

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУ/БЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

АНАЛИТИК КИМЁ

Умумий курсидан маърузалар матни

I +ИСМ

Тошкент-2000

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУ/БЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

АНАЛИТИК КИМЁ

Умумий курсидан маърузалар матни

I +ИСМ

Муаллифлар: доц. Туробов Н. Т.
доц. Бобоев Н. Б.

Тошкент-2000

Ушбу маърузалар матни Мирзо Улу\бек номидаги Ўзбекистон Миллий Университетининг аналитик кимё кафедраси ы=итувчи ва профессорлари томонидан тайёрланиб, кимё факультетининг илмий кенгаши ва университетнинг метод кенгаш томонидан (2000 йил 8 июнь №8 баённома) нашрга тавсия =илинган.

Маъсул муцаррир:
проф. Бобоев Т.М.

Маъруза 1

Талабаларни аналитик кимёнинг кириш =исми, =ис=ача тарихий тара==иёти, ма=сади ва вазифалари, ажратиш ва ани=лаш (сифат анализи) методлари, сифат анализи методларининг синфланиши, асосий тушунчалар, аналитик реакцияларнинг бажарилиш усуллари билан таништириш.

Кириш

Аналитик кимёнинг ма=сади ва вазифалари

Аналитик кимё-кимёвий анализнинг назарий асослари ва методларини ишлаб чи=адиган, атроф мухитдаги щар хил объектларнинг элементар кимёвий тузилишини, сифат ва ми=дорий ани=лашни таъминлайдиган методлар ты\рисидаги, яъни аналитик кимё-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 методларининг асосий принциплари билан таништиришдир.

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

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

Аналитик кимёнинг =ис=ача тарихий тара==иёти.

Айрим кимёвий анализлар жуда =адим замонларда щам маълум эди. Масалан, ыша даврда рудалардан металлар ажратиб олинарди, =отишмалар щосил =илинарди, шиша пишириларди, ысимликлардан доривор моддалар, быё=лар, хушбый моддалар ажратиб олинарди. Мисрда бу нарсалар кенг ривожланган эди. Дастлабки ва=тларда сифат анализи баъзи табиий бирикмаларни хусусиятла-

рига =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 =имматбашо металлларнинг тозалиги (пробаси) 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 жишадан парчаланмайдиган таркибий =исми-кимёвий элемент ща=идаги тушунчани фанга киритгандан кейин ривожлана бошлади. У ызи гача маълум былган сифат реакцияларининг щаммасини 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 щам киритган эди. У HCl ни ани=лаш учун AgNO₃, мис тузларини ани=лаш учун эса 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 анализи тара==иётида катта юту= былди ва системали анализ =илиш усулига асос солинди.

Сифат анализининг бош=а методи, чунончи микрокристаллоскопик 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 анализиде 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) шажмий (титриметрик) анализни ишлаб чи=ди.

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

Швециялик олим Вернер (1866-1919) координацион назарияни яратди ва у асосида комплекс бирикмаларнинг тузилиши ырганилмо=да.

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

Рус химиги 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 анализнинг ривожланиши асосида Д. Дальтон (1766-1844) кимёда атом назариясини узил-кесил ырнатди. Бу назариянинг 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 методларини ишлаб чи=ди ва эскиларини такомиллаштирди. У органик бирикмаларнинг элементар анализи усулини щам 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. 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 щозир щам актуал муаммолардан биридир.

Томчи методини 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 щам 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 мащсулот 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.

I АЖРАТИШ ВА АНИ+ЛАШ (СИФАТ АНАЛИЗИ) МЕТОДЛАРИ

1.СИФАТ АНАЛИЗИ МЕТОДЛАРИНИНГ СИНФЛАНИШИ, АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАР

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

Модданинг таркибига =андай элемент ёки ионлар киришини топиш, ани=лаш сифат анализининг вазифасидир.

1) Сифат анализнинг кимёвий методлари билан иш кырилганда топилиши лозим былган элемент ёки ион ызига хос хусусиятли бирор бирикмага айлантрилади ва айна бирикма щосил былганлиги ана шу хоссалари асосида билиб олинади.Бунда содир быладиган кимёвий ызгариш аналитик реакция, бу реакцияга сабаб былган модда эса реагент дейилади.

2) Анализнинг физик-кимёвий методлари кимёивй реакция асосида щосил =илинган модда рангли эритмасининг ранг интенсивлиги шу модданинг концентрациясига бо\ли=лигига, ёки ани=ланадиган модда эритмаси ор=али ытаётган электр токи шу модда концентрациясига бо\ли=лигига асосланган ва щоказо жуда кыплаб мисоллар келтириш мумкин.

3) Анализнинг физикавий методлари,модданинг кимёвий таркиби билан унинг айрим физикавий хоссалари ыртасидаги бо\ланишга асосланган.Масалан, спектрал анализда модда горелка алангасига ёки электр ёйига киритилганда содир быладиган нурланиш спектри ани=ланаётган элементлар учун хос чизи=лар былишига =араб, берилган моддада ыша элементлар бор йы=лиги ща=ида, чизи=лар равшанлик даражаси асосида эса уларнинг ми=дори ты\рисида фикр юритилади. Бу метод жуда сезилувчан былиб элементларни 10^{-6} - 10^{-8} г гача ми=дорини ани=лашга имкон беради.

Люминесцент анализ моддаларнинг люминесценцияланишига асосланган, яъни бунда модда ызига тушаётган ультрабинафша ёки бош=а нурлар таъсирида ызига хос нурлар чи=ариб люминесценцияланади. Люминесценциянинг интенсивлиги ва ранги турли моддаларни сифат ва ми=дорий ани=лашда аналитик белгилар щисобланади.(сезгирлиги~ 10^{-10} г)

Аналитик реакцияларни бажаришда ишлатиладиган модда ми=дорларига =араб сифат анализда макро-(0,5-1,0 г), микро-(0,005-0,01г)-, яриммикро (0,02-0.05 г)-, ва ультрамикро (<1 мг)- методлардан фойдаланилади.

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

а) микрокристаллоскопик метод билан анализ =илишда реакциялар одатда шиша пластинка устида олиб борилади ва щосил былган кристаллар шаклини кыриб изланаётган ион(ёки элемент) бор-йы=лиги ща=ида бир фикрга келинади.

б) томчи методида эритма ранги ызгарувчан ёки рангли чыкмалар щосил былладиган реакциялар =ылланилади.

1.1. Аналитик реакцияларни бажариш усуллари.

Аналитик реакциялар «щыл» ва «=уру=» усуллар билан ытказилиши мумкин.

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

2) Щыл усулда эса текшириляётган модда билан тегишли реактивларнинг ызаро таъсири эритмаларда кузатилади.

«+уру=» усул билан ытказиладиган реакциялар =аторига металл тузларининг алангани быяш билан борадиган реакцияларни киритиш мумкин. Платина симга натрий тузлари ю=тирилиб газ горелкаси алангасига тутилса, аланга сари= рангга, калий тузларида-бинафша рангга, Sr тузларида-оч =изил рангга, Ва тузларида-яшил рангга быялади. Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ёки $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ лар баъзи металлларнинг тузлари билан =отиштирилганда рангли марварид (шиша) лар щосил былиши ва щоказолар =уру= усулга мисол была олади. Бу методлар пирохимиявий методлар дейилади.

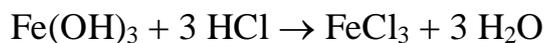
Баъзан текшириляётган =уру= моддани бирорта =уру= реактив билан =ышиб аралаштириш(иш=алаш) методи щам =ылланилади. Бу методни Флавицкий(1848-1917) тавсия =илган былиб, бунда топилиши лозим былган элементларнинг рангли бирикмалари щосил былади. Масалан, CoSO_4 нинг бир неча кристалларини NH_4CNS кристалларига =ышиб чинни пластинкада аралаштирилса, кык рангли комплекс туз щосил былади.



кык рангли

Бу реакциялар жуда оз ми=дордаги моддалр билан ытказилиши мумкин. Кыпинча сифат анализи «щыл» усул билан ытказилади. Буларни ытказиш учун текшириляётган модда олдиндан эритилган былиши керак. Одатда эритувчи сифатида сув ишлатилады, агар

модда сувда эримаса, кислотата эритилади. Кислотата эритилган модда кимёвий ызгаришга учраб, сувда осон эрийдиган биронта тузга айланади.



Сифат анализиде фаат бирор ташеи эффект, яъни реакциянинг шаеиатда булаётганлигини кырсатувчи щар бир ызгаришлар билан борадиган реакциялардангина фойдаланилади. Одатда бундай ташеи эффектлар:

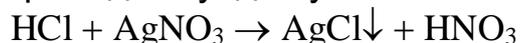
а) эритмалар рангининг ызгариши

б) чыкма тушиши (ёки эриб кетиши)

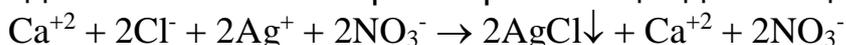
в) газ ажратиб чиешидан иборат булади.

Чыкма щосил былиши ва эритма рангининг ызгариши содир буладиган реакциялар энг кып еылланиладиган реакциялардир.

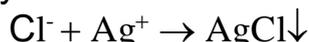
Щыл усулда борадиган реакциялар, одатда оддий ва мураккаб ионлар ыртасида боради, демек биз бу реакциялардан фойдаланиб элементларни эмас, балки уларнинг ионларини топамиз. Масалан, хлоридлар эритмасидан Cl^- ни топиш учун унга AgNO_3 эритмасы таъсир эттирилади. Бунда сузмасимон ое чыкма щосил булади.



Чыкмадан бошаси ионларга ажралган щолда булади:

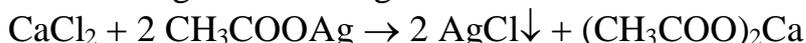
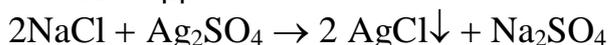


Ca^{+2} ва NO_3^- ионлари реакцияда иштирок этмаслигини щисобга олиб тушириб еолдириш мумкин.



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. Демек равшанки биз бу реакциядан фойдаланиб хлор элементини эмас, балки хлорид ионини анилаймиз. Худди шунингдек Cl^- иони учун реагент AgNO_3 былмасдан, балки эритмадаги Ag^+ ионидир. Шунинг учун AgNO_3 ырнига Ag_2SO_4 , CH_3COOAg каби тузларнинг эритмаларини щам бемалол ишлатса булади.



Агар элемент щар хил валентли ионлар щосил еилса, улардан щар бирининг ызига хос характерли реакциялари булади. Масалан, Fe^{+3} иони шорлар билан таъсирлашиб, еизилеынлир чыкма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ни

щосил =илади, Fe^{+2} эса иш=орлар билан хира яшил чыкма $Fe(OH)_2$ щосил =илади.

Демак, анализ =илинаётган моддадаги элементнинг оксидла-ниш даражаси, одатда, сифат анализда ани=ланади. Шыл усулда ытказиладиган реакцияларда ионлар топилар экан, анализда мод-дани сифат жищатдан текшириб, унинг формуласини щам чи=ариш мумкин.

Сифат анализи-анализ =илинаётган объектдаги аралашмалар таркиби ва модда таркибига =андай элемент ёки ионлар киришини ани=лайдиган анализ.

Инструментал анализ-физик ва физик-кимёвий анализ методларини ыз ичига олган анализ.

Реакциянинг сезгирлиги-ани=ланаётган модда ёки ионнинг энг кам ми=дорини ани=лаш имконияти.

Анализнинг экспресслиги-анализнинг тез бажарилиш имконияти.

Танлаб таъсир этувчанлик-реагентнинг маълум сондаги модда-лар

ёки ионлар билангина реакцияга кири-шиши.

«Шыл усул»-анализнинг эритмаларда олиб борилиши.

Микрокристаллокопик анализ-ани=ланадиган модда кристаллини микроскоп ёрдамида анализ =илиш.

Колориметрик анализ-Эритмалар рангаларини солиштириш асосида анализ.

«+уру= усул»-текшириляётган модда ва реактивлар =атти=щолатда олиниб, реакция =издириш билан амалга ошириладиган усул.

Аналитик реакция-моддани маълум бир характерли бирикмага айлантришда содир быладиган кимёвий ыз-гариш.

Реагент-кимёвий реакцияга сабаб былган модда.

Саволлар

1. Аналитик кимё нимани ырганади ва =ачондан фан сифатида шакллана бошлади?
2. «Шыл усул» билан =илинадиган анализга ким асос солган?
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 ща=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 ща=ида нима дея оласиз?
7. Сифат ва ми=дор анализига доир «Аналитик кимё» классик =ылланмаси биринчи нашрининг муаллифи ким ва бу китоб =ачон чоп этилган?
8. Аналитик кимёда органик реагентларни чыктирувчи сифатида =ыллаган олимлардан кимларни биласиз ва улар ыз даврида яна =андай долзарб муаммоларни ол\а сурдилар?
9. Аналитик кимёнинг хал= хыжалиги, саноат, =ишло= хыжалиги, медицина, атроф-мушит объектлари ва бош=а соцалардаги аццамияти нималардан иборат?
10. Сифат анализи =андай методларга былинади?
11. Аналитик кимёда =ылланиладиган асосий тушунчаларга мисоллар келтиринг.
12. Аналитик реакцияларнинг бажарилиш усуллари нималардан иборат?

Асосий 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. с. 4-20.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I=исм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 5-18 бетлар.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. I том. М. «Химия» 1990. с. 12-18.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 7-12.
5. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1978 г. с. 7-12.
6. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с. 6-11..
7. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан =илинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «Ўзбекистон» 1976 й. 9-13, 33-40 бетлар.

Ғышымча адабиётлар

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. I том. М. «Химия». 1977 г. с. 17-21, 126-135.

Маъруза 2

Талабаларни аналитик реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари, реакцияларнинг сезилувчанлиги, танлаб таъсир этувчанлиги, ызига хослиги, топилиш минимуми, суюлтириш чегараси, реакциянинг сезилушлигини ошириш усуллари, эритмаларни былиб-былиб ва систематик анализ =илиш усуллари, гуруц реагентининг вазифалари, сифат анализда катионлар ва анионларнинг синфланиши билан таништириш.

1.2. Реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари. Реакцияларнинг сезилувчанлиги, танлаб таъсир этувчанлиги ва ызига хослиги.

1) Бирор реакцияни ытказишда шу реакцияга шароит яратилиши зарур, акс шолда реакция натижаси шубщали былади. Масалан. Кислотада эрийдиган чыкмалар, эритмада эркин шолатдаги орти=ча кислота былганда, 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 муцким шароитлардан бири шу реакциялар учун зарур былгани муцитдир, уни керак былган та=дирда кислота ёки иш=ор =ышиб вужудга келтириш мумкин.

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

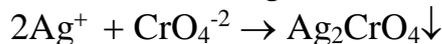
3) Учинчи муцким шароит эритмада топиладиган ионнинг концентрацияси етарли даражада катта былишидир. Унинг концентрацияси жуда оз былса, реакция чи=майди. Бунинг сабабини билиш =ийин эмас: щар =андай модданинг эритмадаги концентрацияси унинг айни шароитдаги эрувчанлигидан орти= былгандагина шу модда чыкмага тушади. Бордию модда жуда =ийин эрийдиган былса ани=ланадиган ионнинг концентрацияси нищоятда оз былсада у чыкмага тушади, бундай реакциялар сезилувчан дейилади.

Реакциянинг сезилувчанлиги ми=дорий жищатдан бир-бирига бо\ланган иккита кыркаткич-топилиш минимуми (m) ва суюлтириш чегараси (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 ифодаланади ($1\text{мкг}=10^{-6}\text{ г}$). Топилиш минимуми реакциянинг сезилувчанлигини тыли= ифода эта олмайди, чунки эритмада

тегишли модда ёки ионнинг миқдори эмас, балки концентрацияси ҳам аҳамиятга эга. Шунинг учун, одатда модданинг ҳали шу реакция ёрдамида топилиши мумкин бўлган энг кам концентрациясини ифодаловчи суюлтириш чегараси ҳам кўрсатилади. У баъзан минимал концентрация ҳам дейилади. Суюлтириш чегараси 1:Q билан ифодаланadi: бунда Q-эритувчининг топиладиган модда ёки ионнинг 1 масса қисмига тўғри келадиган масса миқдори.

Реакциянинг сезилувчанлигини тажрибада аниқлаш учун топиладиган модданинг ёки ионнинг борган сайин камайиб боруви миқдори билан бир неча марта реакция ўтказилади. Бундай тажриба реакция чиқмай қолгунча давом эттирилаверади ва ниҳоят шу ҳол билан модданинг эритмадаги энг кичик, яъни реакциянинг боориши ҳамон ишонarli эканлигини кўрсатиб турадиган концентрацияси белгилаб олинади. Агар ионнинг концентрацияси суюлтириш чегарасидан катта бўлса чиқма тез тушади, кичик бўлса реакция чиқмаслиги ҳам мумкин. Топиладиган ионнинг барча қилинган реакцияларидан ярми ижобий натижа берса, бундай концентрацияси суюлтириш чегараси ҳисобланади. Бу концентрация билиб олинган, суюлтириш чегараси ва топилиш минимуми осонгина ҳисоблаб топилади. Масалан Ag^+ ионини топиш учун



реакциянинг сезилувчанлигини аниқлаш учун $AgNO_3$ нинг 1 литрида 1 г Ag^+ (яъни 1,57 г $AgNO_3$) бўладиган эритмаси тайёрланган. Шу эритма 25 марта суюлтирилганда реакция сезилувчан бўлган, лекин ундан ортиқроқ суюлтирилганда шубҳали натижа берган. Шу эритманинг 0,02 мл ҳажми бир томчисида реакция чиқadi. Бу реакция учун топилиш минимуми ва суюлтириш чегарасини аниқласак,

$$\text{суюлтириш чегараси: } \frac{1}{Q} = \frac{Ag^+ \text{ нинг массаси}}{\text{суюлтириш массаси}} = \frac{1}{25000}$$

Топилиш минимумини қуйидаги пропорциядан аниқлаймиз:

25000 мл эритмада 1 г Ag^+ бор

0,02 мл эритмада m г Ag^+ бор

$$\text{Бундан } m = \frac{0,02 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г}}{25000 \text{ мл}} = 0,0000008 \text{ г} = 0,8 \text{ мкг}$$

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

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

Реакциянинг сезилувчанлигини оширишнинг бир неча усуллари мавжуд.

