

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

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

УМУМИЙ КИМЁ КАФЕДРАСИ

АНАЛИТИК КИМЁ

(маъруза матнлари)

I- қисм

СИФАТИЙ АНАЛИЗ

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

Тузувчи: Доцент **Абдуллаев Ш.Х.**

Такризчи: Доцент **Хожиматов М.Ж.**

Мундарижа

Сызбоши	3	
Маъруза 1	Аналитик кимё фани ва вазифалари	4
Маъруза 2	Сифатий анализ усулларининг синфланиши	10
Маъруза 3	Реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари.	16
Маъруза 4	Кимёвий мувозанат	25
Маъруза 5	Кислота асосли мувозанат	34
Маъруза 6	Туз эритмаларида кислота-асосли мувозанат	44
Маъруза 7	Комплекс бирикмалар эритмаларида мувозанат	61
Маъруза 8	Комплекс бирикмаларнинг бар=арорлиги	70
Маъруза 9	Аналитик кимёда органик реагентлар	85
Маъруза 10	Оксидланиш=айтарилиш мувозанати	97
Маъруза 11	Оксидланиш=айтарилиш потенциалига кислота-асосли ызаро таъсирнинг, комплекс щосил =илиш ва кам эрувчан бирикма щосил былишининг таъсири.	106
Маъруза 12	Гетероген мувозанат	115
Маъруза 13	Кам эрувчан бирикма тыла диссоциланмагандаги эрувчанлик кыпайтмаси	122

Охирги йилларда аналитик кимё фан сифатида катта ызгаришларга юз тутди. Халк хыжалиги материаллари ва мащсулотлари сифатига =ыйилган талабларни ортиши, фан ва техниканинг ривожланиши, атроф мушит мущофазасининг кучайишига зарурат, одам ва хайвонлар хасталиклари диагностикасининг яхшилашга былган эхтиёж амалий кимёвий анализнинг =атор турларини пайдо булишига ва такомиллашишига сабаб былди. Щар бир кимёгар аналитик кимёнинг щозирги замон юту=ларини мукаммал билиши шарт.

Ызбекистон Республикаси Олий ва ырта махсус таълим вазирлиги томонидан тасди=ланган В 440400 -Кимё йыналиши быйича «Аналитик кимё» фани 3- ва 4-семестрларда ы=итилади. Бу фан учун ажратилган маъруза дарслари 78 соатни ташкил =илади.

Ушбу маъруза матнлари олий ы=ув юртлараро илмий методик кегаш тавсиясига асосан Олий ва ырта махсус таълим Вазирлиги томонидан 1997 йилда тасди=ланган намунавий дастурга мос щолда шакллантирилган АДУ услубий кенгашида тасди=ланган ишчи дастур асосида тузилди.

Маъруза матнлари икки =исмга ажратилиб, 1-=исмининг негизини «Сифатий анализ»га оид мавзулар ташкил =илади. Иккинчи =исмида эса, ми=дорий анализнинг кимёвий, физик-кимёвий ва физик усулларига ба\ишланган мавзулар ырин олган.

Режа

1. Аналитик кимё фани.
2. Аналитик кимё фани мощияти ва маъсади.
3. Аналитик кимё фани вазифалари.
4. Асосий тушунчалар.
5. Аналитик кимё фани ривожланишининг таърихи.

Индивидуал бирикма, моддалар аралашмаси ёки бирор материал **кимёвий система** деб таърифланади. Модда ва материаллар таркиби сифатий ва миқдорий тавсифга эга. **Сифатий таркиб** моддада муайян элементлар, ионлар, функционал гуруҳлар ва молекулаларнинг бошқарилиши, шунингдек аралашмадаги индивидуал кимёвий бирикмаларнинг мавжудлигини кўрсатади. **Миқдорий таркиб** моддадаги алоҳида таърипларнинг ёки материалдаги алоҳида моддаларнинг миқдорини ифода қилади. Молекуладаги атомларнинг жойлашиш тартибми ва уларнинг бир-бири билан ёзари кимёвий боғланиши **структура** деб аталади. **Кимёвий система** молекулалар ёки ионлар орасидаги кимёвий боғланишларни таъриф қилади.

Аналитик кимё системаларнинг таркиби ва структурасини аниқловчи усуллар таърифидаги фандир.

Аналитик кимё-кимёвий анализнинг назарий асослари ва усуллари ишлаб чиқарилган, атроф муҳитдаги ҳар қандай объектларнинг элементар кимёвий таркибини, таърипларини аниқлашни таъминлайдиган усуллар таърифидаги фандир. Аналитик кимё-

129

Адабиётлар

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

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

128

1. CaC_2O_4 нинг эрувчанлиги 0,1 М КСI эритмаси таърифида таърипларнинг кўрсатиладими? (Жавоб: Эрувчанлиги таърипларнинг 3 марта ортади).

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

5

идентификациялаш, ми=дорий ани=лаш ва табиатдаги турли элементар объектларнинг, яъни атомлар, ионлар,

молекулалар, функционал гурушлар ва бош=а зарралар **кимёвий структурасини** ани=лайдиган фандир.

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

Аналитик кимё улкан илмий ва амалий ащамиятга эга. Дарща=и=ат, барча щозирги замон кимёси янги аналитик усуллар ва ылчаш техникасининг =ылланиши туфайли тара==ий этди. Физика, биология, геология, минерология, техника фанлари, медицина, фармацевтика, атроф-мущитни ырганиш фанлари ызларининг фундаментал илмий текшириш ишларида аналитик кимёдан кенг кыламда фойдаланади. Хал=хыжалиги мащсулотлари сифатига, космик ва атом энергетикаси саноатининг янада ривожланишига, атроф-мущитни мущофаза =илишга, касалликлар диагностикасини яхшилашга ва щоказоларга былган талабнинг ортиши мавжуд усулларнинг янада такомиллаштирилишини ва ю=ори сезгирликка, **ани=ликка, танлаб таъсир этувчанликка, экспрессликка** эга былган, **автоматлаштириш** мумкин былган янгидан-янги анализ усулларини ишлаб чи=аришни та=азо этади.

Щозирги замон аналитик кимёсининг характерли томони инструментал анализ усулларининг кенг тара==ий этишидир. (Буларага физик-кимёвий ва физик усуллар киради). Бу усуллар ю=оридаги талабларга жавоб беради.

Аналитик кимё фани ривожланишининг =ис=ача тарихи.

6

Айрим кимёвий анализлар жуда =адим замонларда шам маълум эди. Масалан, ыша даврда рудалардан металллар ажратиб олинарди, =отишмалар щосил =илинарди, шиша пишириларди, ысимликлардан доривор моддалар, быё=лар, хушбый моддалар ажратиб олинарди. Мисрда бу нарсаалар

кенг ривожланган эди. Дастлабки ва=тларда сифат анализи баъзи табиий бирикмаларни хусусиятларига =араб ани=лашдан иборат былган эди. Ми=дорий анализ эса аввал текшириш санъати деб аталувчи шаклда пайдо былди, бу йыл билан олтин ва кумуш каби =имматбащо металлларнинг тозалиги ани=ланарди. Бу усуллар умуман олганда, ана шу металлларни ишлаб чи=аришда борадиган асосий жараёнларни такрорлашдан иборат эди.

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

Роберт Бойль (1627-1691) мураккаб моддаларнинг кимёвий жищатдан парчаланмайдиган таркибий =исми-кимёвий элемент ща=идаги тушунчани фанга киритгандан кейин ривожлана бошлади. У ызигача маълум былган сифат реакцияларининг шаммасини тартибга солди ва ызи бир неча реакцияларни тавсия =илиб, «щыл усул» билан =илинадиган анализга асос солди. Жумладан у биринчи марта кислота ва асосларни ани=лашда «индикатор» сифатида ишлатиладиган «лакмус» ва ысимликлардан олинадиган баъзи быё=лардан фойдаланди. У «Кимёвий анализ», «элемент» терминини шам киритган эди. У HCl ни ани=лаш учун AgNO₃ ишлатди. Мис тузларини ани=лаш учун орти=ча ми=дорда аммиак ишлатди ва щоказо.

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

127

$$S_{CaCO_3} = \sqrt{\Delta K'_{CaCO_3}} \quad (14)$$

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

ЭК'нинг афзалликларидан бири бу =ийматнинг турли рН =ийматларида эрувчанлик билан жуда оддий бо\ланишидир.

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

Таянч иборалар

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

Саволлар

4. Тыла диссоциланмайдиган бирикманинг эрувчанлиги ва эрувчанлик кыпайтмаси орасидаги бо\ланишни кырсадинг.
5. +андай чыктирувчилар кыпинча эритмада диссоциланган щолда былади?
6. Чыкманинг тыла чыкишига =андай ёнаки жараёнлар таъсир кырсади?
7. Шартли эрувчанлик кыпайтмаси деб нимага айтилади ва унга =андай омиллар таъсир кырсади?
8. Кам эрувчан бирикмага эритувчи молекулалари таъсирини =андай изошлайсиз?
9. Шартли эрувчанлик кыпайтмасига эритманинг мущити =андай таъсир кырсади?
10. Ёнаки реакция коэффициенти =андай жараёнларни ыз ичига олади? Мисол асосида тушунтириинг.

124

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

5.1.4. Шартли эрувчанлик кыпайтма.

ЭК =оидасини амалиётга =ылланилишини кам эрувчан бирикма ионларининг турли реакцияга киришиши кыпчилик щолларда =ийинлаштиради. Кучсиз кислота анионлари (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , S^{2-} ва щок.) ва кыпчилик катионлар (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} ва щок.) кислота-асосли ызаро таъсир реакцияларига киришиши мумкин, катионлар эритмадаги анионлар ёки лигандлар билан координацион бирикмалар щосил =илиши, кам эрувчан бирикма тыла диссоциланмаслиги мумкин ва щок.

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

Шартли ЭК деб кам эрувчан бирикма катиони щамма формалари йи\инди концентрацияларининг шу бирикма аниони щамма формалари йи\индиси концентрациялари кыпайтмасига айтилади. Бунда ионлар коцентрациялари шу ионлар стехиометрик коэффицентларига тенг даражада былиши керак. Шартли ЭК' ща=ий=иси билан =уйидагича нисбатда бо\ланган: $\text{ЭК}' = \text{ЭК} \cdot \alpha_{\text{М}} \cdot \alpha_{\text{Х}}$ (11)

7

анализи тара==иётида катта юту= былди ва системали анализ =илиш усулига асос солинди.

Сифат анализининг бош=a усули, чунончи **микрорекристаллокопик анализ** XVIII асрда Россияда М. В. Ломоносов (1711-1765) ва айни=са Т. Е. Ловиц (1757-1804)нинг илмий ишлари туфайли вужудга келди. Ловиц адсорбция щодисасини щам очди. Ломоносов 1744 йилда биринчи былиб сифат анализида микроскоп =ыллади ва кристалларнинг шаклига =араб анализ =илинаётган модда таркиби ща=ида хулоса чи=арди. Ломоносов ыз ишларида фильтрлаш, чыктириш, =уритиш ва чыкмаларни тортиш ишларини бажарди. Ломоносов аналитик кимёни тара==ий =илдира бориб, 1756 йилда модда массасининг са=ланиш =онуни исботлади.

Лавуазье (1743-1794) кислород анализи асосида кислород билан ёниш назариясини ишлаб чи=ди ва элементларнинг ми=дорий нисбатлари быйича бир неча кимёвий анализ сериясини, мураккаб аорганик моддаларда ишлаб чи=ди. Шу асосида органик моддаларнинг элемент анализи асосларини яратди. У биринчи былиб щаво ва сувнинг ми=дорий таркибини ани=лади.

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

Француз физиги Гей-Люссак (1778-1850) щажмий (титриметрик) анализни ишлаб чи=ди.

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

8

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

Рус химик аналитиклари асосчиси **Н. А. Метшуткин** (1847-1907) биринчи былиб элементлар аналитик хоссалари уларнинг даврий системадаги ырнига бо\ли=лигини ыратди. У биринчи былиб сифат ва ми=дорий анализдан китоб ёзди (1871) ва аналитик кимё ы=итиш усуликасини ишлаб чи=ди.

Рус химики **Флавицкий** (1848-1917) ионларни ани=лашда реакцияларни «=уру=» усулда ытказишни ишлаб чи=ди.

В. Оствальд (1853-1932) массалар таъсири =онунини аналитик реакцияларни назарий асослаш учун =ыллади.

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

Ми=дорий анлизнинг ривожланиши асосида **Д.Дальтон** (1766-1844) кимёда атом назариясини узил-кесил ыратди. Бу

назария киритилиши ми=дорий анализнинг кейинги ривожланишини тезлаштирди, чунки элементлар атом о\ирликларини имкони борича ты\ри ани=лаш зарурати ту\илган эди. Бу сощада швед кимёгари **И. Берцелиус** (1779-1848)нинг хизмати жуда катта былиб, у 45 та элементнинг атом о\ирлигини жуда ани= (ыша ва=т учун) топди, ми=дорий анализнинг кыпгина янги усулларини ишлаб чи=ди ва эскиларини такомиллаштирди. У органик бирикмаларнинг элементар анализи усулини шам ишлаб чи=ди. кейинчалик бу усулни **Ю. Либих** (1803-1873) ва бош=а олимлар такомиллаштирдилар. Органик реагентларни аналитик кимёда чыктирувчи сифатида биринчи марта **М. А. Илинский** (1856-1951) ва **Л.**

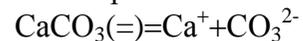
125

бунда α -ёнаки реакция коэффициентини (бу коэффициентлар худди комплекс щосил былиш реакциясида щисобланган α -коэффициентдек щисобланади).

Биро= гомоген системада реакция борганда, реагентларнинг суммар концентрацияси доимий былиб =олади ва ёнаки реакциялар эффекти α - коэффициент билан тыла щисобга олинади.

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

Турли щисоблашлар учун (5) типдаги нисбатларни бевосита =ыллашни =ийинлаштирадиган сабаблардан бири кам эрийдиган бирикма ионларнинг сув билан протолитик ызаро таъсиридир. Масалан, CaCO_3 нинг ЭКсини щисоблашда камида 2 та жараёни эътиборга олиш зарур:



Ca^{2+} ионининг сув билан протолитик реакцияси жуда оз шунинг учун уни щисобга олмаса шам былади. худди

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

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

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

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

124

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

5.1.4. Шартли эрувчанлик кыпайтма.

ЭК =оидасини амалиётга =ылланилишини кам эрувчан бирикма ионларининг турли реакцияга киришиши кыпчилик щолларда =ийинлаштиради. Кучсиз кислота анионлари (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , S^{2-} ва щок.) ва кыпчилик катионлар (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} ва щок.) кислота-асосли ызаро таъсир реакцияларига киришиши мумкин, катионлар эритмадаги анионлар ёки лигандлар билан координацион бирикмалар щосил =илиши, кам эрувчан бирикма тыла диссоциланмаслиги мумкин ва щок.

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

Шартли ЭК деб кам эрувчан бирикма катиони шамма формалари йи\инди концентрацияларининг шу бирикма аниони шамма формалари йи\индиси концентрациялари кыпайтмасига

айтилади. Бунда ионлар коцентрациялари шу ионлар стехиометрик коэффицентларига тенг даражада былиши керак. Шартли ЭК' ша=ий=иси билан =уйидагича нисбатда бо\ланган: ЭК'=ЭК• α_M • α_X (11)

9

А. Чугаев (1873-1922)лар =ылладилар. Бу сощада 1905 йилда диметилглиоксим таъсирида Ni⁺² га тавсия =илинди ва ички комплекс тузларнинг аналитик ырганиш муаммосини Чугаев ол\а сурди. Бу шозир шам актуал муаммолардан биридир.

Томчи усулини **Н. А. Тананаев** (1878-1959) ишлаб чи=ди ва эритмани былиб-былиб анализ =илиб ионларни топишда ундан фойдаланди. Демак, бир-бирига я=ин фанларнинг муваффа=иятлари ва улардан шам кыра ишлаб чи=ариш талаблари аналитик кимёнинг ривожланишини кыпро= тезлаштирди. Турли саноат тармо=ларининг ривожланиши ишлаб чи=аришни кимёвий назорат =илиш. яъни бошлан\ич хом ашё, яриммащсулот ва тайёр машсулот таркибини ани=лаш усулларини такомиллаштиришни талаб =илди. Ишлаб чи=аришнинг мана шундай эштиёжлари-аналитик кимёнинг фан сифатида вужудга келиши ва ривожланишида шал =илувчи роль ыйнайди.

Таянч иборалар.

Кимёвий система, сифатий таркиб, ми=дорий таркиб, структура, кимёвий система, аналитик кимё, идентификациялаш, ми=дорий ани=лаш, кимёвий структура, аналитик кимё вазифалари, кимёвий, физик-кимёвий физикавий усуллар, ани=лик, танлаб таъсир этувчанлик, экспресслик, автоматлаштириш, аналитик кимё ривожланиши, микрокристаллокопик анализ.

Саволлар

1. Аналитик кимё нимани ырганади ва =ачондан фан сифатида шакллана бошлади?
2. «Шыл усул» билан =илинадиган анализга ким асос солган?

10

3. +айси олимларнинг ишлари туфайли микрокристаллокопик анализ вужудга келди ва бу олимларнинг яна =андай ишларини биласиз?
4. Металларни эритмалардан гурушлари билан ажратиш ор=али кимлар томонидан систематик анализ вужудга келди?
5. Газ анализининг асосчиси ша=ида нималарни биласиз? Бу олим томонидан =андай газларнинг ажратиб олиниши флогистон назариясининг барбод былишига олиб келди?
6. Д. Дальтон, М. Берцелиус, Гей-Люссак, Либихларнинг ишлари ша=ида нима дея оласиз?
7. Сифат ва ми=дор анализига доир «Аналитик кимё» классик =ылланмасы биринчи нашрининг муаллифи ким ва бу китоб =ачон чоп этилган?
8. Томчи усулининг муаллифи ким ва унинг мазмуни нимадан иборат?
9. Аналитик кимёда органик реагентларни чыктирувчи сифатида =ыллаган олимлардан кимларни биласиз ва улар ыз даврида яна =андай долзарб муаммоларни ол\а сурдилар?
10. Аналитик кимёнинг хал= хыжалиги, саноат, =ишло= хыжалиги, медицина, атроф-мушит объектлари ва бош=а социалардаги ащамияти нималардан иборат?

Маъруза 2

СИФАТ АНАЛИЗИ УСУЛЛАРИНИНГ СИНФЛАНИШИ

РЕЖА

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

3. Шартли эрувчанлик кыпайтма, ёнаки реакция коэффициенти

4. Шартли ЭК'нинг турли рН =ийматларида бо\ланиши

Агар кам эрувчан бирикма тыла диссоциланмаса, яъни эритмада ионлар билан диссоциланмаган молекулалар ёки тыла диссоциланмаган молекулалар былади. бу кыпинча анорганик ион билан органик реагентларнинг берган бирикмалари (8-оксихинолин, ДМГ ва щок.) ва шу билан бирга кыпгина сульфидлар, айрим галогенидлар ва бош=а бирикмалардир. Тыла диссоциланмаган МА бирикманинг эриши =уйидаги схема быйича боради: $S_{MA}=[MA]+[M^+]=[MA]+[A^-]$ ёки

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

Агар β_{MA} -МА нинг бар=арорлик константаси былса, у щолда $[MA]=\beta_{MA}\cdot[M^+][A^-]=\beta_{MA}\cdot EK_{MA}$ (9)

(9) ни (8) га =ыйсак:

$S_{MA}=\beta_{MA}\cdot EK_{MA}+\frac{EK_{MA}}{[A^-]}=\beta_{MA}\cdot EK_{MA}+\frac{EK_{MA}}{[M^+]}$ (10) былади. Бу тенгламадан кыринадики тыла диссоциланмайдиган МА бирикманинг эрувчанлиги $\beta_{MA}\cdot EK_{MA}$ дан кичик былмайди. Эритмада бир исмли ионнинг концентрацияси оширилганда МА бирикманинг эрувчанлиги $\beta_{MA}\cdot EK_{MA}$ =ийматига интилади. Масалан, AgCl нинг =уйи эриш чегараси =уйидагига тенг: $S_{AgCl}=\beta_{AgCl}\cdot EK_{AgCl}=1,1\cdot 10^3\cdot 1,8\cdot 10^{-10}=2,0\cdot 10^{-7}$ моль/л.

Кам эрувчан бирикманинг тыйинган эритмасида кучли кислота билан щосил =илган диссоциланмаган молекулалари концентрацияси одатда 2-3% дан ошмайди. Биро= органик чыктирувчили (ва бош=а) бирикмаларда эрувчанлик деярли диссоциланмаган молекулалар концентрацияси билан ани=ланади (чыктирувчини озро= олинганда).

122

=андай бо\ланиш мавжуд ва концентрацион ЭК га =андай омиллар таъсир кырсатади?

