnO_4^- , H_2O ва бошқалар) моддалар билан, у холда ярим реакцияга атомлар сонини тенглаштириш учун, жараёнларнинг иштирокчиси сифатида H^+ , OH^- ёки H_2O молекулаларини ҳам Қушиш мумкин.

Агар реакция кислотали мухитда борса, у холда реакцияда H^+ ионлари, ишқорий шароитда борса реакцияга OH^- ионлари қушилади.

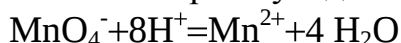
Масалан, Fe^{2+} ионларининг кислотали шароитда MnO_4^- ионлари билан оксидланиш реакциясига стехиометрик коэффициент танлашни куриб утайлик.



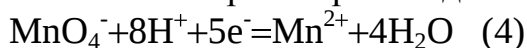
Оксидловчи MnO_4^- реакция натижасида Mn^{2+} га айланади.



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

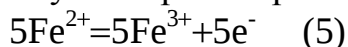


Буларнинг зарядлари сонини тенглаштириш учун тенгламанинг чап томонига 5 та электрон киритилади:

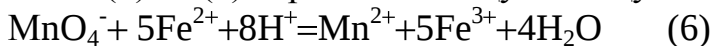


Курииб турибдики, Қабул Қилинган электронлар сонини аниқлаш учун реакцияга киришувчи моддаларнинг оксидланиш даражаси, валентлиги хақидаги маълумот керак булмади.

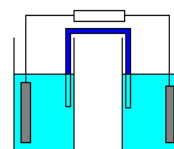
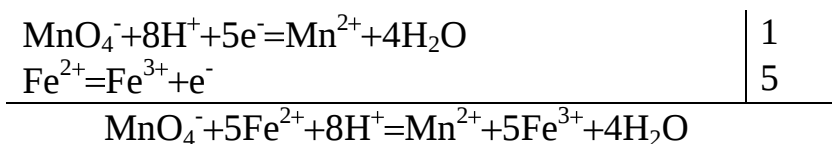
Fe^{2+} нинг ярим реакцияси (3) тенгламадагидан фарқ қилмайди, аммо олган ва берган электронлар сонини тенглаштириш учун (3) ярим реакцияни 5 га купайтириш керак:



(4) ва (5) ларни хадлаб қушсак қуйидаги хосил булади:



Одатда ярим реакцияларни бирини 2-чисининг тагига ёзилади ва тенгламанинг унг томонига вертикал чизиқ чизилиб хар ярим реакциянинг туғрисида купайтувчи курсатилади. Хамма олган ва берган электронлар сонини тенглаштириш учун ярим реакциядаги стехиометрик коэффициентларга купайтирилади. Куриб утилган мисолда у қуйидагича ёзилади:



4.2. Оксидланиш-Қайтарилиш потенциаллари.

Оксидланиш-Қайтарилиш реакцияларини ярим реакцияга булиш, электронлар узатилиши тушунчасини ёки стехиометрик коэффициентларни танлашни осонлаштиридиган формал Қабул Қилингангина булмай, балки тулақонли физикавий мохиятга хам эгадир.

Хар бир ярим реакциянинг компонентларини алохида-алохида идишларга жойлаштириб уларни туз куприги билан (KCl эритмаси билан хуланган ингичка филтр қоғози ёки KCl эритмаси тулдирилган U-симон шиша най туташтирилади. Агар хар бир идишдаги эритмага инерт элек-

тродлар (Pt пластинкаси, ёки симлари) туширилса ва уларни гальванометр ёки потенциометр орқали уланса: у холда асбоб электр токи борлигини курсатади. Ташқи занжирдан Pt симлари ва гальванометр орқали Fe^{2+} дан Ce^{4+} га электронлар утади 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 ҳар бир идишни «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 ута олиш Қобилиятини характерлайди.

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

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

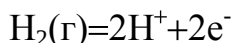
E_1 - оксидловчи электрод потенциалли

E_2 - Қайтарувчи электрод потенциалли

Ҳар бир ярим элемент берилган модданинг оксидланган ва Қайтарилган шакллари системасини ифода этади. Бу системани редокс-система ёки оксидланиш-Қайтарилиш жуфти, редокс жуфти ҳам 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 хоказоларни келтиришимиз мумкин.

Редокс сузи латинча reductio(Қайтарилиш) ва oxydatio(оксидланиш) дир. Ҳар бир алоҳида олинган жуфтнинг потенциаллини улчаш мумкин эмас. Аммо ҳар бир ярим элементни шартли стандарт Қилиб Қабул Қилинган битта электродга нисбатан потенциаллини улчаш мумкин. Бундай электрод сифатида стандарт водород электроди Қабул Қилинган.

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



Стандарт водород электроднинг потенциалли ҳамма ҳароратларда нольга тенг деб олинган.

У холда (7) тенгламадаги $E_2 = 0$ булса

$\text{Э.Ю.К.} = E_1$ бўлади.

Шундай Қилиб берилган электрод потенциалли- шу берилган электрод ва стандарт водород электроддан тузилган элементнинг Э.Ю.К.идир.

Оксидланиш-Қайтарилиш потенциалли (E) нинг концентрация ва ҳароратга боғлиқлиги Нернст тенгламаси орқали ифодаланади яъни:

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

E° - стандарт оксидланиш-Қайтарилиш потенциалли,

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

T -абсолют харорат,

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 хамма иштирокчилари стандарт холатда булса (активликлари 1 га тенг булганда), яъни эритилган моддалар гипотетик 1 моляр эритмада булади, бунда активлик коэффицентлари хам бирга тенг. Бунда босим 1 атм.,

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

Бунда (8) тенглама Қуйидаги куринишни эгаллайди:

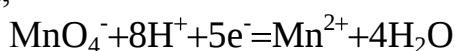
$$E = E^{\circ}$$

(9) тенгламада активлик билан концентрация орасидаги боғланиш инобатга олинган:

$$a = [] f \quad (10)$$

Шундай Қилиб, ярим реакциянинг хамма иштирокчилари стандарт холатда, эритилган моддалар эса стандарт эритмада булган системанинг потенциалли стандарт оксидланиш-Қайтарилиш потенциалли дейилади.

Агар ярим реакция тенгламасига H^+ , OH^- ионлари ва бошқалар кирса, у холда уларнинг хам активликлари Нернст тенгламасига киритилади. Масалан,



реакциядаги редокс жуфтнинг потенциалли Қуйидаги тенглама орқали хисобланади:

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

$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ булади, агарда

$$[MnO_4^-] = 1; [Mn^{2+}] = 1$$

ва $[H^+] = 1$ моль/л ва хамма заррачаларнинг активлик коэффицентлари 1 га тенг булса.