1) Реагентнинг концентрациясини ошириш

2) аорганик моддалар эрувчанлигини камайтирувчи этил спирт каби органик моддалар =ышиш

3) Сув билан аралашмайдиган бирор сую=лик =ышиш

4) Чыкма щосил былмайдиган реакцияларда щам сезгирликни ошириш мумкин. Масалан кобальт(II) тузи эритмаларида роданид ионлари былса, сув билан аралашадиган ацетон =ышиб, реакциянинг сезгирлигини ошириш мумкин



бу реакциянинг мувозанати ацетон =ышилса чапга силжийди.

5) Экстракция щам сезгирликни оширади.

6) Реакцияга бош=а ион киритиб щам 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, дарщол щаво рангли $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ ва $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ дан таркиб топган чыкма тушади. Бу щодиса 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.

1.3.Эритмаларни былиб-былиб ва систематик анализ =илиш.

Изланаётган ионларни специфик реакциялардан фойдаланиб текширилаётган эритманинг алощида 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 ащамиятга 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 ащамиятга эга айрим щолларда хала=ит берувчи ионларни ажратишга ты\ри келади.

1.3.1. Гуруц реагенти

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

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

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

3) орти=ча =ышилган реагент эритмада =олган ионларни ани=лашга щалал бермаслиги керак.

1.3.2. Сифат анализда катион ва анионларнинг классификацияси.

Катионлар классификацияси.

Сифат анализда катионларни классификациялашнинг бир неча усуллари (схемалари) бор:

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

2. Водород сульфидсиз методлар:

а) кислота-иш=орли

б) аммиак-фосфатли

с) ацетат-амидли ва щоказо.

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

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

2. II-гуруц- Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} . Гуруц реагенти суюлтирилган H_2SO_4 ёки SO_4^{-2} иони. Бу гуруц катионларининг щаммаси SO_4^{-2} билан чыкма щосил =илади.

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

4. IV-гуруц- Mn^{+2} , Mg^{+2} , Bi^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , $Sb(III),(V)$. Гуруц реагенти иш=ор эритмалари. Щосил былган чыкмалар III-гуруц катионларидан фар=ли равишда орти=ча иш=орда эримайди.

5. 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.

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

Катионларнинг кислота-асосли метод быйича классификациялаш жадвали.

Гуруц	Гуруц реагенти	Катионлар
I	Гуруц реагенти йы=	K^+ , Na^+ , NH_4^+
II	H_2SO_4	Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2}
III	$NaOH$ (чыкмалар орти=ча $NaOH$ да эрийди)	Al^{+3} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , Zn^{+2} , As^{+3} , As^{+5} , Sn^{+2} , Sn^{+4}
IV	$NaOH$ (чыкмалар орти=ча $NaOH$ да эримайди)	Mn^{+2} , Mg^{+2} , Bi^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , $Sb(III),(V)$

V	NaOH(чыкмалар орти=ча NH ₄ OH да эрийди ва комплекслар щосил =илади)	Cu ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Hg ⁺² , Cd ⁺²
VI	HCl	Ag ⁺ , Hg ₂ ⁺² , Pb ⁺²

Анионлар классификацияси.

Анионлар классификацияси асосида 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 гуруцларга былади:

I-гуруцга-оксидловчи анионлар (MnO₄⁻, CrO₄⁻², NO₃⁻, MnO₄⁻, NO₂⁻, AsO₄⁻³, [Fe(CN)₆]⁻³ ва бош=алар)

II-гуруцга-=айтарувчи анионлар (Cl⁻, Br⁻, I⁻, S⁻², SO₃⁻², S₂O₃⁻², CNS⁻, AsO₃⁻³, [Fe(CN)₆]⁻⁴, C₂O₄⁻² ва бош=алар)

III-гуруцга-индифферент анионлар (SO₄⁻², PO₄⁻³, B₄O₇⁻², SiO₃⁻², CO₃⁻², F⁻, CH₃COO⁻ 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 гуруц реагентлари гуруцларни бир-биридан ажратиш учун эмас, балки бор-йы=лигини билиш учун фойдаланилади.

Анионлар классификацияси жадвали

Гуруц	Гуруцнинг харак-теристикаси	Анионлар	Гуруц реаген-ти
I	Барий тузлари сувда 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} , F^- , SiO_3^{-2} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ва бош=алар	Нейтрал ёки кучсиз иш=орий му-щитда BaCl_2
II	Кумуш тузлари сувда ва суюлти-рилган HNO_3 да эрийди	Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} , CNS^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, CN^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO^-	2 н HNO_3 ишти-рокида AgNO_3
III	Барий ва кумуш тузлари сувда эрийди	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , MnO_4^- .	Гуруц реаген-ти йы=

Реакциянинг сезгирлиги-айни реакциянинг олиб борилаётган-лигини кырсападиган ани=ланадиган модда ёки ионнинг минимал ми=дори.

Топилиш минимуми-модда ёки ионнинг муайян шарт-шароитларда ытказилганда топилиши мумкин былган энг кам ми=дори.

Суюлтириш чегараси-минимал концентрация (топиладиган модда ёки ионнинг 1 масса =исмига тырри келадиган эритувчининг масса ми=дори).

Специфик реакциялар-ызига хос реакциялар, яъни айна ион ёки молекула учун хос реакциялар.

Саволлар

1. Реакцияни амалга оширишнинг асосий шарт-шароитлари нималардан иборат?
2. Реакциянинг сезилувчанлиги нима ва у =андай ми=дорий омилларга боли= былади?
3. Суюлтириш чегараси ва топилиш минимумини =андай усулларда ани=лаш мумкин? Жавобингизни мисоллар билан асослаб беринг.
4. Сифат анализда суюлтириш чегараси ва топилиш минимуми =ийматлари =андай былган реакциялардан фойдаланиш мумкин?
5. Реакциянинг сезгирлиги =андай омилларга боли= былади ва сезгирликни оширишнинг =андай усулларини биласиз?
6. +андай цолларда реакцияни амалга ошириш учун былиб-былиб анализ =илиш усулидан фойдаланилади?
7. Систематик анализ =илиш усули нималардан иборат ва =андай цолларда бу усулдан фойдаланилади?
8. Гуруц реагенти нима ва у =андай талабларга жавоб бериши керак?

9. Катионларни аналитик синфларга былишнинг =андай усуллари мавжуд ва кейинги йилларда асосан =айси усул =ылланилмо=да? Нима сабабли?
10. Анионларни аналитик синфларга былишнинг =андай усуллари мавжуд? Мисоллар асосида тушунтиринг.

Асосий адабиётлар

1. Васильев В. П. Аналитик кимё I-исм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 13-18 бетлар.
2. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. II том. М. «Химия» 1990 г. с. 524-562.
3. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 171-200.
4. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1978 г. с. 9-13.
5. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с.178-182.
6. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан =илинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «Ўлитувчи» 1976 й. 17-33, 524-529 бетлар.

Ўйшимча адабиётлар

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. М. «Химия». 1977 г. с. 104-126.
2. Зенчик В. П. Аналитическая химия. М. «Медицина» 1971 г. с. 33-45, 163-165.

II КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТ

Маъруза 3

Талабаларга кимёвий мувозанатнинг асосий турларини, электролитларнинг эритмадаги активлигини, активлик коэффициентини билан ион кучи орасидаги боʻланишни, Дебай-Гюккель =онунларини, массалар таъсири =онунини, мувозанатнинг термодинамик, концентрацион, шартли константаларини ва улар орасидаги боʻланишни мисоллар асосида тушунтиришдан иборат.

2. КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТНИНГ АСОСИЙ ТУРЛАРИ.

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

2.1. Электролитларнинг эритмадаги активлиги.

Эритилган модданинг аналитик ва мувозанат концентрацияларини фар=лаш лозим.

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

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

Ионларнинг эффектив концентрацияси одатда унинг ща=i=ий мувозанат концентрациясидан кичик былади. 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 =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 тутуди.

Активлик бу эритманинг идеал эритма эмаслиги ылчовидир.Активлик бу щисобланган ёрдамчи термодинамик фукнциядир, бу катталики термодинамик тенгламалардаги концентрация ырнига =ыйилса идеал системалар учун былган тенгламарни кырилаётган реал эритмалар учун =ыллаш имконини беради. Бунда асосий сабаб электростатик кучлардир, лекин бош=а эффектларнинг оз былсада таъсири былади.

Электростатик кучлар- бу зарядланган заррачалар, яъни ионлардир.

Активлик мувозанат концентрацияси билан =уйидаги тенглама ор=али боʻланган:

$$a = f [] \quad (1)$$

f-активлик коэффициенти, ылчовсиз катталиқдир.

Активлик коэффициенти ион заряди (Z) ва ион кучининг (μ) функцияси дир:

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

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

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

Бир валентли ионлар учун $\mu=0,05$ былганда
 $\lg f = -0,5 \cdot Z^2 \sqrt{\mu} \quad (3)$

Икки валентли ионлар учун $\mu=0,01$

Уч валентли ионлар учун $\mu=0,005$

Активлик коэффициентини эритманинг осмотик хоссалари (осмотик босим, музлаш температураси, айнаш температураси, бул овуш олиги), электр юритувчи кучлари (э.юк.) ва бош а хоссаларидан тажриба йили билан аниланади.

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

$$0,5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (4)$$

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

2.2. Массалар таъсири онуни.

Деярли барча кимёвий реакциялар айтар булади, лекин улар бир-биридан айтарилиш даражаси билан фарс илади.



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

$$V_{C,D} = k_2 \cdot a_C^p \cdot a_D^q$$

Мувозанат арор топгач тыри ва тескари реакциялар тезлиги бир-бирига тенг булади, яъни:

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

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

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

K_T - термодинамик мувозанат константаси

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

Агар (5) тенгламадаги ҳамма моддалар активликларини (1) тенгламадаги [] f билан алмаштирилса, у ҳолда

$$K_T = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} = K_C \cdot F, \quad \text{бунда} \quad K_C = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (6)$$

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

K_C -концентрацион мувозанат константаси.

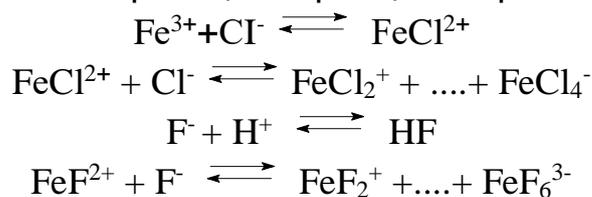
K_C -реакцияга киришувчи моддалар табиати ва температура-нинг функцияси бўлибгина эмас балки ион кучининг ҳам функцияси-дир.

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

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

Агар эритмада асосий реакция компонентларидан ташқари ёнаки реакцияга киришувчи бегона моддалар ҳам иштирок этса ва бу бегона моддалар асосий реакция компонентлари билан раобат реакциясига киришса, у ҳолда системада мувозанат ҳолати ҳар бир кимёвий реакция мувозанат ҳолатига келгандан кейингина со-дир бўлади.

Масалан, $Fe^{3+} + Cl^- \rightarrow FeCl^{2+}$ асосий реакция HCl бор эритмада бо-раяпти дейлик. У ҳолда системада асосий реакция билан бирга-ликда раобат реакциялари ҳам бориши мумкин:



Мувозанат пайтида фтор билан боғланмаган темир эритмада раобат реакциялари қилиниши мумкин:



фтор эса F^- ва H^+ ҳолида бўлади. Ундан ташқари $FeCl_2^+$ дан $FeCl_6^{3-}$ гача.

Асосий реакция компонентларининг мувозанат концентрация-ларини раобат реакцияларнинг тенглик орқали ифодалаш мумкин:

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

$$[\text{FeF}^{2+}] = C_{\text{FeF}} \gamma_{\text{FeF}} \quad C_{\text{FeF}} = [\text{FeF}^{2+}] + \dots + [\text{FeF}_6^{3-}]$$

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

Моляр =исм - айна бир форма концентрацияси берилган элементнинг эритмадаги шамма формалари концентрациялари йилиндиси (C) нинг =андай =исмини ташкил =илишни кырсатади:

$$\gamma = \frac{[\quad]}{C} \quad (8)$$

Турли тип реакциялари ра=обат реакциялари былиши мумкин: бу комплекс щосил =илиш, оксидланиш =айтарилиш, чыктирилиш, кучсиз кислота ва кучсиз асослар щосил былиши ва щоказо.

Моляр =исмларины щисоблаш ра=обат реакциясининг турига =араб, маълум тенгламалар быйича амалга оширилади.

Агар системада асосий реакция компонентларидан таш=ари асосий реакция компонентлари билан ра=обат реакциясига киришувчи бегона моддалар иштирок этса, у щолда ю=орида кырсатилганига мувофи= =уйидагини 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 $K_T = K_C \cdot F = K_{ш} \cdot \gamma \cdot F$

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

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

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

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

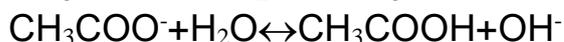
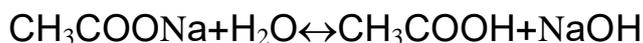
Агарда эритманинг ион кучи ва асосий реакция компонентлари билан ра=обат реакциясига киришувчи бегона моддалар концентрациялари доимий былса, $K_{шартли}$ берилган реакция учун, асосий реакция компонентларининг дастлабки концентрацияларига бо\ли= былмаган доимий =ийматдир.

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 щолда бундай реакцияларнинг шам термодинамик мувозанат константалари берилмайди. Биро= мураккаб реакцияларнинг

мувозанат константаларини оддий реакцияларнинг мувозанат константалари ор=али ифодалаб шар доим щисоблаш мумкин.

Масалан:

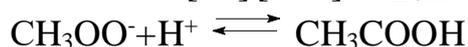
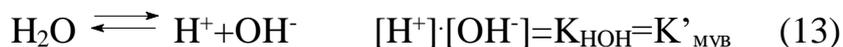


Ушбу реакциянинг мувозанат константасини гидролиз константаси дейилади ва у =уйидаги кыринишга эга:

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

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

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



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

Агар (13) ва (14) тенгламаларнинг чап ва ынг томонларини кыпайтирилса, у щолда гидролиз тенгламасы 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.

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

Мувозанат концентрация-бу эритилган модда маълум шаклининг концентрацияси [].

Активлик-бу эффектив концентрация (а), яъни эритманинг идеал эритма эмаслигининг ылчови.

Активлик коэффиценти-ионнинг заряди ва эритманинг ион кучига бо=и= былган катталик.

Электростатик кучлар-бу зарядланган зарралар, яъни ионлар орасидаги ызаро таъсир кучлари.

Кимёвий мувозанат-ты=ри ва тескари реакциялар тезликларининг тенглиги щолати.

Термодинамик мувозанат константа K_T -реакцияга киришувчи

моддалар табиати ва
щароратга боʻли=
былган доимий =иймат.

Концентрацион мувозанат константа K_c -реакцияга киришувчи

моддалар табиати,
эритманинг щарорати
ва ион кучига боʻли=
былган доимий =иймат.

Шартли мувозанат константа $K_{ш}$ -реакцияга киришувчи модда-

лар табиати, эритма щаро-
рати, ион кучи ва ра=обат ре-
акцияга киришувчи бегона
моддалар концентрациясига
боʻли= былган доимий =иймат.

Моляр =исм (γ)-айни бир форма концентрацияси берилган

элементнинг эритмадаги щамма формалари кон-
центрациялари йи\индисининг =анча =исмини
ташкил эишини билдирувчи катталик.

Саволлар

1. Аналитик ва мувозанат концентрациялар орасидаги фар= нимадан иборат былади?
2. Активлик билан мувозанат концентрацияси ыртасидаги боʻланишни кырсадинг.
3. Активлик коэффиценти =андай омилларнинг функцияси щисобланади?
4. Активлик коэффиценти ион заряди ва ион кучининг функцияси эканлиги =айси =онун билан изошланади?
5. Термодинамик мувозанат константаси =андай омилларга боʻли=?
6. Концентрацион мувозанат константаси =андай омилларга боʻли=?
7. Шартли мувозанат константаси =андай омилларга боʻли=?
8. Термодинамик ва шартли мувозанат константалари орасида =андай боʻланиш 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?

У кислота ва асос тушунчасини берди.

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

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

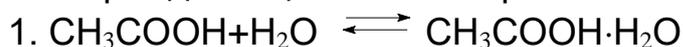
Аррениус назариясида электролитик диссоциация сабаби тушунтирилмаган, ионлар ва электролит молекулаларининг ызаро ва эритувчи молекулалари билан таъсири ырганилмаган эди, шунинг учун эркин H^+ ионлари мавжудлиги тан олинарди. Аррениус назарияси быйича диссоциация даражаси бирдан катта былиши мумкин эмас.

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 асосан эритувчи белгилайди.

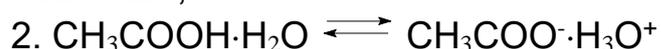
Электролитларни ыз щолати быйича эркин кыринишда ва диссоциланиш механизми быйича 2та бир-бирдан кескин фар= илувчи гуруцга былиш мумкин: булар ионофорлар ва ионогенлардир.

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

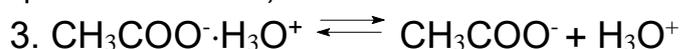
Ионогенлар-бунда кристаллик панжаранинг былинларида =утбли молекулалар (CH_3COOH) былган электролитлардир. Бундай моддаларнинг ионларга диссоциланиши бир неча бос=ичда боради:



-эритувчи билан кимёвий ызаро таъсир щисобига молекуляр комплекснинг щосил былиши;



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



ионлар жуфтнинг эркин ионларга диссоциланиши.

Бренстед ва Лоури бир-биридан беҳабар 1923 йилда кислота ва асосларнинг протолитик назариясини яратдилар. Бу умум томонидан «абул» илинган назариядир.

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

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

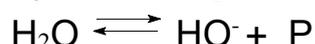
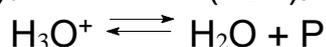
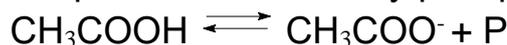
Асос ёки эмпротид - бу протонлар акцепторидир, яъни протон «абул» илувчи заррача (молекула, катион, анион) дир.

Кислота протон бериб асосга айланади. Кислотадан ташкил топган ва протон бериши шисобига асос шосил «иладиган» система ни боланган жуфт, ёки ярим реакция дейилади. Боланган жуфт ичидаги жараёнлар «айтар» дир.