1. +ийин эрувчан бирикманинг эрувчанлиги ва эрувчанлик кыпайтмаси орасида =андай бо\ланиш мавжуд?
2. =андай эритмалар тыйинган эрималар дейилади?
3. +ийин эрувчан бирикма эритмасига бир исмли ион =андай таъсир кырсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.
4. Эрувчанлик кыпайтмасига бегона ионларнинг киритилиши =андай таъсир кырсатади?
5. Бир хил ион кучига эга былган бир исмли ва бегона ионларнинг эрувчанлик кыпайтмасига таъсири =андай былади? Жавобингизни изошланг.
6. +ийин эрувчан бирикмаларнинг эрувчанлигига эритманинг муштити ва шарорат =андай таъсир этади?
7. $Fe(OH)_3$ нинг эрувчанлиги $2,0\cdot 10^{-8}$ г/л га тенг былса, унинг эрувчанлик кыпайтмасини ани=ланг.

$EK_{PbSO_4}^0 = 1.6 \cdot 10^{-8}$; $EK_{PbI_2}^0 = 1.1 \cdot 10^{-9}$ га тенг. Бу тузларнинг эрувчанликларини моль/л ва г/л ларда щисобланг. Нима учун эрувчанлик кыпайтмаси кичик былган PbI_2 тузининг эрувчанлиги $PbSO_4$ никига нисбатан катта?

Маъруза 13

Кам эрувчан бирикма тыла диссоциланмагандаги эрувчанлик кыпайтмаси

РЕЖА

1. Кам эрувчан бирикма тыла диссоциланмагандаги эрувчанлик кыпайтмаси.
2. Анорганик ва органик чыктирувчилар.

11

Анализ =илишда аввал моддаларнинг сифат таркиби ани=ланади, яъни у =андай элементлардан, элемент гурушларидан ёки ионлардан таркиб топганлиги ща=идаги масала щал =илинади, сынга модданинг ми=дорий таркибини ани=лашга ытилади.

Модданинг таркибига аандай элемент ёки ионлар киришини топиш, анилаш сифат анализининг вазифасидир.

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

2) Анализнинг физик-кимёвий реакция асосида шосил илинган модда рангли эритмасининг ранг интенсивлиги шу модданинг концентрациясига болилигига, ёки аниланадиган модда эритмаси ортали ўтаётган электр токи шу модда концентрациясига болилигига асосланган ва шоказо жуда қыплаб мисоллар келтириш мумкин.

3) Анализнинг физикавий усуллари, модданинг кимёвий таркиби билан унинг айрим физикавий хоссалари ўртасидаги болианишга асосланган. Масалан, спектрал анализда модда горелка алангасига ёки электр ёйига киритилганда содир бўладиган нурланиш спектри аниланаётган элементар учун хос чизилар былишига араб, берилган моддада ўша элементлар бор йилиги шайда, чизилар равшанлик даражаси асосида уларнинг мидори тўрисида фикр юритилади. Бу усул жуда сезилувчан былиб элементларни 10^{-6} - 10^{-8} г гача мидорини анилашга имкон беради.

12
Люминесцент анализ моддаларнинг люминесценцияланишига асосланган, яъни бунда модда ўзига тушаётган ультрабинафша ёки боша нурлар таъсирида ўзига хос нурлар чиариб люминесценцияланади. Люминесценциянинг интенсивлиги ва ранги турли моддаларни сифат ва мидорий анилашда аналитик белгилар шисобланади. (сезгирлиги $\sim 10^{-10}$ г)

Аналитик реакцияларни бажаришда ишлатиладиган модда мидорларига араб сифат анализда макро-(0,5-1,0 г), микро-(0,005-0,01г)-, яриммикро (0,02-0,05 г)-, ва ультрамикро (<1 мг)- усуллардан фойдаланилади.

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

а) микрокристаллоскопик усул билан анализ иилишда реакциялар одатда шйша пластинка устида олиб борилади ва шосил бўлган кристаллар шаклини қыриб изланаётган ион(ёки элемент) бор-йилиги шайда бир фикрга келинади.

б) томчи усулида эритма ранги ўзгарувчан ёки рангли чыкмалар шосил бўладиган реакциялар иылланилади.

АНАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАРНИ БАЖАРИШ УСУЛЛАРИ.

Аналитик реакциялар “шыл” ва “уру” усуллар билан ўтказилиши мумкин.

1) +уру= усулда модда ва реактивлар уру= шолда олинади ва реакцияни издириш билан олиб борилади.

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

121

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

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

қыринадики ион кучига нисбитан бир исмли ион сезиларли даражада катта таъсир қырсатади. ЭК оидаси чыктирувчи ион концентрациясини шам шисоблашга имкон беради, бунда чыктирилядиган ион концентрацияси берилган сон ийматини ташкил этади.

Масалан, Эритмада Ba^{2+} ионларининг μ андай концентрациясида SO_4^{2-} ионларининг концентрацияси $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л гача камаяди эканлигини топайлик. ЭК μ оидасига мувофи=

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

яъни, агар $[Ba^{2+}] \geq 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л былса, у шолда $1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $\geq [SO_4^{2-}]$ былади.

Таянч иборалар

Эрувчанлик кыпайтмасы, Термодинамик эрувчанлик кыпайтмасы, Концентрацион эрувчанлик кыпайтмасы, Гетероген система, Фаза, Чыкманинг тушиши шароити, Туз эффекти.

Саволлар

8. μ андай системалар гетероген системалар дейилади?
9. Термодинамик эрувчанлик кыпайтмасы (ЭК⁰) деб нимага айтылади ва у μ андай омилларга бо\ли= былади?
10. Термодинамик эрувчанлик кыпайтмасы (ЭК⁰) билан концентрацион эрувчанлик кыпайтмасы орасида

120

лаштирилганда, суюлтириш щисобига ионлар концентрацияси 2 марта камаяди ва $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 0.01$ моль/л ни ташкил этади. Уларнинг кыпайтмасы $1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4}$ га тенг былади. Бу μ иймат $BaSO_4$ ЭК μ ийматидан (ЭК_{BaSO4} = $1,1 \cdot 10^{-10}$) жуда каттадир, шунинг учун 0,02M $BaCl_2$ ва Na_2SO_4 аралаштирилганда $BaSO_4$ чыкмасы щосил былади. ЭК μ оидасига мувофи=, ЭК ифодаси μ ийматига кирадиган ионлардан бирининг концентрацияси ортса иккинчисининг концентрацияси камаяди ва аксинча.

Бир исмли ионларнинг таъсири кыпгина ми=дорий чыктириш ва ажратиш усулларининг асосида ётади ва аналитик кимёда кенг μ ылланилади. Масалан, $Ag_2C_2O_4$ нинг эрувчанлигига бир

исмли ионнинг таъсирини кыриб чи=айлик. Эритмада $Na_2C_2O_4$ нинг концентрацияси 0,2 моль/л былсин. 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 ЭКси ЭК_{Ag2C2O4} $3,2 \cdot 10^{-10}$ га тенг. Мувозанат концентрацияларнинг ифодаларини ЭКга μ ыйиб ечамиз:

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

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

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

ЭК_{Ag2C2O4} = $X^2 \cdot 0.2$; ёки μ ийматини μ ыйсак $3,2 \cdot 10^{-10} = 0.2 \cdot X^2$

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

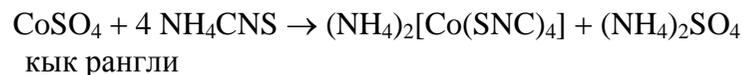
Худди шундай ион кучига эга былган эритмада бир исмли ион былмагандагига нисбатан $Ag_2C_2O_4$ нинг

13

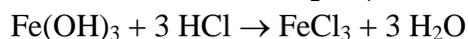
«+уру=» усул билан ытказиладиган реакциялар μ аторига металл тузларининг алангани быяш билан борадиган реакцияларни киритиш мумкин. Платина симга натрий тузлари ю=тирилиб газ горелкаси алангасига тутулса, аланга сари= рангга, калий тузларида-бинафша рангга, Sr тузларида-оч μ изил рангга, Ва тузларида-яшил рангга быялади. Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ёки $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ лар баъзи металлларнинг тузлари билан μ отиштирилганда рангли марварид(шиша)лар щосил былиши ва щоказолар μ уру= усулга мисол была олади. Бу усуллар пирохимиявий усуллар дейилади.

Баъзан текшириляётган μ уру= моддани бирорта μ уру= реактив билан μ ышиб аралаштириш(иш=алаш) усули щам μ ылланилади. Бу усулни Флавицкий(1848-1917) тавсия μ илган былиб, бунда топилиши лозим былган элементларнинг рангли бирикмалари щосил былади. масалан, $CoSO_4$ нинг бир неча кристалларини NH_4CNS кристалларига μ ышиб чинни

пластинкада аралаштирилса, кык рангли комплекс туз щосил былади.



Бу реакциялар жуда оз ми=дордаги моддалр билан ытказилиши мумкин. Кыпинча сифат анализи «щыл» усул билан ытказилади. Буларни ытказиш учун текширилайтган модда олдиндан эритилган былиши керак. Одатда эритувчи сифатида сув ишлатилади, агар модда сувда эримаса, кислотада эритилади. Кислотада эритилган модда кимёвий ызгаришга учраб, сувда осон эрийдиган биронта тузга айланади.



14

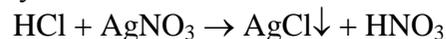


Сифат анализиде фа=ат бирор таш=и эффект, яъни реакциянинг ша=и=атда былайтганлигини кырсауувчи шар бир ызгаришлар билан борадиган реакциялардангина фойдаланилади. Одатда бундай таш=и эффектлар:

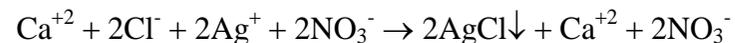
- эритмалар рангининг ызгариши
- чыкма тушиши (ёки эриб кетиши)
- газ ажратиш чи=ишидан иборат былади.

Чыкма щосил былиши ва эритма рангининг ызгариши содир быладиган реакциялар энг кып =ылланиладиган реакциялардир.

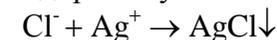
Щыл усулда борадиган реакциялар, одатда оддий ва мураккаб ионлар ыртасыда боради, демек биз бу реакцияларни эмас, балки уларнинг ионларини топамиз. Масалан, хлоридлар эритмасидан Cl^- ни топиш учун унга AgNO_3 эритмасы таъсир эттирилади. Бунда сузмасимон о= чыкма щосил былади.



$\text{CaCl}_2 + 2 \text{AgNO}_3 \rightarrow 2 \text{AgCl} \downarrow + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ва шоказо. Чыкмадан бош=аси ионларга ажралган щолда былади:



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



Бу реакциянинг ионли тенгламасы дейилади.

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

119

ΔG° катталыкни

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

формула ор=али щисобланиб ва маълумотномадаги термодинамик катталыклардан фойдаланиб ΔK° ни щисоблаш мумкин.

$\lg K^\circ = \Delta G^\circ / 2.303RT$ (яъни $\Delta G^\circ = RT \ln \Delta K^\circ$ дан $\ln \Delta K^\circ = \Delta G^\circ / RT$ натурал логарифми ынли логарифмга айлантисак $2.303 \lg \Delta K^\circ = \Delta G^\circ / RT$; ёки $\lg \Delta K^\circ = \Delta G^\circ / 2.303RT$ былади).

5.1.2 Чыкманынгу тушиш шароити.

Тыйинган эритманынгу ионлар активликлари (концентрациялари)ни тегишли даражада доимий са=лаш хоссасыга эрувчанлык кыпайтмасы =оидасы дейилади.

ΔK° =оидасыга мувофи= тегишли даражада ионлар активликлари кыпайтмасы берилган шароратда жадвалдаги ΔK° =ийматидан катта былган эритмаларнынгу былиши мумкин эмас.

Агар ионлар активликлари тегишли даражаларда ΔK° дан катта былса, у щолда чыкма щосил былади ва эритмадаги ионлар концентрациясы ΔK° =оидасыга мувофи= равишда жавоб берадиган =ийматгача камаяди. Шундай =илиб, **чыкманынгу тушиши.....шароити** берилган эритмада эрувчанлык кыпайтмасынынгу жадвалдаги =ийматидан катта былишидир.

ЭК° = оидасидан фойдаланиб чыкмаларнинг тушиш шароитини, эришни ва эритмадаги бош=а реакцияларнинг бориш шароитларини назарий асослаш мумкин.

Маълум бир берилган концентрацияли эритмалар бир-бирига =ышилганда чыкмалар щосил былиш-былмаслигини олдиндан билиш мумкин. Масалан, бир щил щажмдаги 0,02М ВаСl₂ ва Na₂SO₄ эритмалари ара

118

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

$$m = 0.6; \lg \hat{E}^i = -10,46$$

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

$$\hat{A} \hat{i} \hat{o} \hat{e} \hat{i} \hat{a} \hat{a} \hat{d} \hat{e} \hat{o} \hat{e} \hat{a} \hat{n} \hat{a} \hat{e} : 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л.}$$

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

Ион кучи $\mu=0,6$ га тенг былганда эритмада Ag₂C₂O₄ нинг ЭК си, ион кучи 0 га тенг былгандагига =араганда 1 тартибга ортди. Тузнинг эрувчанлиги эса 2 мартадан кыпро= ортган.

5.1.1. Чыктиришда эрувчанлик кыпайтмасы ва Гиббснинг стандарт энергиясининг ызгариши.

ЭК эриш жараёнининг мувозанат константасидир.

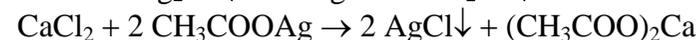
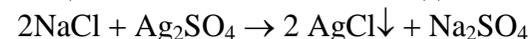
Чыкманинг щосил былиш жараёни эриш жараёнининг тескарисидир, шунинг учун чыкиш жараёнининг константасы ЭК га тескари былган катталикидир ва у 1/ЭК° га тенг.

Чыкманинг щосил былишида Гиббс стандарт энергиясининг ызгариши кам эрувчан бирикма ЭКси билан =уйидаги тенглама ор=али ифодаланади:

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

15

нини ани=лаймиз. Худди шунингдек Cl⁻ иони учун реагент AgNO₃ былмасдан, балки эритмадаги Ag⁺ ионидир. Шунинг учун AgNO₃ ырнига Ag₂SO₄, CH₃COOAg каби тузларнинг эритмаларини щам бемалол ишлатса былади.



Агар элемент щар хил валентли ионлар щосил =илса, улардан щар бирининг ызига хос характерли реакциялари былади. Масалан, Fe⁺³ иони ш=орлар билан таъсирлашиб, =изил-=ын\ир чыкма Fe(OH)₃ ни щосил =илади, Fe⁺² эса иш=орлар билан хира яшил чыкма Fe(OH)₂ щосил =илади. Демак, анализ =илинаётган моддадаги элементнинг оксидланиш даражаси, одатда, сифат анализида ани=ланади. Щыл усулда ытказиладиган реакцияларда ионлар топилар экан, анализда моддани сифат жищатдан текшириб, унинг формуласини щам чи=ариш мумкин.

Таянч иборалар

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

Саволлар

1. Сифат анализи =андай усулларга былинади?
2. Аналитик кимёда =ылланиладиган асосий тушунчаларга мисоллар келтиринг.

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

Маъруза 3

Реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари.

Реакцияларнинг сезилувчанлиги, танлаб таъсир этувчанлиги ва ызига хослиги.

Режа

1. Аналитик реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари.

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

3. Топилиш минимуми, суюлтириш чегараси.

4. Реакциянинг сезгирлигини ошириш усуллари.

5. Эритмаларни былиб-былиб ва систематик анализ =илиш усуллари

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

Бирор реакцияни ытказишда шу реакцияга яратилиши зарур, акс шолда реакция натижаси шубшали былади. Масалан.

Кислотада эрийдиган чыкмалар. Эритмада эркин шолатдаги орти=ча кислота былганда,

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

$$\text{бундан} \quad \Delta fZ_i^2 = pZ_M^2 + qZ_X^2 \quad (4)$$

$\mu=0$ былганда $\text{ЭК}=\text{ЭК}^o$ га M_pX_q тыйинган эритманинг эрувчанлиги S моль/л билан ифодаланади. Бу эритмада ионлар концентрацияси =уйидагига тенг:

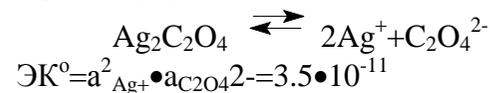
$$[M] = pS; [X]=qS \quad \text{буларни} \quad \text{ЭК} = \text{ийматига} = \text{ыйсак} \\ \text{ЭК}=[pS]^p \cdot [qS]^q = P^p \cdot q^q \cdot S^{p+q} \quad (5)$$

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

(5) ва (6) нисбатлардан эрувчанлик быйича ЭКни ва аксинча ЭК маълум былса эрувчанликни щисоблаш мумкин.

Масалан:

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



$$\text{ЭК}^o = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 3.5 \cdot 10^{-11}$$

(6) тенгламадан эрувчанликни топиш мумкин:

1. Чыкиши ва эриши жараянига массалар таъсир =онуни, =ылланилиши, эрувчанлик кыпайтмалари ва улур орасидаги бо\ланиши.
2. Эрувчанлик кыпайтма ва эрувчанлик орасидаги бо\ланиши.
3. Эрувчанлик кыпайтмасы ва Гиббсининг стандарт энергиясининг ызгариши.
4. Чыкманинг тушиши шароити, бир исмли ионнинг ва бегона исмли ионларнинг таъсири.

Кам эрувчан M_pX_q бирикма ыз тыйинган эритмасы билан мувозанатда былади ва унда тыйинган эритма диссоциланган былади. $M_pX_q(=) \leftrightarrow P_{(э)} + qX(э)$ (1)
 (=) - =атти= : (э) - эриган мувозанат константасы:

$$K_{M_pX_q}^o = \frac{a_M^p \cdot a_X^q}{a_{M_pX_q}} = \text{атти} = \text{модданинг активлиги доимий}$$

былганы учун уни константага бириктирилиши мумкин:

$$K_{M_pX_q}^o \cdot a_{M_pX_q} = a_M^p \cdot a_X^q = \text{Эк}^o \quad (2)$$

Бундай усул билан щосил =илган мувозанат константа эрувчанлик кыпайтмасы дейилады ва Эк^o билан ифодалананди.

Эк^o - Термодинамик ЭК дейилады.

Ионлар активлигининг улур концентрацияси билан бо\ли=лигини эйтиборга олиб (2) тенгламани =уйидагича ифодалаш мумкин:

$$\text{Эк}^o = a_M^p \cdot a_X^q = [M]^p [X]^q \cdot \text{Эк}^o_x$$

$[M]^p \cdot [X]^q = \text{Эк}$ - концентрацион эрувчанлик кыпайтмасы дейилады. Унинг ион кучи билан бо\ли=лиги =уйидаги тенглама билан ифодалананди:

ажралиб чи=маслиги турган гап. Худди шунингдек, иш=орда эрийдиган чыкмалар иш=орий муцитда ажралиб чи=майди. Агар чыкма иш=орда щам, кислотада щам эриса, уни фа=ат нейтрал муцитда щосил =илиш мумкин ва щоказо. Демак, реакцияни амалга ошириш учун энг муцим шароитлардан бири шу реакциялар учун зарур былганы муцитдир, уни керак былган та=дирда кислота ёки иш=ор =ышиб вужудга келтириш мумкин.

1) Иккинчи муцим шароит эритманинг щароратидир. Баъзи реакциялар сову=да, баъзилари =издириш йыли билан боради.

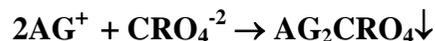
2) Учинчи муцим шароит эритмада топиладиган ионнинг концентрацияси етарли даражада катта былишидаир. Унинг концентрацияси жуда оз былса, реакция чи=майди. Бунинг сабабини билиш =ийин эмас: щар =андай модданинг эритмадаги концентрацияси унинг айни шароитдаги эрувчанлигидан орти= былгандагина шу модда чыкмага тушади. Бордию модда жуда =ийин эрийдиган былса ани=ланадиган ионнинг концентрацияси нищоятда оз былсада у чыкмага тушади, бундай реакциялар сезилувчан дейилады. Реакциянинг сезилувчанлиги ми=дорий жищатдан бир-бирига бо\ланган иккита кырсапкич-топилиш минимуми (m) ва суюлтириш чегарасы (1:Q) билан характерланади.

Топилиш минимуми модда ёки ионларнинг реакция муайян шарт-шароитларда ытказилганда топилиши мумкин былган энг кам ми=доридир. Бу ми=дор жуда кичик былганидан, у одатда микрограммларда ифодалананди ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$). Топилиш минимуми реакциянинг сезилувчанлигини тыли=ифода эта олмайди, чунки эритмада тегишли модда ёки ионнинг ми=дори

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

былган энг кам концентрациясини ифодаловчи суюлтириш чегараси шам кырсаилади. У баъзан минимал концентрация шам дейилади. Суюлтириш чегараси 1:Q билан ифодаланади: бунда Q-эритувчининг топиладиган модда ёки ионнинг 1 масса =исмига т\ури келадиган масса ми=дори.