(8) тенгламадаги константалар Қийматини ва 25°C харорат хамда натурал логарифмдан унли логарифмга утилса:

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

ёки

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

(13) тенгламани Қуйидаги курунишда ёзиш мумкин:

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

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

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

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

(14) тенгламадан куринадики, формал потенциал активлик коэффицентиға, яъни эритманинг ион кучига боғлиқ.

Агар ион кучи инобатга олинмаса, формал потенциал стандарт потенциалға тенг булади:

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

Редокс системанинг стандарт потенциалли берилган оксидловчи ёки Қайтарувчи кучининг характеристикасидир. Потенциалнинг мусбат Қиймати Қанчалик катта булса, оксидловчи шунчалик кучли булади. Масалан, галоген-галогенид системаларда (x_2F2x^-) редокс жуфтнинг потенциалли 2,87 В F_2F2F^- дан 1,36В Cl_2F2Cl^- 1,07В $Br_2/2Br^-$ да ва 0,54В I_2F2I^- гача камаяди. Бу Қаторда энг кучли оксидловчи фтордир $E^o_{F_2F_2F^-} = 2,87$ В. Кучли оксидловчининг Қайтарилган шакли шунчалик кучсиз Қайтарувчи булади. Масалан, фторда Қайтарувчилик хусусияти амалий жихатдан йуқ.

Уз навбатида кучли Қайтарувчининг оксидланган шаклида ҳам оксидловчилик хоссаси амалий жихатдан булмайди.

Уртача стандарт потенциалига эга булган моддалар узидан оксидланиш потенциалли кичикроқлари билан оксидловчи сифатида узаро таъсир реакциясига киришади ёки аксинча узидан оксидланиш потенциалли каттароқ булган моддалар билан Қайтарувчи сифатида реакцияга киришади. Бу боғланиш реакциянинг йуналишни олдиндан айтишга имкон беради. Аммо хар доим ҳам амалга ошавермайди, чунки стандарт потенциаллар системадаги хар бир заррачанинг активликлари

1 моль/лға тенг булгандаги реакциянинг йуналишини курсатади. Реагентларнинг концентрациясини узгартириш, эритманинг рН ини ва бошқа омилларнинг узгариши реакцияларнинг йуналашини ҳам узгартириши мумкин. Бундан ташқари системанинг редокс потенциалига координатон бирикмалар, чуқмалар хосил булиши ҳам сезиларли таъсир курсатади.

Оксидловчи-электрон Қабул Қиладиган заррача.

Қайтарувчи-электрон берадиган заррача.

Электр юритувчи куч (Э.Ю.К.)-берилган Қайтарувчи

электронларининг берилган оксидловчига ута олиш Қобилияти.

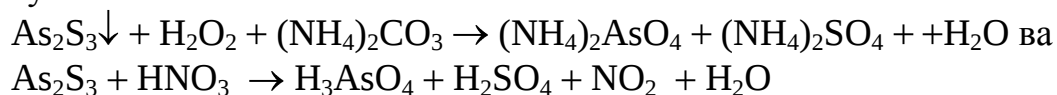
Электрод потенциали-берилган электрод ва стандарт водороддан тузилган элементнинг электр юритувчи кучи.

Гальваник элемент-хар бир ярим реакциянинг компонентларини алохида идишларга жойлаштириб, туз куприги билан туташтирилган, хар бир идишдаги эритмага инерт электродлар туширилган система.

Формал потенциал-реакцияларда иштирок этган барча зарралар концентрацияси 1 моль/л булган системани характерлайди.

Саволлар

1. Қандай реакцияларга оксидланиш-Қайтарилиш реакциялари дейилади?
2. Оксидланиш-Қайтарилиш реакцияларига Қандай омиллар таъсир курса-тади? Мисоллар асосида тушунтиринг.
3. Оксидланиш-Қайтарилиш реакцияларини электрон-ионли усулда тен-глаштиришнинг умумий принциплари нималардан иборат?
 $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
реакцияси мисолида тушунтиринг.
4. Стандарт оксидланиш-Қайтарилиш потенциали Қандай омилларга боғлиқ булади?
5. Формал потенциал нима ва у Қандай омилларга боғлиқ булади?
6. Гальваник элементнинг электр юритувчи кучи (э.ю.к.) берилган Қайтарувчи ва оксидловчининг Қандай хоссаларини характерлайди?
7. Ушбу $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
оксидланиш-Қайтарилиш реакциясини ярим реакциялар
усулида тенглаштиринг.
8. Ушбу



оксидланиш-Қайтарилиш реакцияларини электрон баланси усулида тен-глаштиринг.

Асосий адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн1. Основы аналитической химии. М. «Вушшая школа» 1999 г. с. 177-184.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-Қисм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 127-133 бетлар.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х то-мах. Т1. М. «Химия» 1990 г. с. 369-387.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 120-131.
5. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1978 г. с. 196-200.
6. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с. 1112-1133.

7. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г. с. 70-82.
8. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан Қилинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «УЎқитувчи» 1976 й. 315-323 бетлар.

Қушимча адабиётлар

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т1. М. «Химия». 1977 г. с. 84-94

Маъруза 10

Бу мавзуда оксидланиш-Қайтарилиш потенциалига кислота-асосли узаро таъсирнинг комплекс ҳосил Қилаш, кам эрувчан бирикма ҳосил бўлишининг таъсири, бу таъсирлар хатто реакциянинг йуналишини узгартириши мумкинлиги, чунки бу таъсирлар стандарт потенциалнинг Қийматини кескин узгартириши мумкинлиги, оксидланиш-Қайтарилиш реакцияларининг мувозанат константаларини ҳисоблаш, оксидланиш-Қайтарилиш потенциаллари Қиймати асосида реакциянинг йуналишини аниқлаш мумкинлиги ҳақида суз боради.

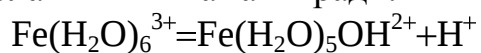
4.2.1.Оксидланиш-Қайтарилиш потенциалига кислота-асосли узаро таъсирнинг, комплекс ҳосил Қилиш ва кам эрувчан бирикма ҳосил бўлишининг таъсири.