Кислота \leftrightarrow асос + P (P-протон)



Кислота ва асосларнинг боланган жуфтларига мисоллар:



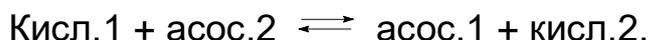
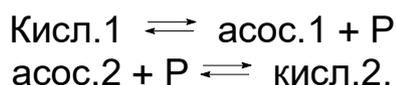
Протон олувчи ва берувчи заррачалар амфипротлар (H_2O , HCO_3^- ва бошқалар) дейилади.

Заррачаларнинг протонга донорлик хусусияти «анчалик» кучли былса, у шунчалик кучли кислота ва у билан боланган асос шунчалик кучсиз асос шисобланади.

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

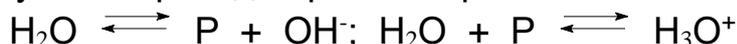
$$K_a = \frac{a_{\text{асос}} \cdot a_{\text{P}}}{a_{\text{кисл.}}}, \quad K_B = \frac{1}{K_a} \quad (2)$$

Биро протонлар оз былсада сезиларли миқдорда эритмада эркин шолатда мавжуд була олмайди, шунинг учун протоннинг кислотадан ажралиш реакцияси ыз-ызидан бормайди, шар доим шу кислота билан боланган асосга нисбатан кучлироқ былган асосга, яъни бошқалар заррачага протон ытказиш шолати рый беради. Шар доим бир вақтнинг ызидан 2та боланган жуфтнинг реакцияси боради ва янги кислота, янги асос шосил булади.

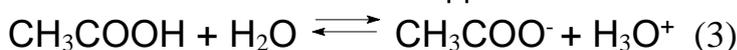


Боʻланган жуфт ролини эритмада иштирок этаётган =андайдир бош=а модда ва эритувчининг ызи щам ыйнаши мумкин.

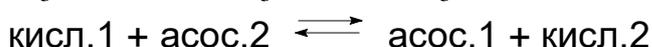
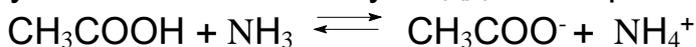
Сув эритувчи сифатида протон бериши ва олиши щам мумкин:



Агар сувда эритилган модда, сув молекуласига нисбатан кучлиро= протонга донор хоссасига эга былса, у щолда эритилган модда сувли эритмада кислота хоссасини намоён =илади. Агар сувда эритилган моддада сув молекуласига нисбатан протонга донорлик хусусияти кучсизро= былса, у щолда эритилган модда сувли эритмада асос хоссасини намоён =илади:



Агар сувли эритмада сув молекуласига нисбатан протонга донорлик хоссаси кучли былган бош=а эритилган модда былса, у щолда 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 боʻланган 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:

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

K_a -сирка кислотасининг диссоциланиш константасидир.

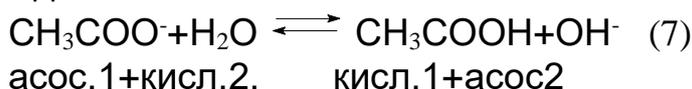
K_a -катталикнинг =иймати кислота кучининг ушбу эритувчида (фа=ат шу эритувчида) ги =иймати ща=ида хулоса чи=аришга имкон

беради. K_a =иймати =анча катта былса заррачанинг кислота хоссалари шунча катта былади.

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

$$\frac{a_{CH_3COOH}}{a_{H_3O^+} \cdot a_{CH_3COO^-}} = K_{X/\delta-uuu} = \frac{1}{K_a} \quad (6)$$

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



$$\frac{a_{CH_3COOH} \cdot a_{OH^-}}{a_{CH_3COO^-}} = K_{мув} = K_B \quad (8)$$

K_B -ацетат ионининг сувдаги асосли диссоциация константаси K_a ва K_B лар орасида боъланиш мавжуд. (5) ва (8) тенгламаларнинг ынг ва чап =исмларини бир-бирига кыпайтирилса ,у щолда сувнинг ион кыпайтмаси щосил былади:

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

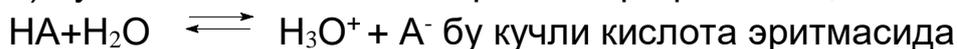
$$a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = K_a \cdot K_B = K_{H_2O} = 10^{-14} \quad (9)$$

$$pK_a + K_B = 14 \quad (10)$$

Боъланган кислота ва асосларнинг кислота ва асос диссоциация константалари кыпайтмаси сувнинг ион кыпайтмасига тенг. Кислота ва асос диссоциация константалари боъланган катталиклардир: K_a =анчалик катта былса, яъни кислота =анчалик кучли былса, K_B шунчалик кичик былади, яъни у билан боъланган асос шунчалик кучсиз былади.

2.3.2. Кислота ва асос эритмалари pH ини щисоблаш.

а) Кучли кислота ва асос эритмалари pH ини щисоблаш.



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

Масалан, 0,01 М HCl эритмаси pH ини щисобласак:

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

Худди шундай кучли асос В учун

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

$pH=14-pOH=14-PC_B$ былади (12)

б) Кучсиз кислота эритмалари pH ини ани=лаш.

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

Материал баланси тенгласи массалар са=ланиш =онунинг ифодаси былиб, берилган элемент ёки гуруцнинг щамма формалари концентрациялари йи\индиси ушбу элемент ёки гуруцнинг дастлабки концентрациясига тенг.

Эритманинг электронейтраллиги тенгласи-бу щамма катионлар грамм-эквивалентлари йи\индисининг щамма анионлар грамм-эквивалентлари йи\индисига тенглигидир, чунки бунда умумий эритма электронейтралдир.

Масалан. Фосфат кислотасининг дастлабки концентрацияси C моль/л былган сувли эритмаси учун бу тенгламалар =уйидаги кыришига эга былади:

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

PO_4^{3-} иони учун материал баланси тенгласидир.

2) $3[H_3PO_4] + 2[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [H_3O^+] = C_{H^+} - H_3O^+$ иони учун материал баланси тенгласидир.

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

Агар кислотанинг диссоциланиш даражаси $\alpha < 5\%$ былса, у щолда диссоциланмаган кислотанинг мувозант концентрацияси шу кислотанинг умумий концентрациясига тенг деб олиш мумкин.

$$\text{Шунинг учун } K_{HA}^a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA}} \quad \text{бундан} \quad [H^+] = \sqrt{K_{HA}^a \cdot C_{HA}}$$

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

Агар $\alpha > 5\%$ 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 pH ини щисоблаш.

Агар асоснинг диссоциланиш даражаси $\alpha < 5\%$ былса, у щолда $[BOH] = C_B$ былади. Бундан

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

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

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

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

Ионофорлар-кристалл панжараси алоҳида ионлардан тузилган электролитлар.

Ионогенлар-кристалл панжаранинг бўлиқларида =утбили мол-кулалар бўлган электролитлар.

Протолитик назария-эритмада зарраларнинг протон бериши ва олиши билан боғлиқ бўлган назария.

Кислота ёки диспротид-протон берувчи зарра (протолитик назария бўйича).

Асос ёки эмпротид-протонлар акцептори, яъни протон олувчи зарра (протолитик назария бўйича).

Амфипротлар-протон олувчи ва берувчи зарралар (протолитик назария бўйича).

Материал баланси тенгламаси-берилган элемент ёки гуруҳнинг ҳамма шакллари концентрациялари йиқиндиси, шу элемент ёки гуруҳнинг дастлабки концентрациясига тенгличидир.

Эритманинг электронейтраллиги тенгламаси-бу ҳамма катионлар

грамм-эквивалентлари йиқиндисининг ҳамма анионлар грамм-эквивалентлари йиқиндисига тенглиги.

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 характерини нима белгилайди?
5. Протолитик назариянинг асосчилари кимлар?

6. Электрولитик 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 HNO_3 ва б) 0,002 М КОН эритмаларининг рН ини шисобланг.
11. NH_4OH нинг 0,01 моль/л эритмасида рН нечага тенг?

Асосий адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Основы аналитической химии. М. «Высшая школа» 1999 г. с. 107-130.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-исм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 46-63 бетлар.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. I том. М. «Химия» 1990. с. 94-104.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 26-34, 41-54.
5. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1978 г. с. 126-135.
6. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с. 54-66.
7. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г. с. 24-44.
8. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан =илинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «Ўзбекистон» 1976 й. с. 105-128.

Ўшишмча адабиётлар

1. Круковская Е. Л. Кислотно-основное равновесие в водных растворах. Тошкент. Издательство ТашГУ. 1980 г. с. 17-43.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. I-том М. «Химия». 1977 г. с. 38-47.

Маъруза 5.

Талабаларни туз эритмаларидаги кислота-асосли мувозанат, гидролиз, гидролизга таъсир этувчи омиллар, гидролиз даражаси, константаси, гидролизни охиригача олиб бориш ёки унинг олдини олиш, гидролиз мувозанатини щисоблаш (константаси, даражаси, эритма рН и ва эритмадаги барча ионлар концентрацияларини щисоблаш), бир зарядли ва кып зарядли катион быйича гидролиз ва эритманинг таркибини классик ва протолитик назария ну=таи назардан щисоблаш, буфер эритмалар, уларнинг турлари, буфер си\ими, буфер эритмалар рН ини щисоблашлар билан таништириш.

2.4. Туз эритмаларида кислота-асосли мувозанат. (Гидролиз).

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

Айнан гидролиз натижасида ыз таркибида H^+ ва OH^- ионлари тутмаган кыргина тузлар сувли эритмаларда кислотали ёки иш=орий муцит щосил =иладилар.

Гидролиз уч хил былади.

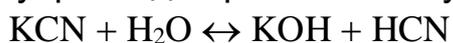
1. Кучсиз асос ва кучли кислотадан ташкил топган тузлар гидролизи (тузнинг катион быйича гидролизи)



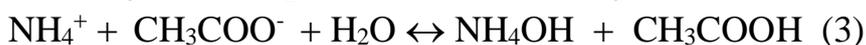
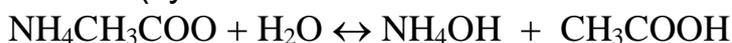
Гидролиз натижасида H^+ ионларининг тыпланиши рый беради ва муцит кислотали былади. Ща=i=атан щам 0,1 н NH_4Cl эритмасида рН=5,12 былади.

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

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



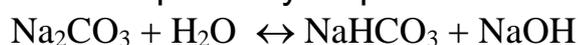
3. Кучсиз асос кучсиз кислотадан ташкил топган тузлар гидролизи (тузнинг катион ва анион быйича гидролизи)

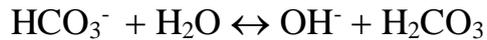
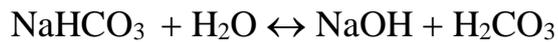
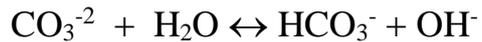


Бундай тузлар гидролизида эритманинг муцити кислотали, нейтрал ёки иш=орий былиши мумкин.

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 шу биринчи бос=ичида энг кам диссоциланадиган мащсулот щосил былади. Гидролизнинг биринчи бос=ичи мащсулотлари кислотали ёки асос тузлари, ани=ро\и ионлари гидролизнинг асосий мущсулотларидир, чунки гидролизнинг 2-чи ва кейинги бос=ичлари жуда кам боради. Шунинг учун щам бундай тузларнинг гидролиз реакцияларини биринчи бос=ич ор=али ифодалаш керак былади (кислотали ёки асос тузлари щосил былгунча).

Охирги ва=тларда кып зарядли катионлар тузларининг гидролизида оддий асос тузлари эмас, балки мураккаб таркибли полимерлар щосил былиши ани=ланган. Масалан, AlCl_3 тузи эритмасида $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4$, $\text{Al}_3(\text{OH})_3\text{Cl}_6$ ва бош=а зарралар ани=ланган. Агарда гидролизнинг охирги мащсулоти эритмадан газ ёки чыкма тари=асида ажралса, гидролиз охиригача боради ва у щолда гидролизнинг орали= мащсулотларини ёзмасдан ты\ридан-ты\ри охирги мащсулотлари ёзилади.



Гидролиз =айтар жараён шунинг учун ызининг мувозанат константасига эга ва у гидролиз константаси дейилади (K_f). Бош=а мувозанат константаси каби гидролиз константаси щам фа=ат тузнинг табиатига ва температурага бо\ли= былиб, тузнинг бошлан\ич концентрациясига бо\ли= эмас. Гидролиз жараёнини гидролиз даражаси ор=али щам ифодалаш (α_f) мумкин. Гидролиз даражаси (α_f) бу гидролизланган ион концентрациясининг шу ион умумий концентрациясига нисбатидир. Агар тузда фа=ат бир ион гидролизланса, у щолда ион гидролиз даражасини тузнинг гидролизланиши дейиш мумкин.

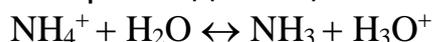
Агар тузда щам катион щам анион гидролизланса, у щолда щар бир ионнинг гидролизини алощиди айтилади. Гидролиз даражаси ылчовсиз катталык былиб, бирнинг улушларида ёки % ларда ифодаланади. Гидролиз даражаси тузнинг табиатига, температурага ва тузнинг дастлабкы концентрациясига бо\ли= былади.

Массалар таъсири =онунига мувофи= мувозанатни исталган томонга йыналтириш мумкин. Гидролизни кучайтириш учун одатда температура кытарылады, эритма суюлтирылады ёки гидролиз мащсулотларидан бири бо\ланади. Гидролизни сусайтириш учун эса аксинча системага гидролиз мащсулотларидан бири киритылады.

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

бо'лаш билан, сусайтириш учун эса эритмага аммиак ёки HCl
=ышиш мумкин.

Тузларнинг гидролизини протолитик назария бййича кислота
ва асосларнинг диссоциланиш реакциялари деб =араш мумкин.



кислота 1 асос 2 асос 1 кислота 2



асос 1 кислота 2 кислота 1 асос 2

Принцип бййича бу реакциялар молекуляр кислота ёки асосларнинг
диссоциланиш реакцияларидан фар= илмайди.

2.4.1. Гидролиз мувозанатини щисоблаш.

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

а) Бир зарядли катион бййича гидролиз (NH₄Cl мисолида)

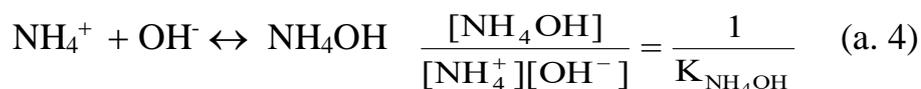
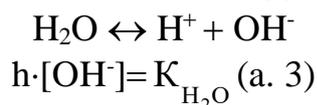
**Классик назария бййича гидролиз константасини
щисоблаш.**

Бу тузнинг гидролизини ва гидролиз константасини =уйидагича
тасаввур этиш мумкин:



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

Гидролиз константалари =иймати маълумотномаларда берил-
майди. Гидролиз иккита бос=ичда борганлиги учун K_Г ни ййинди жа-
раённинг мувозанат константаси алощида олинган жараёнлар муво-
занат константалари кыпайтмасига тенг деб олиш мумкин:



(a.2) тенгламага =ыйсак

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

Гидролиз константаси температура (K_{H₂O}) ва тузнинг
(K_{NH₄OH})табиати функциясидир ва тузнинг дастлабки концентрати-
ясига бо'ли= эмас. Температура =анча ю=ори былса (K_{H₂O} катта) ва
щосил былаётган асос =анчалик кучсиз былса (K_{асос} кичик) гидролиз
шунчалик ю=ори (K_Г катта) былади.

Эритма таркибини ани=лаш





Ифодаларни (а. 5) тенгламага =ыйсак:

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

Бу тенгламани ечишда 2 та щол былиши мумкин:

1. $x \leq 0,05 \cdot C$ былганда

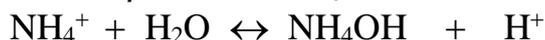
$$C-x \approx C \quad x = h = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}} \quad (\text{а. 6})$$

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

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

Туз эритмасида H^+ ионлари концентрацияси, гидролизланадиган катион быйича температурага, тузнинг дастлабки концентрациясига тыри пропорционал, щосил былган асоснинг диссоциланиш константасига тескари пропорционалдир.

Гидролиз даражасини щисоблаш.



Гидролиз константаси тенгламасига =ыйсак

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

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

$$C \cdot \alpha_{\Gamma}^2 = K_{\Gamma}; \quad \alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot C}} \quad (\text{а.8})$$

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

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

Катион быйича гидролизланаётган тузнинг гидролиз даражаси температурага тыри пропорционал, щосил былаётган 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:

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

Протолитик назария быйича.

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



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

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

б) Бир зарядли анион быйича гидролиз (NaCN мисолида)

Классик назария быйича



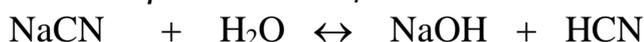
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} \quad (\text{б. 2})$$

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

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

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

Гидролиз даражасини щисоблаш.



$$\begin{array}{c} \text{С} \\ [] \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{С} \\ \text{С} \cdot \alpha_{\Gamma} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{С} \cdot \alpha_{\Gamma} \\ \text{С} \cdot \alpha_{\Gamma} \end{array}$$

$$\frac{\text{С}^2 \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{\text{С} - \text{С} \cdot \alpha_{\Gamma}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \quad \text{бундан} \quad \frac{\text{С} \cdot \alpha_{\Gamma}^2}{1 - \alpha_{\Gamma}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \quad (\text{б. 5})$$

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

$$\text{С} \cdot \alpha_{\Gamma}^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \quad \alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}} \cdot \text{С}}} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{\text{С}}} \quad (\text{б. 6})$$

(б. 6) тенгламадан кыринадики:

а) $K_{\text{H}_2\text{O}}$ =анча катта былса, яъни температура =анча ю=ори былса;

б) K_{HAn} =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 булади.

Бундай тузларнинг эритмалари рН ини щисоблаш мумкин.

$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{HCN}$ тенгламадан $[\text{OH}^-]=[\text{HCN}]$ у щолда (б. 4) тенгламани =уйидагича ызгартириш мумкин.