Реакциянинг сезилувчанлигини тажрибада ани=лаш учун топиладиган модданинг ёки ионнинг борган сайин камайиб борувчи ми=дори билан бир неча марта реакция ытказилади. Бундай тажриба реакция чи=май =олгунча давом эттирилавереди ва нишоят шу йыл билан модданинг эритмадаги энг кичик, яъни реакциянинг бориши шамон ишонарли эканлигини кырсаиб турадиган концентрацияси белгилаб олинади. Агар ионнинг концентрацияси суюлтириш черасидан катта былса чыкма тез тушади, кичик былса реакция чи=маслиги шам мумкин. Топиладиган ионнинг барча =илинган реакцияларидан ярми ижобий натижа берса, бундай концентрацияси суюлтириш чегараси щисобланади. Бу концентрация билиб олингач, суюлтириш чегараси ва топилиш минимуми осонгина щисоблаб топилади. Масалан Ag^+ ионини топиш учун



реакциянинг сезилувчанлигини ани=лаш учун $AgNO_3$ нинг 1 литрида 1 г Ag^+ (яъни 1,57 г $AgNO_3$) быладиган эритмаси тайёрланган. Шу эритма 25 марта суюлтирилганда реакция сезилувчан былган, лекин ундан орти=ро= суюлтирилганда шубшчали натижа берган. Шу эритманинг 0,02 мл шажмли бир томчисида

115

сига киргандаги ва кирмагандаги таъсирларни эътиборга олган шолда).

1. Ёнаки жараёнларнинг бориши оксидланиш- =айтарилиш реакциясига =андай таъсир кырсаатади?
2. Нима учун I^- иштирокида симоб метали минерал кислоталарда водород газы щосил =илиб эрийди?
3. Редокс системаларда потенциалга ва реакциянинг йыналишига комплекс бирикманинг ва =ийин эрувчан бирикманинг щосил былиши =андай таъсир кырсаатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.
4. Бошлан\ич оксидловчи ва =айтарувчининг потенциали фар=ининг катта-кичиклиги мувозанат константаси =ийматига ва реакциянинг йыналишига =андай таъсир кырсаатади?
5. 0,3 М чумоли кислота эритмасидаги водород электрод потенциалини щисобланг. Жавоб: 0,13 В
6. Агар эритмага туширилган водород электрод потенциали 0,688 В га тенг былса, Na_2CO_3 концентрацияси (моль/л) нимага тенг былади? Жавоб: 0,1 моль/л.
7. Ушбу реакцияларнинг оксидланиш- =айтарилиш мувозанати константасини щисобланг.
8. а) $HNO_2 + 2I^- + 2H^+ \leftrightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$
9. б) $S_4O_6^{2-} + 2I^- \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-} + I_2$
10. в) $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$

Маъруза 12

ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТ

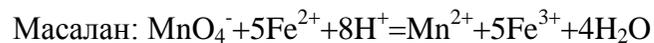
РЕЖА:

5. Динамик мувозанатдаги системалар.
6. Эрувчанлик кыпайтмасы.

114

занат константасы шунча катта былади ва реакция шунчалик чапдан ынга боради.

Буни конкрет мисолда кыриб ытайлик:



реакциянинг мувозанат константасини шисоблайлик:

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

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

тенгламага \Rightarrow йиб ечсак:

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

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

$\text{Ю} = \text{оридагилардан кыринадики оксидланиш} = \text{айтарилиш реакцияларининг мувозанат константаси мувозанатдаги моддалар концентрациясини ани} = \text{лашга имкон беради.}$

Таянч иборалар.

Редокс система, Стандарт потенциал, Ярим элемент, Редокс жуфт

Саволлар.

11. Электрод реакцияларида иштирок этаётган моддалар концентрациясининг редокс потенциалига таъсири \Rightarrow андай тенглама ор \Rightarrow али ани \Rightarrow ланади?
12. Оксидланиш \Rightarrow айтарилиш потенциалига H^+ ва OH^- ионлари концентрацияси \Rightarrow андай таъсир кырсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг. (Нернст тенглама

реакция чи \Rightarrow ади. Бу реакция учун топилиш минимуми ва суюлтириш чегарасини ани \Rightarrow ласак, суюлтириш чегараси:

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

Топилиш минимумини \Rightarrow уйидаги пропорциядан ани \Rightarrow лаймиз:

25000 мл эритмада 1 г Ag^+ бор

0,02 мл эритмада m г Ag^+ бор

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

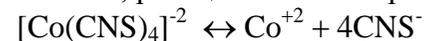
Шундай \Rightarrow илиб топилиш минимуми (m) билан суюлтириш чегараси (Q) орасида муносабат \Rightarrow уйидагича былади:

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

эритма щажми (мл)

Реакциянинг сезгирлигини оширишнинг бир неча усуллари мавжуд.

- 1) Реагентнинг концентрациясини ошириш
- 2) аорганик моддалар эрувчанлигини камайтирувчи этил спирт каби органик моддалар \Rightarrow ышиш
- 3) Сув билан аралашмайдиган бирор сую \Rightarrow лик \Rightarrow ышиш
- 4) Чыкма щосил былмайдиган реакцияларда щам сезгирликни ошириш мумкин. Масалан кобальт(II) тузи эритмаларида роданид ионлари былса, сув билан аралашадиган ацетон \Rightarrow ышиб, реакциянинг сезгирлигини ошириш мумкин



бу реакциянинг мувозанати ацетон \Rightarrow ышилса чапга силжийди.

5) Экстракция шам сезгирликни оширади.

6) Реакцияга бош=а ион киритиб шам реакция сезгирлигини ошириш мумкин. Масалан, кык кристалл чыкма $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ Co^{+2} концентрацияси кам былса чыкма тушмайди. Агар шу эритмага озгина Zn^{+2} ионлари киритилса, даршол шаво рангли $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ ва $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ дан таркиб топган чыкма тушади. Бу шодиса биргалашиб чыкиш дейилади.

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

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

Эритмаларни былиб-былиб ва систематик анализ =илиш.

Изланаётган ионларни специфик реакциялардан фойдаланиб текширилаётган эритманинг алошида улушларидан (бу эритмада бош=а ионлар былишидан =атый назар) бевосита топиш мумкин.

Бу усул “былиб-былиб анализ =илиш усули” дейилади. Бунда =айси ионни олдин =айсисини кейин анализ =илиш ашамиятга эга эмас.

Былиб-былиб анализ =илиш усули ёрдамида анализ =илиш имкони былмаган ионларни систематик анализ =илиш йыли билан ани=ланади. Систематик анализда =айси ионни дастлаб ани=лаш тартиби катта ашамиятга эга айрим шолларда хала=ит берувчи ионларни ажратишга ты\ри келади.

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

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

lg остидаги сон K га тенг, у шолда:

$$Fn(E_{OX_2/red_2}^{\circ} - E_{OX_1/red_1}^{\circ}) = 2.303 RT \lg \hat{E}$$

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

$$\hat{E} \approx 25^{\circ} \text{Ñä} \quad \lg K = \frac{n(E_{OX_2/red_2}^{\circ} - E_{OX_1/red_1}^{\circ})}{0,059} \quad (24)$$

(23) ва (24) тенгламаларни =уйидагича ёзиш мумкин:

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

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

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

(26) - тенгламадан кыринадики потенциаллар фар=и =анчалик катта былса (дастлабки оксидловчи ва =айтарувчи потенциаллари фар=и) реакциянинг муво

(17) реакцияда иштирок этадиган оксидланиш=айтирилиш жуфтларининг потенциаллари =уйидагича ани=ланади:

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

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

П- оксидланиш-айтарилиш реакциясида иштирок этадиган электронлар сони:

Ү- шу реакциялардаги стехиометрик коэффициентлар.

Мувозанат шолатида иккала ярим жуфтларнинг потенциаллари ызаро тенг былади:

$$E_{OX_2/red_2} = E_{OX_1/red_1} \quad (21)$$

Эйматларини ырнига эйсак:

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

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

21

Гуруц реагенти

Систематик анализда ионлар мураккаб аралашмалардан айрим-айрим шолда эмас, гуруц-гуруц эилиб ажратилади, бунда уларни гуруц реагенти деб аталувчи баэзи реактивлар таэсирига бир хил муносабатда былишидан фойдаланилади. Гуруц реагенти маэлум талабларга жавоб бериши керак:

1) У катионларни амалда тыли= чыктириш керак(чыктирилгандан сынг эритмада эолган катион концентрацияси 10^{-6} моль/л дан ошмаслиги керак);

2) кейинги анализни ытказиш учун шосил былган чыкма кислоталарда осон эрийдиган былиши керак;

3) орти=ча эышилган реагент эритмада эолган ионларни ани=лашга шалал бермаслиги керак.

Сифат анализда катион ва анионларнинг классификацияси. Катионлар классификацияси.

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

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

2. Водород сульфидсиз усуллар:

а) кислота-иш=орли

б) аммиак-фосфатли

с) ацетат-амидли ва шоказо.

Кейинги йилларда сифат анализда кислота-иш=орли усул эылланилмо=да. Бу усул быйича классификациялашда катионлар 6 та аналитик гуруцга былинади.

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

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

22

2. III-гуруц- Al^{+3} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Zn^{+2} , As^{+3} , As^{+5} , Sn^{+2} , Sn^{+4} . Гуруц реагенти иш=ор эритмалари. Шосил былган чыкмалар орти=ча иш=орда эийди.

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

Гуруц реагенти иш=ор эритмалари. Шосил былган чыкмалар III-гуруц катионларидан фар=ли равишда орти=ча иш=орда эримайди.

4. V-гуруц- Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2} . Гуруц реагенти иш=ор эритмалари. Щосил былган чыкмалар орти=ча ми=дор NH_4OH да эрийди ва комплекс бирикмалар щосил =илади.

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

Катионларнинг кислота-асосли усул быйича классификациялаш жадвали.

Гуруц	Гуруц реагенти	Катионлар
I	Гуруц реагенти йы=	K^+ , Na^+ , NH_4^+
II	HCl	Ag^+ , Hg_2^{+2} , Pb^{+2}
III	H_2SO_4	Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2}
IV	NaOH (чыкмалар орти=ча NaOH да эрийди)	Al^{+3} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Zn^{+2} , As^{+3} , As^{+5} , Sn^{+2} , Sn^{+4}
V	NaOH (чыкмалар орти=ча NaOH да эримайди)	Mn^{+2} , Mg^{+2} , Bi^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Sb(III) , (V)
VI	NaOH (чыкмалар орти=ча NH_4OH да эрийди ва комплекслар щосил =илади)	Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Hg^{+2} , Cd^{+2}

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

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

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

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}$ нинг сон киймати:

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

$$0.159 + 0.059 \cdot 11.96 = 0.865 \text{В}$$

Бу потенциал $\text{I}_2/2\text{I}^-$ жуфтнинг потенциалидан ($E^0=0,536\text{В}$) анча орти=дир, шунинг учун Cu^{2+} иони I^- ионини осон оксидлайди.

4.3. Оксидланиш - айтарилиш реакцияларининг мувозанат константалари.

Реакциянинг йыналишини оксидланиш-айтарилиш жуфтларининг потенциалига араб ани=лаш мумкин. Биро= мувозанатни щисоблаш учун мувозанат константалари =ийматларидан фойдаланиш =улайро=дир.

Оксидланиш - айтарилиш реакциясини =уйидагича тасвирлаш мумкин:

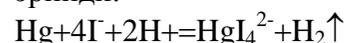


Бу реакциянинг мувозанат константаси =уйидагича ифодаланади:

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

$$E_{\text{HgI}_4^{2-}/\text{Hg}}^{\circ} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} - \frac{0.059}{2} \lg \beta_{\text{HgI}_4^{-}} = 0.85 - 0.029 \cdot 30.0 = -0.02 \text{ В}$$

$\text{HgI}_4^{2-}/\text{Hg}$ жуфтнинг стандарт потенциали нульдан кичик былади, шунинг учун Γ ионлари иштирокида Hg метали минерал кислоталарда водород (H_2) газини щосил =илиб эрийди:



Редокс системаларда потенциалга ва реакциянинг йыналишига кам эрувчан бирималарнинг щосил былиши сезиларли таъсир кырсатади.

Бунга мисол =илиб Cu^{2+} ва Γ ионларининг ызаро таъсир реакциясини келтиришимиз мумкин. $2\text{Cu}^{2+} + 4\Gamma \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$
 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ жуфтнинг стандарт потенциали $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 0,159 \text{ В}$ га тенг. $\text{I}_2/2\Gamma$ жуфтниники эса $E_{\text{I}_2/2\Gamma}^{\circ} = 0,536 \text{ В}$. Бу икки потенциалнинг сон =ийматини та==ослаш кырсатадики, Cu^{2+} ионлари Γ билан =ийин эрувчан бирикма щосил =илади (CuI_x), ва эритмадаги Cu^+ ионлари мувозанат концентрациясини кескин камайтиради ($\Delta K_{\text{CuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$).

Cu^+ ионларининг активлиги $a_{\text{Cu}^+} = \frac{\Delta K_{\text{CuI}}}{a_{\Gamma^-}}$ га тенг былади. Бу

катталикни Нернст тенгламасига =ыйсак:

Анионлар классификацияси.

Анионлар классификацияси сувда эримайдиган чыкмалар щосил =иладиган барий ва кумуш тузлари щосил =илиш ётади.

Аммо бу классификация =атъий классификация эмас. чунки турли авторлар анионларни турлича классификациялайдилар, масалан, Тананаев Н. А. =уйидагича гурушларга былади:

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

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

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

Катионларга =арама =арши ыларо=, анионлар кыпинча бир-биридан ажратиладиган реакциялардан ащён-ащёнда фойдаланилади. Анионлар кыпинча эритмани былиб-былиб анализ =илиш усули билан топилади. Бунда гуруш реагентлари гурушларни бир-биридан ажратиш учун эмас, балки бор-йы=лигини билиш учун фойдаланилади.

АНИОНЛАР КЛАССИФИКАЦИЯСИ ЖАДВАЛИ

Гуруш	Гурушнинг тавсифси	Анионлар	Гуруш реагенти
I	Барий тузлари сувда =ийин эрийди	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , BO_2^- ёки $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , FSiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ва бош=алар	Нейтрал ёки кучсиз иш=орий мушитда BaCl_2

II	Кумуш тузлари сувда ва суюлтирилга	Cl^- , Br^- , Γ , S^{2-} , CNS^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, CN^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO^-	2 н HNO_3 иштирокида AgNO_3
----	------------------------------------	---	---

	н HNO ₃ да =ийин эрийди		
III	Барий кумуш тузлари сувда эрийди	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , ClO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻ .	Гуруш реагенти йы=

Таянч иборалар

Реакциянинг сезгирлиги, Топилиш минимуми,

Суюлтириш чегараси, Специфик реакциялар.

Саволлар.

1. Реакцияни амалга оширишнинг асосий шарт-шароитлари нималардан иборат?
2. Реакциянинг сезилувчанлиги нима ва у =андай ми=дорий омилларга бо\ли= былади?
3. Суюлтириш чегараси ва топилиш минимумини =андай усулларда ани=лаш мумкин? Жавобингизни мисоллар билан асослаб беринг.

Сифат анализда суюлтириш чегараси ва топилиш минимуми =ийматлари =андай былган реакциялардан фойдаланиш мумкин?

4. Реакциянинг сезгирлиги =андай омилларга бо\ли= былади ва сезгирликни оширишнинг =андай усулларини биласиз?
5. +андай шолларда реакцияни амалга ошириш учун былиб-былиб анализ =илиш усулидан фойдаланилади?

$$E_{M^{3+}/M^{2+}} = E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{M^{2+}} \cdot a_{L^{z-}} \cdot \beta_{ML}} = E_{ML^{3-z}/M^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{M^{2+}} \cdot a_{L^{z-}}}$$

$$\text{бунда } E_{M^{3-z}/M^{2+}}^0 = E_{M^{3+}/M^{2+}}^0 - 0.059 \lg \beta_{ML} \quad (16)$$

(16) тенгламадан кыринадики комплекснинг бар=арорлиги =анчалик катта былса, стандарт потенциал шунчалик кып ызгаради. Масалан, Fe³⁺/Fe²⁺ жуфт учун системада этилендиаминтетрасирка кислотаси иштирок этса бу жуфтнинг стандарт потенциали (16 тенглама ор=али щисоблаганда)

$E_{FeY^-/Fe^{2+}}^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - 0.059 \lg \beta_{FeY^-} = 0.77 - 0.059 \cdot 2.51 = -0.71$ в. FeY⁻ комплекснинг щосил былиши Fe³⁺/Fe²⁺ жуфтнинг стандарт потенциалини кескин камайтириб юборар экан. Айтиш мумкинки, комплекс щосил былиш щисобига эритмада Fe³⁺/Fe²⁺ ырнига янги редокс жуфт FeY⁻/Fe²⁺ пайдо былади, унинг стандарт потенциали Fe³⁺/Fe²⁺ стандарт потенциалининг =иймати билан бо\ли= [(16) тенглама].

Комплекс щосил =илиш эффектнинг 2 чи мисолини кыриб ытайлик.

Hg²⁺/Hg жуфти стандарт потенциалининг Гионларининг иштирокида ызгаришини кыриб ытайлик. Hg²⁺/Hg жуфтининг стандарт потенциали $E_{Hg^{2+}/Hg}^0 = 0.85$ в га тенг, шунинг учун минерал кислоталарда симоб метали водород (H₂) ажратиб эрмайди. Г ионлари мыл ми=дорда былганда симоб бар=арор комплекс HgI₄²⁻ ион щосил =илади $\lg \beta_{HgI_4^{2-}} = 30.0$. Бу =ийматларни (16) тенгламага =ыйиб ечсак:

ва Нернст тенгамасига кирадиган Fe³⁺ ионларининг мувозанат концентрациясини оширади:

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

бундай мисолларни кышлаб келтириш мумкин.

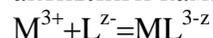
Шунинг учун редокс потенциални Нернст тенгламаси ортали щисоблашда, эритмадаги кислота асосли ва бошму мувозанатларни инобатга олган шолда ионларнинг мувозанат концентрацияларини щисобланиши мос келиши керак.

Бошму мувозанатлардан кыпро амалий ащамиятга эга былганлари координатон ва кам эрувчан бирикмаларнинг щосил былишидир. *Комплекс щосил былиш эффектини кыриб чи=айлик.*

Масалан M^{3+}/M^{2+} редокс жуфтнинг системада комплекс щосил былмаганда 25⁰С даги потенциални

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

L лиганд билан комплекс щосил былганда M^{3+} ионнинг активлиги камаяди:



ва уйидагига тенг былади.

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

бу ерда $\beta_{ML} - ML^{3-z}$ нинг бар=арорлик константаси.

$M^{2+} L^{z-}$ билан комплекс щосил =илмайдиган былсин.

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

25

6. Систематик анализ =илиш усули нималардан иборат ва =андай шолларда бу усулдан фойдаланилади?

7. Гурущ реагенти нима ва у =андай талабларга жавоб бериши керак?

8. Катионларни аналитик синфларга былишнинг =андай усуллари мавжуд ва кейинги йилларда асосан =айси усул =ылланилмо=да? Нима сабабли?

9. Анионларни аналитик синфларга былишнинг =андай усуллари мавжуд? Мисоллар асосида тушунтиринг.

Адабиётлар

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

Маруза 4 КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТ РЕЖА

1. Кимёвий мувозанатнинг асосий турлари.

2. Электролитларнинг эритмадаги активлигини, активлик коэффициенти билан ион кучи орасидаги бо\ланиш.. Дебай-Гюккель конунлари.

3. Массалар таъсири =онуни.

4. Мувозанатнинг термодинамик, концентрацион, шартли константалари ва улар орасидаги бо\ланиш

КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТНИНГ АСОСИЙ ТУРЛАРИ.

Кислота-асосли мувозанат, комплекс бирикмалар эритмаларида мувозанат, оксидланиш-айтарилиш мувозанати, =ийин эрувчан бирикмалар щосил =илиш мувозанати

26

Электролитларнинг эритмадаги активлиги.

Эритилган модданинг аналитик ва мувозанат концентрацияларини фар=лаш лозим.

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

Мувозанат концентрация-бу эритилган модда маълум формасининг концентрацияси ($[]$) квадрат \Rightarrow авслар моляр концентрациянинг белгисидир.

Ионларнинг эффектив концентрацияси одатда унинг $a = \gamma \cdot c$ мувозанат концентрациясидан кичик бўлади. Эффектив концентрацияни активлик дейилади.