Электрод реакцияларида иштирок этаётган моддалар концентрациясининг редокс потенциалга таъсири Нернст тенгламаси орқали аниқланади. Ярим реакцияга кирадиган бошқа ионлар концентрацияси узгаришининг потенциалга таъсир каби H^+ ва OH^- ионлари концентрациясининг узгариши ҳам потенциал узгаришига таъсир этади. Масалан, MnO_4^- / FMn^{2+} нинг потенциалга таъсир таъдиди ((11) OH^- ионларининг концентрациясига боғлиқ:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \frac{f_{MnO_4^-}^8 \cdot f_{H^+}^8}{f_{Mn^{2+}}} \quad (11)$$

Айрим ҳолларда H^+ ва OH^- ионлари Нернст тенгламасига кирмаса ҳам эритманинг кислоталилиги потенциалга таъсир курсатади. Бу эритма кислоталилигининг оксидланиш-Қайтарилиш реакциясида иштирок этадиган ионлар мавжуд шаклига эритмадаги гидролитик жараёнларни ёки бошқа кимёвий мувозанатларни кучайтириш ёки камайитириш билан таъсир этишдир.

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



ва Нернст тенгламасига 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 куплаб келтириш мумкин.

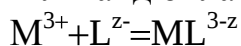
Шунинг учун редокс потенциални Нернст тенгламаси орқали ҳисоблашда, эритмадаги кислота асосли ва бошқа мувозанатларни инобатга олган ҳолда ионларнинг мувозанат концентрацияларини ҳисобланиши мос келиши керак.

БошҚа мувозанатлардан купроҚ амалий ахамиятга эга булганлари координацион ва кам эрувчан бирикмаларнинг хосил булишидир. Комплекс хосил булиш эффектини куриб чиҚайлик.

Масалан $M^{3+}FM^{2+}$ редокс жуфтнинг системада комплекс хосил булмаганда 25^0C даги потенциалли

$$E_{M^{3+}/M^{2+}} = E_{M^{3+}/M^{2+}}^o + 0.059 \lg \frac{a_{M^{3+}}}{a_{M^{2+}}} \quad (15) \text{ булади.}$$

L лиганд билан комплекс хосил булганда M^{3+} ионнинг активлиги камаяди:



âà Қóëëäääëââ òáíã áúëääè.

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

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

$M^{2+} L^{z-}$ áëëáí êîïëäêñ ùîñëë Қëëíàéëëääí áúëñëí.

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

$$E_{M^{3+}/M^{2+}} = E_{M^{3+}/M^{2+}}^o + 0.059 \lg \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{M^{2+}} \cdot a_{L^{z-}} \cdot \beta_{ML}} = E_{ML^{3-z}/M^{2+}}^o + 0.059 \lg \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{M^{2+}} \cdot a_{L^{z-}}}$$

$$\text{бунда} \quad E_{ML^{3-z}/M^{2+}}^o = E_{M^{3+}/M^{2+}}^o - 0.059 \lg \beta_{ML} \quad (16)$$

(16) тенгламадан куринадики комплекснинг барҚарорлиги Қанчалик катта булса, стандарт потенциал шунчалик куп узгаради. Масалан, $Fe^{3+}FFe^{2+}$ жуфт учун системада этилендиаминтетрасирка кислотаси иштирок этса, бу жуфтнинг стандарт потенциалли (16 тенглама орҚали хисоблаганда)

$$E_{FeY}^o - FFe^{2+} = E_{Fe^{3+}FFe^{2+}}^o - 0.059 \lg \beta_{FeY} = 0.77 - 0.059 \cdot 25.1 = -0.71 \text{ в.}$$

FeY^- комплекснинг хосил булиши $Fe^{3+}FFe^{2+}$ жуфтнинг стандарт потенциаллини кескин камайтириб юборар экан. Айтиш мумкинки, комплекс хосил булиш хисобига эритмада $Fe^{3+}FFe^{2+}$ урнига янги редокс жуфт $FeY^- FFe^{2+}$ пайдо булади, унинг стандарт потенциалли $Fe^{3+}FFe^{2+}$ стандарт потенциаллининг Қиймати билан боғлиҚ [(16) тенглама].

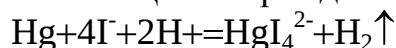
Комплекс хосил Қилиш эффектининг 2 чи мисолини куриб утайлик.

$Hg^{2+}FHg$ жуфти стандарт потенциалининг Г ионларининг иштирокида узгаришини куриб утайлик. $Hg^{2+}FHg$ жуфтининг стандарт потенциалли $E_{Hg^{2+}FHg}^o = 0.85 \text{ в}$ га тенг, шунинг учун минерал кислоталарда симоб метали водород (H_2) ажратиб эримади. Г ионлари мул миҚдорда булганда симоб барҚарор комплекс HgI_4^{2-} ион хосил Қилади $\lg \beta_{HgI_4^{2-}} = 30.0$. Бу

Қийматларни (16) тенгламага Қуйиб ечсак:

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

$\text{HgI}_4^{2-}/\text{Hg}$ жуфтининг стандарт потенциали нульдан кичик булади, шунинг учун I^- ионлари иштирокида Hg метали минерал кислоталарда водород (H_2) газини ҳосил қилиб эрийди:



Редокс системаларда потенциалга ва реакциянинг йуналишига кам эрувчан бирималарнинг ҳосил булиши сезиларли таъсир курсатади.

Бунга мисол қилиб Cu^{2+} ва I^- ионларининг узаро таъсир реакциясини келтиришимиз мумкин. $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$
 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ жуфтнинг стандарт потенциали $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,159\text{В}$ га тенг. I_2/I^- жуфтиники эса $E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,536\text{В}$. Бу икки потенциалнинг сон қийматини таққослаш курсатадики, Cu^{2+} ионлари I^- билан қийин эрувчан бирикма ҳосил қилади (CuI), ва эритмадаги Cu^+ ионлари мувозанат концентрациясини кескин камайтиради ($\text{ЭК}_{\text{CuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$).

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

Нернст тенгламасига қўйсак:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{I}^-}^2}{\text{ЭК}_{\text{CuI}}} =$$

$$= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - 0,059 \lg \text{ЭК}_{\text{CuI}} + 0,059 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{I}^-}^2 = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{I}^-}^2$$

Бунда $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - 0,059 \lg \text{ЭК}_{\text{CuI}}$;

$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}$ нинг сон = иймати

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - 0,059 \lg \text{ЭК}_{\text{CuI}} = 0,159 - 0,059 \cdot (-11,96) =$$

$$0,159 + 0,059 \cdot 11,96 = 0,865\text{В}$$

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

4.3. Оксидланиш - Қайтарилиш реакцияларининг мувозанат константалари.