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

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

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

Энди бундан $[\text{H}^+]$ га ытсак,

$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ дан $[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$ булади, уни $[\text{OH}^-]$ нинг ырнига =ыйсак:

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

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

бу тенгламани логарифмланса =уйидаги келиб чи=ади:

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

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

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

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

$$\alpha = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot C_{\text{туз}} \cdot K_{\text{HCN}}} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot C_{\text{туз}} \cdot K_{\text{HCN}}}\right)^2 + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{туз}} \cdot K_{\text{HCN}}}} \quad (\text{б. 9})$$

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

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

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

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

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

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

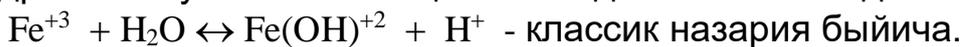
Худди шундай pH ни щисоблаш учун α_{Γ} ва $C_{\text{туз}}$ =ийматларидан фойдаланиш мумкин. Чунки α_{Γ} гидролиз натижасида олинган $[\text{OH}^-]$ щамда $C_{\text{туз}}$ концентрацияси нисбатига тенг:

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

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

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

Кып зарядли катион быйича гидролиз одатда фа=ат биринчи бос=ич быйича асос тузлари щосил былишигача боради ва шунинг учун бу гидролиз мувозанатини щисоблаш худди бир зарядли катион гидролизи мувозанатини щисоблашдаги каби былади.



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

Гидролизнинг кейинги бос=ичлари чыкмаларнинг щосил былишига олиб келади (асос тузлари, ёки гидроксидлар) ва бу мувозанатларни щисоблаш уларнинг =ийинлиги туфайли бу ерда кырилмайди.

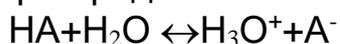
2.5.Буфер эритмалар.

Протолитик назария быйича буфер эритмалар деб кучсиз кислота (асос) ва у билан бо'ланган асос(кислота) етарлича ю=ори концентрацияли эритмаларига айтилади. Масалан: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$; $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$;

Классик назария 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 ми=дорда кучли кислота ёки асос киритилганда , сув билан суюлтирилганда доимий щолда ызгартирмасдан ушлаб туришидир.

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





Буфер эритма компонентлари концентрациялари етарлича ю=ори былгани учун, буфер эритмадаги сувнинг диссоциланишидан щосил быладиган H_3O^+ ионлари концентрациялари эътиборга олинмайди.

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

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

У щолда (1) тенглама =уйидаги 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 $K_a \cdot C_b = K_{\text{H}_2\text{O}}$ былгани учун (2) ва (3) тенгламаларни =уйидагича тасвирлаш мумкин.

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

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

$$h = K_{\text{HA}_c} \frac{C_{\text{HA}_c}}{C_{\text{NaA}_c}}; \quad h = K_{\text{NH}_4^+} \frac{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{C_{\text{NH}_3}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{C_{\text{NH}_3}}; \quad h = K_{\text{H}_2\text{PO}_4} \frac{C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}{C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}};$$

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

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

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

1 л буфер эритманинг pH 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 =уйидагича ифодаланади:

$$\pi = \frac{dC}{dpH} \quad dC = \text{ышиладиган кучли кислота ёки иш=орнинг кон-}$$

центрацияси.

Амалий жищатдан кыпчилик щолларда (фа=ат бундан жуда суюлтирилган буфер эритмалар мустасно) буфер си\имини ани=лашда =уйидаги формуладан фойдаланилади:

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

Гидролиз-бу эритилган туз ионларининг сув молекулалари билан ызаро таъсир реакцияси.

Гидролиз константаси-гидролиз жараёни =айтар жараён былганлиги учун у мувозанат константасига эга ва у гидролиз константаси дейилади (K_r).

Гидролиз даражаси-гидролизланган ион концентрациясининг шу ион умумий концентрациясига нисбати.

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

Буфер си\ими-1 л буфер эритманинг рН и кыпи билан бир бир ликка ызгариши учун унга =ышиш мумкин былган муайян концентрацияли (моль/л) кучли кислота ёки иш=орнинг максимал ми=дори.

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 мисоллар асосида 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 щолларда тузнинг гидролиз даражаси ю=ори былади?
9. KCN ва KNO₂ тузларининг гидролиз константаси =ийматини щисобланг.

10. +андай эритмалар буфер эритмалар дейилади? Мисоллар келтиринг.
11. Буфер си\ими деб нимага айтилади? Щисоблаш формуласини келтиринг.

Асосий адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Основы аналитической химии. М. «Высшая школа» 1999 г. с. 130-138.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-исм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 63-75 бетлар.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. I том. М. «Химия» 1990. с. 104-107.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 53-64.
5. Скуг Д. Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1979 г. 42-49.
6. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1978 г. с. 135-138.
7. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с. 63-74.
8. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г. с. 33-42.
9. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан =илинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «Ўзбекистон» 1976 й 246-285 бетлар..

+ышимча адабиётлар

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

Маъруза 6.

Бу мавзуда комплекс бирикмаларнинг асосий тавсифлари, =ышало= тузлар. комплекс бирикмалар, Вернер назарияси, комплекс бирикмаларнинг тузулиши (марказий атом, лиганд ёки адденд, ички ва таш=и сфералар), комплекс щосил =илувчининг координацион сони, валентлиги, заряди ща=ида, комплекс бирикмаларда лиганднинг дентантлиги, «хелатлар» ички комплекс бирикмалар, Комплекс бирикмаларнинг синфланиши ща=ида сюз юритилади.

III КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР ЭРИТМАЛАРИДА МУВОЗАНТ 3. КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ АСОСИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАЛАРИ.

Баъзи гуруч катионлари реакцияларини ырганишда $Al_2(SO_4)_3, /eSO_4, /e_2(SO_4)_3, /e(CN)_2$ ва бош=а шу сингари оддий тузлар

билан бир аторда таркиби жищатидан анча мураккаб быладиган бирикмаларни щам, 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 щам учратамиз.

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



Бундай бирикмалар ю=ори таркибдаги бирикмалар аторига киради. Бундай бирикмаларнинг ионланишига мойиллиги анализ учун катта ащамиятга эга.

Бу масалани мисолларда кыриб чи=амиз.

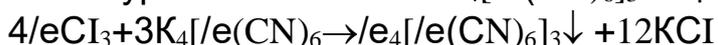
Мор тузидан озгина олиб сувда эритилса ва щосил быладиган эритмадан $/e^{2+}$ иони борлигини ани=лаш учун реакция =илиб кырилади. Эритманинг бир =исмига $(NH_4)_2S$ =ышилса =ора чыкма $/eS \downarrow$ щосил былишидан $/e^{2+}$ иони борлигини билиш мумкин. +издирилганда NH_3 нинг ажралиб чи=ишидан NH_4^+ иони борлигини $BaCl_2$ ёрдамида $BaSO_4 \downarrow$ щосил былишидан эритмада SO_4^{2-} ионлари борлигини билиш мумкин.

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

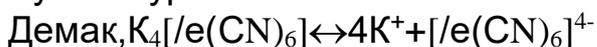
Аммо ю=ори таркибли бирикмалар щамма ва=т щам шундай диссоциланавермайди. Масалан $K_4[e(CN)_6]$ ни олайлик.

Бу тузнинг эритмаси $NaHC_4H_4O_6$ таъсирида $KHC_4H_4O_6 \downarrow$ нинг о= кристалл чыкмасини щосил =илади, бу эса эритмада K^+ ионлари борлигини кырсатади. Аммо эритманинг бош=а =исмига $(NH_4)_2S$ =ышилса =ора чыкма щосил былмайди, худди шунга ыхшаш CN^- ионлари учун =илинган реакция щам 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 $/e_4[e(CN)_6]_3 \downarrow$ щосил =илади.



Бундан $K_4[e(CN)_6]$ эритмасида $/e^{2+}$ ионлари щам CN^- ионлари щам йы=лигини, аммо бу реакцияга хос былмаган реакцияларни кырсатувчи мураккаб ёки комплекс ионлар борлигини кырсатади.



ёки $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ да $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ Cl^- иони билан чыкма бермайди.

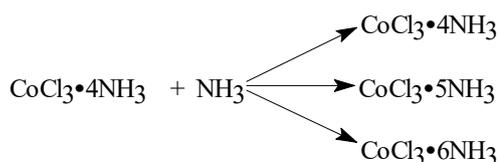
Бундай характерли хоссага эга быладиган бирикмаларни комплекс бирикмалар деб аталди.

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°C да =издирилса PtCl_4 бирикмаси щосил былади ва бу ерда Cl_2 ва Pt бош=а ызаро таъсир этмайдигандек туюлади аммо PtCl_4 аммиак билан бир неча бирикмалар щосил =илади. Масалан: $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$;

$\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$.

Бундай бирикмалар айрим хусусиятларга эга ва бу хусусиятларни классик ну=таи назардан изоццлаб былмайди. Худди шунингдек CoCl_3 щам NH_3 билан бир неча бирикмалар щосил =илади:



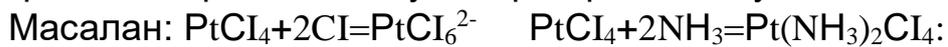
	а	в	
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	→ 2	1	$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	→ 3	2	$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	→ 4	3	$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

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

3.1. Вернернинг координацион назарияси

Вернернинг классик назариясига (1893 й) кыра оксидланиш даражаси -бу элементнинг валентлик ылчови; элементнинг валентлик ылчови ыша элементнинг нечта водород атоми билан алмашиши сонига бо`ли=.Масалан Pt хлор билан реакцияга киришганда у Pt^{+4} гача оксидланади хлор эса Cl^- гача =айтарилади. Pt^{4+} 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= ва-**

лентлик деб атади. Ана шу щусусиятига асосан бу ионга PtCl_4^{2-} ми-дорда ионлар ёки молекулалар бирикиши мумкин:



Бундай йыл билан щосил **илинган бирикмаларни Вернер координацион бо̀ланишли бирикмалар** деб атади.

Булардан марказий ионни ажратиш мумкин. Марказий ионни бош-ача **илиб** комплекс щосил **илувчи** ион щам дейилади, у мусбат зарядли булади. Марказий ион атрофида маълум сонли бош-а ионлар ёки молекулалар гуруцлашади ёки **ираб** 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 буладиган комплекс бирикмалар щам мавжуд.

Кыпчилик комплекс бирикмаларда ички сферадан таш-ари, манфий ёки мусбат ионлардан иборат буладиган таш-и координацион сфера щам булади.

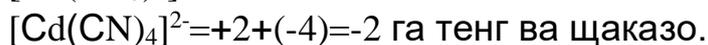
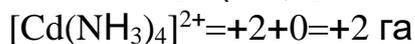
Таш-и сфера ионлари комплекс щосил **илувчи** билан ионоген бо̀ланган булади, яъни моддалар сувда эриганда улар эркин ион щолида ажралиб чи-ади. Аксинча комплекс щосил **илувчи** ион билан лигандларнинг бо̀ланиши ионоген былмайди ва сувли эритмада бутун ички координацион сфера комплекс ион щолида булади.



Таш-и координацион сферада K^+ ионлари булади.



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



Берилган элементнинг комплекс бирикмадаги валентлиги деб марказий атом-комплекс щосил **илувчи** ионнинг шу бирикмадаги щамма бо̀ларининг 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** булади:

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

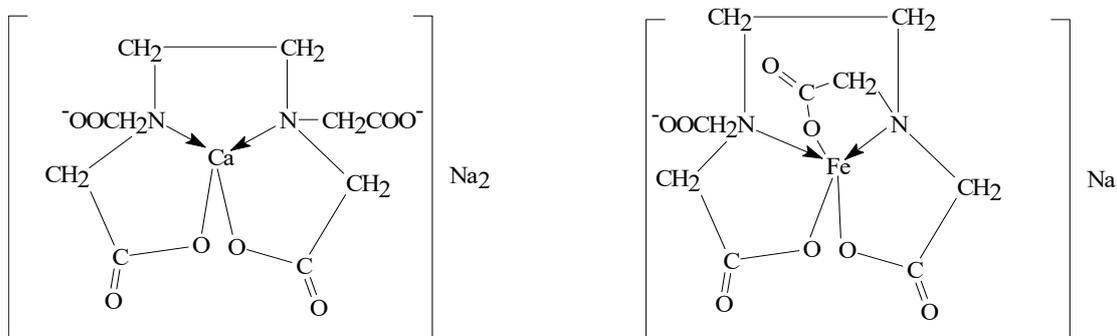
Кыпгина щолларда бир зарядли манфий ионлар шамда комплексда биттагина координацион ыринни эгаллай оладиган NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ва шунга ыхшашлар лигандлар былиб хизмат =илади. Аммо бирданига 2 та ва ундан орти= координацион ыринни эгаллайдиган лигандлар шам мавжуд.

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

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

Масалан: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} шоказо.

Битта лиганднинг ызи шар бир конктрет щолда шар 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.

3.2. Комплекс бирикмаларнинг синфланиши.

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

Зарядлиги быйича:

- 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; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 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- $[\text{Si}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

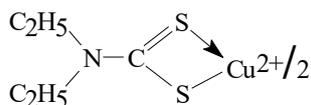
2) Аралаш лигандли, яъни шар хил типдаги лигандлар ёрдамида щосил =иладиган комплекслар: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_4]$; $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ ва шоказо.

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) моноядроли-битта комплекс щосил =илувчи $[\text{e}(\text{SCN})_6]^{3-}$;

2) полиядроли-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 щар хил таркибга эга быладиган бир неча комплекс бирикмалар щосил =илади.

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

Комплекс бирикмалар бир неча ызига хос хоссаларга эга, шунинг учун улар аналитик кимёда кенг кыламда ишлатилади:

1) Комплекс щосил =илувчи ион ва лигандлар комплекс таркибида былиб, эритмада эркин щолда учрамайди ва кимёвий реакциялар билан щар доим ани=ланавермайди. Оддий ионни комплекс бирикма ички сферасига киритилса, унинг хоссалари ызгаради. Бу хоссалардан аналитик кимёда ажратиш ва ни=облаш (бо\лаш) учун кенг фойдаланилади.

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

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 щам мураккаб аралашмаларни ажратмасдан ани=лаш мумкин.

+ышало= тузлар-иккита турли хил металл ионлари (ёки бири аммоний) билан кислота =олди\и ионларидан таркиб топган сувда эрувчан тузлар.

Комплекс бирикма-комплекс щосил =илувчи мусбат ионнинг манфий ионлар ёки нейтрал молекулалар билан координатлашувидан щосил былган бирикма.

Адденд ёки лиганд-комплекс щосил =илувчи мусбат ион билан бо\ланадиган манфий ион ёки нейтрал молекула.

Координацион сон-лигандларнинг комплекс бирикма ички сферасидаги мусбат ион билан бо\ланишлар сони.

Монодентантлар-марказий атом билан битта бо\щосил
=иладиган лигандлар.

Полидентант лигандлар-марказий атом билан икки ва ундан
орти= бо\щосил =иладиган лигандлар.

Хелат ёки ички комплекс бирикмалар-полидентант лигандлар
билан щосил =илинган ком-
плекс бирикмалар.

Саволлар

1. +андай бирикмалар комплекс бирикмалар дейилади?
2. +ышалом тузлар ва комплекс тузлар орасида =андай фарм бор?
Мисоллар асосида тушунтиринг.
3. Вернер =андай бо\ланишли бирикмаларни координацион бирик-
малар деб атади?
4. Лиганднинг дентантлиги деб нимага айтилади?
5. ЭДТАнинг Cr^{+3} иони билан берган комплексида дентантлиги неча-
га тенг?
6. +андай бирикмалар ички комплекс бирикмалар ёки «хелатлар»
дейилади?
7. Аралаш лигандли комплекс бирикмаларга мисоллар келтиринг.
8. $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ лар шар бири комплекс бирикма-
ларнинг =айси турига киради?
9. Комплекс бирикмалар сифат анализида =андай ащамиятга эга?

Асосий адабиётлар

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

+ышимча адабиётлар

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

Маъруза 7

Бу маърузада комплекс бирикмаларнинг бар=арорлиги, комплекс бирикмаларнинг бос=ичли диссоциланиши, бе=арорлик ва бар=арорлик константалари, термодинамик, концентрацион, шартли бар=арорлик константалари, уларни щисоблаш, «щосил былиш функцияси» ва у ор=али комплекс бирикма таркибини щисоблаш, шартли бар=арорлик константаси, таъсир этувчи омиллар, ёнаки реакция коэффицентлари ща=ида сюз юритилади.

3.3. Комплекс бирикмаларнинг бар=арорлиги

Комплекс бирикмалар билан =ышало= тузлар орасида кескин чегара фар= йы=. +ышало= тузларнинг концентрланган эритмаларида оддий ионлар билан бир =аторда комплекс ионлар шам бор, масалан, Мор тузи эритмасида $[e(SO_4)_2]^{2-}$ ионлари ва шунга ых-шашлар борлиги тажрибада тасди=ланган.

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



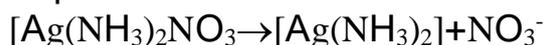
Щосил быладиган эритмага K_2CrO_4 ва KCl таъсир эттирсак Ag_2CrO_4 ва $AgCl \downarrow$ чыкмалари щосил былмайди.

Аммо $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ эритмасининг алошида =исмларига Ag^+ билан Ag_2CrO_4, AgI ва Ag_2S чыкмалари щосил =иладиган кумуш ионлари реагентлари быладиган K_2CrO_4, KI, H_2S каби реагентларни таъсир эттирсак, маълум быладики, бу реакцияларни $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ билан ытказса шам былади.

Шундай =илиб $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ биринчи 2 реакцияда комплекс бирикмаларга хос хусусиятларни намоён =илди, охирги 3 реакцияда бу тузлар =ышало= тузлар хусусиятини кырсатди.

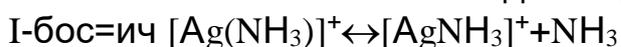
Демак $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ эритмасида $[Ag(NH_3)_2]^+$ комплекс ионлар билан бир =аторда Ag^+ ионлари шам борлигининг гувощидир. Уларнинг концентрациялари шунча кучни фа=ат мос реагентларгагина таъсир эттирилганда энг кам эрийдиган тузлар Ag_2CrO_4, AgI ва Ag_2S нинг ЭК =ийматига етиши мумкин. Лекин нисбатан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

Биринчи бос=ич



бу бос=ич тыла ионланади.

Комплекс ион эса бос=ичли диссоциланади:



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

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

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

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

$$= \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

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 катталик **бар=арорлик константаси** дейилади:

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

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

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

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

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

Ечиш: Ag^+ ионининг топилиши керак былган концентрациясини X билан белгилаб $[Ag(NH_3)_2]^+$ 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:

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

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

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

б) $[Ag(CN)_2]^-$ иони учун щам шундай былади:

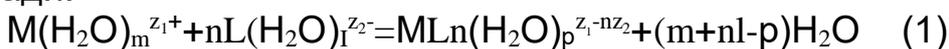
$$K_{\text{бекарор}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,01} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

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

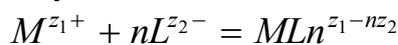
Келтирилган мисол кырсатадики, комплекс тузларнинг бир хил моляр концентрацияси эритмалари комплекснинг бе=арорлик константасы =анча катта былса, шунча катта концентрацияли оддий ионлар тутади. Масалан $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ нинг 0,01 М эритмасидаги Ag^+ ионлари концентрацияси 0,01М $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ эритмасидаги Ag^+ ионлари концентрациясидан 16000 марта каттадир:

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

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



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



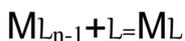
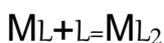
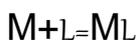
Зарядларини тушириб янада соддалаштириш мумкин:



Бу (2) реакциянинг мувозанат константасыни термодинамик бар=арорлик константасы дейилади ва β_n^0 ор=али ифодаланади.

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

Ща=и=атда комплекс щосил =илиш реакцияси бос=ичли бор=ади.



Тегишли мувозанат константалари

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

Бос=ичли бар=арорлик константасы дейилади. Бос=ичли бар=арорлик константасы умумий бар=арорлик константасы билан =уйидагича боланган

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

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

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

$$\beta_n^0 = \frac{a_{MLn}}{a_M \cdot a_L^n} = \frac{[MLn]}{[M] \cdot [L]^n} \cdot \frac{f_{MLn}}{f_M \cdot f_L^n} = \beta_n \frac{f_{MLn}}{f_M \cdot f_L^n} \quad (4)$$

β_n -концентрацион бар=арорлик константаси

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

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

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

Бунда А-Дебай - Хюккель назарияси быйича назарий щисобланадиган коэффицент, (сувли эритмалар учун $A=0,509$)

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

бу формула ион кучи 0,7-0,8 гача 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 Я.Бьеррумнинг «щосил былиш функцияси» кенг =ылланилади:

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

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

Щосил былиш функцияси «n» лиганднинг комплексга боʻланган =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 боʻли=лигини ырнатиш мумкин.

Лиганднинг комплексга боʻланган эисми концентрацияси (ML, ML₂, ML_n) =уйидагига тенг:

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

(5) тенгламани шисобга 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:

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

ёки (5) тенгламани инобатга олган шолда [ML] нинг =ийматларини ырнига =ыйсак

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

(7) ва (8) тенгламаларини шосил былиш функцияси тенгламаси-

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

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

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

Экспериментал натижалар ва «шосил былиш функцияси» быйича бар=арорлик константасини шисоблашнинг бир неча усуллари бор. Булардан энг аниџи электрон машина ёрдамида шисоблашдир.

Айрим масалаларни ечишда берилган ML_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 шосил =иламиз:

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

X_{MLm}нинг =иймати 0 дан ([M_{LM}]=0 , былганда) X_{MLm}=1 гача (бош=а комплекслар былмаганда [M_{LM}]=C_M⁰).

Масалан .Эритма таркибида 1,00·10⁻³М Hg(ClO₄)₂ ва 0,02 М NaCl(Hg²⁺ ионларини гидролизланишга йыл =ыймайдиган ва ион ку-

чини са=лаб турадиган 0,5 М НСІО₄ былганида) нинг уй температурасида бос=ичли диссоциланишида щосил быладиган турли бирикмаларини щисоблайлик.

Эритмада =уйидаги хлоридли комплекслар щосил былади: HgCl⁺, HgCl₂, HgCl₃⁻, HgCl₄²⁻. Буларнинг бар=арорлик константалари тегишлича ;

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

Хлорид иониларининг мувозанат концентрацияси, умумий концентрацияга я=ин былгани учун [Cl⁻] ≈ 0,020 г-ион/л.

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

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

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

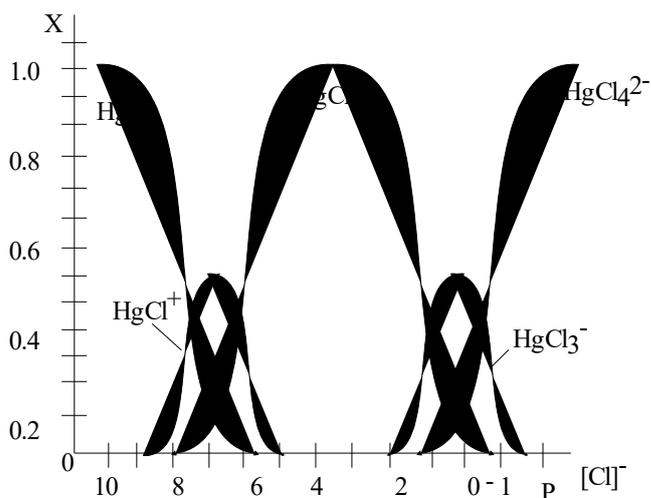
$$= 1.37 \cdot 10^{-5}$$

$$X_{HgCl_2} =$$

$$= \frac{1.66 \cdot 10^{13} \cdot 2.0 \cdot 10^{-2}}{1 + 5.50 \cdot 10^6 \cdot 2.0 \cdot 10^{-2} + 1.66 \cdot 10^{13} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^2 + 1.48 \cdot 10^{14} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^3 + 1.45 \cdot 10^{15} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^4} = 0.8246$$

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

Хлоридларнинг бош=а концентрациялари билан щосил =илган комплексларининг щам моляр =исмлари шу йыл билан щисобланади. Щисоблаш натижаларини график кыринишда X_{MLm}=f[lg[L]] бо`ланиш тарзида ифодаланади.

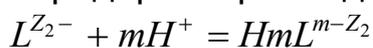


Расм.Симобнинг хлоридли комплексларининг мувозанат диаграммалари.

HgCl^+ ва HgCl_3^- ларнинг максимал моляр =исмлари атиги 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 1,0М ва ундан катта былганда асосан HgCl_4^{2-} комплекси былади.

3.3.1. 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 М ва лиганд L нинг кыплаг 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 муцит кыпинча металл ионининг гидролизланишнинг олдини олиш учун муцимдир.

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

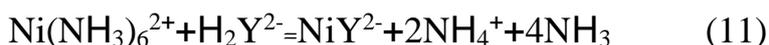


Бу эса жараёнларни бирмунча мураккаблаштиради.

Эритмада асосий лиганддан таш=ария, 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.

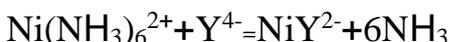
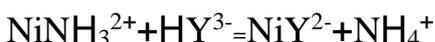
Эритмада кып сонли мувозанатларни щисобга олиш зарурати щисоблашларни мураккаблаштиради ва одатда ЭВМ =ылланилишини талаб этади.

Масалан, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ нинг аммиакли эритмасига ЭДТА нинг сувли эритмаси таъсир эттирилса, у щолда улар 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 былады.

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

Щусусий щолда Ni^{2+} нинг этилендиаминтетраацетатли комплексининг шартли бар=арорлик константасы аммиакли муцитда =уйидагича былады:

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

Бунда $[\text{Ni}^{2+}]^1$ ва $[\text{Y}^{4-}]^1$ - Ni^{2+} ва Y^{4-} ионларининг NiY^{2-} комплексга бо\ланмаган йи\инди концентрациялари,яъни эритмада бош=а формаларда мавжуд былгани.

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

$$[\text{Ni}^{2+}]^1 = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiNH}_3]^{2+} + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \dots + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \quad (13)$$

(13) тенгламани $[\text{Ni}^{2+}]$ ионлари мувозанат концентрациясига быламиз:

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]^1}{[\text{Ni}^{2+}]} = 1 + \frac{[\text{NiNH}_3]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}]} + \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}]} + \dots + \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}]} \quad (14)$$

Аммо

$$\frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}]} = \beta_n [\text{NH}_3]^n \quad (15)$$

(15) тенгламани (14) га =ыйсак =уйидагини щосил =иламиз:

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]^1}{[\text{Ni}^{2+}]} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \dots + \beta_6 [\text{NH}_3]^6 = \alpha_{\text{NiNH}_3} \quad (16)$$

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

Агар ёнаки реакциялар былмаса, у щолда $[\text{L}]^1=0$ ва $[\text{M}]^1=[\text{M}]$ га былады. Щудди шу йысинда лиганднинг протон билан ёнаки реакци-

яларининг йилдинди мувозанат концентрацияларининг ёнаки реакциялари коэффициентлари топилади.

NiY^{2-} комплексга бошланмаган Y^{4-} ионлари йилдинди мувозанат концентрациялари =уйидагига тенг булади:

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

Бу катталикни $[Y^{4-}]$ га буламиз:

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

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

$$\frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}]} = \frac{[H^+]}{K_4}, \quad \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}]} = \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} \quad \hat{a} \hat{a} \hat{u} \hat{e} \hat{a} \hat{c} \hat{i}.$$

Бу катталикларни (17) тенгламага =ыйсак, лиганднинг ёнаки реакция коэффициентлари келиб чи=ади:

$$\frac{[HY^{4-}]^1}{[Y^{4-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4} = \alpha_{Y(H^+)} \quad (18)$$

(16) ва (18) тенглама =ийматларини (12) тенгламага =ыйсак

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

(19) тенглама $\beta'_{NiY^{2-}}$ шартли бар=арорлик константасини концентрацион бар=арорлик константаси $\beta_{NiY^{2-}}$ ва ёнаки реакция коэффициентлари билан бошлайди.

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

Ёнаки реакциянинг коэффициенти =анчалик катта былса, шартли бар=арорлик константаси шунчалик кичик булади, ва NiY^{2-} комплексининг мувозанат концентрацияси шу шароитда шунчалик кичик булади.

рН ва ёнаки реакция лиганди концентрацияси маълум былса, шартли бар=арорлик константалари жуда катта амалий ащамиятга эга.

Ундан таш=ари ёнаки реакция коэффициентларини турли рН лар учун олдиндан щисоблаш ва жадвалга киритиш мумкин. Бу эса комплекс бирикмалар эритмаларининг таркибини ани=лашга =улайлик тушдиради.

Бе=арорлик константаси-комплекснинг ионларга ажралиш (парчаланиш) константаси.

Бар=арорлик константаси-бе=арорлик константасига тескари
былган катталик.

Термодинамик бар=арорлик константа-модданинг табиати ва
щароратга боʻли=
былган щосил былиш
мувозанат константаси.

Концентрацион бар=арорлик константаси-модда табиати,
эритманинг щарора-
ти ва ион кучига
боʻли= былган щосил
былиш мувозанат
константаси.

Шартли бар=арорлик константаси- модда табиати, эритманинг
щарорати, ион кучига ва
ра=обат реакциясига кири-
шадиган бегона моддалар
концентрациясига боʻли=
былган щосил былиш муво-
занат константаси.

Щосил былиш функцияси-лиганднинг комплексга боʻланган
=исми концентрациясининг металл
иони умумий концентрациясига нисба-
ти.

Саволлар

1. $K[Ag(CN)_2]$ ва $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ нинг 0,001 М Эритмаларидаги Ag^+ ионларининг концентрацияси топилсин.
 $K_{[Ag(CN)_2]^-} = 1.4 \cdot 10^{-20}$; $K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5.8 \cdot 10^{-8}$.
2. Бьеррумнинг щосил былиш функциясидаги «n» нимани ифода-лайди?
3. Термодинамик бар=арорлик константаси =андай омилларга боʻли=?
4. Термодинамик ва концентрацион бар=арорлик константалари орасида =андай боʻланиш мавжуд?
5. Умумий бар=арорлик константаси билан бос=ичли бар=арорлик константаси =андай боʻланишда былади?
6. Сувли эритмалар учун Дебай-Хюккель назарияси билан щисобла-надиган коэффицентни кырсадинг.
7. Шартли бар=арорлик константаси =андай омилларга боʻли= бы-лади?

8. Моляр =исми щисоблашда «щосил былиш функцияси»нинг бар=арорлик константасига бо\ли= былган формуласини келти-ринг.
9. Ёнаки реакция коэффиценти нима ва у шартли бар=арорлик кон-стантаси билан =андай бо\ланишда былади?

Асосий адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн.кн1 Основы аналитической химии. М. «Высшая школа» 1999 г. с. 145-164.
2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-исм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 90-95 бетлар.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Том1 М. «Химия» 1990. с. 269-273.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова.Л. «Химия» 1978 г. с. 84-99.
5. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с. 153-165.
6. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г. с.44-68.
7. Алексеев В. Н. Ярим микрометод билан =илинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «Ў=итувчи» 1976 й. 301-323 бетлар.

+ышимча адабиётлар

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

Маъруза 8

3.4. Аналитик кимёда органик реагентлар.

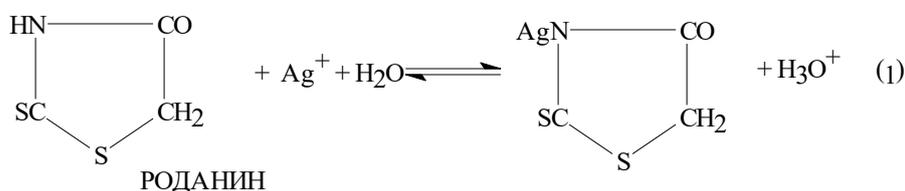
Бу мавзуда органик реагентларнинг аналитик кимёдаги роли, ишлатилиш соҳаси, органик реагент хоссасининг у тутган функционал гуруҳлар турига ва сонига ва шал=ада жойлашган ырнига боғли=лиги, комплекс шосил =илувчи функционал гуруҳлар тури, реагентнинг дентантлиги, шал=алар сони, шал=а аъзолари сони(хелат эффекти), комплекс бирикманинг бар=арорлигини ошириш, функционал гуруҳлар фазовий омилларининг ва шал=ага ыринбосарлар киритилишининг комплекс бирикма бар=арорлигига таъсири ёритилади.

Шозирги замон аналитик кимёсида органик реагентларнинг роли бе=иёс каттадир. Улар селектив реагентлар сифатида ажратиш. ани=лаш, ми=дорий ани=лаш (гравиметрияда, фотометрияда, титриметрияда, экстракцион-фотометрияда) методларида кенг қыламда ишлатилади. Органик моддалар 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 шолатларига ыринбосарлар киритиш билан ызгаришга имкон беради.

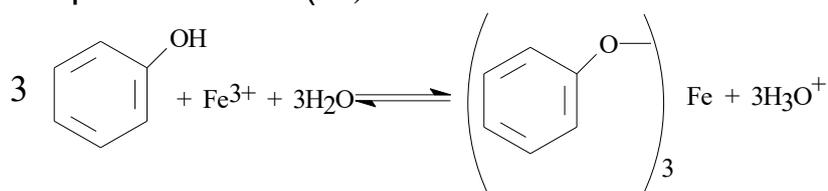
Органик бирикма, агар унинг молекуласида маълум атом группировкалари яъни функционал гуруҳлар ёки коплекс шосил =илувчи былса ызини реагент сифатида намаён =илади.

Органик бирикма 1 та функционал гуруҳ тутган былса кислота асос хоссасини намаён =илади ва аорганик бирикма иони билан оддий бирикма ёки монодентантли комплекс бирикма хосил қилади.

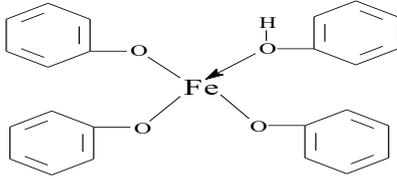
Бундай реагентларнинг кислоталари =уйидаги гуруҳлар тутади: $-COH$, SO_3H - OH ва бош=алар: асос ролини ыйнайдиғанларига асосан турли синф аминлар қиради ва улардаги азот протонга нисбатан акцепторлик хоссасини намаён =илади. Бундай реагентларнинг реакцияларига мисол =илиб =уйидаги реакцияни келтиришимиз мумкин:



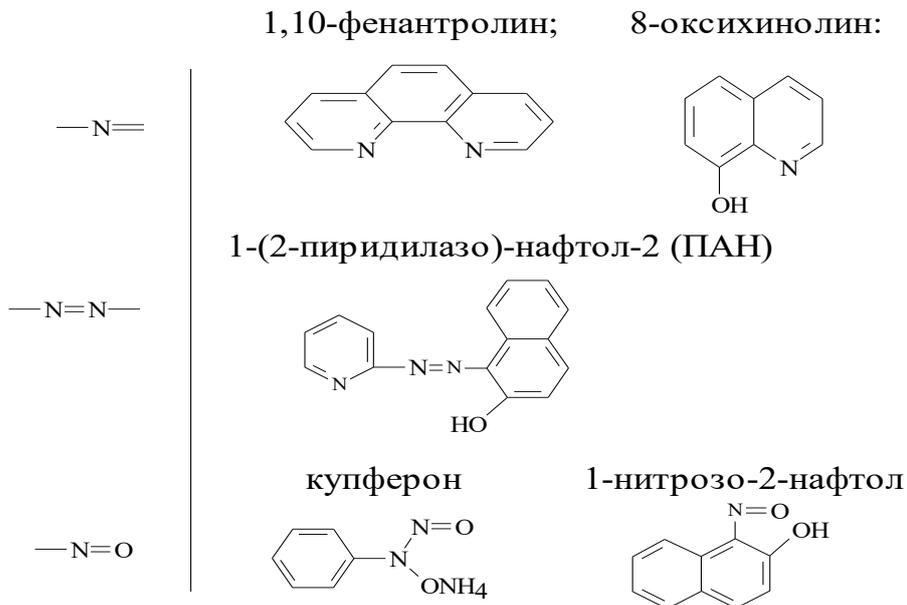
ёки фенолнинг Fe(III) билан

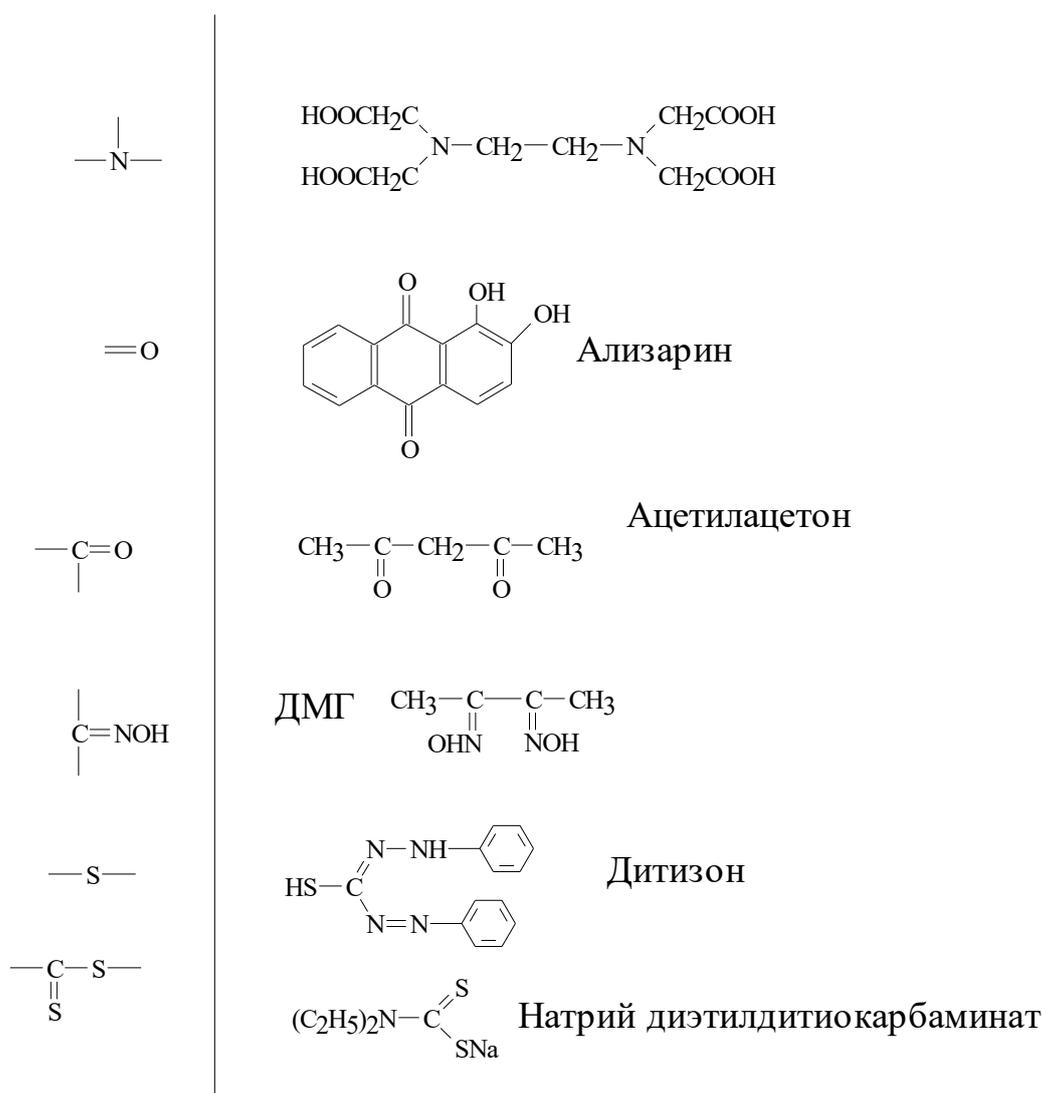


Бу реагентлар кислоталардир. Агар улар таркибида умумлашмаган электрон жупти тутган атом былса у шолда донор-акцентор бо\ шосил =илиши щам мумкин, масалан фенол Fe^{+3} га нисбатан лиганд вазифасини щам ыташи мумкин:

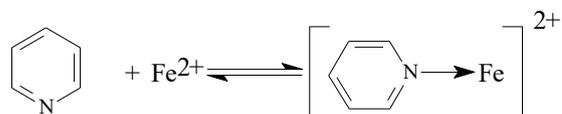


Органик реагентларда учрайдиган асосий комплекс шосил =илувчи гуруцлар:



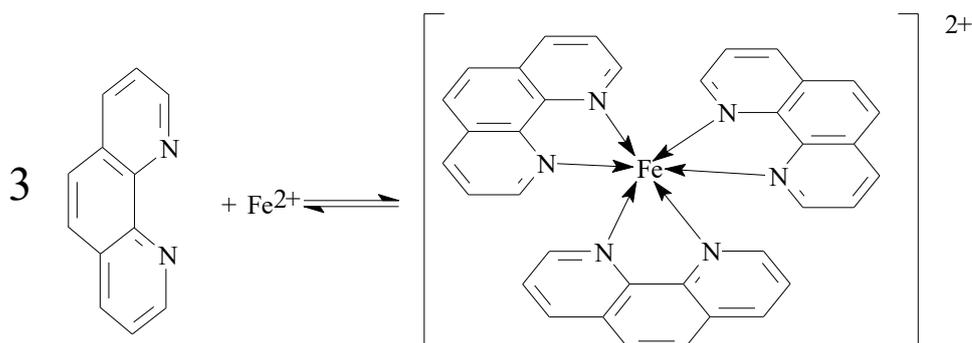


Агар органик бирикма молекуласида фа=ат комплекс щосил =илувчи гуруцлар (-N=N-, -N=, =O, =S) былса уларнинг металл ионлари билан ызаро таъсирини донор -акцентор бо'лар щисобига комплекс бирикма щосил былишига олиб келади. Масалан Fe²⁺нинг пиридин билан реакцияси: комплекс бирикма щосил =илади:



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

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



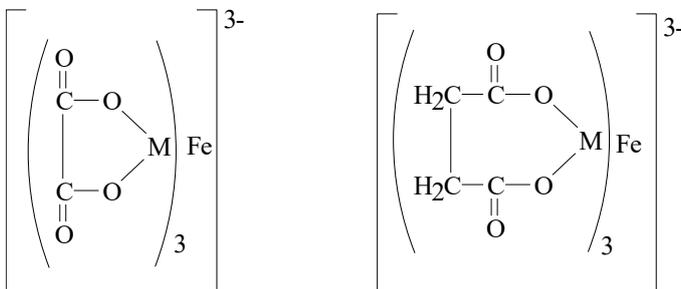
Комплекс бирикмаларнинг асосий щал=алари

номи	формуласи	щал=а
ДДТК Na	$(C_2H_5)_2N-C \begin{matrix} \nearrow S \\ \searrow S \cdot Na \end{matrix}$	4
8-оксихинолин		5
хромотроновая кислота		6
янтар кислота	$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$	7

Шундай =илиб реагентлар аналитик реагентлар хоссаларига эга былиши учун уларда нафа=атгина туз щосил =илувчи ёки комплекс щосил =илувчининг былиши, балки уларнинг шундай мухтасарлиги ва ызаро жойлашуви, былиши керакки бунда улар функционал-аналитик гуруц (ФАГ) лар металл ионлари билан щал=али бирикма (яъни хелат щосил =иладиган 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 буладиган кучланиш энг камдир. Масалан, Fe^{3+} нинг оксалат кислота билан комплекси (5 аъзоли) =ащрабо кислотаси билан щосил =иладиган 7 аъзоли комплексига =араганда бар=арордир.



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

Фенол молекуласига 2-чи -ОН гуруцни киритилиши лиганднинг дентантлигини оширишга олиб келади. Аммо иккинчи -ОН гуруцнинг киритилиши щар доим щам дентантликни оширавермайди. Агар иккинчи-ОН орто-щолатда былсагина (фенол учун), нафтол учун пери-щолатда былсагина хелат эффекти кузатилади.

Органик реагент молекуласидаги бир неча функционал гуруцларнинг ызаро жойлашиши жуда мушмидир, масалан $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ комплекси $(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-N-CH_3$ га нисбатан бар=арор былади. Диоксимларнинг металллар билан ызаро таъсирида фазовий омилларнинг таъсири сезиларли былади.



Синформа



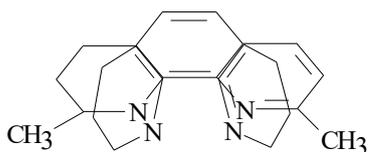
Анти форма



Амфиформа

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

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

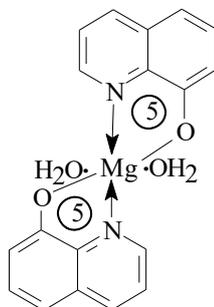
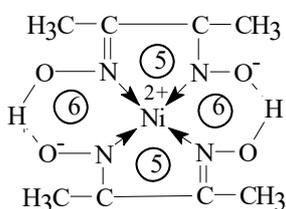


Fe^{2+} ырнига Cu^+ олинса метил гуруцларининг киритилиши лигандларнинг координатланишига таъсир этмайди.

Бир лиганднинг ызининг биридан ылчамлиги билан фар=иладиган ионлар билан турлича ызаро таъсир реакциясига киришишдан 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 Zn^{2+} ионлари бу реагент билан нейтрал хелат щосил =илади, ылчами кичик былган Al^{3+} ионлари билан фа=ат 2 та лиганд координатланади. Al^{3+} нинг хелатли бирикмаси мусбат зарядли былади ва Zn^{+2} хелатидан фар=ли ыларо=, хлороформ билан экстракцияланмайди.

Нейтрал хелатлар-яъни таш=и сфераси былмаган комплекс бирикмалар, ёки уларни **ички комплекс бирикмалар** щам дейилады. 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 фойдаланилады.

Бундай бирикмаларга мисол тари=асида $\text{Ni}(\text{ДМГ})_2$, 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, H_2S каби аорганик бирикмалар таъсирида ышашлик кузатилады. Бу назария быйича сув билан протолитик реакцияга киришиб кам эрувчан гидроксидлар хосил =илувчи элементлар ионлари органик реагентларнинг ROH туридаги реагентлари билан щам кам эрувчан бирикма щосил =илиши керак. Худди шундай H_2S билан кам эрувчан сульфидлар щосил =иладиган металл ионлари R-SH туридаги органик реагентлар билан чыкма щосил =илиш керак, ёки H-NH_2 билан ызаро таъсирлашадиган металл ионлари R-NH_2 , билан ызаро таъсирлашиши керак. Ундан таш=ари,

кыпинча органик ва анорганик реагентлар билан бир хил турдаги реакциялар щосил =илувчи металл ионлари маълум =аторга жойлашади ва олдингисига нисбатан кейинги металл ион органик ва анорганик реагентлар билан кыпро= кислотали шароитларда реакцияга киришувчандир. Аммо бундай =атордан айрим четланишлар щам 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. $-SO_3H$ гуруцларни киритиш эрувчанликни оширади, CH_3- гуруцлар киритилиши ёки ароматик щал=алар киритилиши эрувчанликни камайтиришга (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 металллар билан комплексининг бар=арорлигини оширади.

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

Органик реагент-таркибида металл иони билан комплекс щосил
=илувчи битта ёки бир неча функционал гуруц
тутган органик бирикма.

Хелат эффекти-полидентант лиганднинг металл иони билан бир
ёки бир неча щал=али комплекс бирикма щосил
=илиши. Бунда комплекс бирикманинг
бар=арорлиги щал=алар сони ортиши билан ор-
тади.

Лиганднинг дентантлилиги-органик реагентнинг металл иони
билан щосил =илган бо\ларнинг умумий
сони.

Нейтрал хелатлар-таш=и сфераси былмаган комплекс бирикмалар.

Аналогия назарияси-бу айрим тур органик реагентлар таъсири билан сув, аммиак, H_2S каби анорганик бирикмалар таъсирида ыхшашликнинг кузатилиши.

Саволлар

1. Органик реагентларнинг аналитик кимёда роли нималардан иборат?
2. +андай органик бирикмалар ызини реагент сифатида намоён =илади?
3. Органик реагентларда =андай асосий комплекс щосил =илувчи гуруцлар учрайди?
4. Нима сабабдан кыпинча полидентант лиганд хоссаларини намоён =илувчи органик реагентлар =ылланилади?
5. Комплекс бирикманинг бар=арорлиги органик реагентнинг =андай хоссаларига бо\ли= былади? Бунда органик реагентларнинг функционал гуруцларининг жойлашуви =андай роль ыйнайди?
6. Неча аъзоли щал=а щосил =иладиган комплекс бирикмаларнинг бар=арорлиги ю=ори былади?
7. Аналогия назарияси нима? Мисоллар асосида тушунтиринг.
8. Ароматик хоссага эга былган органик реагентлар молекуласига галогенларнинг киритилиши =андай таъсир кырсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.

Асосий адабиётлар

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

Ғышымча адабиёт

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

IV ОКСИДЛАНИШ-ҒАЙТАРИЛИШ МУВОЗАНАТИ 4.ОКСИДЛАНИШ-ҒАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.

Маъруза 9

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

4.1.Оксидланиш-ғайтарилиш реакциялари тенгламалари.

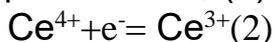
Оксидланиш-ғайтарилиш реакцияларининг характерли хусусияти бу ызаро таъсир этувчи заррачалар орасидаги электрон ытишдир. Электрон ғабул ғиладиган заррачани оксидловчи, электрон берадиган заррачани эса ғайтарувчи дейилади.



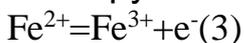
Бунда электронлар Fe^{2+} дан Ce^{4+} га ытади, натижада церийнинг оксидланиш даражаси камаяди, темирники эса ортади. Бу реакцияда Ce^{4+} оксидловчи, Fe^{2+} эса ғайтарувчидир.

Шундай ғилиб, бир модданинг оксидланиши жараёни бошғасининг ғайтарилиши билан ажралмас боғлиғдир. Шунинг учун бундай реакциялар оксидланиш-ғайтарилиш реакциялари дейилади.

Щар ғандай оксидланиш-ғайтарилиш реакциясини 2 та ярим реакциянинг йиғиндиси деб ғараш мумкин. Яъни, улардан бири оксидловчининг ғайтарилиши, 2 чиси ғайтарувчининг оксидланишидир. Масалан, (1) тенгламадаги оксидловчининг ярим реакцияси:



ғайтарувчини эса



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

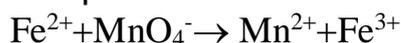
Иккала ярим реакциянинг йиғиндисини олишда эритманинг электронейтраллиги ғонуниятига амал ғилиниши зарур, яъни ғайтарувчи берган электронлар сони оксидловчи олган электронлар сонига доимо тенг былиши керак Оксидланиш-ғайтарилиш реакцияларининг коэффициент танлашдаги электрон-ионли усули ана шунга асосланган.

Агар оксидланиш жараёни мураккаб кып атомли заррачалар ғайта гурушланиши билан борса, масалан, ызида кислород тутган

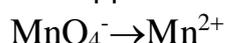
(MnO_4^- , H_2O ва бош=алар) моддалар билан, у шолда ярим реакцияга атомлар сонини тенглаштириш учун, жараёнларнинг иштирокчиси сифатида H^+ , OH^- ёки H_2O молекулаларини щам =ышиш мумкин.

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

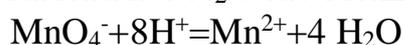
Масалан, Fe^{2+} ионларининг кислотали шароитда MnO_4^- ионлари билан оксидланиш реакциясига стехиометрик коэффицент танлашни кыриб ытайлик.



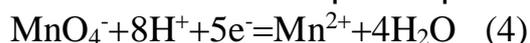
Оксидловчи MnO_4^- реакция натижасида Mn^{2+} га айланади.



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:

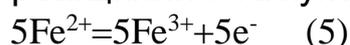


Буларнинг зарядлари сонини тенглаштириш учун тенгламанинг чап томонига 5 та электрон киритилади:

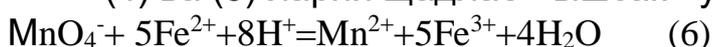


Кыриниб турибдики, =абул =илинган электронлар сонини ани=лаш учун реакцияга киришувчи моддаларнинг оксидланиш даражаси, валентлиги ща=идаги маълумот керак былмади.

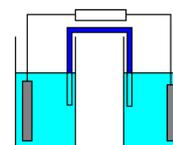
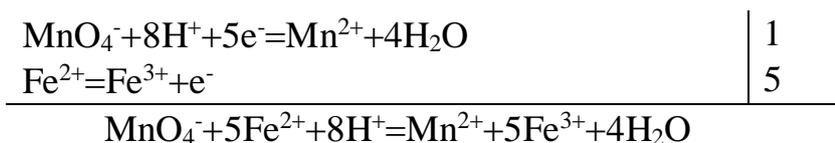
Fe^{2+} нинг ярим реакцияси (3) тенгламадагидан фар= илмайди, аммо олган ва берган электронлар сонини тенглаштириш учун (3) ярим реакцияни 5 га купайтириш керак:



(4) ва (5) ларни щадлаб =ышсак =уйидаги щосил былади:



Одатда ярим реакцияларни бирини 2-чисининг тагига ёзилади ва тенгламанинг ынг томонига вертикал чизи= чизилиб щар ярим реакциянинг ты\рсига кыпайтувчи кырсатилади. Щамма олган ва берган электронлар сонини тенглаштириш учун ярим реакциядаги стехиометрик коэффицентларга кыпайтирилади. Кыриб ытилган мисолда у =уйидагича ёзилади:



4.2. Оксидланиш-айтарилиш потенциаллари.

Оксидланиш-айтарилиш реакцияларини ярим реакцияга билиш, электронлар узатилиши тушунчасини ёки стехиометрик коэффициентларни танлашни осонлаштирийдиган формал абул илингангина билимай, балки тылаонли физикавий мощиятга хам эгадир.

Щар бир ярим реакциянинг компонентларини алоцида-алоцида идишларга жойлаштириб уларни туз кыприги билан (КСІ эритмаси билан щылланган ингичка филтр олози ёки КСІ 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 кырсади. Ташани занжирдан Pt симлари ва гальванометр орали Fe^{2+} дан Se^{4+} га электронлар ытади ва оксидланиш-айтарилиш реакцияси бошланади.

Маълум вадан кейин Fe^{2+} нинг тузи эритмаси солинган идишдан Fe^{3+} ионлари борлигини анилаш мумкин. Бундай урилмани гальваник элемент дейилади, эритма ва Pt пластинкаси тутган щар бир идишни «электрод» ёки «Ярим элемент» дейилади. Гальваник элементда кимёвий реакцияни амалга ошириш жараёнида кимёвий энергия электр энергиясига айланади. Гальваник элементнинг Э.Ю.К. и берилган айтиарувчи электронларининг оксидловчига ыта олиш обилиятини характерлайди.

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

$$Э.Ю.К.=E_1-E_2 \quad (7)$$

E_1 - оксидловчи электрод потенциали

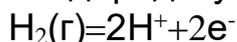
E_2 - айтиарувчи электрод потенциали

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

Редокс сызи лотинча reductio(айтарилиш) ва oxydatio(оксидланиш) дир. Щар бир алоцида олинган жуфтнинг потенциалини ылчаш мумкин эмас. Аммо щар бир ярим элементни шартли стандарт илиб 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 газы атмосферасида H^+ ионлари активлиги 1 га тенг былган кислота эритмасига ботирилган системадир. Бунда Pt электрод газсимон водородни ютади ва худди газсимон водород ка-

би таъсир кырсатади ва эритмада водород ионлари (H^+) билан газ-симон водород мувозанатда былади.



Стандарт водород электроднинг потенциали щамма щароратларда нольга тенг деб олинган.

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

Э.Ю.К.= E_1 былади.

Шундай =илиб берилган электрод потенциали- шу берилган электрод ва стандарт водород электроддан тузилган элементнинг Э.Ю.К.идир.

Оксидланиш-=айтарилиш потенциали (E) нинг концентрация ва щароратга бо̀ли=лиги Нернст тенгламаси ор=али ифодаланади яъни:

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

E^o - стандарт оксидланиш-=айтарилиш потенциали,

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

T -абсолют щарорат,

F -Фарадей сони (96500Кл),

n -электрод жараёнида иштирок этадиган электронлар сони:

a_{ox} -модданинг оксидланган шакли активлиги:

a_{red} - модданинг =айтарилган шакли активлиги:

Агар ярим реакциянинг щамма иштирокчилари стандарт щолатда былса (активликлари 1 га тенг былганда), яъни эритилган моддалар гипотетик 1 моляр эритмада былади, бунда активлик коэффицентлари щам бирга тенг. Бунда бо-сим 1 атм.,

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

Бунда (8) тенглама =уйидаги кыринишни эгаллайди:

$$E = E^o$$

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

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

Шундай =илиб, ярим реакциянинг щамма иштирокчилари стандарт щолатда, 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 щам активликлари Нернст тенгламасига киритилади. Масалан,



реакциядаги редокс жуфтнинг потенциали =уйидаги тенглама ор=али щисобланади:

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

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

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

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

(8) тенгламадаги константалар =ийматини ва $25^\circ C$ щарорат щамда натурал логарифмдан ынли логарифмга ытилса:

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

ёки

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

(13) тенгламани =уйидаги кыринищда ёзиш мумкин:

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

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

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

$E = E^{o(1)}$ 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 кыринадики, формал потенциал активлик коэффицентига, яъни эритманинг ион кучига бо\ли=.

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

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

Редокс системанинг стандарт потенциали берилган оксидловчи ёки =айтарувчи кучининг характеристикасидир. Потенциалнинг мусбат =иймати =анчалик катта былса, оксидловчи шунчалик кучли былади. Масалан, галоген/галогенид системаларда ($X_2/2X^-$) редокс жуфтнинг потенциали $2,87 V$ $F_2/2F^-$ дан $1,36V$ $Cl_2/2Cl^-$ $1,07V$ $Br_2/2Br^-$

да ва $0,54\text{В}$ $\text{I}_2/2\text{I}^-$ гача камаяди. Бу аторда энг кучли оксидловчи фтордир $E^0_{\text{F}_2/2\text{F}^-}=2,87\text{ В}$. Кучли оксидловчининг айтирилган шакли шунчалик кучсиз аитарувчи былади. Масалан, фторда аитарувчилик хусусияти амалий жищатдан йи.

Ыз навбатида кучли аитарувчининг оксидланган шаклида щам оксидловчилик щоссаси амалий жищатдан былмайди.

Ыртача стандарт потенциалига эга былган моддалар ызидан оксидланиш потенциали кичикролари билан оксидловчи сифатида ызаро таъсир реакциясига киришади ёки аксинча ызидан оксидланиш потенциали каттаро былган моддалар билан аитарувчи сифатида реакцияга киришади. Бу боланиш реакциянинг йыналишни олдиндан айтишга имкон беради. Аммо щар доим щам амалга ошвермайди, чунки стандарт потенциаллар системадаги щар бир зарачанинг активликлари

1 моль/га тенг былгандаги реакциянинг йыналишини кырсатади. Реагентларнинг концентрациясини ызгартириш, эритманинг рН ини ва боша омилларнинг ызгариши реакцияларнинг йыналашини щам ызгартириши мумкин. Бундан ташари системанинг редокс потенциалига координатон бирикмалар, чыкмалар щосил былиши щам сезиларли таъсир кырсатади.

Оксидловчи-электрон абул иладиган заррача.

+айтарувчи-электрон берадиган заррача.

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

электронларининг берилган оксидловчига ыта олиш обилияти.

Электрод потенциали-берилган электрод ва стандарт водороддан

тузилган элементнинг электр юритувчи кучи.

Гальваник элемент-щар бир ярим реакциянинг компонентларини алощиди идишларга жойлаштириб, туз кыприги билан туташтирилган, щар бир идишдаги эритмага инерт электродлар туширилган система.

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

Саволлар

1. аандай реакцияларга оксидланиш аитарилиш реакциялари дейилади?

2. Оксидланиш-айтарилиш реакцияларига андай омиллар таъсир кырсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.

3. Оксидланиш-айтарилиш реакцияларини электрон-ионли усулда тенглаштиринг умумий принциплари нималардан иборат?

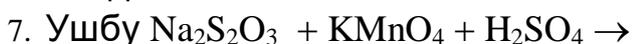


реакцияси мисолида тушунтиринг.

4. Стандарт оксидланиш-айтарилиш потенциаллари андай омилларга боли= былади?

5. Формал потенциал нима ва у андай омилларга боли= былади?

6. Гальваник элементнинг электр юритувчи кучи (э.ю.к.) берилган айтарувчи ва оксидловчининг андай хоссаларини характерлайди?



оксидланиш-айтарилиш реакциясини ярим реакциялар усулида тенглаштиринг.

8. Ушбу



оксидланиш-айтарилиш реакцияларини электрон баланси усулида тенглаштиринг.

Асосий адабиётлар

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн1. Основы аналитической химии. М. «Высшая школа» 1999 г. с. 177-184.

2. Васильев В. П. Аналитик кимё I-исм. Тошкент «Ўзбекистон» 1999 й. 127-133 бетлар.

3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т1. М. «Химия» 1990 г. с. 369-387.

4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л. «Химия» 1978 г. с. 120-131.

5. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М. «Мир». 1978 г. с. 196-200.

6. Ушакова Н. Н. Курс аналитической химии. М. Издательство МГУ 1984 г. с. 1112-1133.

7. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г. с. 70-82.

8. Алексеев В. Н. Ярм микрометод билан илинадиган химиявий сифат анализи курси. Тошкент «Ўзбекистон» 1976 й. 315-323 бетлар.

Ўқимача адабиётлар

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

Маъруза 10

Бу мавзуда оксидланиш-айтарилиш потенциалига кислота-асосли ызаро таъсирнинг комплекс щосил =илаш, кам эрувчан бирикма щосил былишининг таъсири, бу таъсирлар щатто реакциянинг йыналишини ызгартириши мумкинлиги, чунки бу таъсирлар стандарт потенциалнинг =ийматини кескин ызгартириши мумкинлиги, оксидланиш-айтарилиш реакцияларининг мувозанат константаларини щисоблаш, оксидланиш-айтарилиш потенциаллари =иймати асосида реакциянинг йыналишини ани=лаш мумкинлиги ща=ида сыз боради.

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

Электрод реакцияларида иштирок этаётган моддалар концентрациясининг редокс потенциалга таъсири Нернст тенгламаси ор=али ани=ланади. Ярим реакцияга кирадиган бош=а ионлар концентрацияси ызгаришининг потенциалга таъсир каби H^+ ва OH^- ионлари концентрациясининг ызгариши щам потенциал ызгаришига таъсир этади. Масалан, MnO_4^-/Mn^{2+} системанинг потенциали ((11) тенгламадан кыриниб турибди H^+ ионларининг концентрациясига бо\ли=:

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

Айрим щолларда H^+ ва OH^- ионлари Нернст тенгламасига кирмаса щам эритманинг кислоталилиги потенциалга таъсир кырса-тади. Бу эритма кислоталилигининг оксидланиш-айтарилиш реакциясида иштирок этадиган ионлар мавжуд шаклига эритмадаги гидролитик жараёнларни ёки бош=а кимёвий мувозанатларни кучайтириш ёки камайтириш билан таъсир этишдир.

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



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

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

бундай мисолларни кыплаб келтириш мумкин.

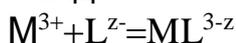
Шунинг учун редокс потенциални Нернст тенгламаси ор=али щисоблашда, эритмадаги кислота асосли ва бош=а мувозанатларни инобатга олган щолда ионларнинг мувозанат концентрацияларини щисобланиши мос келиши керак.

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

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

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

L лиганд билан комплекс щосил былганда M^{3+} ионнинг активлиги ка-
маяди:



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 β_{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:

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

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

(16) тенгламадан кыринадики комплекснинг бар=арорлиги =анчалик катта былса, стандарт потенциал шунчалик кып ызгаради. Масалан, Fe^{3+}/Fe^{2+} жуфт учун системада этилендиаминтетрасирка кислотаси иштирок этса, бу жуфтнинг стандарт потенциали (16 тен-
глама ор=али щисоблаганда)

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

FeY^- комплекснинг щосил былиши Fe^{3+}/Fe^{2+} жуфтнинг стандарт потенциалини кескин камайтириб юборар экан. Айтиш мумкинки, комплекс щосил былиш щисобига эритмада Fe^{3+}/Fe^{2+} ырнига янги редокс жуфт FeY^-/Fe^{2+} пайдо былади, унинг стандарт потенциали Fe^{3+}/Fe^{2+} стандарт потенциалининг =иймати билан бо\ли= [(16) тен-
глама].

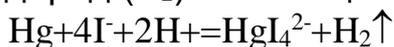
Комплекс щосил =илиш эффектининг 2 чи мисолини кыриб ытайлик.

Hg^{2+}/Hg жуфти стандарт потенциалининг I ионларининг ишти-
рокида ызгаришини кыриб ытайлик. Hg^{2+}/Hg жуфтининг стандарт по-
тенциали $E_{Hg^{2+}/Hg}^{\circ} = 0.85 \text{ в}$ га тенг, шунинг учун минерал кислоталар-
да симоб метали водород (H_2) ажратиб эримаиди. I ионлари мыл

ми=дорда былганда симоб бар=арор комплекс HgI_4^{2-} ион щосил =илади $\lg \beta_{\text{HgI}_4^{2-}} = 30,0$. Бу =ийматларни (16) тенгламага =ыйиб ечсак:

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

$\text{HgI}_4^{2-}/\text{Hg}$ жуфтнинг стандарт потенциали нульдан кичик былади, шунинг учун I^- 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 I^- ионларининг ызаро таъсир реакциясини келтиришимиз мумкин. $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ жуфтнинг стандарт потенциали $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} = 0,159 \text{ В}$ га тенг. $\text{I}_2/2\text{I}^-$ жуфтники эса $E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^{\circ} = 0,536 \text{ В}$. Бу икки потенциалнинг сон =ийматини та=ослаш кырсатадики, Cu^{2+} ионлари I^- билан =ийин эрувчан бирикма щосил =илади (CuI), ва эритмадаги Cu^+ ионлари мувозанат концентрациясини кескин камайтиради ($\text{ЭК}_{\text{CuI}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$).

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

ликни Нернст тенгламасига =ыйсак:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{+2}} \cdot a_{\text{I}^-}}{\text{ЭК}_{\text{CuI}}} =$$

$$= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} - 0.059 \lg \text{ЭК}_{\text{CuI}} + 0.059 \lg a_{\text{Cu}^{+2}} \cdot a_{\text{I}^-} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + 0.059 \lg a_{\text{Cu}^{+2}} \cdot a_{\text{I}^-}$$

$$\text{Бунда } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} - 0.059 \lg \text{ЭК}_{\text{CuI}};$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} - 0.059 \lg \text{ЭК}_{\text{CuI}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} - 0.059 \lg \text{ЭК}_{\text{CuI}} = 0.159 - 0.059 \cdot (-11.96) =$$

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

Бу потенциал $\text{I}_2/2\text{I}^-$ жуфтнинг потенциалидан ($E^{\circ} = 0,536 \text{ В}$) 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 уйдагича тасвирлаш мумкин:



Бу реакциянинг мувозанат константаси уйдагича ифодаланади:

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

(17) реакцияда иштирок этадиган оксидланиш-айтирилиш жупларининг потенциаллари уйдагича аниланади:

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

$$E_{\text{OX}_1/\text{red}_1} = E_{\text{OX}_1/\text{red}_1}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{OX}_1}^{\gamma_3}}{a_{\text{red}_1}^{\gamma_1}} \quad (20)$$

n- оксидланиш-айтарилиш реакциясида иштирок этадиган электронлар сони:

γ -шу реакциялардаги стехиометрик коэффициентлар.

Мувозанат шолатида иккала ярим жупларнинг потенциаллари ызаро тенг былади:

$$E_{\text{OX}_2/\text{red}_2} = E_{\text{OX}_1/\text{red}_1} \quad (21)$$

ийматларини ырнига ыйсак:

$$E_{\text{OX}_2/\text{red}_2}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{OX}_2}^{\gamma_2}}{a_{\text{red}_2}^{\gamma_4}} = E_{\text{OX}_1/\text{red}_1}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{OX}_1}^{\gamma_3}}{a_{\text{red}_1}^{\gamma_1}} \quad (22)$$

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

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

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

lg остидаги сон K га тенг, у шолда:

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

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

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

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

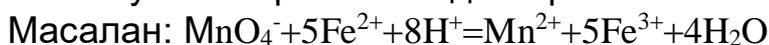
$$\lg K = \frac{nF(E_{OX}^o - E_{red}^o)}{2.303RT} \quad (25)$$

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

E_{ox}^o ва E_{red}^o - 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 мувозанат константаси шунча катта былади ва реакция шунчалик чапдан ынга боради.

Буни конкрет мисолда кыриб ытайлик:



реакциянинг мувозанат константасини щисоблайлик:

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ жуфтнинг стандарт потенциали $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^o = 1,51\text{В}$
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ жуфтнинг стандарт потенциали $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o = 0,77\text{В}$ (26) тенгламага =ыйиб ечсак:

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

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

Ю=оридагилардан кыринадики оксидланиш-=айтарилиш реакцияларининг мувозанат константаси мувозанатдаги моддалар концентрациясини ани=лашга имкон беради.

Редокс система-оксидланиш-=айтарилиш системаси.

Стандарт потенциал-ярим реакциянинг щамма иштирокчилари стандарт щолатда былган (активликлари 1 га тенг былганда), яъни эритилган моддалар гипотетик 1 моляр былгандаги системанинг потенциали.

Ярим элемент-берилган модданинг оксидланган ва =айтарилган

шакллари системаси.

Редокс жуфт-оксидланиш-айтарилиш жуфти.

Саволлар

1. Электрод реакцияларида иштирок этаётган моддалар концентрациясининг редокс потенциалига таъсири =андай тенглама ор=али ани=ланади?
2. Оксидланиш-айтарилиш потенциалига H^+ ва OH^- ионлари концентрацияси =андай таъсир кырсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг. (Нернст тенгламасига киргандаги ва кирмагандаги таъсирларни эътиборга олган шолда).
3. Ёнаки жараёнларнинг бориши оксидланиш-айтарилиш реакциясига =андай таъсир кырсатади?
4. Нима учун I^- иштирокида симоб метали минерал кислоталарда водород газы щосил =илиб эрийди?
5. Редокс системаларда потенциалга ва реакциянинг йыналишига комплекс бирикманинг ва =ийин эрувчан бирикманинг щосил бы=лиши =андай таъсир кырсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.
6. Бошлан\ич оксидловчы ва =айтарувчининг потенциалы фар=ининг катта-кычиклигы мувозанат константасы =ийматига ва реакциянинг йыналишига =андай таъсир кырсатади?
7. 0,3 М чумоли кислота эритмасидагы водород электрод потенциалы щисобланг. Жавоб: 0,13 В
8. Агар эритмага туширилган водород электрод потенциалы 0,688 В га тенг былса, Na_2CO_3 концентрацияси (моль/л) нимага тенг былади? Жавоб: 0,1 моль/л.
9. Ушбу реакцияларнинг оксидланиш- айтарилиш мувозанаты константасыни щисобланг.
а) $HNO_2 + 2I^- + 2H^+ \leftrightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$
б) $S_4O_6^{2-} + 2I^- \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-} + I_2$
в) $Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$

Асосий адабиётлар

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

6. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М. Издательство МГУ 1978 г. с.82-88.

+ышимча адабиётлар

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

Маъруза 11

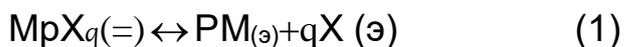
Бу маърузада ыз чыкмасы билан динамик мувозанатдаги системалар, эрувчанлик кыпайтмасы, чыкиш ва эриш жараёнига массалар таъсири =онунининг =ылланилиши, эрувчанлик кыпайтмалари ва улар орасидаги боʻланиш, эрувчанлик кыпайтма ва эрувчанлик орасидаги боʻланиш, эрувчанлик кыпайтмасы ва Гиббсининг стандарт энергиясининг ызгариши, чыкманинг тушиш шароити, бир исмли ионнинг ва бегона исмли ионларнинг таъсири ща=ида сыз юритилади.

V ГЕТЕРОГЕН МУВОЗАНАТ

5. ЧЫКИШ ВА ЭРИШ ЖАРАЁНИГА МАССАЛАР ТАЪСИРИ +ОНУНИНИНГ +ЫЛЛАНИЛИШИ

5.1. Эрувчанлик кыпайтмасы.

Кам эрувчан M_pX_q бирикма ыз тыйинган эритмаси билан мувозанатда былади ва унда тыйинган эритма диссоциланган былади.



(=) - =атти= : (э) - эриган

Мувозанат константасы:

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

учун уни константага бириктирилиши мумкин:

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

Бундай усул билан щосил =илган мувозанат константа эрувчанлик кыпайтмасы дейилади ва $ЭК^o$ билан ифодаланади.

$ЭК^o$ - Термодинамик $ЭК$ дейилади.

Ионлар активлигининг улар концентрацияси билан боʻли=лигини эътиборга олиб (2) тенгламани =уйидагича ифодалаш мумкин:

$$ЭК^o = a_M^p \cdot a_X^q = [M]^p [X]^q \cdot f_M^p f_X^q = ЭК \cdot f_M^p f_X^q$$

$[M]^p \cdot [X]^q = ЭК$ - концентрацион эрувчанлик кыпайтмасы дейилади. Унинг ион кучи билан боʻли=лиги =уйидаги тенглама билан ифодаланади:

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

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

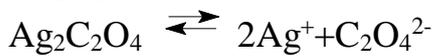
$\mu=0$ былганда $\Delta K = \Delta K^{\circ}$ га $M_p X_q$ тыйинган эритманинг эрувчанлиги S моль/л билан ифодаланади. Бу эритмада ионлар концентрацияси =уйидагига тенг: $[M] = pS$; $[X] = qS$, буларни $\Delta K =$ ийматига =ыйсак

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

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

(5) ва (6) нисбатлардан эрувчанлик быйича ΔK ни ва аксинча ΔK маълум былса эрувчанликни щисоблаш мумкин. Масалан:

$Ag_2C_2O_4$ учун



$$\Delta K^{\circ} = a_{Ag^+}^2 \cdot a_{C_2O_4^{2-}} = 3,5 \cdot 10^{-11}$$

(6) тенгламадан эрувчанликни топиш мумкин:

$$S = \sqrt[2+1]{\frac{3,5 \cdot 10^{-11}}{2^2 \cdot 1^2}} = \sqrt[3]{\frac{3,5 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\mu = 0,6; \lg \hat{E}^i = -10,46$$

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

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

$$S = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-20}}{4}} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

Ион кучи $\mu=0,6$ га тенг былганда эритмада $Ag_2C_2O_4$ нинг ΔK 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.

ΔK эриш жараёнининг мувозанат константасидир.

Чыкманинг щосил былиш жараёни эриш жараёнининг тескарисидир, шунинг учун чыкиш жараёнининг константасы ΔK га тескари былган катталиқдир ва у $1/\Delta K^{\circ}$ га тенг.

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

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln 1/\mathcal{K}^{\circ} = RT \ln \mathcal{K}^{\circ}$$

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

формула ор=али щисобланиб ва маълумотномадаги термодинамик катталиклардан фойдаланиб ЭК^o ни щисоблаш мумкин.

$\lg G^{\circ} = \Delta G^{\circ} / 2.303RT$ (яъни $\Delta G^{\circ} = RT \ln \mathcal{K}^{\circ}$ дан $\ln \mathcal{K}^{\circ} = \Delta G^{\circ} / RT$, натурал логарифмни ынли логарифмга айлантурсак $2,303 \lg \mathcal{K}^{\circ} = \Delta G^{\circ} / RT$; ёки $\lg \mathcal{K}^{\circ} = \Delta G^{\circ} / 2.303RT$ былади).

5.1.2 Чыкманинг тушиш шароити.

Тыйинган эритманинг ионлар активликлари (концентрациялари)ни тегишли даражада доимий са=лаш хоссасига эрувчанлик кыпайтмасы =оидаси дейилади.

ЭК =оидасига мувофи= тегишли даражада ионлар активликлари кыпайтмасы берилган щароратда жадвалдаги ЭК^o =ийматидан катта былган эритмаларнинг былиши мумкин эмас.

Агар ионлар активликлари тегишли даражаларда ЭК^o дан катта былса, у щолда чыкма щосил былади ва эритмадаги ионлар концентрацияси ЭК =оидасига мувофи= равишда жавоб берадиган =ийматгача камаяди. Шундай =илиб, чыкманинг тушиш шароити берилган эритмада эрувчанлик кыпайтмасининг жадвалдаги =ийматидан катта былишидир.

ЭК^o =оидасидан фойдаланиб чыкмаларнинг тушиш шароитини, эришини 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 0,02M BaCl₂ ва Na₂SO₄ эритмалари аралаштирилганда, суюлтириш щисобига ионлар концентрацияси 2марта камаяди ва [Ba⁺²] = [SO₄²⁻] = 0.01 моль/л ни ташкил этади. Уларнинг кыпайтмасы

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

га тенг былади. Бу =иймат BaSO₄ ЭК =ийматидан (ЭК_{BaSO₄} = 1,1 · 10⁻¹⁰) жуда каттадир, шунинг учун 0,02M BaCl₂ ва Na₂SO₄ аралаштирилганда BaSO₄ чыкмасы щосил былади. ЭК =оидасига мувофи=, ЭК ифодасы =ийматига кирадиган ионлардан бирининг концентрацияси ортса иккинчисининг концентрацияси камаяди ва аксинча.

Бир исмли ионларнинг таъсири кыпгина ми=дорий чыктириш ва ажратиш методларининг асосида ётади ва аналитик кимёда кенг =ылланилади. Масалан, Ag₂C₂O₄ нинг эрувчанлигига бир исмли ион-

нинг таъсирини кыриб чи=айлик. Эритмада $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг концентрацияси $0,2$ моль/л былсин. Бу эритманинг ион кучи:

$$\mu = 1/2(2 \cdot 0.2 \cdot 1^2 + 0.2 \cdot 2^2) = 1/2(0.4 + 0.8) = 0.6 \quad \text{Бундай ион кучидаги}$$

$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг ЭКси $\text{ЭК}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) 3,2 \cdot 10^{-10}$ га тенг. Мувоzanат концентрацияларнинг ифодаларини ЭКга =ыйиб ечамиз:

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

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

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

$$\text{ЭК}(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4) = X^2 \cdot 0.2; \quad \text{ёки } \text{ЭК} = 3,2 \cdot 10^{-10} = 0.2 \cdot X^2 \quad X^2 = 3,2 \cdot 10^{-10} / 0.2$$

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

Худди шундай ион кучига эга былган эритмада бир исмли ион былмагандагига нисбатан $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг эрувчанлиги $0,2\text{M}$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ иштирокида 10 марта камаяди, яъни:

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

Бундан кыринадики ион кучига нисбатан бир исмли ион сезиларли даражада катта таъсир кырсатади. ЭК =оидаси чыктирувчи ион концентрациясини шам шисоблашга имкон беради, бунда чыктириладиган ион концентрацияси берилган сон =ийматини ташкил этади.

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

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{ЭК}_{\text{BaSO}_4}$$

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

яъни, агар $[\text{Ba}^{2+}] \geq 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л былса, у шолда

$$[\text{SO}_4^{2-}] \leq 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \text{ былади}$$

Эрувчанлик кыпайтмаси =ийин эрувчан электролитнинг тыйинган эритмасидаги ионлар активлигининг кыпайтмаси ызгармас щароратда доимий ми=дордир.

Термодинамик эрувчанлик кыпайтмаси =ызгармас щароратда =ийин эрувчан электролитнинг тыйинган эритмасидаги

ионлар активлигининг кыпайтмасы.

Концентрацион эрувчанлик кыпайтмасы-ызгармас щароратда
=ийин эрувчан бирикма щосил =илувчи ионлар мувозанат концентрациялари кыпайтмасы.

Гетероген система-икки ва ундан орти= жинсли система.
Фаза-гетероген системанинг бир-биридан чегара сиртлар билан ажралган айрим =исмлари.

Чыкманинг тушиш шароити-бу берилган эритмада =ийин эрувчан бирикма эрувчанлик кыпайтмасынинг жадвалдаги =ийматидан катта былиши.

Туз эффементи-=ийин эрувчан бирикмалар эрувчанлигига бегона исмли ионлар таъсири.

Саволлар

1. +андай системалар гетероген системалар дейилади?
2. Термодинамик эрувчанлик кыпайтмасы ($ЭК^0$) деб нимага айтилади ва у =андай омилларга боли= былади?
3. Термодинамик эрувчанлик кыпайтмасы ($ЭК^0$) билан концентрацион эрувчанлик кыпайтмасы орасида =андай боланиш мавжуд ва концентрацион ЭК га =андай омиллар таъсир кырсатади?
4. +ийин эрувчан бирикманинг эрувчанлиги ва эрувчанлик кыпайтмасы орасида =андай боланиш мавжуд?
5. +андай эритмалар тыйинган эрималар дейилади?
6. +ийин эрувчан бирикма эритмасыга бир исмли ион =андай таъсир кырсатади? Мисоллар асосида тушунтиринг.
7. Эрувчанлик кыпайтмасыга бегона ионларнинг киритилиши =андай таъсир кырсатади?
8. Бир хил ион кучига эга былган бир исмли ва бегона ионларнинг эрувчанлик кыпайтмасыга таъсири =андай былади? Жавобингизни изоцланг.
9. +ийин эрувчан бирикмаларнинг эрувчанлигига эритманинг муццити ва щарорат =андай таъсир этади?
10. $Fe(OH)_3$ нинг эрувчанлиги $2,0 \cdot 10^{-8}$ г/л га тенг былса, унинг эрувчанлик кыпайтмасыни ани=ланг.

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

Асосий адабиётлар

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

Ҳашимиё адабиётлар

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

Маъруза 12

Бу маърузада кам эрувчан бирикма тыла диссоциланмагандаги эрувчанлик кыпайтмасы, аорганик ва органик чыктирувчилар ща=ида, бундай тузларнинг эрувчанлиги, шартли эрувчанлик кыпайтма, ёнаки реакция коэффициенти, шартли ЭК'нинг турли рН =ийматларида жуда оддий бо'ланиши, α-коэффицентни турли рН =ийматлари учун олдиндан щисоблаш мумкинлиги ща=ида сыз юритилади.

5.1.3. Кам эрувчан бирикма тыла диссоциланмагандаги эрувчанлик кыпайтмасы

Агар кам эрувчан бирикма тыла диссоциланмаса, яъни эритмада ионлар билан диссоциланмаган молекулалар ёки тыла диссоциланмаган молекулалар былади. бу кыпинча аорганик 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:

$$S_{MA} = [MA] + [M^+] = [MA] + [A^-] \quad \text{ёки}$$

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

Агар β_{MA} -МА нинг бар=арорлик константасы былса, у щолда $[MA] =$

$$\beta_{MA} \cdot [M^+] [A^-] = \beta_{MA} \cdot K_{MA} \quad (9)$$

(9)ни (8) га =ыйсак:

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

былади. Бу тенгламадан кыринадики тыла диссоциланмайдиган МА бирикманинг эрувчанлиги $\beta_{MA} \cdot K_{MA}$ дан кичик былмайди. Эритмада бир исмли ионнинг концентрацияси оширилганда МА бирикма-

нинг эрувчанлиги $\beta_{MA} \cdot \text{ЭК}_{MA}$ =ийматига интилади. Масалан, AgCl нинг =уйи эриш чегараси =уйидагига тенг: $S_{\text{AgCl}} = \beta_{\text{AgCl}} \cdot \text{ЭК}_{\text{AgCl}} = 1,1 \cdot 10^3 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Кам эрувчан бирикманинг 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).

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

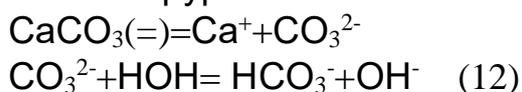
$$\text{ЭК}' = \text{ЭК} \cdot \alpha_M \cdot \alpha_X \quad (11)$$

бунда α -ёнаки реакция коэффиценти (бу коэффицентлар худди комплекс щосил былиш реакциясида щисобланган α - коэффицент-дек щисобланади).

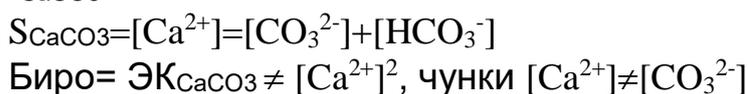
Биро= гомоген системада реакция борганда, реагентларнинг суммар концентрацияси доимий бўлиб қолади ва ёнаки реакциялар эффекти α - коэффициент билан тыла шисобга олинади.

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

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



Ca^{2+} ионининг сув билан протолитик реакцияси жуда оз шунинг учун уни шисобга олмаса шам былади. худди шунингдек HCO_3^- нинг сув билан протолитик реакцияси шам жуда оз. CaCO_3 нинг эрувчанлиги S_{CaCO_3} :



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

CaCO_3 нинг сувда эрувчанлигини этиборга олиб $(1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л})$

(12) реакция жараёнидаги ионлар мувозанат концентрацияларини қуйидаги квадрат тенгламани ечиш билан топамиз:

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

Бундан

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

CaCO_3 нинг ЭКси қуйидагига тенг былади

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

Бу натижалар асосида CaCO_3 нинг шартли ЭК' сини шисоблаш мумкин, CO_3^{2-} ионнинг α -коэффициентини қуйидаги формула орқали

$$\text{шисобланади: } \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \quad (13)$$

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

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{8,2 \cdot 10^{-5}} = 1,22 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л } \text{ ва } = \text{ийматини (13) тенгламага}$$

$$= \text{БЯМИЗ } \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \frac{1,22 \cdot 10^{-10}}{4,8 \cdot 10^{-11}} + \frac{(1,22 \cdot 10^{-10})^2}{4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}} = 3,54$$

CaCO₃нинг шартли ЭК' си

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

У эрувчанлик билан =уйидагича бо'ланган:

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{\text{ЭК}'_{\text{CaCO}_3}} \quad (14)$$

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

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

α-коэффициентларнинг мураккаб шисобланишлари турли рН =ийматлари учун олдиндан шисобланиб жадвалга киритилиши ва турли шисоблашларда фойдаланилиши мумкин.

Кам эрувчан бирикма тыла диссоциланмагандаги эрувчанлик кыпайтма-кам эрувчан бирикма эриган =исмининг диссоциланмаган шолда былгандаги эрувчанлик кыпайтма.

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

тиони щамма шакллари йи\инди концентрацияларининг шу бирикма аниони щамма шакллари йи\инди концентрациялари кыпайтмаси.

Гомоген система-бир жинсли система.

α-коэффициент-ёнаки реакция коэффициенти (ёнаки реакцияларнинг ЭК га таъсирини шисобга олувчи коэффициент).

Саволлар

1. Тыла диссоциланмайдиган бирикманинг эрувчанлиги ва эрувчанлик кыпайтмаси орасидаги бо'ланишни кырсадинг.
2. +андай чыктирувчилар кыпинча эритмада диссоциланган шолда былади?
3. Чыкманинг тыла чыкишига =андай ёнаки жараёнлар таъсир кырсатади?
4. Шартли эрувчанлик кыпайтмаси деб нимага айтилади ва унга =андай омиллар таъсир кырсатади?

5. Кам эрувчан бирикмага эритувчи молекулалари таъсирини =андай изоццлайсиз?
6. Шартли эрувчанлик кыпайтмасига эритманинг муштити =андай таъсир кырсатади?
7. Ёнаки реакция коэффициенти =андай жараёнларни ыз ичига олади? Мисол асосида тушунтиринг.
8. CaC_2O_4 нинг эрувчанлигига 0,1 М KCl эритмаси =андай таъсир кырсатади?(Жавоб: Эрувчанлиги тахминан 3 марта ортади).
9. 0,001 н ли SrCl_2 ва K_2SO_4 тенг щажмли эритмаларида чыкма тушадими? $\text{ЭК}_{\text{SrSO}_4}^0 = 3.2 \cdot 10^{-7}$
10. AgNO_2 нинг эрувчанлиги 2,22 г/л. Активлик коэффицентларини эътиборга олган олда $\text{ЭК}_{\text{AgNO}_2}^0$ ни щисобланг.

Асосий адабиётлар

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

Ўшшимча адабиётлар

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

Мундарижа

Маъруза 1	Кириш.	4
	I Ажратиш ва ани=лаш (сифат анализи) методлари.	7
	1. Сифат анализи методларининг синфланиши, асосий тушунчалари.	7
	1.1. аналитик реакцияларни бажариш усуллари.	8
Маъруза 2	1.2. Реакцияларни амалга оширишнинг шарт-шароитлари. Реакцияларнинг сезилувчанлиги, танлаб таъсир этувчанлиги ва ызига хослиги.	12
	1.3. Эритмаларни былиб-былиб ва систематик анализ =илиш.	14
	1.3.1. Гуруц реагенти.	14
	1.3.2. Сифат анализда катионларнинг классификацияси.	15
Маъруза 3	II Кимёвий мувозанат	19
	2. Кимёвий мувозанатнинг асосий турлари.	19
	2.1. Электродитларнинг эритмадаги активлиги.	
	2.2. Массалар таъсири =онуни.	19
		20
Маъруза 4	2.3. Кислота-асосли мувозанат.	25
	2.3.1. Кислота-асосли реакциялар. Сувли эритмаларда кислота ва асосларнинг электролитик диссоциацияси. Кислота ва асослар ща=идаги щозирги замон тушунчалари.	25
	2.3.2. Кислота ва асос эритмалари рНини щисоблаш.	29
Маъруза 5	2.4. Туз эритмаларида кислота -асосли мувозанат (Гидролиз).	33
	2.4.1. Гидролиз мувозанатини щисоблаш.	35
	2.5. Буфер эритмалар.	39
Маъруза 6	III Комплекс бирикмалар эритмаларида мувозанат	43
	3. Комплекс бирикмаларнинг асосий тавсифлари.	43
	3.1. Вернернинг координацион назарияси.	45
	3.2. Комплекс бирикмаларнинг синфланиши.	47
Маъруза 7	3.3. Комплекс бирикмаларнинг бар=арорлиги.	
	3.3.1. Комплекс бирикманинг шартли	50

	бар=арорлик константаси.	56
Маъруза 8	3.4.Аналитик кимёда органик реагентлар.	61
Маъруза 9	IV Оксидланиш-=айтарилиш мувозанати.	69
	4.Оксидланиш-=айтарилиш реакциялари.	69
	4.1.Оксидланиш-=айтарилиш реакциялари тенгламалари.	69
	4.2.Оксидланиш-=айтарилиш потенциаллари.	71
Маъруза 10	4.2.1.Оксидланиш-=айтарилиш потенциалига кислота-асосли ызаро таъсирнинг, комплекс щосил =илиш ва кам эрувчан бирикма щосил былишининг таъсири.	76
	4.3.Оксидланиш-=айтарилиш реакцияларининг мувозанат константалари.	78
Маъруза 11	V Гетероген мувозанат	82
	5.Чыкиш ва эриш жараёнига массалар таъсири =онунининг =ылланилиши.	82
	5.1.Эрувчанлик кыпайтмаси.	82
	5.1.1.Чыктиришда эрувчанлик кыпайтмаси ва Гиббснинг стандарт энергиясининг ызгариши.	
	5.1.2.Чыкманинг тушиш шароити.	83
		84
Маъруза 12	5.1.3.Кам эрувчан бирикма тыла диссоциланмагандаги эрувчанлик кыпайтма.	87
	5.1.4.Шартли эрувчанлик кыпайтма.	88