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

Активлик бу эритманинг идеал эритма эмаслиги ылчовидир. Активлик бу щисобланган ёрдамчи термодинамик функциядир, бу катталикни термодинамик тенгламалардаги концентрация ырнига \Rightarrow ыйилса идеал системалар учун былган тенгламарни кырилайтган реал эритмалар учун \Rightarrow ыллаш имконини беради. Бунда асосий сабаб электростатик кучлардир, лекин бош \Rightarrow а эффектларининг оз былсада таъсири бўлади.

Электростатик кучлар- бу зарядланган заррачалар, яъни ионлардир.

Активлик мувозанат концентрацияси билан \Rightarrow уйидаги тенглама ор \Rightarrow али бо \Rightarrow ланган:

$a = \gamma \cdot c$ (1) γ -активлик коэффиценти, ылчовсиз катталикдир.

107

1. Оксидланиш- \Rightarrow айтарилиш реакцияларининг мувозанат константаларини щисоблаш.
2. Оксидланиш- \Rightarrow айтарилиш потенциаллари \Rightarrow ийматти асосида реакциянинг йыналиши.

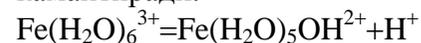
Электрод реакцияларида иштирок этаётган моддалар концентрациясининг редокс потенциалга таъсири Нернст тенгламаси ор \Rightarrow али ани \Rightarrow ланади. Ярим реакцияга кирадиган бош \Rightarrow а ионлар концентрацияси ызгаришининг потенциалга

таъсир каби H^+ ва OH $^-$ ионлари концентрациясининг ызгариши шам потенциал ызгаришига таъсир этади. Масалан, MnO_4^- / Mn^{2+} системанинг потенциали ((11) тенгламадан кыриниб турибди H^+ ионларининг концентрациясига бо \Rightarrow ли \Rightarrow :

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

Айрим шолларда H^+ ва OH $^-$ ионлари Нернст тенгламасига кирмаса шам эритманинг кислоталилиги потенциалга таъсир кырсатади. Бу эритма кислоталилигининг оксидланиш- \Rightarrow айтарилиш реакциясида иштирок этадиган ионлар мавжуд шаклига эритмадаги гидролитик жараёнларни ёки бош \Rightarrow а кимёвий мувозанатларни кучайтириш ёки камайтириш билан таъсир этишдир.

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

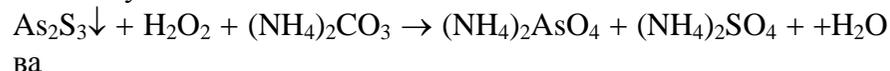


106

реакцияси мисолида тушунтиринг.

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

1. Ушбу



оксидланиш-айтарилиш реакцияларини электрон баланси усулида тенглаштиринг.

Маъруза 11

Оксидланиш-айтарилиш потенциалига кислота-асосли ызаро таъсирнинг, комплекс шосил =илиш ва кам эрувчан бирикма шосил былишининг таъсири.

РЕЖА

3. Оксидланиш-айтарилиш потенциалига кислота-асосли ызаро таъсирнинг комплекс шосил =илаш.
4. Кам эрувчан бирикма шосил былишининг таъсири.
5. Стандарт потенциалнинг =ийматин

27

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

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (z_i^2) \quad (2)$$

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

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

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

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

Активлик коэффициентини эритманинг осмотик хоссалари(осмотик босим, музлаш температураси, =айнаш температураси, бу\ =овуш=о=лиги), электр юритувчи

кучлари(э.юк.) ва бош=а хоссаларидан тажриба йили билан ани=ланади.

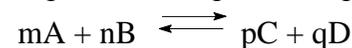
(3) тенглама-Дебай-Гюккельнинг чекли =онуни дейилади. Ион кучи (0,1) катта былган эритмалар учун (бир валентли

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

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

Массалар таъсири =онуни.

Деярли барча кимёвий реакциялар =айтар былади, лекин улар бир-биридан =айтарилиш даражаси билан фар= илади.



28

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

Мувозанат =арор топгач ты\ри ва тескари реакциялар тезлиги бир-бирига тенг былади,яъни:

$V_{A,B}=V_{C,D}$ =ийматларини ырнига =ыйсак

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

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

K_T - термодинамик мувозанат константаси

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

температурага бо\ли= былади. Агар (5) тенгламадаги

шамма моддалар активликларини (1) тенгламадаги [] f билан алмаштирилса, у шолда

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

(6)

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

K_C -концентрацион мувозанат константаси.

K_C -реакцияга киришувчи моддалар табиати ва температуранинг функцияси былибгина =олмай балки ион кучининг функциясидир.

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

105

Ыртача стандарт потенциалга эга былган моддалар ызидан оксидланиш потенциал кичикро=лари билан оксидловчи сифатида ызаро таъсир реакциясига киришади ёки аксинча ызидан оксидланиш потенциал каттаро= былган моддалар билан =айтарувчи сифатида реакцияга киришади. Бу бо\ланиш реакциянинг йнаилишни олдиндан айтишга имкон беради. Аммо шар доим шам амалга ошавермайди, чунки стандарт потенциаллар системадаги шар бир заррачанинг активликлари

1 моль:л га тенг былгандаги реакциянинг йнаилишини кырсатади. Реагентларнинг концентрациясини ызгартириш, эритманинг рН ини ва бош=а омилларнинг ызгариши реакцияларнинг йналашини шам ызгартириши мумкин. Бундан

таш=ари системанинг редокс потенциалга координацион бирикмалар, чыкмалар щосил былиши шам сезиларли таъсир кырсатади.

Таянч иборалар.

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

Саволлар.

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

104

(13) тенгламани =уйидаги кыринишда ёзиш мумкин:

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

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

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

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

(14) тенгламадан кыринадик, формал потенциал активлик коэффицентига яъни эритманинг ион кучига бо\ли=.

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

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

Редокс системанинг стандарт потенциали берилган оксидловчи ёки айтирувчи кучининг тавсифидир. Потенциалнинг мусбат айтимати анчалик катта бўлса, оксидловчи шунчалик кучли бўлади. Масалан, галоген/галогенид системаларда ($x_2/2x^-$) редокс жуфтнинг потенциали 2,87 В $F_2/2F^-$ дан 1,36В $Cl_2/2Cl^-$ 1,07В $Br_2/2Br^-$ да ва 0,54В $I_2/2I^-$ гача камаяди. Бу аторда энг кучли оксидловчи фтордир $E^0_{F_2/2F^-} = 2,87$ В. Кучли оксидловчининг айтирилган шакли шунчалик кучсиз айтирувчи бўлади. Масалан, фторда айтирувчилик хусусияти амалий жищатдан йи.

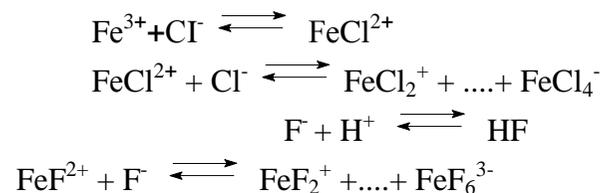
Биз навбатиди кучли айтирувчининг оксидланган шаклида шам оксидловчилик шоссаси амалий жищатдан бўлмайд.

29

Айрим шолларда K_T ни тажриба йили билан, яъни эритма ион кучининг нольга тенг бўлган айтимати билан K_C ни экстраполяция илиб топиш мумкин.

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

Масалан, $Fe^{3+} + Cl^- \rightarrow FeCl^{2+}$ асосий реакция HCl бор эритмада бораяпти дейлик. У шолда системада асосий реакция билан биргаликда айтидаги раобат реакциялари шам бориши мумкин:



Мувозанат пайтида фтор билан бўланмаган темир эритмада айтидаги кыринишларда бўлиши мумкин:



фтор эса F^- ва H^+ шоллида бўлади. Ундан ташари $/e/2^+$ дан $/e/6^{3-}$ гача.

Асосий реакция компонентларининг мувозанат концентрацияларини айтидаги тенглик орали ифодалаш мумкин:

$$\begin{aligned} [Fe^{3+}] &= C_{Fe} \gamma_{Fe} & C_{Fe} &= [Fe^{3+}] + [FeCl^{2+}] + \dots + [FeCl_4^-] \\ [F^-] &= C_F \gamma_F & C_F &= [F^-] + [HF] \\ [FeF^{2+}] &= C_{FeF} \gamma_{FeF} & C_{FeF} &= [FeF^{2+}] + \dots + [FeF_6^{3-}] \end{aligned}$$

30

$\gamma_{Fe}, \gamma_F, \gamma_{FeF}$ -тегишли $/e^{3+}, /e/2^+$ лар моляр исмлари.

Моляр исм - айти бир форма концентрацияси берилган элементнинг эритмадаги шамма формалари концентрациялари йи индиси (C) нинг андай исмини ташкил илишни

кырсатади: $\gamma = \frac{[]}{C}$

Турли тип реакциялари раобат реакциялари бўлиши мумкин: бу комплекс шосил илиш, оксидланиш айтирилиш, чыктирилиш, кучсиз кислота ва кучсиз асослар шосил бўлиши ва шоказо.

Моляр исмларини шисоблаш раобат реакциясининг турига араб, маълум тенгламалар быйича амалга оширилади.

Агар системада асосий реакция компонентларидан ташари асосий ва реакция компонентлари билан раобат реакциясига киришувчи бегона моддалар иштирок этса, у шолда юориди кырсатилганига мувофи айтидагини ёзиш мумкин:

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

бундан $K_T = K_C \cdot F = K_{ш} \cdot \gamma \cdot F$

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

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

103

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

Шундай γ илиб, ярим реакциянинг шамма иштирокчилари стандарт шолатда, эритилган моддалар эса стандарт эритмада былган системанинг потенциали стандарт оксидланиш-айтарилиш потенциали дейилади.

Агар ярим реакция тенгламасига H^+ , OH^- ионлари ва бош-алар кирса, у шолда уларнинг шам активликлари Нернст тенгламасига киритилади. Масалан, $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ реакциядаги редокс жуфтнинг потенциали γ уйидаги тенглама ор-али шисобланади:

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

$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0$ былади, агарда $[MnO_4^-] = 1$; $[Mn^{2+}] = 1$

ва $[H^+] = 1$ моль/л ва шамма заррачаларнинг активлик коэффициентлари 1 га тенг былса.

(8) тенгламадаги константалар γ ийматини ва $25^\circ C$ шарорат шамда натурал логарифмдан γ нли логарифимга γ тилса:

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

ёки

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

102

Стандарт водород электроднинг потенциали шамма шароратларда нольга тенг деб олинган.

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

$\Delta \gamma_{Ю.К.} = E_1$ былади.

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

Оксидланиш-айтарилиш потенциали (E) нинг концентрация ва шароратга боʻли-лиги Нернст тенгламаси ор-али ифодаланади яъни:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (8)$$

E^0 - стандарт оксидланиш-айтарилиш потенциали,

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

T -абсолют шарорат,

F -Фарадей сони (96500 Кл),

n -электрод жараёнида иштирок этадиган электронлар сони:

a_{ox} -модданинг оксидланган шакли активлиги:

a_{red} - модданинг γ айтарилган шакли активлиги:

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

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

Бунда (8) тенглама =уйидаги кыринишни эгаллайди:
 $E = E^{\circ}$

31

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

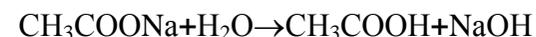
$K_{ш}$ -реакцияга киришувчи моддалар табиати ,температура,ион кучи ва ра=обат реакциясига киришувчи бегона моддалар концентрациясига шам бо\ли=дир.

Агарда эритманинг ион кучи ва асосий реакция компонентлари билан ра=обат реакциясига киришувчи бегона моддалар концентрациялари доимий былса, $K_{шартли}$ берилган реакция учун, асосий реакция компонентларининг дастлабки концентрацияларига бо\ли= былмаган доимий =ийматдир.

Щар бир кимёвий реакцияда кыплаб $K_{ш}$ былиши мумкин. Маълумотномаларда фа=ат оддий реакцияларнинг термодинамик мувозанат константалари берилган былади. Концентрацион ва шартли мувозанат константалари маълумотномаларда берилмайди.

Агар реакция мураккаб былса, яъни бир неча бос=ичларда борса, у шолда бундай реакцияларнинг шам термодинамик мувозанат константалари берилмайди. Биро= мураккаб реакцияларнинг мувозанат константаларини оддий реакцияларнинг мувозанат константалари ор=али ифодалаб щар доим щисоблаш мумкин.

Масалан:



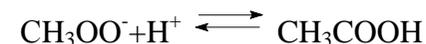
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ Ушбу реакциянинг мувозанат константасини гидролиз константаси дейилади ва у =уйидаги кыринишга эга:

32

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

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

CH_3COONa нинг гидролиз реакциясини иккита бос=ичда борадиган ва 2 та мувозанат константасига эга былган деб тасаввур этиш мумкин:



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

Агар (13) ва (14) тенгламаларнинг чап ва ынг томонларини кыпайтирилса, у шолда гидролиз тенгламаси щосил былади(12):

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

Шундай =илиб маълумотномада берилмаган гидролиз константаси осон щисобланиши мумкин.

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

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

$$Э.Ю.К. = E_1 - E_2 \quad (7)$$

E_1 - оксидловчи электрод потенциали

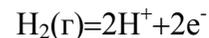
E_2 - айтарувчи электрод потенциали

Щар бир ярим элемент берилган модданинг оксидланган ва айтарилган шакллари системасини ифода этади. Бу системани редокс-система ёки оксидланиш-айтарилиш жуфти, редокс жуфти щам дейилади. Бундай жуфтларга мисол сифатида: Fe^{3+}/Fe^{2+} , Ce^{4+}/Ce^{3+} , MnO_4^-/Mn^{2+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} ва щоказоларни келтиришимиз мумкин.

Редокс сызи лотинча reductio(айтарилиш) ва oxydatio(оксидланиш) дир. Щар бир алощидда олинган жуфтнинг потенциалини ылчаш мумкин эмас. Аммо щар бир ярим элементни шартли стандарт иилиб абул илинган битта электродга нисбатан потенциалини ылчаш мумкин. Бундай электрод сифатида стандарт водород электроди абул илинган.

Водород электроди овак Pt кукунидан илинган пластинка 1 атм. босимда водород гази атмосферасида H^+ ионлари активлиги 1 га тенг былган кислота эритмасига ботирилган системадир. Бунда Pt электрод газсимон водородни

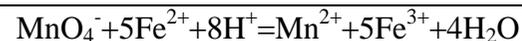
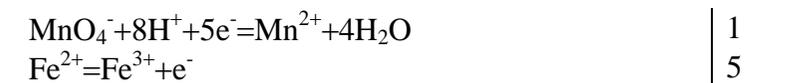
ютади ва худди газсимон водород каби таъсир кырсатади ва эритмада водород ионлари (H^+) билан газсимон водород мувозанатда былади.



100

чизи а чизилиб щар ярим реакциянинг тырисига кыпайтувчи кырсатилади.

Щамма олган ва берган электронлар сонини теглаштириш учун ярим реакциядаги стехиометрик коэффициентларга кыпайтирилади. Кыриб ытилган мисолда у уйидагича ёзилади:



Оксидланиш-айтарилиш потенциаллари.

Оксидланиш-айтарилиш реакцияларини ярим реакцияга былиш, электронлар узатилиши тушунчасини ёки стехиометрик коэффициентларни танлашни осонлаштиридиган формал абул илинганга былмай, балки тыла онли физикавий мощиятга хам эгадир.

Щар бир ярим реакциянинг компонентларини алощидда алощидда идишларга жойлаштириб уларни туз кыприги билан (KCl эритмаси билан щылланган ингичгина филтр оози ёки KCl эритмаси тылдирилган U-симон шиша най туташтирилади. Агар щар бир идишдаги эритмага инерт электродлар (Pt пластинкаси, ёки симлари) туширилса ва уларни гальванометр ёки потенциометр орали уланса: у щолда асбоб электр токи борлигини кырсатади. Таш и занжирдан Pt симлари ва гальванометр орали Fe^{2+} дан Ce^{4+} га электронлар ытади ва оксидланиш-айтарилиш реакцияси бошланади.

Маълум ва тдан кейин Fe^{2+} нинг тузи эритмаси солинган идишдан Fe^{3+} ионлари борлигини анилаш мумкин. Бундай

=урилмани гальваник элемент дейилади, эритма ва Pt пластинкаси тутган шар бир идишни

33

Таянч иборалар

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

Саволлар

1. Аналитик ва мувозанат концентрациялар орасидаги фар= нимадан иборат былади?
2. Активлик блан мувозанат концентрацияси ыртасидаги бо\ланишни кырсатинг.
3. Активлик коэффициенти =андай омилларнинг функцияси щисобланади?
4. Активлик коэффициенти ион заряди ва ион кучининг функцияси эканлиги =айси =онун билан изошланади?
5. Термодинамик мувозанат константаси =андай омилларга бо\ли=?
6. Концентрацион мувозанат константаси =андай омилларга бо\ли=?
7. Шартли мувозанат константаси =андай омилларга бо\ли=?
8. Термодинамик ва шартли мувозанат константалари орасида =андай бо\ланиш мавжуд? Жавобингизни асосланг.
9. Нима сабабдан концентрацион ва шартли мувозанат константалари маълумотномаларда берилмайди?
10. Термодинамик мувозанат константасини =андай усуллар ёрдамида ани=лаш мумкин?

11. Мураккаб реакцияларнинг термодинамик мувозанат константаси =андай щисобланади?

34

Маъруза 5

Кислота-асосли мувозанат.

РЕЖА

1. Кимёвий мувозанатдаги кислота-асосли реакциялар.

1. Сувли эритмаларда кислота ва асосларнинг электролитик диссоциацияси.
2. Аррениус назарияси, кислота ва асослар ща=идаги щозирги замон тушунчалари.
3. .Бренстед-Лоурининг протолитик назарияси.
4. Эриган моддага эритувчининг таъсири.
Кучли ва кучсиз кислота.
5. Кучли ва кучсиз асос эритмалари рН ини ани=лаш.
6. Эритманинг электронейтраллиги ва материал баланси тенгламалари ва улар ёрдамида щисоблашлар.

Кислота-асосли реакциялар. Сувли эритмаларда кислота ва асосларнинг электролитик диссоциацияси. Кислота ва асослар ща=идаги щозирги замон тушунчалари.

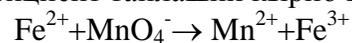
Аррениус 1887 йилда ыхшаш моддаларнинг эритмаларида зарядланган заррачаларга ажралиш щисобтга заррачаларнинг ортиши гипотезасини ол\а сурди. Бундай моддалрни у 25-электролитлар деб, уларнинг ионларга ажралишини эса электролитик диссоциация деб атади.

У кислота ва асос тушунчасини берди.

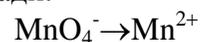
Кислота-бу диссоциланганда H^+ ионларини ва бош=a щеч =андай ионларни бермайдиган молекуладир.

Агар реакция кислотали муштитда борса, у шолда реакцияда H^+ ионлари, иш=ороий шароитда борса реакцияга OH^- ионлари =ышилади.

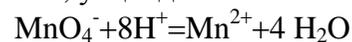
Масалан, Fe^{2+} ионларининг кислотали шароитда MnO_4^- ионлари билан оксидланиш реакциясига стехиометрик коэффициент танлашни кыриб ытайлик.



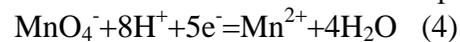
Оксидловчи MnO_4^- реакция натижасида Mn^{2+} га айланади.



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

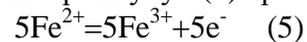


Буларнинг зарядлари сонини тенглаштириш учун тенгламанинг чап томонига 5 та электрон киритилади:

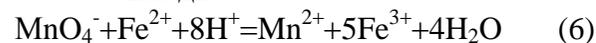


Кыриниб турибдики, =абул =илинган электронлар сонини ани=лаш учун реакцияга киришувчи моддаларнинг оксидланиш даражаси, валентлиги ша=идаги маълумот керак былмади.

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



(4) ва (5) ларни шадлаб =ышсак =уйидаги шосил былади:



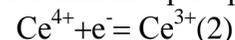
Одатда ярим реакцияларни бирини 2-чисининг тагига ёзилади ва тенгламанинг ынг томонига вертикал

98

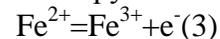
эса ортади. Бу реакцияда Ce^{4+} оксидловчи, Fe^{2+} эса =айтарувчидир.

Шундай =илиб, бир модданинг оксидланиши жараёни бош=асининг =айтарилиши билан ажралмас бо\ли=дир. Шунинг учун бундай реакциялар оксидланиш=айтарилиш реакциялари дейилади.