Реакциянинг йуналишини оксидланиш-Қайтарилиш жуфтларининг потенциалига қараб аниқлаш мумкин. Бироқ мувозанатни ҳисоблаш учун мувозанат константалари қийматларидан фойдаланиш қулайроқдир.

Оксидланиш - Қайтарилиш реакциясини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Бу реакциянинг мувозанат константаси қуйидагича ифодаланади:

$$K = \frac{a_{\text{OX}_1}^{\gamma_3} \cdot a_{\text{red}_2}^{\gamma_4}}{a_{\text{red}_1}^{\gamma_1} \cdot a_{\text{OX}_2}^{\gamma_2}} \quad (18)$$

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

$$E_{OX_2/red_2} = E_{OX_2/red_2}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX_2}^{\gamma_2}}{a_{red_2}^{\gamma_4}} \quad (19)$$

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

п- оксидланиш-Қайтарилиш реакциясида иштирок этадиган электронлар сони:

γ-шу реакциялардаги стехиометрик коэффициентлар.

Мувозанат ҳолатида иккала ярим жуфтларнинг потенциаллари узаро тенг бўлади:

$$E_{ox2Fred2} = E_{ox1Fred1}, \quad (21)$$

Қийматларини урнига қўйсак:

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

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

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

$$Fn(E_{OX_2/red_2}^o - E_{OX_1/red_1}^o) = RT \cdot 2.303 \lg \frac{a_{OX_1}^{\gamma_3} \cdot a_{red_2}^{\gamma_4}}{a_{red_1}^{\gamma_1} \cdot a_{OX_2}^{\gamma_2}}$$

lg остидаги сон К га тенг, у ҳолда:

$$Fn(E_{OX_2/red_2}^o - E_{OX_1/red_1}^o) = 2.303RT \lg K$$

$$\lg K = \frac{n(E_{OX_2/red_2}^o - E_{OX_1/red_1}^o)}{2.303RT} \quad (23)$$

$$\text{ёки } 25^\circ \text{C да } \lg K = \frac{n(E_{OX_2/red_2}^o - E_{OX_1/red_1}^o)}{0,059} \quad (24)$$

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

$$\lg K = \frac{n(E_{OX}^o - E_{red}^o)}{2.303RT} \quad (25)$$

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

E°_{ox} ва E°_{red} - айни реакцияда иштирок этадиган оксидловчи ва Қайтарувчи жуфтларнинг стандарт потенциаллари.

(26) - тенгламадан куринадики потенциаллар фарқи Қанчалик катта булса (дастлабки оксидловчи ва Қайтарувчи потенциаллари фарқи) реакциянинг мувозанат константаси шунча катта булади ва реакция шунчалик чапдан унга боради.

Буни конкрет мисолда куриб утайлик:

Масалан: $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

реакциянинг мувозанат константасини хисоблайлик:

$\text{MnO}_4^-/\text{FMn}^{2+}$ жуфтнинг стандарт потенциали $E^\circ_{\text{MnO}_4/\text{FMn}^{2+}}=1,51\text{В}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ жуфтнинг стандарт потенциали $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}=0,77\text{ В}$ (26) тенгламага Қуйиб ечсак:

$$\lg K = \frac{F(E_{окс}^o - E_{кай}^o)}{0.059} = \frac{5(E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^o - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o)}{0.059} = \frac{5(0.51 - 0.77)}{0.059} = 62.71$$

Демак Fe^{2+} нинг MnO_4^- аэеаі іѣѣаіаіеø ѓааеөеүѣе аіаеёе æеуаөааі іѓеѓеаа÷а аіѓаае.

ЮҚоридагилардан куринадики оксидланиш-Қайтарилиш реакцияларининг мувозанат константаси мувозанатдаги моддалар концентрациясини аниқлашга имкон беради.

Редокс система-оксидланиш-Қайтарилиш системаси.

Стандарт потенциал-ярим реакциянинг ҳамма иштирокчилари

стандарт ҳолатда булган (активликлари 1 га тенг булганда), яъни эритилган моддалар гипотетик 1 моляр булгандаги системанинг потенциалли.

Ярим элемент-берилган модданинг оксидланган ва Қайтарилган шакллари системаси.

Редокс жупт-оксидланиш-Қайтарилиш жупти.

Саволлар

1. Электрод реакцияларида иштирок этаётган моддалар концентрациясининг редокс потенциалига таъсири Қандай тенглама орҚали аниҚланади?
2. Оксидланиш-Қайтарилиш потенциалига H^+ ва OH^- ионлари концентрацияси Қандай таъсир курсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг. (Нернст тенгламасига киргандаги ва кирмагандаги таъсирларни эътиборга олган ҳолда).
3. Ёнаки жараёнларнинг бориши оксидланиш-Қайтарилиш реакциясига Қандай таъсир курсатади?
4. Нима учун I^- иштирокида симоб метали минерал кислоталарда водород газини ҳосил қилиб эрийди?

5. Редокс системаларда потенциалга ва реакциянинг йуналишига комплекс бирикманинг ва Қийин эрувчан бирикманинг хосил булиши Қандай таъсир курсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.
6. Бошланғич оксидловчи ва Қайтарувчининг потенциаллари фарқининг катта-кичиклиги мувозанат константаси Қийматига ва реакциянинг йуналишига Қандай таъсир курсатади?
7. 0,3 М чумоли кислота эритмасидаги водород электрод потенциалини хисобланг. Жавоб: 0,13 В
8. Агар эритмага туширилган водород электрод потенциаллари 0,688 В га тенг булса, Na_2CO_3 концентрацияси (моль/л) нимага тенг булади? Жавоб: 0,1 моль/л.
9. Ушбу реакцияларнинг оксидланиш- Қайтарилиш мувозанати константасини хисобланг.
 - а) $\text{HNO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - б) $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^- \leftrightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2$
 - в) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$

Асосий адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн1. Основы аналитической химии. М. «Высшая школа» 1999 г. с. 185-191.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-Қисм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 127-142 бетлар.
3. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 139-150.
4. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1978 г. с. 202-214.
5. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с. 133-145.
6. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г. с. 82-88.

Қушимча адабиётлар

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т1 М. «Химия». 1977 г, С. 94-102.

Маъруза 11

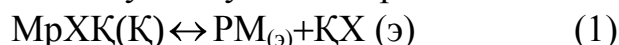
Бу маърузада уз чукмаси билан динамик мувозанатдаги системалар, эрувчанлик купайтмаси, чукиш ва эриш жараёнига массалар таъсири Қонунининг Қулланилиши, эрувчанлик купайтмалари ва улар орасидаги боғланиш, эрувчанлик купайтма ва эрувчанлик орасидаги боғланиш, эрувчанлик купайтмаси ва Гиббснинг стандарт энергиясининг узгариши, чуқманинг тушиш шароити, бир исмли ионнинг ва бегона исмли ионларнинг таъсири ҳақида суз юритилади.

V ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТ

5. ЧУКИШ ВА ЭРИШ ЖАРАЁНИГА МАССАЛАР ТАЪСИРИ ҚОНУНИНИНГ ҚУЛЛАНИЛИШИ

5.1. Эрувчанлик купайтмаси.

Кам эрувчан $MrXg$ бирикма уз туйинган эритмаси билан мувозанатда булади ва унда туйинган эритма диссоциланган булади.



(K) - Каттиқ : (э) - эриган

Мувозанат константаси:

$$K_{MrXq}^o = \frac{a_M^p \cdot a_X^q}{a_{MrXq}} \quad \text{Каттиқ модданинг активлиги доимий булгани учун}$$

уни константага бириктирилиши мумкин:

$$K_{MrXK}^o \cdot a_{MrXK} = a_M^p \cdot a_X^K = \Delta K^o \quad (2)$$

Бундай усул билан ҳосил Қилган мувозанат константа эрувчанлик купайтмаси дейилади ва ΔK^o билан ифодаланади.

ΔK^o - Термодинамик ЭК дейилади.

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

$$\Delta K^o = a_M^p \cdot a_X^K = [M]^p [X]^K \cdot f_M^p f_X^K \cdot K_{ЭК} \cdot f_M^p f_X^K$$

$[M]^p \cdot [X]^K = \Delta K$ - концентрацион эрувчанлик купайтмаси дейилади. Унинг ион кучи билан боғлиқлиги Қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

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

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

$\mu \ll 0$ булганда $\Delta K \approx \Delta K^o$ га MrX_K туйинган эритманинг эрувчанлиги S моль/л билан ифодаланади. Бу эритмада ионлар концентрацияси Қуйидагига тенг:

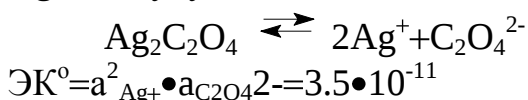
$[M] = pS$; $[X] = qS$, буларни ЭК Қийматига Қуйсак

$$\Delta K = [pS]^p \cdot [qS]^q = p^p \cdot q^q \cdot S^{p+q} \quad (5)$$

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

(5) ва (6) нисбатлардан эрувчанлик буйича ΔK ни ва аксинча ЭК маълум булса эрувчанликни ҳисоблаш мумкин. Масалан:

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



(6) тенгламадан эрувчанликни топиш мумкин:

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

$$\mu = 0.6; \lg \text{ЭК}^0 = -10.46$$

$$\lg \text{ЭК} = -10.46 + (2 \cdot 1^2 + 1 \cdot 2^2) 0.509 \left(\frac{0.6^{\frac{1}{2}}}{1 + 0.6^{\frac{1}{2}}} - 0.2 \cdot 0.6 \right) = -9.49$$

Антилогарифласак : $3.2 \cdot 10^{-10}$ былади.

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

Ион кучи $\mu=0.6$ га тенг булганда эритмада $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг ЭК си, ион кучи 0 га тенг булгандагига Қараганда 1 тартибга ортди. Тузнинг эрувчанлиги эса 2 мартадан купроқ ортган.

5.1.1.Чуктиришда эрувчанлик купайтмаси ва Гиббснинг стандарт энергиясининг узгариши.

ЭК эриш жараёнининг мувозанат константасидир.

Чукманинг хосил булиш жараёни эриш жараёнининг тескарисидир, шунинг учун чукиш жараёнининг константаси ЭК га тескари булган катталикдир ва у $1/\text{ЭК}^0$ га тенг.

Чукманинг хосил булишида Гиббс стандарт энергиясининг узгариши кам эрувчан бирикма ЭКси билан Қуйидаги тенглама орҚали ифодаланади:

$$\Delta G^0 = -RT \ln 1/\text{ЭК}^0 = RT \ln \text{ЭК}^0$$

$$\Delta G^0 \text{ катталикни } \Delta G^0 = \sum \Delta fG^0_{\text{реакция махсулоти}} - \sum \Delta fG^0_{\text{дастлабки модда}}$$

формула орҚали хисобланиб ва маълумотномадаги термодинамик катталиклардан фойдаланиб ЭК⁰ ни хисоблаш мумкин.

$\lg G^0 = \Delta G^0 / 2.303RT$ (яъни $\Delta G^0 = RT \ln \text{ЭК}^0$ дан $\ln \text{ЭК}^0 = \Delta G^0 / RT$, натурал логарифМни унли логарифмга айлантирсак $2.303 \lg \text{ЭК}^0 = \Delta G^0 / RT$; ёки $\lg \text{ЭК}^0 = \Delta G^0 / 2.303RT$ булади).

5.1.2 Чукманинг тушиш шароити.

Туйинган эритманинг ионлар активликлари (концентрациялари)ни тегишли даражада доимий саҚлаш хоссасига эрувчанлик купайтмаси Қоидаси дейилади.

ЭК Қоидасига мувофиҚ тегишли даражада ионлар активликлари купайтмаси берилган хароратда жадвалдаги ЭК⁰ Қийматидан катта булган эритмаларнинг булиши мумкин эмас.

Агар ионлар активликлари тегишли даражаларда E° дан катта булса, у холда чукма хосил булади ва эритмадаги ионлар концентрацияси E° Қоидасига мувофиқ равишда жавоб берадиган Қийматгача камаяди. Шундай Қилиб, чукманинг тушиш шароити берилган эритмада эрувчанлик купайтмасининг жадвалдаги Қийматидан катта булишидир.

E° Қоидасидан фойдаланиб чукмаларнинг тушиш шароитини, эришини ва эритмадаги бошқа реакцияларнинг бориш шароитларини назарий асослаш мумкин.

Маълум бир берилган концентрацияли эритмалар бир-бирига Қушилганда чукмалар хосил булиш-булмаслигини олдиндан билиш мумкин. Масалан, бир хил хажмдаги 0,02М $BaCl_2$ ва Na_2SO_4 эритмалари аралаштирилганда, суюлтириш хисобига ионлар концентрацияси 2марта камаяди ва $[Ba^{+2}]=[SO_4^{2-}]=0.01$ моль/л ни ташкил этади. Уларнинг купайтмаси

$$1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ К } 1,0 \cdot 10^{-4}$$

га тенг булади. Бу Қиймат $BaSO_4$ E° Қийматидан ($E_{BaSO_4}^{\circ} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) жуда каттадир, шунинг учун 0,02М $BaCl_2$ ва Na_2SO_4 аралаштирилганда $BaSO_4$ чукмаси хосил булади. E° Қоидасига мувофиқ, E° ифодаси Қийматига кирадиган ионлардан бирининг концентрацияси ортса иккинчисининг концентрацияси камаяди ва аксинча.