Щар =андай оксидланиш=айтарилиш реакциясини 2 та ярим реакциянинг йи\ндиси деб =араш мумкин. Яъни, улардан бири оксидловчининг =айтарилиши, 2 чиси =айтарувчининг оксидланишидир. Масалан, (1) тенгламадаги оксидловчининг ярим реакцияси:



=айтарувчини эса



(2) ва (3) тенгламанинг йи\ндиси кимёвий реакция (1) ни беради

Иккала ярим реакциянинг йи\ндисини олишда эритманинг электронейтраллиги =онуниятига амал =илиниши зарур, яъни =айтарувчи берган электронлар сони оксидловчи олган электронлар сонига доимо тенг былиши керак. Оксидланиш=айтарилиш реакция-ларининг коэффициент танлашдаги электрон-ионли усули ана шунга асосланган.

Агар оксидланиш жараёни мураккаб кып атомли заррачалар =айта гурушланиши билан борса, масалан, ызида кислород тутган (MnO_4^- , H_2O ва бош=алар) моддалар билан, у шолда ярим реакцияга атомлар сонини тенглаштириш учун, жараёнларнинг иштирокчиси сифатида H^+ , OH^- ёки H_2O молекулаларини шам =ышиш мумкин.

35

Асос-диссоциланганда OH^- ионларини ва бош=а шеч =андай манфий ионларни бермайдиган молекуладир. Кислота ва асос орасида борадиганеакция туз ва сув шосил =иладиган нейтралланиш реакциясидир. Аррениус быйича исталган электролит фа=ат =исман диссоциланади

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

Аррениус назарияси яратилгач электролит эритмаларига янгича арашлар пайдо была бошлади. Биринчидан диссоциланиш жараёни сабаби, яъни эриган модда билан эритувчининг таъсири кырсатилди. Электролит кучи ва характерини асолсан эритувчи белгилайди.

Электролитларни ыз шолати быйича ва эркин кыринишда ва диссоциланиш механизми быйича 2та бир-биридан кескин фар= илувчи гурушга былиш мумкин: булар ионофорлар ва ионогенлардир.

Ионофорлар - кристаллик панжараси алошида ионлардан тузилган (KCl , $NaCl$) электролитлардир. Бундай моддаларни сувда эритилганда гидротация энергияси таъсирида кристаллик панжаранинг бузилиши (парчаланиши) содир былади. Бундай моддаларда диссоциланмаган молекулалар модда эритилмасдан олдин шам былмайди, яъни улар эритилмасдан олдин шам бир-бири билан боланган ионлар шоланда былади.

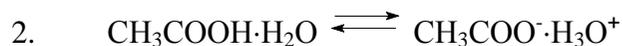
Ионогенлар-бунда кристаллик панжаранинг быинларида утбли молекулалар (CH_3COOH) былган

36

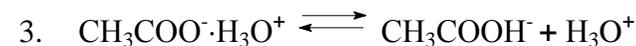
электролитлардир. Бундай моддаларнинг ионларга диссоциланиши бир неча бос=ичда боради:



эритувчи билан кимёвий ызаро таъсир щисобига молекуляр комплекснинг щосил былиши;



ионланиш, яъни ички-молекуляр айта гурушланиш щисобига ион жуфтларининг щосил былиши;



ионлар жуфтнинг эркин ионларга диссоциланиши.

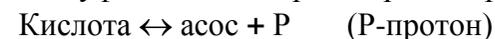
Бренстед ва Лоури бир-биридан бехабар 1923 йилда кислота ва асосларнинг протолитик назариясини яратдилар. Бу умум томондан абул илинган назариядир.

Протолитик назарияда заррачаларнинг кислота-асосли хоссаларини фаат протон ташиш билан болашади, шунинг учун бу назария быйича кислота-асосли реакциялар протолитик реакциялар ёки протолит реакциялари дейилади.

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

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

Кислота протон бериб асосга айланади. Кислотадан ташкил топган ва протон бериши щисобига асос щосил иладтган системани боланган жуфт, ёки ярим реакция дейилади. Боланган жуфт ичидаги жараёнлар айтардир.



97

1. Неча аъзоли щал=а щосил иладиган комплекс бирикмаларнинг бар=арорлиги ю=ори былади?
2. Аналогия назарияси нима? Мисоллар асосида тушунтиринг.
9. Ароматик хоссага эга былган органик реагентларга молекуласига галогенларнинг киритилиши андай таъсил кырсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.

Маъруза 10

ОКСИДЛАНИШ-+АЙТАРИЛИШ МУВОЗАНАТИ ОКСИДЛАНИШ-+АЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.

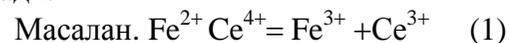
Режа:

1. Оксидланиш-айтариллиш реакциялари, уларнинг тенгламалари.

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

Оксидланиш-айтарилиш реакциялари тенгламалари.

Оксидланиш-айтарилиш реакцияларининг характерли хусусияти бу ызаро таъсир этувчи заррачалар орасидаги электрон ытишдир. Электрон =абул =иладиган заррачани оксидловчи, электрон берадиган заррачани эса =айтарувчи дейилади.



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

96

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

Фазовий =ийинчиликга олиб келмайдиган ва комплекс щосил =илишда иштирок этмайдиган электрофил ыринбосарлар лиганд-донори атомнинг асос хоссасини оширади ва бар=арор комплекслар щосил =илишга олиб келади.

Масалан 8-оксихинолин молекуласига галогенларнинг киритилиши (5,7 щолатларга) азот ва кислород атомларининг асослигини оширади, бу эса лигандларнинг металл билан комплексининг бар=арорлигини оширади.

Масалан 5,7-дибром оксихинолин Fe(III) , Cu(II) ва бош=а ионлар билан 8-оксихинолинга =араганда бар=арор комплекслар щосил =илади.

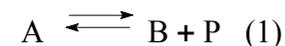
Таянч иборалар.

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

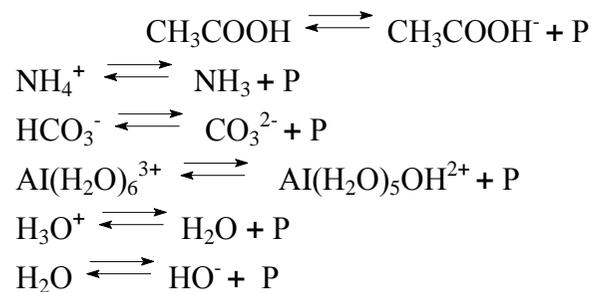
Саволлар.

3. Органик реагентларнинг аналитик кимёда роли нималардан иборат?
4. +андай органик бирикмалар ызини реагент сифатида намоён =илади?
5. Органик реагентларда =андай асосий комплекс щосил =илувчи гурушлар учрайди?
6. Нима сабабдан кыпинча полидентант лиганд щосилаларини намоён =илувчи органик реагентлар =ылланилади?
7. Комплекс бирикманинг бар=арорлиги органик реагентнинг =андай хоссаларига бо\ли= былади? Бунда органик реагентларнинг функционал гурушларининг жойлашуви =андай роль ыйнайди?
- 8.

37



Кислота ва асосларнинг бо\ланган жуфтларига мисоллар:



Протон олувчи ва берувчи заррачалар амфипротлар (H_2O , HCO_3^- ва бош=алар) дейилади.

Заррачаларнинг протонодонорлик хусусияти =анчалик кучли былса, у шунчалик кучли кислота ва у билан бо\ланган асос шунчалик кучсиз асос щисобланади.

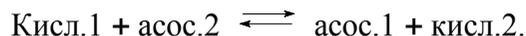
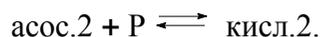
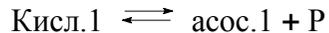
Кислота ёки асоснинг абсолют кучини (1) тенгламага мос равишдаги мувозанат константаси характерлайди.

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

Биро= протонлар оз былсада сезиларли ми=дорда эритмада эркин шолатда мавжуд была олмайди,шунинг учун протоннинг кислотадан ажралиш реакциясини ыз-ызидан бор майди, шар доим шу кислота билан бо\ланган асосга нисбатан кучлиро= былган асосга яъним бош=а заррачага протон ытказиш шолати рый беради. Шар доим бир ва=тнинг ызида 2та бо\ланган

38

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

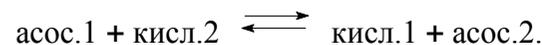


Бо\ланган жуфт ролини эритмад иштирок этаётган =андайдир бош=а модда ва эритувчининг ызи шам ыйнаши мумкин.

Сув эритувчи сифатида протон бериши ва олиши шам мумкин:



Агар сувда эритилган модда,сув молекуласига нисбатан кучлиро= протоно-донор хиссасига эга былса,у шолда эритилган модда сувли эритмада кислота хоссасини намоён =илади.Агар сувда эритилган моддада сув молекуласига нисбатан протоно-донорлик хусусияти кучсизро= былса, у шолда эритилган модда сувли эритмада асос хоссасини намоён =илади:



Агар сувли эритмада сув молекуласига нисбатан протоно-донорлик хоссасини кучли былган бош=а эритилган модда былса, у шолда реакцияда сув эмас балки ана шу модда иштирок этади:

95

кузатилади. Бу назария быйича сув билан протолитик реакцияга киришиб кам эрувчан гидроксидлар хосил =илувчи элементлар ионлари органик реагентларнинг ROH туридаги реагентлари билан шам кам эрувчан бирикма щосил =илиши керак. Худди шундай H₂S билан кам эрувчан сульфидлар щосил =иладиган металл ионлари R-SH турида органик реагентлар билан чыкма щосил =илиш керак. Ёки H-NH₂ билан ызаро таъсирлашадиган металл ионлари R-NH₂, билан ызаро таъсирлашиши керак. Ундан таш=ари, кыпинча органик ва аорганик реагентлар билан бир хил турдаги реакциялар щосил =илувчи металл ионлари маълум =аторга жойлашади ва олдингисига нисбатан кейинги металл ион органик ва аорганик реагентлар билан кыпро= кислотали шароитларда реакцияга киришувчандир. Аммо бундай =атордан айрим четланишлар шам былади.

Реагентнинг танлаб таъсир этувчанлигини турли омиллардан фойдаланиш билан амалга ошириш мумкин, бунга энг аввал турли ыринбосарлар киритиш билан эришиш мумкин. Щажмдор ыринбосар бо\ щосил =илишга олиб

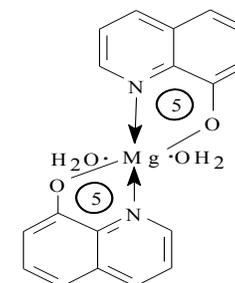
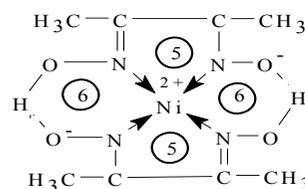
келадиган орбиталларни =оплашга тыс=инлик =илади. Бундай ыринбосарларни киритишда реагент фа=ат ылчами катта былган ионлар билан реакцияга киришади ёки умуман реакцияга киришмайди. Ёки бо\ щосил =илишга хала=ит бермайдиган ыринбосарлар киритиш щосил былган бирикманинг бар=арорлигига рангининг интенсивлигига, эрувчанлигига таъсир этиши мумкин. -SO₃H гурушларни киритиш эрувчанликни оширади, CH₃- гурушлар киритилиши ёки ароматик щал=алар киритилиши-эрувчанликни камайтиришга

94

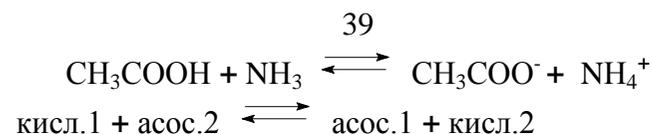
Zn²⁺ ионлари бу реагент билан нейтрал хелат щосил =илади, ылчами кичик былган Al³⁺ ионлари билан фа=ат 2 та лиганд координатланади. Al³⁺ нинг хелатли бирикмаси мусбат зарядли булади. ва Zn хелатидан фар=ли ыларо=, хлороформ билан экстракцияланмайди.

Нейтрал хелатлар-Яъни таш=и сфераси былмаган комплекс бирикмалар, ёки уларни **ички комплекс бирикмалар** щам дейилади. Улар бар=арор, кыпчилик щолларда кам эрувчан, интенсив рангли (=ую= рангли), органик эритувчиларда яхши экстракцияланади; уларнинг бу хусусиятларидан амалиётда элементларни ани=лаш, ажратиш ва ми=дорий ани=лашда кенг кыламда фойдаланилади.

Бундай бирикмаларга мисол тари=асида Ni(ДМГ)₂, Mg Оксихинолинларни келтиришимиз мумкин:



Кыпчилик органик реагентлар таъсири жуда щам специфик эмас, аммо озми кыпми танлаб таъсир этувчанликга эга. Аналогия назарияси мавжуд: бунда айрим тур органик реагентлар таъсири билан сув, аммиак, H₂S каби аорганик бирикмалар таъсирида ыхшашлик



Кислота щар доим биринчи галда кучлиро= асос билан реакцияга киришади, асос эса кучлиро= кислота билан реакцияга киришади, шунинг натижасида кучсизро= кислота ва кучсизро= асос щосил булади. Протолитик назария быйича щар доим янги асос ва янги кислота щосил булади.

Аррениус назарияси быйича туз ва сув щосил былар эди.

Щар бир бо\ланган жуфтнинг кислота-асос хоссаларини умумий щолда характерлаш мумкин эмас, балки фа=ат конктрет эритувчида, масалан хусусий щолда сувда характерлаш мумкин. Масалан(3) реакция учун мувозанат константаси ифодасини =ыйидагича ёзиш мумкин:

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

K_a -сирка кислотасининг диссоциланиш константасидир.

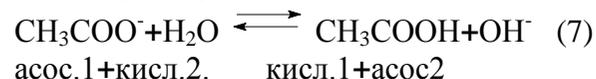
K_a -катталикининг H^+ иймати кислота кучининг ушбу эритувчида (фа H^+ шу эритувчида) H^+ иймати ша H^+ ида хулоса чи H^+ аришга имкон беради. K_a H^+ иймати H^+ анча катта былса заррачанинг кислота хоссалари шунча катта былади.

K_a га тескари былган катталик щосил былиш константаси ёки протонланиш канстантаси дейилади.

40

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

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



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

K_B -ацетат ионининг сувдаги асосли диссоциация константаси K_a ва K_B лар орасида бо H^+ ланиш мавжуд (6) ва (7) тенгламаларнинг ынг ва чап H^+ исмларини бир-бирига кыпайтирилса ,у щолда сувнинг ион кыпайтмаси щосил былади:

28-

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = K_a = K_e$$

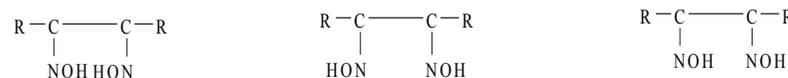
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_a \cdot K_B = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \quad (9)$$

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

Бо H^+ ланган кислота ва асосларнинг кислота ва асос диссоциация константалари кыпайтмаси сувнинг ион кыпайтмасига тенг. Кислота ва асос диссоциация константалари бо H^+ ланган катталиклардир: K_a H^+ анчалик катта былса, яъни кислота H^+ анчалик кучли былса, K_B

93

салан $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ комплекси $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ га нисбатан бар H^+ арор былади. Диоксимларнинг металлар билан таъсирида фазовий омилларнинг таъсири сезиларли былади.



Синформа

Амфиформа

Булар ичида энг бар H^+ арор комплекслар берадигани антиформасидир, амфиформа билан бар H^+ арорлиги кам комплекс бирикмалар, синформалар эса фазовий H^+ ийинчиликлар щисобига умуман комплекс щосил H^+ илмайди.

Бундан таш H^+ ари комплекс щосил H^+ илувчи ылчамига шам бо H^+ ли H^+ дир. Ылчами кичик былган ион атрофида щажми кичик былган лигандлар координатлашиши мумкин ва лигандлар сони шам оз былади. Агар о-фенантролин молекуласи=2 ва 9 щолатларига метил радикали киритилса фазовий H^+ ийинчилик щисобига Fe^{2+} ионлари билан фа H^+ ат 2 та лиганд координатланади, учта эмас, шу учун шам у рангсиз.

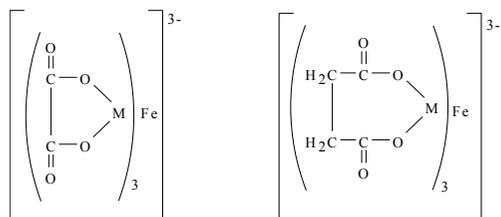
Fe^{2+} ырнига Cu^+ олинса метил гурушларининг киритилиши лигандларнинг координатланишига таъсир этмайди.

Бир лиганднинг ызининг бир-биридан ылчамлиги билан фар=иладиган ионлар билан турлича ызаро таъсир реакциясига киришишидан хоссалари бир-бирига я=ин былган моддаларни ажратишда фойдаланиш мумкин, Масалан Zn^{2+} ва Al^{3+} 8-оксихинолин билан нейтрал комплекслар щосил =илади, агар 2- метил-оксихинолин ишлатилса ылчами катта былган

92

гуруш (ФАГ) лар металл ионлари билан щал=али бирикма (яъни хелат щосил =илинадиган былсин; унинг бар=арорлиги щал=алар сони ва щал=а аъзолари сони билан щам (хелат эффекти) ани=ланади.

5-ва 6-аъзоли щал=алар тутган комплекс бирикмалар энг бар=арорлиги билан ажралиб туради, уларда лиганддаги валент бурчакларининг деформацияланиши натижасида пайдо былладиган кучланиш энг камдир. Масалан, Fe^{3+} нинг оксалат кислота билан комплекси (5 аъзоли) =ашрабо кислотаси билан щосил =иладиган 7 аъзоли комплексига =араганда бар=арордир.



Бир комплекс щосил =илишига ты\ри келадиган щал=алар сонининг ортиши щам комплекс бирикманинг бар=арорлигини оширади. Масалан, ЭДТА Ca^{2+} . ёки Md^{2+} билан 3 та 5 аъзоли щал=а щосил =илади ва бар=арор.

Фенол молекуласига 2-чи -ОН гурушни киритилиши лиганднинг дентантлилигини оширишга олиб келади. Аммо 2

чи -ОН гурушнинг киритилиши шар доим щам дентантликни оширавермайди. Агар 2-чи-ОН орто-щолатда былсагина (фенол учун) нафтол учун пери-щолатда былсагина хелат эффекти кузатилади.

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

41

шунчалик кичик былади, яъни у билан бо\ланган асос шунчалик кучсиз былади.

Кислота ва асос эритмалари рН ини щисоблаш.

а) Кучли кислота ва асос эритмалари рН ини щисоблаш.

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

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

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

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

Худди шундай кучли асос В учун

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

$$pH = 14 - pOH = 14 - PC_B \quad \text{былади} \quad (12)$$

б) Кучсиз кислота эритмалари рН ини ани=лаш.

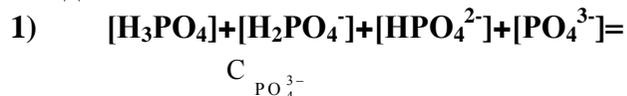
Агар система икки ва ундан орти= мувозанатга эга былса, у щолда эритма рН и ва таркибини ани=лашларда материал баланси ва системанинг электрононейтраллиги тенгламаларидан ва мувозанат константалари тенгламаларидан фойдаланилади.

Материал баланси тенгламаси массалар са=ланиш =онунинг ифодаси былиб, берилган элемент ёки гуруцнинг шамма формалари концентрациялари

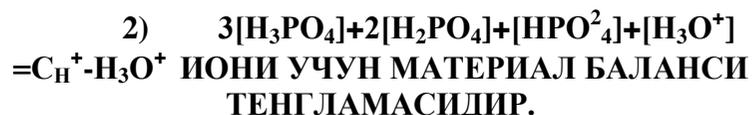
42

йи\индиси ушбу элемент ёки гуруцнинг дастлабки концентрациясига тенг.

Эритманинг электронейтраллиги тенгламаси-бу шамма катионлар грамм-эквивалентлари йи\индисининг шамма анионлар грамм-эквивалентлари йи\индисига тенглигидир, чунки бунда умумий эритма электронейтралдир. Масалан. Фосфат кислотасининг дастлабки концентрацияси С моль/л былган сувли эритмаси учун бу тенгламалар =уйидаги кыринишга эга былади:



иони учун материал баланси тенгламасидир.



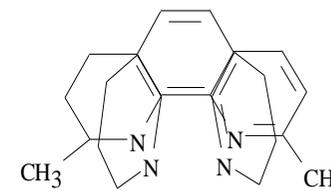
3) $[H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{3-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-] = [H_3O^+]$ - эритманинг электронейтраллиги тенгламаси.

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

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

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

91



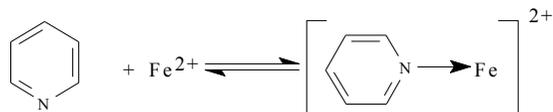
Номи	формуласи	щал=a
ДДТК Na	$(C_2H_5)_2N-C \begin{matrix} S \\ // \\ S \cdot Na \end{matrix}$	
8-оксихинолин		
хромотроновая кислота		
янтар кислота	$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$	

Шундай =илиб реагентлар аналитик реагентлар хоссаларига эга былиши учун уларда нафа=атгина туз щосил =илувчи ёки комплекс щосил =илувчининг былиши, балки уларнинг шундай

уй\унлиги ва ызаро жойлашуви, былиши керакки бунда улар функционал-аналитик

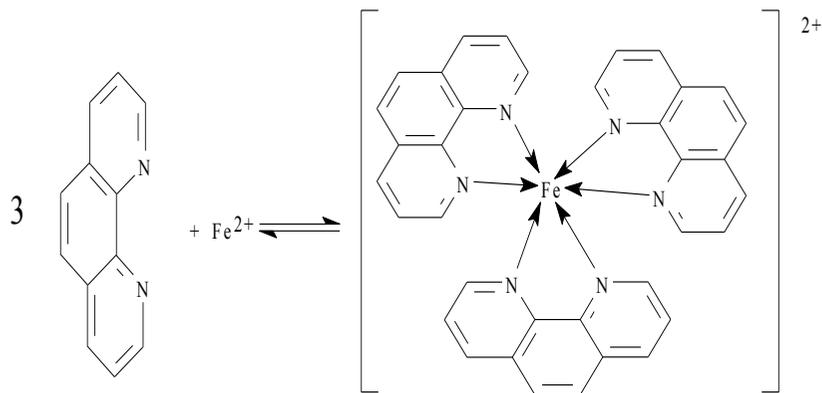
90

нор –акцентор бо\лар щисобига комплекс бирикма щосил былишига олиб келади. Масалан Fe^{2+} =пиридин билан реакцияси: комплекс бирикма щосил =илади:



Кыпчилик щолларда полидентант лиганд хоссаларини намоён =илувчи реагентлар =ылланилади. Уларнинг анорганик бирикмалар ионлари билан щосил =иладиган бирикмалар щал=аик (ёки хелат) характерга эга. Масалан, гетерощал=аик азот тутган асослар 2 та азот атомлари билан (2,2 - дипиридил ва 1,10- фенантролин) Fe билан пиридинга нисбатан бар=арор былган комплекс бирикмалар щосил =илади:

1,10 фенантролин Fe (II) билан бар=арор учта 5 аьзоли щал=а щосил =илади;



Комплекс бирикмаларнинг асосий щал=алари

43

Агар $\lambda > 5\%$ былса, у щолда $[HA] \neq C_{HA}$ былади ва

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

с) Кучсиз асослар эритмалари рН ини щисоблаш. Агар асоснинг диссоциланиш даражаси $\lambda < 5\%$ былса, у щолда $[BOH] = C_B$ былади. Бундан

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

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

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

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

ТАЯНЧ ИБОРАЛАР.

Ионофорлар, Ионогенлар, Протолитик назария, Кислота ёки диспротид, Асос ёки эмпротид, Амфипротлар, Материал баланси тенгламаси. Эритманинг электронейтраллиги тенгламаси.

44

Саволлар.

1. С. Аррениус =андай гипотезани ол\а сурди?
2. Аррениус назариясининг камчиликлари нималардан иборат эди?
3. +андай моддалар ионофорлар ва =андай моддалар ионогенлар дейилади? Мисоллар асосида тушунтиринг.
4. Электролит кучи ва характери нима белгилайди?
5. Протолитик назариянинг асосчилари кимлар?
6. Электролитик диссоциация назариясини =андай эритмалар учун =ыллаш мумкин?
7. Кислота ва асосларнинг бо\ланган жуфтига мисоллар келтиринг ва уларни изошланг.
8. Щар доим нечта бо\ланган жуфтнинг реакцияси амалга ошади?
9. Оксалат ва фосфат кислоталарнинг материал баланси ва эритмаларининг электронейтраллиги тенгламаларини ёзинг.
10. а) 0,03 М HNO₃ ва б) 0,002 М KOH эритмаларининг рН ини шисобланг.

Адабиётлар

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

Маъруза 6

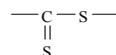
Туз эритмаларида кислота-асосл мувозанат

Режа

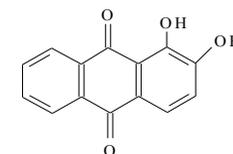
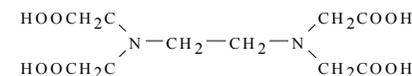
1. Туз эритмаларидаги кислота-асосли мувозанат.

Гидролиз, гидролизга таъсир этувчи омиллар

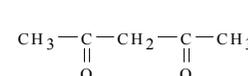
89



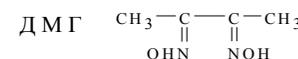
этил енд иа минт етрасир ка кис лота



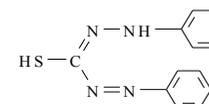
А л и з а р и н



А ц е т и л а ц е т о н



Д М Г



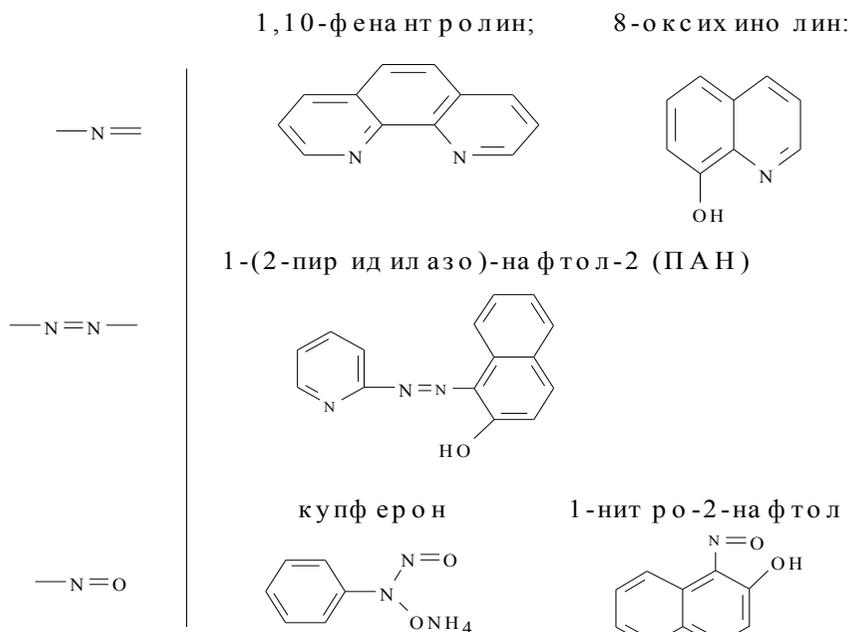
Д и т и з о н



Д и э т и л д и т и о к а р б о н а т н а т р и я

Агар органик бирикма молекуласида фа=ат комплекс щосил =илувчи гурушлар (-N=N-, -N=, =O, =S) былса уларнинг металл ионлари билан ызаро таъсирини до

Органик реагентларда учрайдиган асосий комплекс
щосил=илувчи
гурушлар



2. Гидролиз даражаси, константаси, гидролизни охиригача олиб бориш ёки унинг олдини олиши.
3. Гидролиз мувозанатини щисоблаш (константаси, даражаси, эритма рН и ва эритмадаги барча ионлар концентрацияларини щисоблаш).
4. Бир зарядли ва кып зарядли катион быйича гидролиз ва эритманинг таркибини классик ва протолитик ну=таи назардан щисоблаш.
5. Буфер эритмалар, уларнинг турлари, буфер си\ими.
6. Буфер эритмалар рН уни щисоблашлар билан таништириши.

Гидролиз

Классик назария быйича гидролиз-бу эритилган туз ионларининг сувнинг Н⁺ ва ОН⁻ ионлари билан ызаро таъсиридир, ёки сув ёрдамида тузнинг парчаланишидир.

Айнан гидролиз натижасида ыз таркибида Н⁺ ва ОН⁻ ионлари тутмаган кыргина тузлар сувли эритмалрда кислотали ёки иш=орий мушит щосил =иладилар.

Гидролиз уч хил былади.

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



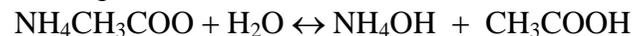
Гидролиз натижасида Н⁺ ионларининг тыплиниши рый беради ва мушит кислотали былади. Ща=и=атан щам 0,1 н NH₄Cl эритмасида рН=5,12 былади.

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

Кучли асос ва кучсиз кислотадан ташкил топган тузлар гидролизга учраганда эритманинг муштити иш=орий былади.



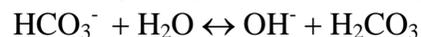
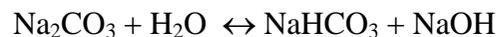
3. Кучсиз асос кучсиз кислотадан ташкил топган тузлар гидролизи (тузнинг катион ва анион быйича гидролизи)



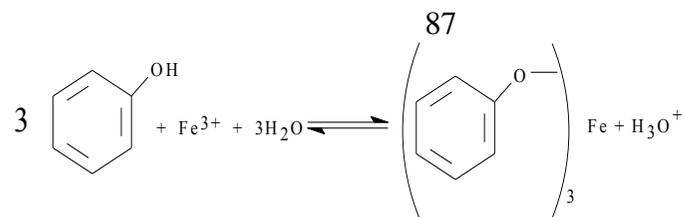
Бундай тузлар гидролизда эритманинг муштити кислотали, нейтрал ёки иш=орий былиши мумкин.

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

Кып зарядли ионларнинг тузлари бос=ичли гидролизга учрайди:

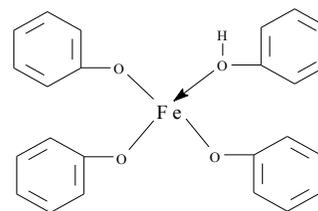


Биринчи бос=ичда гидролиз энг кып боради, чунки гидролизнинг шубиринчи бос=ичида энг кам диссоциланадиган мащсулот щосил былади. Гидролизнинг биринчи бос=ичи мащсулотлари кислотали ёки асос тузлари,



Бу реагентлар кислоталардир. Агар улар таркибида умумлашмаган электрон жуфти тугган атом былса у щолда

донор-акцентор бо\ щосил =илиши щам мумкин масалан фенол Fe га нисбатан лиганд вазифасини щам ытиши мумкин:



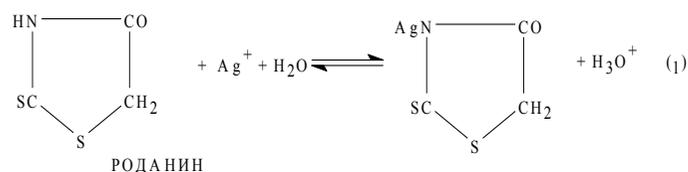
86

экстрагентлар, индикаторлар: кислота асосли, оксидланиш =айтарилиш, адсорбцион, металлохром индикаторлар сифатида ишлатилади. Органик реагентлар таъсирини назарий асослаш уларни маълум ма=садга йиналтирилган синтез олиб боришга, реагентларнинг хоссаларини улар маълум щолатларига ыринбосарлар киритиш билан ызгартиришга имкон беради.

Органик бирикма, агар унинг молекуласида маълум атом группировкалари яъни функционал гурушлар ёки комплекс шосил илувчи былса ызини реагент сифатида намаён илади.

Органик бирикма 1 та функционал гуруш туган былса кислота асос хоссасини намаён илади ва анорганик бирикма иони билан оддий бирикма ёки монодентантли комплекс бирикма хосил килади.

Бундай реагентларнинг кислоталари куйидаги гурушлар тутади: $-COH$, SO_3H - OH ва бош=алар: асос ролини ыйнайидиганларига асосан турли синф аминлар киради ва улардаги азот протонга нисбатан ацеторлик хоссасини намаён илади. Бундай реагентларнинг реакцияларига мисол иилиб иуйидаги реакцияни келтиришимиз мумкин:



ёки фенол иFe (111)билан

47

ани=ро\и ионлари гидролизнинг асосий мушсулотларидир, чунки гидролизнинг 2-чи ва кейинги бос=ичлари жуда кам боради. Шунинг учун шам бундай тузларнинг гидролиз реакцияларини биринчи бос=ич ор=али ифодалаш керак булади (кислотали ёки асос тузлари шосил былгунча).

Охирги ва=тлрда кып зарядли катионлар тузларининг гидролизида оддий асос тузлари эмас, балки мураккаб таркибли полимерлар шосил былиши ани=ланган. Масалан, $AlCl_3$ тузи эритмасида $Al_2(OH)_2Cl_4$, $Al_3(OH)_3Cl_6$ ва бош=a

зарралар ани=ланган. Агарда гидролизнинг охирги мащсулоти эритмадан газ ёки чыкма тари=асида ажралса, гидролиз охиригача бборади ва у шолда гидролизнинг орали= мащсулотларини ёзмасдан ты\ридан-ты\ри охирги мащсулотлари ёзилади. Масалан, $Al_2S_3 + 6H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$

Гидролиз иайтар жараён шунинг учун ызининг мувозанат константасига эга ва у гидролиз константаси дейилади ($K_{Г}$). Бош=a мувозанат константаси каби гидролиз константаси шам фа=ат тузнинг табиатига ва температурага бо\ли= былиб, тузнинг бошлан\ич концентрациясига бо\ли= эмас. Гидролиз жараёнини гидролиз даражаси ор=али шам ифодалаш ($\alpha_{Г}$) мумкин. Гидролиз даражаси ($\alpha_{Г}$)- бу гидролизланган ион концентрациясининг шу ион умумий концентрациясига нисбатидир. Агар тузда фа=ат бир ион гидролизланса, у шолда ион гидролиз даражасини тузнинг гидролизланиши дейиш мумкин.

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

48

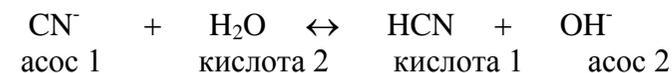
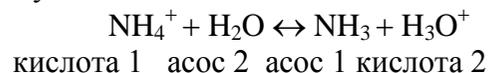
ражаси тузнинг табиатига, температурага ва тузнинг дастлабки концентрациясига бо\ли= булади.

Массалар таъсири онунига мувофи= мувозанатни исталган томонга йналтириш мумкин. Гидролизни кучайтириш учун одатда температура кытарилади, эритма суултирилади ёки гидролиз мащсулотларидан бири бо\ланади. Гидролизни сусайтириш учун эса аксинча системага гидролиз мащсулотларидан бири киритилади.

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

молекулаларига болаш билан, сусайтириш учун эса эритмага аммиак ёки HCl ёйишиш мумкин.

Тузларнинг гидролизини протолитик назария быйича кислота ва асосларнинг диссоциланиш реакциялари деб ёараш мумкин.



Принцип быйича бу реакциялар молекуляр кислота ёки асосларнинг диссоциланиш реакцияларидан фарёилмайди.

Гидролиз мувозанатини щисоблаш.

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

а) Бир зарядли катион быйича гидролиз (NH₄Cl мисолида)

Классик назария быйича гидролиз константасини щисоблаш.

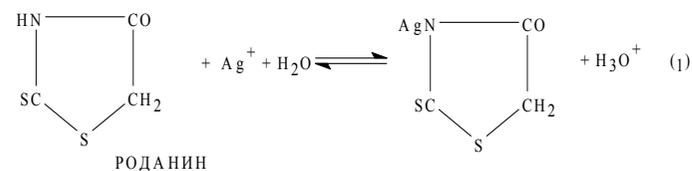
86

экстрагентлар, индикаторлар: кислота асосли, оксидланиш ёайтарилиш, адсорбцион, металлохром индикаторлар сифатида ишлатилади. Органик реагентлар таёсирини назарий асослаш уларни маълум маёсадга йыналтирилган синтез олиб боришга, реагентларнинг хоссаларини улар маълум щолатларига ёринбосарлар киритиш билан ёзгартиришга имкон беради.

Органик бирикма, агар унинг молекуласида маълум атом группировкалари яъни функционал гуруцлар ёки коплекс щосил ёилувчи былса ёзини реагент сифатида намаён ёилади.

Органик бирикма 1 та функционал гуруц тутган былса кислота асос хоссасини намаён ёилади ва аорганик бирикма иони билан оддий бирикма ёки монодентантли коплекс бирикма хосил килади.

Бундай реагентларнинг кислоталари куйидаги гуруцлар тутади: -COH, SO₃H - OH ва бошёалар: асос ролини ёйнайдиганларига асосан турли синф аминлар киради ва улардаги азот протонга нисбатан акцеторлик хоссасини намаён ёилади. Бундай реагентларнинг реакцияларига мисол ёилиб ёуйидаги реакцияни келтиришимиз мумкин:



ёки фенол ёFe (111)билан

84

Реакциянинг ёнаки коёффициенти ёанчалик катта былса, шартли барёарорлик константаси шунчалик кичик былади, ва NiY²⁻ комплекси мувозанат концентрацияси шу шароитда шунчалик кичик былади.

рН ва ёнаки реакция лиганди концентрацияси маълум былса, шартли барёарорлик константалари жуда катта практик ащамиятга ёга.

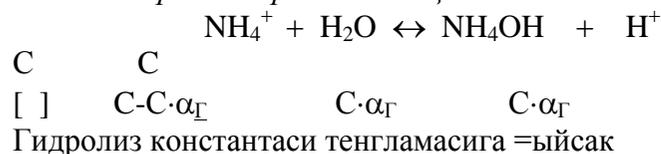
Ундан ташёари ёнаки реакция коёффициентларини турли рН лар учун олдиндан щисоблаш ва таблицага киритиш мумкин. Бу эса коплекс бирикмалар эритмаларининг таркибини аниёлашга ёулайлик тудиради.

Таянч иборалар.

Beёарорлик константаси, Барёарорлик константаси, Термодинамик барёарорлик константа, Концентрацион барёарорлик константаси, Шартли барёарорлик константаси, Щосил былши функцияси.

Туз эритмасыда H^+ ионлари концентрацияси, гидролизланадиган катион быйича температурага, тузнинг дастлабки концентрациясига ты\ри пропорционал, щосил былган асосннг диссоциланиш константасыга тескари пропорционалдир.

Гидролиз даражасыни щисоблаш.



83

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

(21) тенгламанинг ынг томонидаги мувозант концентрацияларини кислота диссоциация константалари ва H^+ ионлари мувозанат концентрациялари ор=али ифодалаш мумкин:

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

Бу катталикларни (21) тенгламага =ыйсак: лиганднинг ёнаки реакция коэффициентни келиб чи=ади:

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

(20) ва (22) тенглама =ийматларини 16 тенгламага =ыйсак

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

(23) тенглама $\beta_{NiY^{2-}}$ шартли бар=арорлик константасыни концентрацион бар=арорлик константасы $\beta_{NiY^{2-}}$ ва ёнаки реакция коэффициентлари билан бо\лайди.

Ызгармас рН да ва =ышимча лиганднинг доимий концентрациясида шартли бар=арорлик константасы ызгармас катталикдир.

82

циялари, яъни эритмада бош=а формаларда мавжуд былгани.

Щусусий щолда Ni^{2+} ионларининг NiY^{2-} комплексга бо\ланмаган йи\инди мувозанат концентрациялари =уйидагига тенг былади:

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

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

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

Аммо

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

(19) тенгламани (18 га) =ыйсак =уйидагини щосил =иламыз:

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

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

реакцияларининг йи\инди мувозанат концентрацияларининг ёнаки реакциялари коэффициенти топилади.

NiY^{2-} комплексга бо\ланмаган Y^{4-} ионлари йи\инди мувозанат концентрациялари тенг болади:

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

Бу катталикни $[Y^{4-}]$ га боламиз:

51

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

1. $\alpha_{\Gamma} \leq 0,05(0,1)$ былса, у шолда

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

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

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

9)

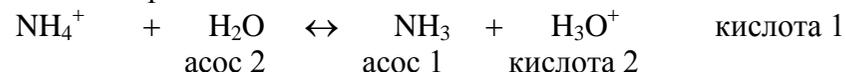
Катион быйича гидролизланаётган тузнинг гидролиз даражаси температурага ты\ри пропорционал, шосил болаётган кучсиз асоснинг диссоциланиш константасига ва тузнинг дастлабки концентрациясига тескари пропорционалдир. Демак, эритмани =издириш ва суюлтириш билан гидролиз даражасини ошриш мумкин.

(а. 10) тенгламага олдин топилган концентрациялар =ийматини =ыйиб щам гидролиз даражасини щисоблаш мумкин:

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

Протолитик назария быйича.