Бир исмли ионларнинг таъсири купгина миқдорий чуқтириш ва ажратиш методларининг асосида ётади ва аналитик кимёда кенг Қулланилади. Масалан, $Ag_2C_2O_4$ нинг эрувчанлигига бир исмли ионнинг таъсирини куриб чиҚайлик. Эритмада $Na_2C_2O_4$ нинг концентрацияси 0,2моль/л булсин. 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 $Ag_2C_2O_4$ нинг E° си $E^{\circ}(Ag_2C_2O_4) = 3,2 \cdot 10^{-10}$ га тенг. Мувозанат концентрацияларнинг ифодаларини E° га Қуйиб ечамиз:

$$[Ag^+] = X; [C_2O_4^{2-}] = 0.2 + 1/2 X$$

$$E^{\circ} = [Ag^+]^2 [C_2O_4^{2-}] = X^2 (0.2 + 1/2 X)$$

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

$$E^{\circ}(Ag_2C_2O_4) = X^2 \cdot 0.2; \text{ ёки қийматини қуйсак } 3,2 \cdot 10^{-10} = 0.2 \cdot X^2 \quad X^2 = 3,2 \cdot 10^{-10} / 0.2$$

$$[Ag^+] = X = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-10}}{0.2}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Худди шундай ион кучига эга булган эритмада бир исмли ион булмагандагига нисбатан $Ag_2C_2O_4$ нинг эрувчанлиги 0,2М $Na_2C_2O_4$ иштирокида 10 марта камаяди, яъни:

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

Бундан куринадики ион кучига нисбатан бир исмли ион сезиларли даражада катта таъсир курсатади. ЭК Қоидаси чуқутирувчи ион концентрациясини ҳам ҳисоблашга имкон беради, бунда чуқутириладиган 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 то-пайлик. ЭК Қоидасига мувофиқ

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = EK_{BaSO_4}$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{EK_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1.1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}} = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

яъни, агар $[Ba^{2+}] \geq 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л булса, у ҳолда

$[SO_4^{2-}] \leq 1.1 \cdot 10^{-6}$ моль/л булади

Гетероген система-икки ва ундан ортиқ жинсли система.

Фаза-гетероген системанинг бир-биридан чегара сиртлар билан
ажралган айрим Қисмлари.

Чукманинг тушиш шароити-бу берилган эритмада Қийин эрув-
чан бирикма эрувчанлик купайтмаси-
нинг жадвалдаги Қийматидан катта бу-
лиши.

Туз эффекти-Қийин эрувчан бирикмалар эрувчанлигига бегона
исмли ионлар таъсири.

Саволлар

1. Қандай системалар гетероген системалар дейилади?
2. Термодинамик эрувчанлик купайтмаси (EK^0) деб нимага айтилади ва у Қандай омилларга боғлиқ булади?
3. Термодинамик эрувчанлик купайтмаси (EK^0) билан концентрацион эрувчанлик купайтмаси орасида Қандай боғланиш мавжуд ва концен-трацион ЭК га Қандай омиллар таъсир курсатади?
4. Қийин эрувчан бирикманинг эрувчанлиги ва эрувчанлик купайтмаси орасида Қандай боғланиш мавжуд?
5. Қандай эритмалар туйинган эрималар дейилади?
6. Қийин эрувчан бирикма эритмасига бир исмли ион Қандай таъсир кур-сатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.
7. Эрувчанлик купайтмасига бегона ионларнинг киритилиши Қандай таъсир курсатади?
8. Бир хил ион кучига эга булган бир исмли ва бегона ионларнинг эрувчан-лик купайтмасига таъсири Қандай булади? Жавобингизни изохланг.
9. Қийин эрувчан бирикмаларнинг эрувчанлигига эритманинг мухити ва харорат Қандай таъсир этади?
10. $Fe(OH)_3$ нинг эрувчанлиги $2,0 \cdot 10^{-8}$ г/л га тенг булса, унинг эрувчанлик купайтмасини аниқланг.

$\text{ЭК}_{\text{PbSO}_4}^0 = 1.6 \cdot 10^{-8}$; $\text{ЭК}_{\text{PbI}_2}^0 = 1.1 \cdot 10^{-9}$ га тенг. Бу тузларнинг эрувчанликларини моль/л ва г/л ларда хисобланг. Нима учун эрувчанлик купайтмаси кичик булган PbI_2 тузининг эрувчанлиги PbSO_4 никига нисбатан катта?

Асосий адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн1 Основы аналитической химии. М. «Вушшая школа» 1999 г. с. 192-196.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-Қисм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 101-105 бетлар.
3. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 110-120.
4. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с. 75-88.
5. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан Қилинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «Ўқитувчи» 1976 й. 159-185 бетлар.

Қушимча адабиётлар

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т1. М. «Химия». 1977 г, с.64-69.

Маъруза 12

Бу мавзуда кам эрувчан бирикма тула диссоциланмагандаги эрувчанлик купайтмаси, анорганик ва органик чуқтирувчилар хақида, бундай тузларнинг эрувчанлиги, шартли эрувчанлик купайтма, ёнаки реакция коэффициенти, шартли ЭК'нинг турли рН Қийматларида жуда оддий боғланиши, α -коэффицентни турли рН Қийматлари учун олдиндан хисоблаш мумкинлиги хақида суз юритилади.

5.1.3. Кам эрувчан бирикма тула диссоциланмагандаги эрувчанлик купайтмаси

Агар кам эрувчан бирикма тула диссоциланмаса, яъни эритмада ионлар билан диссоциланмаган молекулалар ёки тула диссоциланмаган молекулалар булади. бу купинча анорганик ион билан органик реагентларнинг берган бирикмалари (8-оксихинолин, ДМГ ва хок.) ва шу билан бирга купгина сульфидлар, айрим галогенидлар ва бошқа бирикмалардир. Тула диссоциланмаган МА бирикманинг эриши Қуйидаги схема буйича боради:

$$S_{\text{МА}} = [\text{МА}] + [\text{М}^+] = [\text{МА}] + [\text{А}^-] \quad \text{ёки}$$

$$S_{\text{МА}} = [\text{МА}] + \text{ЭК}_{\text{МА}} / [\text{А}^-] = [\text{МА}] + \text{ЭК}_{\text{МА}} / [\text{М}^+] \quad (8)$$

Агар $\beta_{\text{МА}}$ -МА нинг барқарорлик константаси булса, у холда $[\text{МА}] = \beta_{\text{МА}} \cdot [\text{М}^+][\text{А}^-] = \beta_{\text{МА}} \cdot \text{ЭК}_{\text{МА}}$ (9)

(9)ни (8) га Қуйсак:

$$S_{MA} = \beta_{MA} \cdot \text{ЭК}_{MA} + \text{ЭК}_{MA} / [A^-] = \beta_{MA} \cdot \text{ЭК}_{MA} + \text{ЭК}_{MA} / [M^+] \quad (10)$$

булади. Бу тенгламадан куринадики тула дисоциланмайдиган МА бирикманинг эрувчанлиги $\beta_{MA} \cdot \text{ЭК}_{MA}$ дан кичик булмайди. Эритмада бир исмли ионнинг концентрацияси оширилганда МА бирикманинг эрувчанлиги $\beta_{MA} \cdot \text{ЭК}_{MA}$ Қийматига интилади. Масалан, AgCl нинг Қуйи эриш чегараси Қуйидагига тенг: $S_{\text{AgCl}} = \beta_{\text{AgCl}} \cdot \text{ЭК}_{\text{AgCl}} = 1,1 \cdot 10^3 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Кам эрувчан бирикманинг туйинган эритмасида кучли кислота билан хосил Қилган диссоциланмаган молекулалари концентрацияси одатда 2-3% дан ошмайди. Бироқ органик чуқтирувчили (ва бошҚа) бирикмаларда эрувчанлик деярли диссоциланмаган молекулалар концентрацияси билан аниҚланади (чуқтирувчини озроҚ олинганда).

Маълумки, Fe^{3+} нинг окс. билан берган кам эрувчан бирикмасида (FeL_3 , бунда L 8-оксихинолин) $\text{ЭК}_{\text{Fe(окс)3}} = 3,1 \cdot 10^{-44}$, $\beta_{\text{FeL3}} = 8,0 \cdot 10^{36}$ Бундан (9) тенглама буйича

$$[\text{Fe(окс)}_3] = 3,1 \cdot 10^{-44} \cdot 8 \cdot 10^{36} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

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

5.1.4. Шартли эрувчанлик купайтма.

ЭК Қоидасини амалиётга Қулланилишини кам эрувчан бирикма ионларининг турли реакцияга киришиши купчилик холларда Қийинлаштиради. Кучсиз кислота анионлари (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , S^{2-} ва хок.) ва купчилик катионлар (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} ва хок.) кислота-асосли узаро таъсир реакцияларига киришиши мумкин, катионлар эритмадаги анионлар ёки лигандлар билан координацион бирикмалар хосил Қилиши, кам эрувчан бирикма тула диссоциланмаслиги мумкин ва хок.

Бу жараёнлар натижасида ионлар концентрацияси ва тузлар эрувчанлиги орасидаги (5) типдаги оддий нисбатлар бузилади.

Бундай системадаги мувозанатни хисоблаш учун шартли ЭК' дан фойдаланиш мумкин.

Шартли ЭК деб кам эрувчан бирикма катиони хамма формалари йиғинди концентрацияларининг шу бирикма аниони хамма формалари йиғиндиси концентрациялари купайтмасига айтилади. Бунда ионлар концентрациялари шу ионлар стехиометрик коэффицентларига тенг даражада булиши керак. Шартли ЭК' хаҚийҚиси билан Қуйидагича нисбатда боғланган:

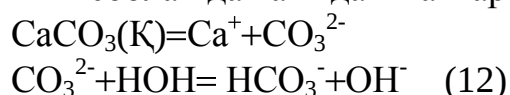
$$\text{ЭК}' = \text{ЭК} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_X \quad (11)$$

бунда α -ёнаки реакция коэффиценти (бу коэффицентлар худди комплекс хосил булиш реакциясида хисобланган α - коэффицентдек хисобланади).

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

Эриш реакциясида ёнаки реакцияларнинг бориши чуқманинг эришини тезлаштиради, яъни эриган модданинг йиғинди концентрациясининг ортишини ҳисоблашни мураккаблаштиради.

Турли ҳисоблашлар учун (5) типдаги нисбатларни бевосита Куллашни Қийинлаштирадиган сабаблардан бири кам эрийдиган бирикма ионларнинг сув билан протолитик узаро таъсиридир. Масалан, CaCO_3 нинг ЭКсини ҳисоблашда камида 2 та жараёни эътиборга олиш зарур:



Ca^{2+} ионининг сув билан протолитик реакцияси жуда оз шунинг учун уни ҳисобга олмаса 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.

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

$$\begin{aligned}[\text{H}^+] &= [\text{H}^+] = -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_B}{2}\right)^2 + K_B \cdot C_B^0} \\ [\text{H}^+] &= [\text{H}^+] = -1,05 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(1,05 \cdot 10^{-4})^2 + 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 1,15 \cdot 10^{-4}} = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}\end{aligned}$$

Бундан

$$[\text{CO}_3^{2-}] = S - [\text{HCO}_3^-] = 1,15 \cdot 10^{-4} - 8,2 \cdot 10^{-5} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

CaCO_3 нинг ЭКси Қуйидагига тенг бўлади

$$\text{ЭК}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot 3,3 \cdot 10^{-5} = 3,8 \cdot 10^{-9}.$$

Бу натижалар асосида CaCO_3 нинг шартли ЭК' сини ҳисоблаш мумкин, CO_3^{2-} ионнинг α -коэффициентини Қуйидаги формула орқали ҳисобланади:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \quad (3)$$

$[\text{H}^+]$ ионининг концентрациясини ҳисоблаймиз:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{8,2 \cdot 10^{-5}} = 1,22 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л } \quad \text{ва} = \text{ийматини } (3) \text{ тенгламага}$$

$$= \text{БЯМИЗ } \alpha_{CO_3^{2-}} = 1 + \frac{1,22 \cdot 10^{-10}}{4,8 \cdot 10^{-11}} + \frac{(1,22 \cdot 10^{-10})^2}{4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}} = 3,54$$

CaCO₃нинг шартли ЭК' си

$$ЭК'(\text{CaCO}_3) = ЭК \cdot \alpha(\text{CO}_3^{2-}) = 3,80 \cdot 10^{-9} \cdot 3,54 = 1,35 \cdot 10^{-8}$$

У эрувчанлик билан Қуйидагича боғланган:

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{ЭК'_{\text{CaCO}_3}} \quad (4)$$

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{1,35 \cdot 10^{-8}} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

ЭК'нинг афзалликларидан бири бу Қийматнинг турли рН Қийматларида эрувчанлик билан жуда оддий боғланишидир.