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



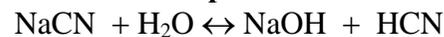
52

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

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

б) Бир зарядли анион быйича гидролиз (NaCN мисолида)

Классик назария быйича



$$CN^- + H_2O \leftrightarrow OH^- + HCN \quad K_{\Gamma} = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} \quad (б. 1)$$

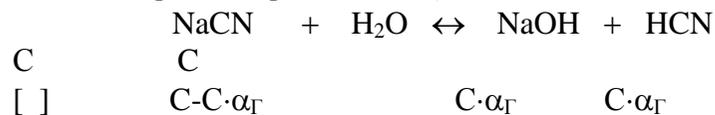
$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} \quad [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \quad (б. 2)$$

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

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

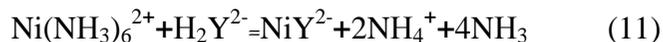
Гидролиз константаси, даражаси h ва таркибни ани=лаш худди катион быйича ёки кучсиз молекуляр асослар диссоциациясидаги щисоблаш кабидир.

Гидролиз даражасини щисоблаш.

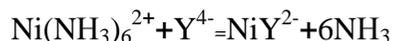
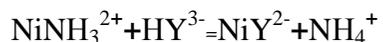


81

орасидаги ызаро таъсирни =уйидагича тасвирлаш мумкин:



Ани= щисоблашларда аммиакли комплекслар эритмаларида ва лиганд эритмаларида бос=ичли мувозанатларни щисобга олиш лозим былади. Бунда битта реакция тенгламаси ырнига бир неча реакция щосил былади.



Щамма мувозанатларни щисобга олиш учун, кимёвий реакцияларни ва материал баланси тенгламасини ёзиш, сынгра кыплаб номаълум билан

Тенгламалар системасини ечишга ты\ри келади. Аммо бу йыл узо==а чызиладиган мураккаб (маша==атли) йылдир.

Кыпинча координацион бирикманинг битта асосий лиганд билан концентрациясини щисоблашга ёки =андайдир йи\инди концентрациясини ани=лаш зарур былади.

Бундай щисоблашлар **шартли бар=арорлик константалари** ор=али амалга оширилади.

Щусусий щолда Ni нинг этилендиаминтетраацетатли комплексининг шартли бар=арорлик константаси аммиакли мушитда =уйидагича былади:

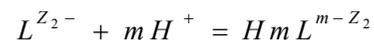
$$\beta_{NiY^{2-}}^1 = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} \quad (12)$$

Бунда $[Ni^{2+}]^1$ ва $[Y^{4-}]^1$ - Ni^{2+} ва Y^{4-} ионларининг NiY^{2-} комплексга бо\ланмаган йи\инди концентра

80

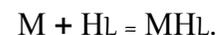
Комплекс бирикманинг шартли бар=арорлик константаси

Координацион бирикмалар щосил былиши реакциялари реал шароитларда камдан-кам щолларда (1) тенглама билан (яъни $M+nL=ML_n$ гидратлари билан боради. Чунки эритманинг рН ига бо\ли= равишда M ва лиганд L нинг кыплаб формаларининг мавжуд былишидир. Кыпгина лигандлар (кучсиз кислоталар анионларини, аминлар ва щоказо) нинг протонга мойиллиги сезиларли даражада ю=оридир ва эритмада протонланиши мумкин:



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

Реал шароитларда протонланган заррачалар NL, H_2L ва щоказо. щам лиганд сифатида иштирок этиши мумкин:



Бу эса жараёнларни бирмунча мураккаблаштиради.

Эритмада асосий лиганддан таш=ари,яна бир неча лигандлар былиши мумкин. Масалан, буфер эритма компонентлари сифатида. Бундай системаларда ра=обат реакциялари кетади,яъни бунда аралаш лигандли комплекслар щосил былиши реакциялари боради.

Эритмада кып сонли мувозанатларни щисобга олиш зарурати щисоблашларни мураккаблаштиради ва одатда ЭВМ =ылланилишини талаб этади.

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

53

$$\frac{C^2 \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{C - C \cdot \alpha_{\Gamma}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad \text{бундан} \quad \frac{C \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{1 - \alpha_{\Gamma}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad (\text{б. 5})$$

$\alpha_{\Gamma} \ll 1$ былса, у щолда

$$C \cdot \alpha_{\Gamma}^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad \alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HCN} \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} \quad (\text{б. 6})$$

(б. 6) тенгламадан кыринадики:

а) K_{H_2O} =анча катта былса, яъни температура =анча ю=ори былса;

б) K_{H_2O} =анча кичик былса, яъни туз гидролизга учрайдиган кислота =анча кучсиз былса;

в) $C_{\text{туз}}$ нинг концентрацияси =анчалик кичик былса, яъни эритма =анчалик суюлтирилган былса, гидролиз даражаси шунчалик катта былади.

Бундай тузларнинг эритмалари рН ини щисоблаш мумкин.

$CN^- + H_2O \leftrightarrow OH^- + HCN$ тенгламадан $[OH^-]=[HCN]$ у щолда (б. 4) тенгламани =уйидагича ызгартириш мумкин.

$$K_{\Gamma} = \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad (\text{б. 7})$$

54

Агар тузнинг гидролиз даражаси α кичик ($\alpha < 0,05$) былса, у щолда тузнинг гидролизланмаган =исми $[CN^-] \approx C_{\text{туз}}$ (туз кучли электролит б-б, амалда ты ли= диссоциланган) былади. (б. 7) тенгламани =уйидагича ёзиш мумкин:

$$[OH^-]^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \cdot C_{\text{туз}} \quad \text{бундан} \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \cdot C_{\text{туз}}}$$

Энди бундан $[H^+]$ га ытсак,

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] \quad \text{дан} \quad [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \quad \text{былади,}$$

бундан $[OH^-]$ нинг ырнига =ыйсак:

$$\left(\frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \right)^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \cdot C_{\text{туз}} \quad K_{H_2O}^2 \cdot K_{HCN} = [H^+]^2 \cdot K_{H_2O} \cdot C_{\text{туз}}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_{H_2O}^2 \cdot K_{HCN}}{K_{H_2O} \cdot C_{\text{туз}}} = \frac{K_{H_2O} \cdot K_{HCN}}{C_{\text{туз}}} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{HCN}}{C_{\text{туз}}}}$$

бу тенгламани логарифмлаб, ишораларини тескарисига алмаштирсак,

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

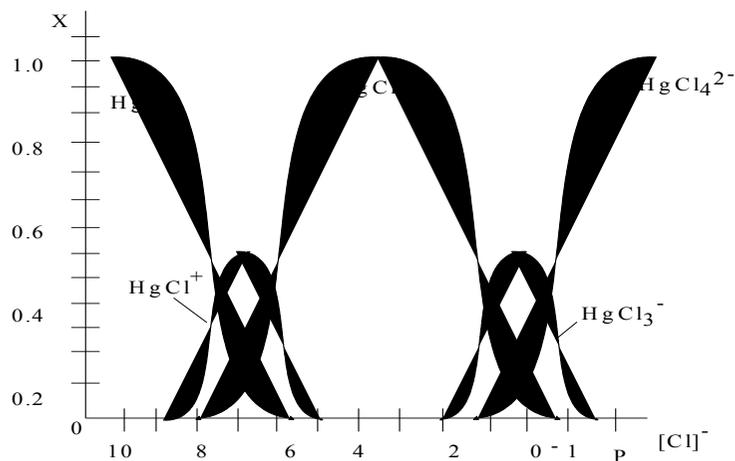
Агар гидролиз даражаси ю=ори ($\alpha \geq 0,05$) былса, у щолда гидролиз даражаси α_{Γ} (б. 5) тенгламадан щисобланади.

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

бундан $C_{\text{тыз}} \cdot \alpha_{\Gamma}^2 \cdot K_{\text{HCN}} = K_{\text{H}_2\text{O}} - K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \alpha_{\Gamma}$

79

Хлоридларнинг бош=а концентрациялари билан щосил =илган комплексларининг щам моляр =исмлари шу йыл билан щисобланади. Щисоблаш натижаларини график кыринишда $X_{\text{MLm}} = f(\text{p}[\text{Cl}^-])$ бо\ланиш тарзида ифодаланади.



Расм.Симобнинг хлоридли комплексларининг мувозанат диаграммалари.

HgCl^+ ва HgCl_3^- ларнинг максимал моляр =исмлари атига 40-50% га боради ва бу комплексларнинг мавжуд была оладиган ми=дорлари жуда кам.

Бунда асосан HgCl_2 катта областда мавжуд (яъни мавжуд была олиш сощаси жуда катта ва максимал моляр =исми 90-100 % ни ташкил =илади).NaCl нинг концентрацияси

78

1,0М ва ундан катта былганда асосан HgCl_4^{2-} комплекси былади.

X_{MLm} нинг =иймати 0 дан ($[\text{M}_{\text{Lm}}]=0$, былганда) $X_{\text{MLm}}=1$ гача (бош=а комплекслар былмаганда $[\text{M}_{\text{Lm}}]=C^0_{\text{Lm}}$).

Масалан .Эритма таркибида $1,00 \cdot 10^{-3}\text{M}$ $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ва $0,02 \text{ M}$ NaCl (Hg^{2+} ионларини гидролизланишга йыл =ыймайдиган ва ион кучини са=лаб турадиган $0,5 \text{ M}$ HClO_4 былганида) уй температурасида бос=ичли диссоциланишда щосил былладиган турли бирикмаларини щисоблайлик.

Эритмада =уйидаги хлоридли комплекслар щосил былади: $\text{HgCl}^+, \text{HgCl}_2, \text{HgCl}_3^-, \text{HgCl}_4^{2-}$. Буларнинг бар=арорлик константалари тегишлича ;

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

Хлорид иониларининг мувозанат концентрацияси, умумий концентрацияга я=ин былгани учун $[\text{Cl}^-] \approx 0,020$ г-ион/л.

Щар бир комплекснинг моляр =исмини (10) тенглама асосида щисоблаймиз.

$$X_{\text{HgCl}_2} = \frac{1,66 \cdot 10^{13} \cdot 2,0 \cdot 10^{-2}}{1 + 5,5 \cdot 10^6 \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} + 1,66 \cdot 10^{13} \cdot (2,0 \cdot 10^{-2})^2 + 1,48 \cdot 10^{14} \cdot (2,0 \cdot 10^{-2})^3 + 1,45 \cdot 10^{15} \cdot (2,0 \cdot 10^{-2})^4} = 0,8246$$

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

55

$$C_{\text{туз}} \cdot \alpha_{\Gamma}^2 \cdot K_{\text{HCN}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \alpha_{\Gamma} - K_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \quad \text{у шолда,}$$

$$\alpha = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot C_{\text{туз}} \cdot K_{\text{HCN}}} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot C_{\text{туз}} \cdot K_{\text{HCN}}} \right)^2 + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{туз}} \cdot K_{\text{HCN}}}} \quad (\text{б.})$$

9)

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

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CN}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{туз}} - [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}}$$

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

$$[\text{OH}^-]^2 \cdot K_{\text{HCN}} - K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{туз}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{OH}^-] = 0$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot K_{\text{HCN}}} + \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2}{4 \cdot K_{\text{HCN}}^2} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{туз}}}{K_{\text{HCN}}}}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pOH} \quad (\text{б. 10})$$

Худди шундай pH ни щисоблаш учун α_{Γ} ва $C_{\text{туз}}$ теъйматларидан фойдаланиш мумкин. Чунки α_{Γ} гидролиз натижасида олинган $[\text{OH}^-]$ шамда $C_{\text{туз}}$ концентрацияси нисбатига тенг:

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

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pOH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}C_{\text{туз}} \cdot \alpha \quad (\text{б. 11})$$

былади.

56

в) Кып зарядли катион быйича гидролиз (FeCl_3 мисолида).

Кып зарядли катион быйича гидролиз одатда фаат биринчи босич быйича асос тузлари щосил былишигача боради ва шунинг учун бу гидролиз мувозанатини щисоблаш худди бир зарядли катион гидролизи мувозанатини щисоблашдаги каби былади.

$\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{+2} + \text{H}^+$ - классик назария быйича.

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

Гидролизнинг кейинги босичлари чыкмаларнинг щосил былишига олиб келади (асос тузлари, ёки гидроксидалр) ва бу мувозанатларни щисоблаш уларнинг теъйинлиги туфайли бу ерда кырилмайди.

Буфер эритмалар.

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

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

Буфер эритма вазифаси -эритма pH ини эритмага оз мидорда кучли кислота ёки асос киритилганда, сув билан суолтирилганда доимий шолда ызгартирмасдан ушлаб тури шидир. Агар сувда эритилган моддада сув молекуласига нисбатан протоно-донорлик хусусияти кучсизроу былса, у

щолда эритилган модда сувли эритмада асос хоссасини намоён
=илади:

77

(7) ва (8) тенгламаларини щосил былиш функцияси
тенгламасига =ыйсак:

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

бундан [M] ни =авсдан таш=арига чи=арсак =ис=аради;

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

Экспериментал натижалар ва «щосил былиш функцияси»
быйича бар=арорлик константасини щисоблашнинг бир неча
усуллари бор. Булардан энг ани\и электрон машина ёрдамида
щисоблашдир.

Айрим масалаларни ечишда берилган $M L_m$ комплекснинг
моляр =исмини ани=лаш керак былади, яъни унинг нисбий
концентрациясини;

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

(8) тенгламани (9) га =ыйиб =уйидагини щосил
=иламиз:

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

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

76

Я.Бьеррумнинг «щосил былиш функцияси» кенг =ылланилади:

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

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

Щосил былиш функцияси «n» лиганднинг комплексга
бо\ланган =исми концентрациясининг металл ионининг
умумий концентрациясига нисбатидир. Физик маъноси быйича
«щосил былиш функцияси» n комплекс щосил =илувчининг
ыртача координацион сонидир. Унинг =иймати нолдан
комплекс щосил =илувчининг координацион сонининг
максимал =ийматигача былади.

«Щосил былиш функцияси»нинг бар=арорлик
константаси билан бо\ли=лигини ырнатиш мумкин.

Лиганднинг комплексга бо\ланган =исми концентрацияси
($M L, M L_2, M L_n$) =уйидагига тенг:

$$C_L^0 - [L] = [M L] + 2[M L_2] + n[M L_n]$$

(5) тенгламани щисобга олиб =уйидагича ёзиш мумкин:

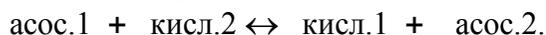
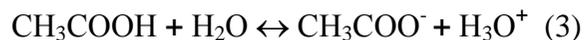
$$C_L^0 - [L] = \beta_1 [M][L] + 2\beta_2 [M][L]^2 + \dots + n\beta_n [M][L]^n \quad (7)$$

Металл ионининг умумий концентрациясини эса
=уйидагича тасвирлаш мумкин:

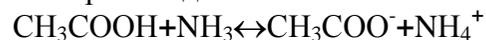
$$C_M^0 = [M] + [M L] + [M L_2] + \dots + [M L_n]$$

ёки (5) тенгламани инобатга олган щолда [M] нинг
=ийматларини ырнига =ыйсак

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



Агар сувли эритмада сув молекуласига нисбатан протонно-донорлик хоссасини кучли былган бош=а эритилган модда былса, у шолда реакцияда сув эмас балки ана шу модда иштирок этади:



Кислота щар доим биринчи галда кучлиро= асос билан реакцияга киришади, асос эса кучлиро= кислота билан реакцияга киришади, шунинг натижасида кучсизро= кислота ва кучсизро= асос щосил былади. Протолитик назария быйича щар доим янги асос ва янги кислота щосил былади.

Аррениус назарияси быйича туз ва сув щосил былар эди.

Щар бир бо\ланган жуфтнинг кислота-асос хоссаларини умумий щолда характерлаш мумкин эмас, балки фа=ат конктрет эритувчида, масалан хусусий щолда сувда характерлаш мумкин. Масалан(3) реакция учун мувозанат константаси ифодасини =уйидагича ёзиш мумкин:

K_a -сирка кислотасининг диссоциланиш константасидир.

K_a -катталикининг =иймати кислота кучининг ушбу эритувчида (фа=ат шу эритувчида) ги =иймати ща=ида хулоса чи=аришга имкон беради. K_a =иймати =анча катта былса заррачанинг кислота хоссалари шунча катта былади.

Буфер эритманинг эффектив таъсири $C_a:C_b$ нисбатнинг 10:1 дан 1:10 орали\ида са=ланади, яъни рН интервали:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \text{ ёки } \text{pH} = 14 - \text{p}K_b \pm 1 \text{ былади (6)}$$

Щар =андай буфер аралашма маълум бир ми=дор кислота ёки иш=ор =ышилунча рН ининг доимийлигини са=лаб туради, яъни маълум буфер си\имга эга былади.

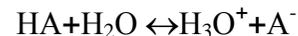
1 л буфер эритманинг рН и кыпи билан бир бирликка ызгариши учун унга =ышиш мумкин былган муайян концентрацияли (моль/л) кучли кислота ёки иш=орнинг энг кып ми=дори буфер си\ими дейилади ва у =ыйидагича ифодаланади:

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

иш=орнинг концентрацияси. амалий жищатдан кыпчилик щолларда (фа=ат бундан жуда суюлтирилган буфер эритмалар мустасно) буфер си\имини ани=лашда =ыйидаги формуладан фойдаланилади:

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

Бошлан\ич концентрациялари тегишлича C_a ва C_b быладиган кучсиз кислота НА ва у билан бо\ланган асос NaA тутган эритманинг рН ини щисоблашни битта кимёвий мувозанатга эга быладиган системада ытказиш мумкин. Бундай эритмада =ыйидаги кимёвий реакциялар боради:



Заррачанинг активлиги билан концентрацияси орасидаги боʻланишни эътиборга олиб (3) тенгламани уйидагича ёзиш мумкин:

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

β_n -концентрацион бар=арорлик константаси

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

Ион кучи эътиборга олинганда концентрацион бар=арорлик константаси уйидаги кыринишни олади:

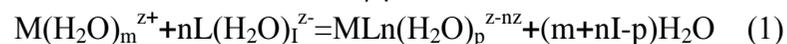
$$\lg \beta_n = \lg \beta_n^0 + \Delta f Z_i^2 A \left(\frac{-\frac{1}{\mu^2}}{1 + \mu^{\frac{1}{2}}} - 0.2 \mu \right) \quad (6)$$

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

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

бу формула ион кучи 0,7-0,8 гача былганда ыринли былади. Ю=ори ион кучларида бар=арорлик константаси =иймати ортади. Бар=арорлик константаларини топишда одатда тажриба натижаларидан осон щисобланадиган ва бар=арорлик константалари билан оддий математик боʻланишда быладиган махсус функцияларидан фойдаланилади. Бу ма=садда

74



Биро= бундай схема анча =ыполро=. +улайлик учун ионлар гидратланган деб фараз =илиб оддий кыринишда одатда =уйидагича ёзиш мумкин:

$$M^{z_1+} + nL^{z_2-} = MLn^{z_1-nz_2}$$

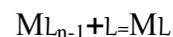
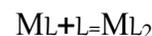
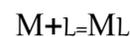
Зарядларини тушириб янада содалаштириш мумкин:



Бу (2) реакциянинг мувозанадинамик бар=арорлик константаси дейилади ва β_n^0 ор=али ифодаланеди.

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

Ща=и=атда комплекс щосил =илиш реакцияси бос=ичли боради.



Тегишли мувозанат константалари

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

бос=ичли бар=арорлик константаси дейилади. Бос=ичли бар=арорлик константаси умумий бар=арорлик константаси билан =уйидагича боʻланган

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

Агар комплекс щосил =илиш реакцияси бир бос=ичли былса $\beta_n^1 = X_1^0$

59



Буфер эритма компонентлари концентрациялари етарлича ю=ори былгани учун,буфер эритмадаги сувнинг

диссоциланишидан шосил быладиган H_3O^+ ионалри концентрациялари эйтиборга олинмайди.

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

Кыпчилик шолларда $C_a - X \approx C_a$ $C_b + X \approx C_b$ деб олиш мумкин, яъни A^- ионлари мувозанат концентрацияларини \approx ышилган боланган асос NaA концентрациясига тенг деб олинади. Кислота диссоцияланмаган молекулаларининг мувозанат концентрациясини кислотанинг дастлабки концентрациясига тенг деб олинади, чунки \approx ышилган боланган асос (NaA) кислотанинг диссоциланишини камайтиради.

У шолда (1) тенглама \approx ыйидаги кыринишга келади:

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg C_a / C_b \quad (3)$$

Лекин $K_a \cdot K_b = K_H$ былган учун (2) ва (3) тенгламаларни \approx ыйидагича тасвирлаш мумкин.

$$h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} C_a}{K_a C_b} \quad (4) \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_a - \lg \frac{C_a}{C_b} \quad (5)$$

(2)-(5) тенгламалар Гендерсон тенгламалари дейилади ва щамма буфер эритмаларда h ва pH ни щисоблашда ишлатилади. Ю=оридаги буфер эритмалари учун Гендерсон тенгламалари \approx уйидагича былади:

Таянч иборалар.

Гидролиз, Буфер эритмалар, Буфер си\ими

Саволлар.