α-коэффициентларнинг мураккаб ҳисобланишлари турли рН Қийматлари учун олдиндан ҳисобланиб жадвалга киритилиши ва турли ҳисоблашларда фойдаланилиши мумкин.

Кам эрувчан бирикма тула диссоциланмагандаги эрувчанлик купайтма-кам эрувчан бирикма эриган Қисмининг диссоциланмаган ҳолда булгандаги эрувчанлик купайтма.

Шартли эрувчанлик купайтма (ЭК')-кам эрувчан бирикма ка-

тиони ҳамма шакллари йиғинди концентрацияларининг шу бирикма аниони ҳамма шакллари йиғинди концентрациялари купайтмаси.

Гомоген система-бир жинсли система.

α-коэффициент-ёнаки реакция коэффициенти (ёнаки

реакцияларнинг ЭК га таъсирини ҳисобга олувчи коэффициент).

Саволлар

1. Тула диссоциланмайдиган бирикманинг эрувчанлиги ва эрувчанлик купайтмаси орасидаги боғланишни курсатинг.
2. Қандай чуқтирувчилар купинча эритмада диссоциланган ҳолда булади?
3. Чуқманинг тула чуқишига Қандай ёнаки жараёнлар таъсир курсатади?
4. Шартли эрувчанлик купайтмаси деб нимага айтилади ва унга Қандай омиллар таъсир курсатади?
5. Кам эрувчан бирикмага эритувчи молекулалари таъсирини Қандай изохлайсиз?
6. Шартли эрувчанлик купайтмасига эритманинг мухити Қандай таъсир курсатади?

7. Ёнаки реакция коэффициенти Қандай жараёнларни уз ичига олади? Ми-сол асосида тушунтиринг.
8. CaC_2O_4 нинг эрувчанлигига 0,1 М KCl эритмаси Қандай таъсир курсатади?(Жавоб: Эрувчанлиги тахминан 3 марта ортади).
9. 0,001 н ли SrCl_2 ва K_2SO_4 тенг хажмли эритмаларида чукма тушадими?
 $\text{ЭК}_{\text{SrSO}_4}^0 = 3.2 \cdot 10^{-7}$
10. AgNO_2 нинг эрувчанлиги 2,22 г/л. Активлик коэффициентларини эъти-борга олган олда $\text{ЭК}_{\text{AgNO}_2}^0$ ни хисобланг.

Асосий адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн1 Основу аналитической химии. М. «Вушшая школа» 1999 г. с. 196-203.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-Қисм. Тошкент «Узбекистон» 1999 й. 105-111 бетлар.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т1. М. «Химия» 1990 г. с. 178-185.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 110-120.
5. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г. с. 88-107.
6. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан Қилинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «УҚитувчи» 1976 й. 185-199 бетлар.

Қушимча адабиётлар

- Крешков А. П. Основу аналитической химии. В 3-х томах. Т1 М. «Химия». 1977 г. с. 69-71.

Мундарижа

Маъруза 1	Кириш.	4
	I Ажратиш ва аниқлаш (сифат анализи) методлари.	7
	1. Сифат анализи методларининг синфланиши, асосий тушунчалари.	7
	1.1. аналитик реакцияларни бажариш усуллари.	8
Маъруза 2	1.2. Реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари. Реакцияларнинг сезилувчанлиги, танлаб таъсир этувчанлиги ва узига хослиги.	12
	1.3. Эритмаларни булиб-булиб ва систематик анализ қилиш.	
	1.3.1. Гурух реагенти.	14
	1.3.2. Сифат анализда катионларнинг классификацияси.	14
		15
Маъруза 3	II Кимёвий мувозанат	19
	2. Кимёвий мувозанатнинг асосий турлари.	19
	2.1. Электродитларнинг эритмадаги активлиги.	
	2.2. Массалар таъсири Қонуни.	19
		20
Маъруза 4	2.3. Кислота-асосли мувозанат.	25
	2.3.1. Кислота-асосли реакциялар. Сувли эритмаларда кислота ва асосларнинг электролитик диссоциацияси. Кислота ва асослар ҳақидаги ҳозирги замон тушунчалари.	25
	2.3.2. Кислота ва асос эритмалари рНини ҳисоблаш.	29
Маъруза 5	2.4. Туз эритмаларида кислота -асосли мувозанат (Гидролиз).	33
	2.4.1. Гидролиз мувозанатини ҳисоблаш.	35
	2.5. Буфер эритмалар.	39
Маъруза 6	III Комплекс бирикмалар эритмаларида мувозанат	
	3. Комплекс бирикмаларнинг асосий тавсифлари.	43
	3.1. Вернернинг координатив назарияси.	
	3.2. Комплекс бирикмаларнинг синфланиши.	43
		45
		47
Маъруза 7	3.3. Комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги.	
	3.3.1. Комплекс бирикманинг шартли барқарорлик константаси.	50
		56
Маъруза 8	3.4. Аналитик кимёда органик реагентлар.	61

Маъруза 9	IV Оксидланиш-Қайтарилиш мувозанати.	69
	4.Оксидланиш-Қайтарилиш реакциялари.	69
	4.1.Оксидланиш-Қайтарилиш реакциялари тенгламалари.	69
	4.2.Оксидланиш-Қайтарилиш потенциаллари.	71
Маъруза 10	4.2.1.Оксидланиш-Қайтарилиш потенциалига кислота-асосли узаро таъсирнинг, комплекс ҳосил Қилиш ва кам эрувчан бирикма ҳосил бўлишининг таъсири.	76
	4.3.Оксидланиш-Қайтарилиш реакцияларининг мувозанат константалари.	78
Маъруза 11	V Гетероген мувозанат	82
	5.Чукиш ва эриш жараёнига массалар таъсири Қонунининг Қулланилиши.	82
	5.1.Эрувчанлик купайтмаси.	82
	5.1.1.Чуктиришда эрувчанлик купайтмаси ва Гиббснинг стандарт энергиясининг узгариши.	83
	5.1.2.Чукманинг тушиш шароити.	84
Маъруза 12	5.1.3.Кам эрувчан бирикма тула диссоциланмагандаги эрувчанлик купайтма.	87
	5.1.4.Шартли эрувчанлик купайтма.	88