1. +андай тузлар гидролизга учрайди?
2. Нима учун тузларнинг гидролизида эритманинг муштити кислотали, нейтрал ёки иш=орий былиши мумкин?
3. +андай шароитда гидролиз жараёни охригача боради? Жавобингизни мисосида тушунтиринг.
4. +андай тузлар гидролизи бос=ич билан боради? Мисоллар келтиринг.
5. Гидролиз константаси =андай омилларга бо\ли= былади?
6. Гидролиз даражаси =андай омилларга бо\ли= былади?
7. Протолитик назария ну=таи назаридан тузлар гидролизини =андай жараён деб =араш мумкин?
8. +андай шолларда тузнинг гидролиз даражаси ю=ори былади?
9. KCN ва KNO_2 тузларининг гидролиз константаси =ийматини щисобланг.
10. +андай эритмалар буфер эритмалар дейилади? Мисоллар келтиринг.
11. Буфер си\ими деб нимага айтилади? Щисоблаш формуласини келтиринг.

Адабиётлар

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

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

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

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

б) $[Ag(CN)_6]^-$ иони учун шундай былади:

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

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

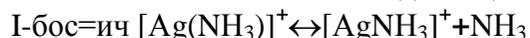
Келтирилган мисол кырсададики, комплекс тузларнинг бир хил моляр концентрацияси эритмалари комплекснинг бе=арорлик константаси =анча катта былса, шунча катта концентрацияли оддий ионлар тутуди. Масалан $[Ag(NH_3)_2]^+$ нинг 0,01 М эритмасидаги Ag^+ ионлари концентрациясидан 16000 марта каттадир:

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

Ионлар сувда гидратланган шолда былганлиги учун одатда эритмада комплекс шосил былиш реакцияси =уйидагича кыринишда былади:

72

Комплекс ион эса бос=ичли диссоциланади:



$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[AgNH_3^+] \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

II-бос=ич $AgNH_3^+ \leftrightarrow Ag^+ + NH_3$

Бу константа =иймати =анчалик катта былса берилган комплекс шунчалик кучли диссоциланади ва бе=арор былади. Бу константа **бе=арорлик константаси** ёки комплекснинг ионларга парчаланиш константаси дейилади.

Бе=арорлик константасига тескари быладиган катталиқ **бар=арорлик константаси** дейилади:

$$\beta_n = 1/K_{\text{бе=арор}} \quad \beta_n\text{-бар=арорлик константаси}$$

$$K_{\text{бе=арор}}[Ag(NH_3)_2]^+ = 5,8 \cdot 10^{-8} \quad \text{энг бе=арори}$$

$$K_{\text{бе=арор}}[AgS_2O_3]^- = 1,5 \cdot 10^{-9}$$

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

Мисол. а) $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ ва б) $K[Ag(CN)_2]$ нинг 0,01 М эритмаларидаги Ag^+ ионларининг концентрацияси топилсин.

Ечиш: Ag^+ ионининг топилиши керак концентрациясисини X билан белгилаб $[Ag(NH_3)]^+$ диссоциация тенгламасидан $[NH_3]=2X$ ва $[Ag(NH_3)_2]^+=0,01-X \approx 0,01$ топилади (чунки комплекснинг диссоциация даражаси кичик).

Демак уни =уйидагича ёзиш мумкин:

61

Маъруза 7.

КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР ЭРИТМАЛАРИДА МУВОЗАНАТ.

Режа

1. Комплекс бирикмаларнинг асосий тавсифлари.

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

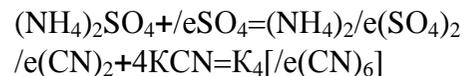
КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ АСОСИЙ ТАВСИФЛАРИ.

Баъзи гуруш катионлари реакцияларини ырганишда $Al_2(SO_4)_3/eSO_4/e_2(SO_4)_3/e(CN)_2$ ва бошқа шу сингари оддий тузлар билан бир аторда таркиби жищатидан анча мураккаб быладиган бирикмаларни шам, масалан алюминийли аччи тош $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, хромли аччи тош $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, Мор тузи $(NH_4)_2/e(SO_4)_4 \cdot 6H_2O$, калий ферроцианид $K_4[e(CN)_6]$ ва шунга ыхшаш бирикмаларни шам учратамиз.

Бундай моддалар таркиби жищатидан анча оддий быладиган тузлар электронейтрал молекулаларининг ызаро бирикишидан шосил былади.



62



Бундай бирикмалар юори таркибдаги бирикмалар аторига киради. Бундай бирикмаларнинг ионланишига мойиллиги анализ учун катта ащамиятга эга.

Бу масалани мисолларда кыриб чиамиз.

Мор тузидан озгина олиб сувда эритилса ва шосил быладиган эритмадан $/e^{2+}$ иони борлигини анилаш учун реакция илиб кырилади. Эритманинг бир исмига $(NH_4)_2S$ ышилса ора чыкма $/eS \downarrow$ шосил былишидан $/e^{2+}$ иони борлигини билиш мумкин. Издирилганда NH_3 нинг ажралиб \downarrow шосил былишидан эритмада SO_4^{2-} ионлари борлигини билиш мумкин.

Демак бу тузлар эритмада диссоциланиб тегишли оддий тузларнинг шамма ионларини шосил илади, яъни улар оддий тузларнинг аралашмасидек былади. Бундай бирикмалар ышало= тузлар дейилади.

Аммо юори таркибли бирикмалар шамма ва т шам шундай диссоциланавермайди. Масалан $K_4[e(CN)_6]$ ни олайлик.

Бу тузнинг эритмаси $NaHC_4H_6O_6$ таъсирида $KHC_4H_4O_6 \downarrow$ нинг о кристалл чыкмасини шосил илади, бу эса эритмада K^+ ионлари борлигини кырсатади. Аммо эритманинг бошқа исмига $(NH_4)_2S$ ышилса ора чыкма шосил былмайди, худди шунга ыхшаш CN^- ионлари учун илинган реакция шам натижа бермайди.

$K_4[e(CN)_6]$ тузи $/e^{2+}$ ва CN^- ионлари учун хос былмаган бир атор реакцияларини беради. Масалан $/eCl_3$ эритмаси таъсирида «берлин лазури» кык чыкмани $/e_4[e(CN)_6]_3 \downarrow$ шосил илади.

71

Комплекс бирикмалар билан ышало= тузлар орасида кескин чегара фары. ышало= тузларнинг концентранган эритмаларида оддий ионлар билан бир аторда комплекс ионлар шам бор, масалан, Мор тузи эритмасида $[/e(SO_4)_2]^{2-}$ ионлари ва шунга ыхшашлар борлиги тажрибада тасдиланган.

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



Щосил быладиган эритмага KВчO_3 ва KCl таъсир эттирсак AgВчO_3 ва AgCl чыкмалари щосил былмайди.

Аммо $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ эритмасининг алошида =исмларига Ag^+ билан AgВч , AgI ва Ag_2S чыкмалари щосил =иладиган кумуш ионлари реагентлари быладиган KВч , KI , H_2S каби реагентларни таъсир эттирсак, маълум быладики, бу реакцияларни $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ билан ытказса шам былади.

Шундай =илиб $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ биринчи 2 реакцияда комплекс бирикмаларга хос хусусиятларни намоён =илди, охирги 3 реакцияда бу тузлар =ышало= тузлар хусусиятини кырсатди.

Демак $[\text{Ag}(\text{NH}_3)\text{NO}_3]$ эритмасида $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ комплекс ионлар бир =аторда Ag^+ ионлари шам борлигининг гувошидир. Уларнинг концентрациялари шунча кучни фа=ат мос реагентларгагина таъсир эттирилганда энг кам эрийдиган тузлар AgВч , AgI ва Ag_2S нинг ЭК =ийматига етиши мумкин. Лекин нисбатан эрийдиган тузлар AgВчO_3 , AgCl нинг ЭК =ийматига етиб бормайди.

Биринчи бос=ич $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] + \text{NO}_3^-$
бу бос=ич тыла ионланади.

70

1. Вернер =андай бо\ланишли бирикмаларни координацион бирикмалар деб атади?
2. Лиганднинг дентантлиги деб нимага айтилади?
3. ЭДТАнинг Cr^{+3} иони билан берган комплексида дентантлиги нечага тенг?
4. +андай бирикмалар ички комплекс бирикмалар ёки «хелатлар» дейилади?
5. Аралаш лигандли комплекс бирикмаларга мисоллар келтиринг.
6. $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ лар шар бири комплекс бирикмаларнинг =айси турига киради?

7. Комплекс бирикмалар сифат анализида =андай ащамиятга эга?

Адабиётлар.

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

Маъруза 8.

Комплекс бирикмаларнинг бар=арорлиги

Режа

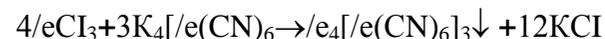
1. Комплекс бирикмаларнинг бар=арорлиги.
2. Комплекс бирикмаларнинг бос=ичли диссоциланиши.
3. Бе=арорлик ва бар=арорлик константалари.

Термодинамик, концентрацион, шартли бар=арорлик константалари, уларни щисоблаш.

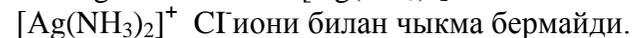
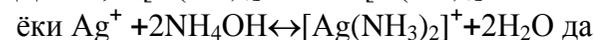
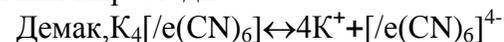
1. «Хосил былии функцияси» ва у ор=али комплекс бирикма таркибини щисоблаш.

Шартли бар=арорлик константаси, таъсир этувчи омиллар, ёнаки реакция коэффицентлар

63



Бундан $\text{K}_4[e(\text{CN})_6]$ эритмасида $/e^{2+}$ ионлари шам CN^- ионлари шам йы=лигини, аммо бу реакцияга хос былмаган реакцияларни кырсатувчи мураккаб ёки комплекс ионлар борлигини кырсатади.

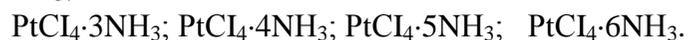


Бундай характерли хоссага эга быладиган бирикмаларни комплекс бирикмалар деб аталди. (XIX асрнинг 1-чи ярмида).

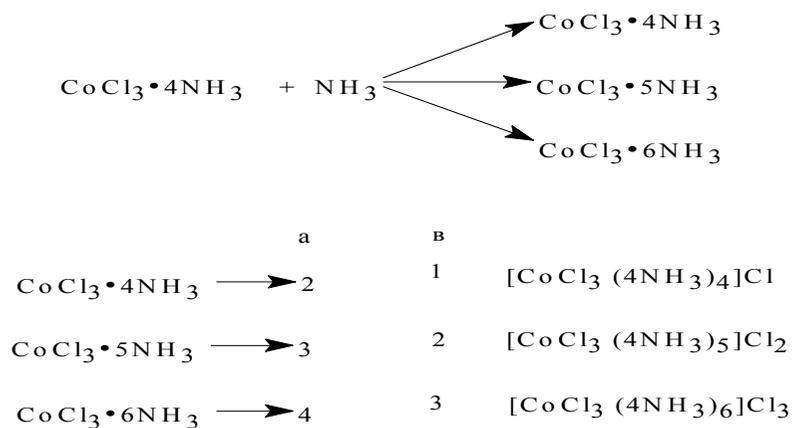
Ана ышанда, текширишлар шуни кырсатдики айрим бирикмаларнинг атомлари ызаро таъсир =илиш =обилияти тыла фойдаланилгандек кыриниши, аммо бунга =арама=арши

Ыларо=,яна ызларига худди шундай ёки бош=а нейтрал молекула ёки ионларни бириктириши =обилияти мавжудлиги ани=ланди.

Масалан Pt ни хлор атмосферасида 300° С да =издирилса PtCl₄ бирикмаси щосил былади ва бу ерда Cl₂ ва Pt бош=а ызаро таъсир этмайдигандек туюлади аммо PtCl₄ аммиак билан бир неча бирикмалар щосил =илади. Масалан: PtCl₄·2NH₃;



Бундай бирикмалар айрим хусусиятларга эга ва бу хусусиятларни классик ну=таи назардан изошлаб былмайди. Худди шунингдек CoCl₃ щам NH₃ билан бир неча бирикмалар щосил =илади:



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

Вернернинг координацион назарияси

Вернернинг классик назариясига (1893 й) кыра оксидланиш даражаси -бу элементнинг валентлик ылчови; элементнинг валентлик ылчови ыша элементнинг нечта водород атоми билан алмашиниш сонига бо\ли=.Масалан Pt хлор билан реакцияга киришганда у Pt⁴⁺ гача оксидланади хлор эса Cl гача =айтарилади. Pt⁴⁺ нинг шар бир иони 4 та Cl ионларини бириктириб олади ва зарядини компенсациялайди.Бундай йыл билан ани=ланган валентликни Вернер **бош валентлик** деб атади.Бу билан элементнинг ызаро таъсир этиш имконияти чегараланмайди ва унда =ышимча имконият щосил былиши мумкин. Бу имкониятни Вернер **=ышимча ёки =олди=валентлик** деб атади. Ана шу

69

Масалан:[Cd(NH₃)]⁺²; [Cd(NH₃)₂]⁺²; [Cd(NH₃)₃]²⁺; [Cd(NH₃)₄]²⁺ ва щоказо.

Комплекс бирикмалар бир неча =имматбащо хоссаларига эга, шунинг учун улар аналитик химияда кенг кыламда ишлатилади:

1) Комплекс щосил =илувчи ион ва лигандлар комплекс таркибида былиб, эритмада эркин щолда учрамайди ва кимёвий реакциялар билан шар доим ани=ланавермайди. Оддий ионнинг хоссалари ызгаради, агар уни комплекс бирикма ички сферасига киритилса. Бу хоссалардан аналитик кимёда ажратиш ва маскировка =илиш (бо\лаш) учун кенг =ылланилади.

2) Комплекс бирикмалар кып щолларда характерли рангларга эга. Унинг бу хусусияти сифат ва ми=дорий анализда кенг =ылланилади.

3) Кыпгина комплекс щосил =илиш реакциялари ми=дорий ытади ва бу хоссалар моддаларни ми=дорий анализ =илишда =ылланилади.

4) Комплекс щосил =илиш реакциялари селектив ва шунинг учун шам мураккаб аралашмаларни ажратмасдан ани=лаш мумкин.

Таянч иборалар.

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

Саволлар.

8. +андай бирикмалар комплекс бирикмалар дейилади?
9. +ышало= тузлар ва комплекс тузлар орасида =андай фар= бор? Мисоллар асосида тушунтиринг.

68

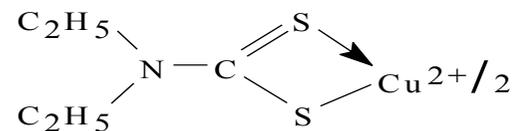
- 1) Нейтрал комплекс бирикмалар; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$;
- 2) Катионли комплекс бирикмалар; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- 3) Анионли комплекс бирикмалар; $[\text{e}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ва шоказо.

Лигандлар типи быйича:

- 1) Бир лигандли, яъни бир типдаги лигандлар билан щосил =иладиган: ацидокомплекслар-кислота анионлар лиганди $[\text{HgI}_4]^{2-}$; гидроксокомплекслар- $\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; Аквакомплекслар- $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; Аминокомплекслар- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
- 2) Аралаш лигандли, яъни шар хил типдаги лигандлар ёрдамида щосил =иладиган комплекслар: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]$; $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ ва шоказо.

Координацияланган лиганд атоми типиди:

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



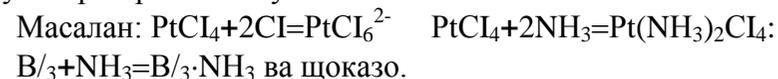
Комплекс щосил =илувчи атомлар сони быйича:

- 1) монодроли-битта комплекс щосил =илувчи - $[\text{e}(\text{SCN})_6]^{3-}$;
- 2) полидроли-2 ва ундан орти= комплекс щосил =илувчи- $[\text{Al}_2(\text{Cl})_6]$.

Комплекс щосил былиш жараёни эритмадаги лиганднинг концентрациясига =араб бос=ичли боради ва шар хил таркибга эга быладиган бир неча комплекс бирикмалар щосил =илади.

65

щусусиятига асосан бу ионга =ышимча ми=дорда ионлар ёки молекулалар бирикиши мумкин:



Бундай йыл билан щосил =илинган бирикмаларни Вернер **координацион бо\ланишли бирикмалар** деб атади.

Булардан марказий ионни ажратиш мумкин. Марказий ионни бош=ача =илиб комплекс щосил =илувчи ион шам дейилади, у мусбат зарядли булади. Марказий ион атрофида маълум сонли бош=а ионлар ёки молекулалар гурушшлади ёки ыраб олади. Бундай ионлар ёки молекулаларни **лигандлар** ёки **аддендлар** дейилади.

Комплекс щосил =илувчи ион аддендлар билан биргаликда бирикманинг ички сферасини ташкил этади.

Лигандларнинг ички сферадаги максимал сони марказий ионнинг координацион сонини белгилайди. Энг кып координацион сонлар 4 ва 6 дир,

лекин координацион сони 2,3,5,7,8,9,10 быладиган комплекс бирикмалар шам мавжуд.

Кыпчилик комплекс бирикмаларда ички сферадан таш=ари, манфий ёки мусбат ионлардан иборат быладиган таш=и координацион сфера шам былади.

Таш=и сфера ионлари комплекс щосил =илувчи билан ионоген бо\ланган былади, яъни моддалар сувда эриганда улар эркин ион щолида ажралиб чи=ади. Аксинча комплекс щосил =илувчи ион билан лигандларнинг бо\ланиши ионоген былмайди ва сувли эритмада

66

бутун ички координацион сфера комплекс ион щолида былади.

$K_4[Fe(CN)_6]$ да Fe^{2+} - комплекс щосил =илувчи, CN^- лиганд

Таш=и координацион сферада K^+ ионлари былади.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ ички координацион сфера

Сувда эритилганда $K_4[Fe(CN)_6]=4K^+[Fe(CN)_6]^{4-}$, былади.

Комплекс ионлар заряди комплекс щосил =илувчи ион билан аддендлар зарядининг алгебраик йи\индисига тенг

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

$[Cd(NH_3)_4]^{2+}=+2+0=+2$ га

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

Берилган элементнинг комплекс бирикмадаги валентлиги деб марказий атом-комплекс щосил =илувчи ионнинг шу бирикмадаги щамма бо\ларнинг йи\индисига айтилади.

Комплекс щосил =илувчининг координацион сонини билиш щар хил комплекс бирикмаларнинг формулаларини ёзишга имкон беради.

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

$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Cu(NH_3)_4(OH)_2]$; $[Cu(NH_3)_4]CO_3$ ва щакоза.

Кыпгина щолларда бир зарядли манфий ионлар шамда комплексда биттагина координацион ыринни эгаллай оладиган NH_3 , H_2O , C_2H_5OH ва шунга ыхшашлар лигандлар былиб хизмат =илади. Аммо бирданига 2 та ва

67

ундан орти= координацион ыринни лигандлар шам мавжуд.

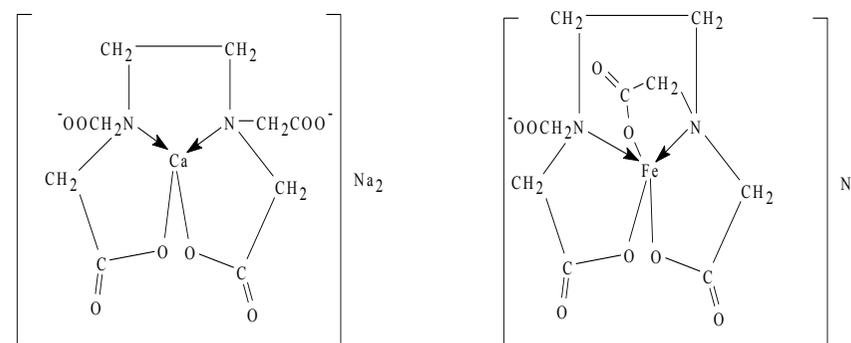
Битта бо\ щосил =иладиган лигандлар-**монодентантлар** дейилади (NH_3 , H_2O , CO , Cl , VCl , I , CN^- ва щакоза).

Икки ва ундан орти= бо\ щосил =иладиган лигандлар-**полидентант** лигандлар дейилади.

Масалан: $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} щоказо.

Битта лиганднинг щар бир конктрет щолда щар хил дентантликни намоён =илиши мумкин. Масалан, 6 дентантли ЭДТА +2 зарядли катион

билан 4 та бо\, 3+ зарядли катион билан 5 та бо\, 4+ зарядли билан 6 та бо\ ор=али бо\ланади.



Полидентант лигандлар билан щосил =илинган комплексларни “хелатлар” ёки ички комплекс бирикмалар дейилади.

Комплекс бирикмаларнинг синфланиши.

Щосил =иладиган бо\ларнинг характери асосида комплекс бирикмалар =уйидаги классификацияларга былинади.

Зарядлилиги быйича:

