

N. TURABOV

ANALITIK KIMYO



24.4
T 82

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIV VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

N.T.TURABOV

ANALITIK KIMYO

5140500 – Kimyo ta'lim yo'nalishi talabalari uchun

DARSLIK



Toshkent
«Go To Print»
2020

UO'K: 543(075.8)

КБК: 24.4ya73

T 87

T 87 **Turabov N.T.**

Analitik kimyo [Matn]: darslik / N.T. Turabov. – Toshkent:
«Go To Print», 2020. – 376 bet.

Kitobda ajratish va aniqlash metodlari (sifat analizi, kimyoviy muvozanat, ularning turlari), analizning kimyoviy metodlari (gravimetriya, titrimetriya), analizning fizik va fizik – kimyoviy metodlari (atom-emission, atom-absorbsion, fotometriya, spektrofotometrik, lyuminessent, turbidimetriya, nefelometriya, elektrogravimetriya, potensimetriya, kulonometriya, polyarografiya, amperometriya, konduktometriya, xromatografiya, mass-spektrometriya, aktivatsion, radiokimyoviy analiz, ekstraksiya YaMR, EPR va boshqalar) keltirilgan. Unda analitik kimyoning hozirgi holati, rivojlanish tendensiyalari, ahamiyati, vazifalari, qisqacha tarixi, asosiy tahliliy obyektlar, ulardan namuna olish, namunani analizga tayyorlash, kimyoviy metrologiyaning nazariy va amaliy masalalari, analitik signal, to'g'rilik hamda qayta takrorlanuvchanlikning mezonlari qarab chiqilgan. Analizda ishlatiladigan asosiy reaksiyalar (kislota-asosli, oksidlanish–qaytarilish, titrlab cho'ktirish, kompleks hosil qilish), kimyoviy muvozanatning nazariy asoslari, ularning analizga tadbiqu berilgan. Ajratish va konsentrlash (elektroliz, ekstraksiya, birgalashib cho'ktirish, xromotografiya) usullarining nazariy asoslari, analizda qo'llanilishi, imkoniyatlari batafsil bayon etilgan. Kitobda mass-spektrometriya, radiospektroskopik usullar, yadro magnit rezonansi usuli, radiometrik analiz usullari, radioaktivatsion analiz usullari to'g'risida qisqacha tushuncha berilgan.

Darslik universitetlarning kimyo fakultetlari va boshqa oliy o'quv yurtlarining kimyodan ixtisoslik beradigan fakultetlari talabalariga mo'ljallangan. Undan o'quv rejasida analitik kimyo fani bo'lgan boshqa oliy o'quv yurtlarining talabalari, shu fanga qiziquvchilar, magistrant va doktorantlar, mustaqil izlanuvchilar hamda o'qituvchilar foydalanishlari mumkin.

Taqrizchilar:

Samarqand Davlat universiteti kimyo fakulteti fizikaviy kimyo kafedrasini mudiri, kimyo fanlari doktori, professor N.Q. Muxammadiyev

O'zbekiston Milliy universiteti kimyo fakulteti analitik kimyo kafedrasini mudiri, professor, kimyo fanlari doktori, Z.A. Smanova

ISBN 978-9943-6884-4-5

© Go To Print, 2020-y.

MUNDARIJA

SO'Z BOSHI	9
1. KIRISH	12
1.1. Analitik kimyoning maqsadi va vazifalari	12
1.2. Analitik kimyoning qisqacha tarixiy taraqqiyoti	13
2. AJRATISH VA ANIQLASH METODLARI (SIFAT ANALIZI)	19
2.1. Sifat analizi metodlarining sinflanishi, asosiy tushunchalar	19
2.2. Analitik reaksiyalarni bajarish usullari	20
2.3. Reaksiyalarni amalga oshirishning shart-sharoitlari. Reaksiyalarning seziluvchanligi, tanlab ta'sir etuvchanligi va o'ziga xosligi	22
2.4. Eritmalarni bo'lib-bo'lib va sistemali analiz qilish. Guruh reagenti. Sifat analizida kation va anionlarning klassifikatsiyasi	25
2.5. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	28
3. KIMYOVIY ANALIZNING METROLOGIK ASOSLARI	30
3.1. Kimyoviy analizing bosqichlari	30
3.2. Modda miqdori va eritmalar konsentratsiyasi	30
3.3. Analiz usuli va sxemasini tanlash	32
3.4. Tahliliy jarayonlar va axbortlar	35
3.5. Analitik kimyoda xatolar	37
3.6. Analizning qayta takrorlanuvchanligi va to'g'riligi	40
3.7. Analiz natijalarini matematik statistika usullari yordamida baholash	40
3.8. Statistika tekshirish usullari	47
3.9. Dispersion analiz	48
3.10. Regression va korrelyatsion analiz	50
3.11. Analizning to'g'riligini baholash usullari	52
3.12. Aniqlash va aniqlashning pastki va yuqorigi chegaralari	53
3.13. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	54
4. KIMYOVIY MUVOZANAT, ASOSIY TURLARI	57
4.1. Elektrolitlarning eritmadagi aktivligi	57
4.2. Massalar ta'siri qonuni	58
4.3. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	62
5. KISLOTA-ASOSLI MUVOZANAT	64
5.1. Kislota-asosli reaksiyalar. Suvli eritmalarda kislota va asoslarning elektrolitik dissotsiatsiyasi. Kislota va asoslar haqidagi hozirgi zamon tushunchalari	64
5.2. Ionlar muvozanatini siljitish. Bir ismli ion ta'siri	77
5.3. Suvsiz eritmalarda kislota-asosli o'zaro ta'sir reaksiyalari	79
5.4. Kislota-asosli muvozanatda eritma tarkibini aniqlash	82

5.5.	Bir negizli kuchli kislotalar (asoslar) eritmalari	84
5.6.	Bir negizli kuchsiz kislotalar (asoslar) eritmalari tarkibini aniqlash	86
5.7.	Kislotalar (asoslar) aralashmalari eritmalari	90
5.8.	Ko'p negizli kislotalar (asoslar) eritmalari	90
5.9.	Kislota-asosli muvozanatda berilgan pH da eritma tarkibini aniqlash	92
5.10.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	98
6.	TUZ ERITMALARIDA KISLOTA-ASOSLI MUVOZANAT	100
6.1.	Gidroliz	100
6.2.	Gidroliz muvozanatini hisoblash	102
6.3.	Bufer eritmalar	108
6.4.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	112
7.	KOMPLEKS BIRIKMALAR ERITMALARIDA MUVOZANAT	115
7.1.	Kompleks birikmalarning asosiy tavsiflari	115
7.2.	Vernerning koordinatsion nazariyasi	117
7.3.	Kompleks birikmalarning sinflanishi	119
7.4.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	120
8.	KOMPLEKS BIRIKMALARNING BARQARORLIGI	122
8.1.	Kompleks birikmaning shartli barqarorlik konstantasi	128
8.2.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	131
9.	ORGANIK ANALITIK REAGENTLAR	133
9.1.	Organik analitik reagentlar	133
9.2.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	142
10.	OKSIDLANISH-QAYTARILISH MUVOZANATI	143
10.1.	Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tenglamalari	143
10.2.	Oksidlanish-qaytarilish potentsiallari	145
10.3.	Oksidlanish-qaytarilish potentsialiga kislota-asosli o'zaro ta'sir, kompleks hosil qilish va kam eruvchan birikma hosil bo'lishining ta'siri	149
10.4.	Oksidlanish - qaytarilish reaksiyalarining muvozanat konstantalari	152
10.5.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	154
11.	GETEROGEN MUVOZANAT CHO'KISH VA ERISH JARAYONIGA MASSALAR TA'SIRI QONUNNING QO'LLANILISHI	157
11.1.	Eruvchanlik. Eruvchanlik ko'paytmasi	157
11.2.	Cho'ktirishda eruvchanlik ko'paytmasi va Gibbs standart energiyasining o'zgarishi	159
11.3.	Cho'kmaning tushish sharoiti	159

11.4.	Kam eruvchan birikma to'la dissotsiatsiyanmagandagi eruvchanlik ko'paytmasi	161
11.5.	Shartli eruvchanlik ko'paytma	162
11.6.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	164
12.	AJRATISH VA KONSENTRLASH USULLARINING ANALIZDA ISHLATILISHI	167
12.1.	Ajratish usullarining umumiy tavsifi	167
12.2.	Konsentrlash usullarining tavsifi	168
12.3.	Xalaqit beruvchi moddalarni niqoblash	171
12.4.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	174
13.	EKSTRAKSIYA	176
13.1.	Ekstraksiya usuli	176
13.2.	Ekstraksiya jarayonining qonuniyatlari	177
13.3.	Ekstraksiyalanuvchi birikmalarning turlari	180
13.4.	Ekstraksion jarayonlarning turlari	181
13.5.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	182
14.	XROMATOGRAFIYA	183
14.1.	Xromatografiyaning asosiy qoidalari	183
14.2.	Xromatografiyaning nazariy asoslari	185
14.3.	Kolonkali suyuqlik xromatografiyasi	189
14.4.	Ion almashinish xromatografiyasi	190
14.5.	Gel-xromatografiya	190
14.6.	Yupqa qavatli xromatografiya	191
14.7.	Gaz xromatografiyasi	191
14.8.	Gaz xromatografiyasida sifatliy tahlil	192
14.9.	Xromatografik miqdoriy analiz	193
14.10.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	194
15.	ANALIZNING KIMYOVIY METODLARI	196
15.1.	Analizni bajarish turlari	196
15.2.	Miqdoriy analiz metodlarining sinflanishi	197
15.3.	Analiz metodlari	198
15.4.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	199
16.	ANALIZNING ASOSIY OBYEKTTLARI	200
16.1.	Analiz obyektlari	200
16.2.	Vakolatli namuna	200
16.3.	Analizning umumiy rejasini tuzish, metodni tanlash va namuna olish	201
16.4.	Analiz obyektlarida namlikni aniqlash	204
16.5.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	204
17.	GRAVIMETRIK ANALIZ	206
17.1.	Gravimetrik analiz metodlari va ularning turlari	206
17.2.	Cho'ktirish va tortish shakllari	207

17.3.	Kristall va amorf choʻkmalar. Yirik kristallarni olish	209
17.4.	Birgalashib choʻkish	211
17.5.	Adsorbsiya	211
17.6.	Okklyuziya	212
17.7.	Izomorfizm	212
17.8.	Termogravimetriya	213
17.9.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	214
18.	TITRIMETRIK ANALIZ METODLARI	216
18.1.	Titrimetrik analiz metodlarining sinflanishi	216
18.2.	Standart eritmalar va ularni tayyorlash	216
18.3.	Titrlashning bevosita va bilvosita usullari	218
18.4.	Titrimetrik analizda natijalarni hisoblash	219
18.5.	Eritmalarning konsentratsiyasini aniqlash metodlari	223
18.6.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	224
19.	KISLOTA-ASOSLI TITRLASH METODI	226
19.1.	Metodning mohiyati. Kislota va asoslarni aniqlash	226
19.2.	Indikatorlar nazariyasi	226
19.3.	Indikatorlarning rang oʻzgartirish sohasi	228
19.4.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	229
20.	KISLOTA ASOSLI TITRLASH METODLARIDA TITRLASH EGRILARI VA INDIKATOR XATOLARI	231
20.1.	Kuchli kislotalarni kuchli asos bilan titrlash	231
20.2.	Kuchsiz kislotalarni kuchli asos bilan titrlash	232
20.3.	Ikki asosli kislotalarni kuchli asos bilan titrlash	234
20.4.	Titrlashning indikator xatolari	235
20.5.	Titrlashning vodorod xatosi	235
20.6.	Titrlashning gidroksil xatosi	236
20.7.	Titrlashning kislota xatosi	236
20.8.	Titrlashning ishqor xatosi	237
20.9.	Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	238
21.	OKSIDLANISH – QAYTARILISH METODLARIDA MUVOZANAT	240
21.1.	Asosiy oksidlovchilar va qaytaruvchilar	240
21.2.	Oksidlanish–qaytarilish metodlarining nazariy asoslari	241
21.3.	Oksidlanish–qaytarilish metodlarida muvozanat konstantasi	243
21.4.	Oksidlanish–qaytarilish reaksiyasining oxirigacha borish mezonlari	244
21.5.	Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarida titrlash egrilari	246
21.6.	Oksidlanish–qaytarilish metodlarida indikatorlar	250
21.7.	Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarining baʼzi bir xususiyatlari	251

21.8.	Oksidimetriyada tutash reaksiyalar	252
21.9.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	252
22.	KOMPLEKSONOMETRIK TITRLASH METODLARI	255
22.1.	Kompleks hosil qilish reaksiyalari	255
22.2.	Kompleksimetriya usullarining sinflanishi	256
22.3.	Kompleksonlarning analizda qo'llanishi	257
22.4.	Bevosita va bilvosita titrlash metodlari	258
22.5.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	261
23.	TITRLAB CHO'KTIRISH METODLARI	264
23.1.	Metodning mohiyati va turlari	264
23.2.	Argentometriya metodi. Ekvivalent nuqtani aniqlash metodlari. Gey-Lyussak metodi	264
23.3.	Merkuriometriya	266
23.4.	Titrlash egrilari	267
23.5.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	268
24.	ANALIZNING FIZIK – KIMYOVIY METODLARI	270
24.1.	Fizik-kimyoviy analiz metodlarining sinflanishi	270
24.2.	Molekulyar spektroskopiya usullarining sinflanishi	271
24.3.	Optik analiz metodlari	272
24.4.	Optik spektroskopiya asoslari	272
24.5.	Nur yutilishining asosiy qonunlari. Buger–Lambert–Ber qonuni	276
24.6.	Nur yutilishining asosiy qonunidan chetlanish hollari	281
24.7.	Spektrofotometrik miqdoriy analiz	282
24.8.	Spektrofotometrik sifatiy analiz	285
24.9.	Nurni molyar so'ndirish koeffitsiyenti	287
24.10.	Eritmaning optik zichligi	287
24.11.	Fotometrik analizda optimal sharoitni tanlash	288
24.12.	Nefelometriya va turbidimetriya	291
24.13.	Fotometriya va spektrofotometriyada ishlatiladigan asboblari	292
24.14.	Eritmada modda konsentratsiyasini aniqlash usullari (absorbsion usullarda)	298
24.15.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	302
25.	LYUMINESSYENT ANALIZ	305
25.1.	Lyuminessensiyaning hosil bo'lishi va uning sinflanishi	305
25.2.	Stoks-Lommel qoidasi	308
25.3.	Lyuminessensiyaning energetik va kvant unumi. Vavilov qonuni	308
25.4.	Lyuminessensiyaning so'nishi	309
25.5.	Levshinning ko'zgu simmetriyasi qoidasi	311
25.6.	Fluoressensiya intensivligining konsentratsiyaga bog'liqligi	311
25.7.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	312

26.	ATOM-SPEKTROSKOPIK ANALIZ METODLARI	314
26.1.	Atom-absorbsion analiz metodi	314
26.2.	Alanga fotometriyasi	320
26.3.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	326
27.	ELEKTROKIMYOVIY ANALIZ METODLARI	329
27.1.	Elektrogravimetrik analiz metodlari	329
27.2.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar	332
27.3.	Polyarografik analiz metodlari	332
27.4.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	335
27.5.	Amperometrik analiz metodlari	336
27.6.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	338
27.7.	Kulonometrik analiz metodi	339
27.8.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	340
27.9.	Potensiometrik analiz metodlari	341
27.10.	Potensiallarni to'g'ridan-to'g'ri o'lchash asboblari	343
27.11.	Potensiometrlarda ishlatiladigan elektrodlar	343
27.12.	Indikator elektrodlar	344
27.13.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	347
28.	ANALIZNING BOSHQA FIZIKAVIY USULLARI	349
28.1.	Mass-spektrometriya usuli	349
28.2.	Mass-spektrometrik analiz asoslari	349
28.3.	Mass-spektrometr	352
28.4.	Mass-spektrometriyaning qo'llanilishi	353
28.5.	Radiospektroskopik usullar	354
28.6.	Yadro magnit rezonansi usuli	355
28.7.	Radiometrik analiz usullari	357
28.8.	Radioaktivatsion analiz	357
28.9.	Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	360
	GLOSSARIY	361
	ADABIYOTLAR	372

SO'Z BOSHI

Analitik kimyo kimyoviy analizning nazariy asoslari va metodlari haqidagi fan bo'lib, oliy o'quv yurtlarining kimyo va kimyoviy texnologiya fakultetlari talabalari tomonidan o'rganiladigan umumkimyoviy o'quv fanlari ichida asosiylaridan biri hisoblanadi. Analitik kimyo insonning ishlab chiqarish faoliyati bilan bog'langan. Analitik kimyo ko'plab kimyoviy, fizik-kimyoviy, tibbiyot, farmatsevtika, oziq-ovqat, yengil sanoat, geologiya, geokimyo va ishlab chiqarish tarmoqlarida mahsulotlar sifatini nazorat qilishda, shuningdek, olingan ilmiy natijalarni baholashda muhim ahamiyatga ega. Atrof-muhit obyektlari tarkibidagi zaharli moddalarni mikromiqdorlarini aniqlash, tuproqning tarkibi va tuzilishini o'rganish, ulardan inson manfaatlari yo'lida foydalanish kabi masalalarni yechishda analizning o'rni beqiyosdir. Yangi element va birikmalarning kashf etilishi, konlarning ochilishi, ishlab chiqarish korxonalarining tashkil qilinishi, qishloq xo'jaligi mahsulotlari, tibbiyot, metallurgiya va boshqa sohalarni analizsiz tasavvur qilib bo'lmaydi. Shuning uchun analiz va analitik kimyoga doimo insonning qiziqishi cheksiz bo'lgan. Kimyo fanlarining rivojlanish tarixida analitik kimyo fanining o'rni alohida bo'lib, muayyan davrlarda analitik kimyo fani kimyo fanlari ichida yetakchi o'rinlarni egallagan. Bugungi analitik kimyo kimyoviy, fizikaviy, fizik-kimyoviy va biologik usullarni rivojlantiradi va ulardan samarali foydalanadi. Bu usullarning barchasi turli tamoyil va qoidalarga asoslangan. Hali uzoq vaqt davomida klassik kimyoviy usullar o'z ahamiyatini yo'qotmaydi, balki rivojlanadi, shuningdek, bu usullarning soddaligi va aniqligi ular o'rnini yanada mustahkamlaydi. Bugungi kunda kimyoviy usullar bilan bir qatorda fizikaviy va fizik-kimyoviy usullar ham jadal sur'atlar bilan rivojlanmoqda. Shuni alohida ta'kidlash kerakki, har qanday tahliliy masalani hal qilishga kirishgan analitik kimyo mutaxassisi kimyoviy bilimlarni keng va chuqur egallagan bo'lishi, o'lchov asboblari va ularda ishlashni mukammal bilishi kerak. Fan va texnika ning hozirgi rivojlanish bosqichida zamonaviy usullarning biriga afzallik berib, ikkinchisini kamsitish katta xatodir. Bugungi analitik o'z ixtiyoridagi barcha usullarni mukammal bilishi va aniq masalani hal etish uchun eng qulay, arzon, tez va aniq usulni tanlay olishi kerak.

Har qanday analizning muvaffaqiyatli tekshirish uchun namuna olish, uni analizga tayyorlash, zarur hollarda tekshiriladigan moddani boshqalaridan ajratish va konsentrlash amallarining qay darajada mukammal bajarilishiga bog'liq. Analitik uchun namuna olish, moddalarni ajratish, konsentrlash, analizni bajarishgina ahamiyatli bo'lib qolmasdan, o'lchash, olingan natijalarni matematik usullar yordamida qayta ishlash, baholash, ularni talqin qila bilish juda muhimdir. Shuni unutmaslik kerakki, analizning har bir bosqichi, har bir amali aniq bajarilishi kerak. Aks holda arzimaday tuyulgan amal katta xatolarni keltirib chiqaradi. Shu bois analitik kimyoni o'rganish barcha kimyoviy bilimlarni tatbiq etish, maydachuyda amallarni ham diqqat bilan egallashni taqozo etadi. Ushbu darslikda analitik kimyoning, jumladan, kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy analiz usullarining nazariy va amaliy asoslari atroflicha yoritilgan. Darslikda kimyoviy va fizik-kimyoviy usullar bilan bir qatorda zamonaviy fizikaviy usullardan mass-spektrometriya va yadro fizikaviy usullar haqida qisqacha ma'lumot berilgan. Ushbu darslikdagi o'quv materialining o'zlashtirilishini osonlashtirish maqsadida unga dasturiy talablar, tayanch iboralar, savollar va glossariylar kiritildi. Agar talaba har bir dasturiy talab, tayanch ibora va savollar ustida jiddiy mulohaza qilsa, materialni puxta o'zlashtirishiga shubha qolmaydi. Tayanch iboralarni chuqur o'zlashtirish uchun qo'shimcha adabiyotlarga murojaat qilish tavsiya qilinadi. Darslikning oxirida tavsiya qilinadigan qo'shimcha adabiyotlar ro'yxati keltirilgan. Darslikdan foydalanishni yengillashtirish uchun u izohli lug'atlar bilan jihozlandi. Ushbu darslik universitetlarning kimyo fanlari bakalavri ixtisosi dasturi asosida yaratildi, undan kimyo ixtisosligi bo'yicha ta'lim oladigan talabalardan tashqari, anorganik va organik moddalar texnologiyasi, biologiya, biokimyoy, geologiya, geokimyoy, ekologiya va tabiatdan foydalanish, tuproqshunoslik, farmatsevtika va boshqa ixtisoslarni oluvchi talabalar ham foydalanishlari mumkin. Darslik shuningdek, magistrantlar, tayanch doktorantlar, doktorantlar, mustaqil izlanuvchilar va o'rta maxsus hamda oliy ta'lim sohasi o'qituvchilari uchun foydalidir.

Muallif kitobni sinchiklab o'qib chiqib, qimmatli maslahatlar berganliklari uchun Samarqand Davlat universiteti kimyo fakulteti

fizikaviy kimyo kafedrası dotsenti, kimyo fanlari nomzodi, O.F.Fayzullayev, fizikaviy kimyo kafedrası mudiri, kimyo fanlari doktori, professor N.Q. Muxammadiyev va O'zbekiston Milliy universiteti kimyo fakulteti analitik kimyo kafedrası mudiri, kimyo fanlari doktori, professor, Z.A. Smanovaga o'z minnatdorchiligini izhor etadi. Muallif kitobxonlarning darslikni takomillashtirishga qaratilgan har bir fikr-mulohazalarini mamnuniyat bilan qabul qiladi.

Muallif

1. KIRISH

Analitik kimyo fani. Ajratish va aniqlash (sifat analizi) metodlari, sifat va miqdoriy analiz metodlarining sinflanishi, asosiy tushunchalar, analitik reaksiyalarning bajarilish usullari, analitik kimyoning strukturasi, fanlar tizimidagi o'рни, amaliyot bilan aloqalari, analitik kimyoning texnika va xalq xo'jaligi uchun ahamiyati, asosiy analitik muammolar, quyi aniqlanish chegarasining pasayishi, aniqlikning oshishi, tezkorlikni ta'minlash, mikroobyektlar analizi, distansion analiz, analiz turlari, analiz usullari, kimyoviy, fizikaviy, fizik-kimyoviy, makro-, mikro- va ultramikroanaliz, analitik kimyo rivojlanishining asosiy bosqichlari, rivojlanishining qisqacha tarixi, analitik kimyoning hozirgi ahvoli va rivojlanish tendensiyalari, matematikaning qo'llanilishi, fizikaviy usullar ulushining ortishi, ko'p tarkibli va toza moddalar analizi.

1.1. Analitik kimyoning maqsadi va vazifalari

Analitik kimyo – kimyoviy analizning nazariy asoslari va metodlarini ishlab chiqadigan, atrof muxitdagi har xil obyektlarning elementar kimyoviy tuzilishini, sifat va miqdoriy aniqlashni ta'minlaydigan metodlar to'g'risidagi, ya'ni analitik kimyo – identifikatsiyalash (topish), miqdoriy aniqlash va tabiatdagi turli elementar obyektlarning, ya'ni atomlar, ionlar, molekulalar, funksional guruhlar va boshqa zarralar kimyoviy strukturasi aniqlashga xizmat qiladigan fandır.

Analitik kimyoning asosiy vazifalari – analizning umumiy nazariy asoslari, kimyoviy, fizik-kimyoviy va fizikaviy metodlarning asosiy prinsiplari bilan tanishtirishdir.

Analitik kimyo ulkan ilmiy va amaliy ahamiyatga ega. Darhaqiqat, barcha hozirgi zamon kimyosi yangi analitik metodlar va o'lchash texnikasining qo'llanilishi tufayli taraqqiy etdi. Fizika, biologiya, geologiya, minerologiya, texnika fanlari, meditsina, farmatsevtika, atrof-muhitni o'rganish fanlari o'zlarining fundamental ilmiy tekshirish ishlarida analitik kimyodan keng ko'lamda foydalanadi. Xalq xo'jaligi mahsulotlari sifatiga, kosmik va atom energetikasi sanoatining yanada rivojlanishiga, atrof-muhitni muhofaza qilishga, kasalliklar diagnostikasini yaxshilashga

va hokazolarga bo'lgan talabning ortishi mavjud metodlarning yanada takomillashtirilishini va yuqori sezgirlik, aniqlik, tanlab ta'sir etuvchanlik, ekspresslikka ega bo'lgan, avtomatlashtirish mumkin bo'lgan yangidan-yangi analiz metodlarini ishlab chiqishni taqozo etadi.

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

1.2. Analitik kimyoning qisqacha tarixiy taraqqiyoti

Ayrim kimyoviy analizlar juda qadim zamonlarda ham ma'lum edi. Masalan, o'sha davrlarda rudalardan metallar ajratib olinardi, qotishmalar hosil qilinardi, shisha pishirilardi, o'simliklardan dorivor moddalar, bo'yoqlar, xushbo'y moddalar ajratib olinardi. Har qanday fan muayyan tarixga ega, uni bilish olim va mutaxasislarni fanning metodologiyasi bilan qurollantiradi, unga mehr uyg'otib, fan ravnaqiga katta hissa qo'shishga olib keladi. Fan tarixini bilish faqatgina uning rivojlanish bosqichlari, usullarining manbalari bilan tanishish uchun emas, balki kelajagini belgilash uchun ham zarurdir. Shu jihatdan V.I.VepNadskiyning "Fan tarixi unda yangiliklar yaratish qurolidir" degan ibratli so'zlari juda o'rinlidir. Fanlar ravnaqiga u yoki bu olimning qo'shgan hissasini o'rganish yosh olimlarni fanning yangi cho'qqilariga ko'tarilishi, kashfiyot va ixtirolarga sho'ng'ib ketishiga turtki bo'lishi mumkin. Hozirgi vaqtda analitik kimyo va uning tarixiga bag'ishlangan qator kitoblar mavjud. Bular orasida F. Sabadvari va A. Robinsonning "История аналитической химии. —М.: Мир, 1984" kitobi alohida o'rin tutadi. Ushbu kitobda va kimyo tarixiga bag'ishlangan ko'plab boshqa kitoblarda analitik kimyo kimyo fanining negizini tashkil etishi ko'rsatib o'tilgan. Analitik kimyoning bosib o'tgan yo'li va rivojlanishi mazkur kitobda turli bosqichlarga bo'lingan. Bular quyidagilardir: qadimiy (III asrgacha); alkimyo (III–XVI asrlar); yadrokimyo (XVI–XVIII asrlar); ilmiy kimyo (XIX–XX asrlar) va hozirgi davr. Qadimiy davrda inson o'z tevarak – atrofidagi mavjud bo'lgan moddalarning xususiyatlari, tuzilishi, zarurlig, tarkibi, ularni tozalash usullari bilan shug'ullanib, juda ko'p yangi moddalar va hodisalarni ochganlar, bu davrda olimlar tortish uchun turli tuman

taroziylar yaratganlar. Har xil minerallardan yasalgan o'ldhov toshlari haqidagi ma'lumotlar eradan oldingi 2000-yillarda ma'lum bo'lgan. Qadim ajdodlarimiz oltin, kumush, temir, qo'rg'oshin, mis va boshqa qator metallarni bilganlar, ulardan o'z hayotiy ehtiyojlari uchun foydalanganlar. Shu metallar va boshqa moddalardan foydalanish davomida ular analiz qilishning o'sha zamon uchun eng qudratli usullarini ishlab chiqqanlar. "Namuna toshi" dan moddalarning, ayniqsa, oltinning tozaligini aniqlashda foydalanganlar. Bu haqda Feofrast (eradan oldingi 342-287 yy.) ning "Toshlar haqida" nomli kitobida ma'lumot berilgan. Bular jumlasiga moddalarning "Solishtirma og'irligi" ni aniqlash usuli ham kiradi. Arximed (eradan oldingi 287-212-yy.) davridayoq ma'lum bo'lgan bu usul o'z ahamiyatini bugun ham yo'qotgani yo'q. O'sha davrlarda temirni misdan farqlash uchun teri oshlovchi yong'oqlardan olingan ekstraktidan foydalanishni bilganlar. Buning uchun ushbu ekstraktga botirilgan papirusni temirli eritmaga botirganda, u qoraygan. Eramizdan oldingi I asrda Vitruviy suvning tozaligini uni haydaganda qolgan qoldiq asosida aniqlagan.

Alkimyo (III-XVI asrlar) davrida tajribaviy kimyoga asos solindi va ko'p sonli moddalarning xossalari o'rganildi. Bu davrda ko'plab yangi moddalar olindi, moddalarni bir-biridan farqlashning anchagina usullari ishlab chiqildi. Inson hayotida oltinning ahamiyati hamma vaqt ham katta bo'lgan. XIV-asrda Fransiya qiroli Filipp VI tarkibida qaytaruvchi va qo'rg'oshin bo'lgan qotishmadagi oltin va kumushni farqlash uchun "suyultirish usuli" ni joriy qilishga bag'ishlangan maxsus farmoyish bergan. Shunday qilib, analizga hukumat darajasida ahamiyat berilgan. Bu davrga kelib rux, surma, vismut singari metallar topilgan. Alximiklar oddiy metallardan oltin ololmagan bo'lsalarda, juda ko'p kimyoviy moddalarni topganlar va ulardan foydalanish yo'llarini ishlab chiqqanlar. Vatandoshlarimiz A.R.Beruniy (973-1048) va A.R.Xaziniy (XII asr) analitik kimyoning rivojlanishiga sezilarli hissa qo'shdilar. A.R.Beruniy va A.R. Xaziniy ko'pgina moddalarning solishtirma og'irliklarini juda katta aniqlik bilan aniqlashgan, bu qiymatlar hozirgilaridan juda kam farq qiladi. A.R.Xaziniy o'sha zamon uchun nihoyatda sezgir, uchinchi xonagacha aniqlik bilan tortishga imkon beradigan tarozi yasagan. O'zining "Tarozi va donolik haqida" nomli kitobida Xaziniy o'ldhashning aniqligiga juda katta e'tibor bergan. Abu Ali

Ibn Sino (980–1037) tabiiy birikmalar negizida ko‘plab dori-darmonlar olgan, ularning tarkibi va ta’sir mexanizmini o‘rgangan, o‘simliklardan olingan dorilarning ta’siri, ularning tarkibi, ta’sir mexanizmini o‘rgangan. O‘simliklardan olingan dorilarning ta’siri, ularning tarkibi bilan bog‘liqligi va dori-darmonlarni tayyorlash hamda tekshirish usullarini bayon qilgan. Simobning metall ekanligini, har qanday metallardan oltin olishga urinayotgan alximiklarning urinishlari esa behuda ekanligini bayon qilgan.

Misrda bu holatlar keng rivojlangan edi. Dastlabki vaqtlarda sifat analizi ba’zi tabiiy birikmalarni xususiyatlariga qarab aniqlashdan iborat bo‘lgan edi. Miqdoriy analiz esa avval tekshirish san’ati deb ataluvchi shaklda paydo bo‘ldi, bu yo‘l bilan oltin va kumush kabi qimmatbaho metallarning tozaligi (probasi) aniqlanardi. Bu usullar umuman olganda, ana shu metallarni ishlab chiqarishdagi asosiy jarayonlarni takrorlashdan iborat edi.

Analitik kimyo fan sifatida XVII aspdan boshlab rivojlana boshladi. Robert Boyl (1627–1691) murakkab moddalarning kimyoviy jihatdan parchalanmaydigan tarkibiy qismini – kimyoviy element haqidagi tushunchani fanga kiritgandan keyin rivojlana boshladi. U o‘zigacha ma’lum bo‘lgan sifat reaksiyalarining hammasini tartibga soldi va o‘zi bir necha reaksiyalarni tavsiya qilib, “ho‘l usul” bilan qilinadigan analizga asos soldi. Jumladan, u birinchi marta kislota va asoslarni aniqlashda “indikator” sifatida ishlatiladigan “lakmus” va o‘simliklardan olinadigan ba’zi bo‘yoqlardan foydalandi. U “Kimyoviy analiz”, “element” terminlarini ham kiritgan edi. HCl ni aniqlash uchun AgNO_3 , mis tuzlarini aniqlash uchun esa ortiqcha miqdorda ammiak ishlatishni taklif qildi va hokazo.

XVIII asrda eritmalaridan metallarni (kationlarni) guruhlar bilan ajratish usuli T. Bergman (1735–1784) tomonidan joriy qilindi. Bu esa sifat analizi taraqqiyotida katta yutuq bo‘ldi va sistemali analiz qilish usuliga asos solindi.

Sifat analizining boshqa metodi, chunonchi, mikrokristalloskopik analiz XVIII asrda Rossiyada M.V. Lomonosov (1711–1765) va, ayniqsa, T.Ye. Lovits (1757–1804)ning ilmiy ishlari tufayli vujudga keldi. Lovits adsorbsiya hodisasini ham ochdi. Lomonosov 1744-yilda birinchi bo‘lib sifat analizida mikroskop qo‘lladi va kristallarning shakliga qarab analiz

qilinayotgan modda tarkibi haqida xulosa chiqardi. Lomonosov o'z ishlarida filtrlash, cho'ktirish, quritish va cho'kmalarni tortish ishlarini bajardi. Lomonosov analitik kimyoni taraqqiy qildirib borib, 1756-yilda modda massasining saqlanish qonunini isbotladi.

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

V.M.Severgin (1765–1826) qator yangi reaksiyalarni ochdi, shu bilan birga kolorimetrik analizni ishlab chiqdi. U mineral va rudalar analiziga asoslangan birinchi monografiyaning avtoridir. Fransuz fizigi Gey-Lyussak (1778–1850) hajmiy (titrimetrik) analizni ishlab chiqdi. Nemis olimi Bunzen R. (1811–1899) gaz analiziga asos soldi va u Kirxgof bilan birgalikda fizikaviy analiz metodlaridan spektral sifat analizini ishlab chiqdi.

Shvetsariyalik olim Verner (1866–1919) koordinatsion nazariyani yaratdi va shu asosda hozir ham kompleks birikmalarning tuzilishi o'rganilmoqda.

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

Rus ximigi Flavitskiy (1848–1917) ionlarni aniqlashda reaksiyalarni "quruq" usulda o'tkazishni ishlab chiqdi.

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

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

Miqdoriy analizning rivojlanishi asosida D.Dalton (1766–1844) kimyoda uzil-kesil atom nazariyasini o'rnatdi. Bu nazariyaning kiritilishi miqdoriy analizning keyingi rivojlanishini tezlashtirdi, chunki elementlar atom massalarini imkon boricha to'g'ri aniqlash zarurati tug'ilgan edi. Bu sohada shved kimyogari I. Berselius (1779–1848) ning xizmati juda katta bo'lib, u 45 ta elementning atom massasini juda aniq (o'sha vaqt uchun) topdi, miqdoriy

analizning ko'pgina yangi metodlarini ishlab chiqdi va eskilarini takomillashtirdi. U organik birikmalarning elementar analizi usulini ham ishlab chiqdi, keyinchalik bu usulni Yu. Libix (1803–1873) va boshqa olimlar takomillashtirdilar. Organik reagentlarni analitik kimyoda cho'ktiruvchi sifatida birinchi marta M.A. Ilinskiy (1856–1951) va L.A.Chugayev (1873–1922) lar qo'lladilar. Bu sohada 1905-yilda dimetilglioksimni Ni^{2+} ga tavsiya qilindi va ichki kompleks tuzlarning analitik o'rganish muammosini Chugayev olg'a surdi. Bu hozir ham dolzarb muammolardan biridir.

Tomchi metodini N.A. Tananayev (1878–1959) ishlab chiqdi va eritmani bo'lib-bo'lib analiz qilib, ionlarni topishda undan foydalandi. Demak, bir-biriga yaqin fanlarning muvaffaqiyatlari va ulardan ham ko'ra ishlab chiqarishning talablari analitik kimyoning rivojlanishini ko'proq tezlashtirdi. Turli sanoat tarmoqlarining rivojlanishi ishlab chiqarishni kimyoviy nazorat qilish, ya'ni boshlang'ich xomashyo, yarim- va tayyor mahsulot tarkibini aniqlash usullarini takomillashtirishni talab qildi. Ishlab chiqarishning mana shunday ehtiyojlari – analitik kimyoning fan sifatida vujudga kelishi va rivojlanishida hal qiluvchi rol o'ynadi.

Hozirgi davr analitik kimyoning tez rivojlanish davri bo'lib, uning boshida 1903-yilda M.S.Svet, keyinroq A.Martin, R.Sinj, A.Tizeliuslar xromatografik analiz usulini, 1922-yilda Ya.Geyrovskiy polyarografik analiz usulini yaratdilar, bu usullar analitik kimyoda keskin burilish yasadi. XX arsning boshlarida Saxanov, keyinroq N.A.Izmaylov, A.P.Kreshkov, V.N.Semenchenko va boshqalar analitik kimyoda suvsiz erituvchilarni qo'llash bilan uning imkoniyatlarini oshirish mumkinligini amalda isbotlab berdilar. Shu yillarda amerikalik I.M.Koltgoff, angliyalik R.Belcher, fransiyalik G.Sharlo, rossiyalik N.A.Tananayev, I.P.Alimarin, avstriyalik F.Faygl, ukrainalik A.K.Babko va N.P.Komar, o'zbekistonlik Sh.T.Tolipov va ularning shogirdlari hamda boshqa qator olimlar analitik kimyoning rivojlanishiga ulkan hissa qo'shdilar. O'ttizinchi yillarda kompleksometriya (K.Shvarsenbax, keyinroq R.Prshibil), 50-yillarda atom-absorbsion (A.Uolsh, K.Alkemade, B.V.Lvov) va boshqa qator usullar yuzaga keldi. Bugungi kunda mass-spektrometriya, yadro magnit rezonansi, elektron paramagnit rezonansi va boshqa ko'plab usullar ma'lumki, ular analitik kimyoni kimyoviy fanlar chegarasidan chiqarib, fizika va boshqa fanlarga

yaqinlashtirdi. Shu bilan uning turli fanlar yutuqlaridan keng foydalana olishini ko'plab misollarda isbotlab berdi.

Analitik kimyoning keng tarqalishi va tez rivojlanishida yaratilgan ko'plab qo'llanmalarning ahamiyati beqiyosdir. 1790-yilda I. Getlingning "To'liq kimyoviy namuna palatasi", 1799-yilda L.Voklenning "Tadqiqotchi qo'llanmasi", 1801-yilda V.A.Pampadiusning "Mineral moddalar kimyoviy analizidan qo'llanma", 1821-yilda K.Praffning "Kimyogarlarning davlat hakimlari, dorishunoslar, qishloq xo'jaligi va rudani biluvchilar uchun analitik kimyodan qo'llanma" kitoblari bosilib chiqdi. Bu kitoblarda analitik kimyoning turli sohalarda qo'llanilishi ko'plab misollarda yoritilgan edi. 1829-yilda G.Rozenning "Analitik kimyodan qo'llanma", 1841-yilda K.Frezeniusning "Kimyoviy sifat analizidan qo'llanma", 1862-yilda K.K.Klausning (1796-1864) "Kimyoviy analitik tekshirishlarda ishlatiladigan reaksiyalarning metodik jadvallari" kitoblari nashr etildi. K.K.Klaus anorganik moddalar analizining turli usullari, elementlarning analitik klassifikatsiyasi va vodorod sulfidli sistemalik analizni bayon qildi. 1871-yilda N.A.Menshutkin (1842-1907) tomonidan nashr qilingan "Analitik kimyo" kitobida kationlarning analitik klassifikatsiyasi va elementlarning davriy sistemasi orasidagi bog'liqlik birinchi marta ko'rsatib berilgan edi. N.A.Menshutkinning bu kitobi 16-marta nashr qilindi. 1894-yilda V.Ostvald analitik kimyoning nazariy asoslariga bag'ishlangan kitob yozib, unda elektrolitik dissotsiatsiya va kimyoviy muvozanatning eritmalarda qo'llanilishini mukammal bayon qildi. 1923-yilda analitik kimyo bo'yicha birinchi bo'lib organik analiz sohasini rivojlantirishdagi xizmatlari uchun F.Pregl, keyinroq polyarografik analiz usulini fanga kiritganligi uchun Ya.Geyrovskiy Nobel mukofotiga sazovor bo'ldilar.

Hozirgi vaqtda O'zbekistonda analitik kimyoning rivojlanishiga O'zbekiston Milliy universiteti, Samarqand davlat universiteti, Toshkent kimyo texnologiya instituti, Toshkent davlat texnika universiteti, Toshkent farmatsevtika instituti va boshqa qator oliy o'quv yurtlari, Ilmiy tadqiqot institutlari, (Yadro fizikasi instituti, O'simlik moddalar kimyosi instituti, Umumiy va noorganik kimyo instituti), hamda ishlab chiqarish korxonalarining olim va mutaxassislari salmoqli hissa qo'shib kelmoqdalar.

2. AJRATISH VA ANIQLASH METODLARI (SIFAT ANALIZI)

Tayanch iboralar: sifat analizi, instrumental analiz, reaksiyaning sezgirligi, analizning ekspressligi, tanlab ta'sir etuvchanlik, ho'l va quruq usul, mikrokristalloskopik analiz, analitik reaksiya, topilish minimumi, suyultirish chegarasi, spetsifik reaksiyalar.

2.1. Sifat analizi metodlarining sinflanishi, asosiy tushunchalar

Analiz qilishda avval moddalarning sifat tarkibi topiladi, ya'ni u qanday elementlardan, elementlar guruhlaridan yoki ionlardan tarkib topganligi haqidagi masala hal qilinadi, so'ngra moddaning miqdoriy tarkibini aniqlashga o'tiladi.

Moddaning tarkibiga qanday element yoki ionlar kirishini aniqlash sifat analizining vazifasidir.

1) Sifat analizning kimyoviy metodlari bilan ish ko'rilganda, topilishi lozim bo'lgan element yoki ion o'ziga xos xususiyatli biror birikmaga aylantiriladi va ayni birikma hosil bo'lganligi ana shu moddaning xossalari asosida bilib olinadi. Bunda sodir bo'ladigan kimyoviy o'zgarish analitik reaksiya, bu reaksiyaga sabab bo'lgan modda esa reagent deyiladi.

2) Analizning fizik-kimyoviy metodlari kimyoviy reaksiya natijasida hosil qilingan modda rangli eritmasining rang intensivligi, shu moddaning konsentratsiyasiga bog'liqligi yoki aniqlanadigan modda eritmasi orqali o'tayotgan elektr tokining shu modda konsentratsiyasiga bog'liqligi va hokazolarga asoslangan. Bunga yana juda ko'plab misollar keltirish mumkin.

3) Analizning fizikaviy metodlari, moddaning kimyoviy tarkibi bilan uning ayrim fizikaviy xossalari o'rtasidagi bog'lanishga asoslangan. Masalan, spektral analizda modda gorelka alangasiga yoki elektr yoyiga kiritilganda sodir bo'ladigan nurlanish spektri aniqlanayotgan elementlar uchun xos chiziqlar bo'lishiga qarab, berilgan moddada o'sha elementlar bor yoki yo'qligi haqida, chiziqlarning ravshanlik darajasi asosida esa ularning miqdori to'g'risida fikr yuritiladi. Bu metod juda seziluvchan bo'lib, elementlarning 10^{-6} - 10^{-8} g gacha miqdorini aniqlashga imkon beradi.

Lyuminescent analiz moddalarning lyuminessensiyalanishiga asoslangan, ya'ni bunda modda o'ziga tushayotgan ultrabinafsha yoki boshqa nurlar ta'sirida o'ziga xos nurlar chiqarib lyuminessensiyalanadi. Lyuminessensiyaning intensivligi va rangi turli moddalarni sifat va miqdoriy aniqlashda analitik belgilar hisoblanadi (sezgir. $\sim 10^{-10}$ g).

Analitik reaksiyalarni bajarishda ishlatiladigan modda miqdorlariga qarab sifat analizda makro- (0,5-1,0 g), mikro- (0,005-0,01g)-, yarimmikro- (0,02-0,05 g) va ultramikro- (<1 mg) metodlardan foydalaniladi.

Mikroanalizda juda seziluvchan reaksiyalardan foydalaniladi, reaksiyalar mikrokristalloskopik yoki tomchi metodi yordamida bajariladi.

a) mikrokristalloskopik metod bilan analiz qilishda reaksiyalar, odatda, shisha plastinka ustida olib boriladi va hosil bo'lgan kristallar shaklini ko'rib izlanayotgan ion yoki elementning bor-yo'qligi haqida bir fikrga kelinadi.

b) tomchi metodida eritmaning rangi o'zgarishi yoki rangli cho'kmalar hosil bo'lishi bilan kechadigan reaksiyalar qo'llaniladi.

2.2. Analitik reaksiyalarni bajarish usullari

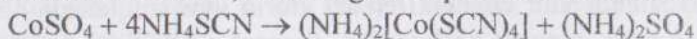
Analitik reaksiyalar "ho'l" va "quruq" usullar bilan o'tkazilishi mumkin.

1) Quruq usulda modda va reaktivlar quruq holda olinadi va reaksiya qizdirish bilan olib boriladi.

2) Ho'l usulda esa tekshirilayotgan modda bilan tegishli reaktivlarning o'zaro ta'siri eritmalarda kuzatiladi.

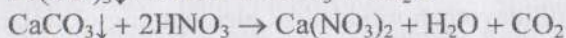
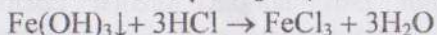
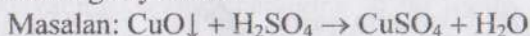
"Quruq" usul bilan o'tkaziladigan reaksiyalar qatoriga metall tuzlarining alangani bo'yash bilan boradigan reaksiyalarini kiritish mumkin. Platina simga natriy tuzlari yuqtirilib gaz gorelkasi alangasiga tutilsa, alanga sariq rangga, kaliy tuzlarida – binafsha rangga, Sr tuzlarida – och qizil rangga, Ba tuzlarida – yashil rangga bo'yaladi. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ yoki $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lar ba'zi metallarning tuzlari bilan qorishtirilganda, rangli marvarid (shisha) lar hosil bo'lishi va hokazolar quruq usulga misol bo'la oladi. Bu metodlar *piroximiyaviy* metodlar deyiladi. Ba'zan tekshirilayotgan quruq moddani birorta quruq reaktiv bilan qo'shib aralashtirish (ishqalash) metodi ham qo'llaniladi. Bu metodni Flavitskiy (1848-

1917) tavsiya qilgan bo'lib, bunda topilishi lozim bo'lgan elementlarning rangli birikmalari hosil bo'ladi. Masalan, CoSO_4 ning bir necha kristallarini NH_4SCN kristallariga qo'shib, chinni plastinkada aralashtirilsa, ko'k rangli kompleks tuz hosil bo'ladi.



ko'k

Bu reaksiyalar juda oz miqdordagi moddalar bilan o'tkazilishi mumkin. Ko'pincha sifat analizi "ho'l" usul bilan o'tkaziladi. Bularni o'tkazish uchun tekshirilayotgan modda oldindan eritilgan bo'lishi kerak. Odatda erituvchi sifatida suv ishlatiladi, agar modda suvda erimasa, kislota, ishqor yoki boshqa erituvchida eritiladi. Bunda modda kimyoviy o'zgarishga uchrab, suvda oson eriydigan bironta tuzga aylanadi.

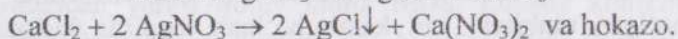
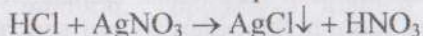


Sifat analizida faqat biror tashqi effekt, ya'ni reaksiyaning haqiqatda bo'layotganligini ko'rsatuvchi o'zgarishlar bilan boradigan reaksiyalardangina foydalaniladi. Odatda bunday tashqi effektlar:

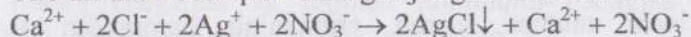
- a) eritmalar rangining o'zgarishi;
- b) cho'kma tushishi (yoki erib ketishi);
- v) gaz ajratib chiqishidan iborat bo'ladi.

Cho'kma hosil bo'lishi va eritma rangining o'zgarishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyalar eng ko'p qo'llaniladigan reaksiyalardir.

Ho'l usulda boradigan reaksiyalar, odatda oddiy va murakkab ionlar o'rtasida boradi, demak, biz bu reaksiyalardan foydalanib elementlarni emas, balki ularning ionlarini topamiz. Masalan, xloridlar eritmasidan Cl^- ni aniqlash uchun unga AgNO_3 eritmasi ta'sir ettiriladi. Bunda suzmasimon oq cho'kma hosil bo'ladi:



Cho'kmadan boshqasi ionlarga ajralgan holda bo'ladi:

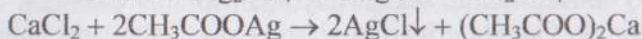


Ca^{2+} va NO_3^- ionlar reaksiyada ishtirok etmasligini hisobga olib, tenglamadan ularni tushirib qoldirish mumkin.



Bu reaksiyaning *ionli tenglamasi* deyiladi.

Agar Cl^- ion holida bo'lmagan, masalan, ClO_3^- holida bo'lsa yoki dissotsilanmaydigan molekula holida (CHCl_3) bo'lsa, AgNO_3 bilan bu reaksiya sodir bo'lmaydi. Demak, ravshanlik, bu reaksiyadan foydalanib xlor elementi emas, xlorid ioni aniqlanadi. Cl^- ioni uchun AgNO_3 reagent bo'lmagan, reagent eritmadagi Ag^+ ionidir. Shuning uchun AgNO_3 o'rniga kumushning istalgan eruvchan tuzlari eritmalarini bemalol ishlatsa bo'ladi.



Agar element har xil valentli ionlar hosil qilsa, ulardan har birining o'ziga xos xarakterli reaksiyalari bo'ladi. Masalan Fe^{3+} ioni ishqorlar bilan ta'sirlashib, qizil-qo'ng'ir cho'kma $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ni hosil qiladi, Fe^{2+} esa ishqorlar bilan xira yashil cho'kma $\text{Fe}(\text{OH})_2$ hosil qiladi.

Demak, analiz qilinayotgan moddada elementning oksidlanish darajasi, odatda, sifat analizida aniqlanadi. Ho'l usulda o'tkaziladigan reaksiyalarda ionlar topilar ekan, analizda moddani sifat jihatdan tekshirib, uning formulasini ham chiqarish mumkin.

2.3. Reaksiyalarni amalga oshirishning shart-sharoitlari. Reaksiyalarning seziluvchanligi, tanlab ta'sir etuvchanligi va o'ziga xosligi

1) Biror reaksiyani o'tkazishda, shu reaksiyaga sharoit yaratilishi zarur, aks holda reaksiya natijasi shubhali bo'ladi. Masalan, kislota eriydigan cho'kma, eritmada erkin holatdagi ortiqcha kislota bo'lganda, ajralib chiqmasligi turgan gap. Xuddi shuningdek, ishqorda eriydigan cho'kmalar ishqoriy muhitda ajralib chiqmaydi. Agar cho'kma ishqorda ham, kislota ham erisa, uni faqat neytral muhitda hosil qilish mumkin va hokazo. Demak, reaksiyani amalga oshirish uchun eng muhim sharoitlardan biri shu reaksiyalar uchun zarur bo'lgan muhitdir, uni kerak bo'lgan taqdirda kislota yoki ishqor qo'shib vujudga keltirish mumkin.

2) Ikkinchi muhim sharoit eritmaning haroratidir. Ba'zi reaksiyalar sovuqda, ba'zilari qizdirish yo'li bilan boradi.

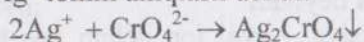
3) Uchinchi muhim sharoit eritmada topiladigan ionning konsentratsiyasi yetarli darajada katta bo'lishidir. Uning konsentratsiyasi juda oz bo'lsa, reaksiya amalga oshmaydi. Buning

sababini bilish qiyin emas: har qanday moddaning eritmadagi konsentratsiyasi, uning ayni sharoitdagi eruvchanligidan ortiq bo'lgandagina, shu modda cho'kmaga tushadi. Bordi-yu modda juda qiyin eriydigan bo'lsa aniqlanadigan ionning konsentratsiyasi nihoyatda oz bo'lsada, u cho'kmaga tushadi, bunday reaksiyalar seziluvchan deyiladi.

4) Reaksiyaning seziluvchanligi miqdoriy jihatdan bir-biriga bog'langan ikkita ko'rsatkich – topilish minimumi (m) va suyultirish chegarasi (1:Q) bilan xarakterlanadi.

Topilish minimumi modda yoki ionlarning reaksiya muayyan shart-sharoitda o'tkazilganda, topilishi mumkin bo'lgan eng kam miqdoridir. Bu miqdor juda kichik bo'lganidan, u odatda mikrogrammlarda ifodalanadi ($1 \text{ mkg} = 10^{-6} \text{ g}$). Topilish minimumi reaksiyaning seziluvchanligini to'liq ifoda eta olmaydi, chunki eritmada tegishli modda yoki ionning miqdori emas, balki konsentratsiyasi ham ahamiyatga ega. Shuning uchun, odatda moddaning hali shu reaksiya yordamida topilishi mumkin bo'lgan eng kam konsentratsiyasini ifodalovchi **suyultirish chegarasi** ham ko'rsatiladi. U ba'zan **minimal konsentratsiya** ham deyiladi. Suyultirish chegarasi 1 : Q bilan ifodalanadi: bunda Q-erituvchining topiladigan modda yoki ionning 1 massa qismiga to'g'ri keladigan massa miqdori.

Reaksiyaning seziluvchanligini tajribada aniqlash uchun topiladigan moddaning yoki ionning borgan sayin kamayib boruvchi miqdori bilan bir necha marta reaksiya o'tkaziladi. Bunday tajriba reaksiya bormay qolguncha davom ettirilaveradi va nihoyat shu yo'l bilan moddaning eritmadagi eng kichik, ya'ni reaksiyaning borishi hamon ishonarli ekanligini ko'rsatib turadigan konsentratsiyasi belgilab olinadi. Agar ionning konsentratsiyasi suyultirish cherasidan katta bo'lsa, cho'kma tez tushadi, kichik bo'lsa reaksiya bormasligi ham mumkin. Topiladigan ionning barcha qilingan reaksiyalaridan yarmi ijobiy natija bersa, bunday konsentratsiya suyultirish chegarasi hisoblanadi. Bu konsentratsiya bilib olingach, suyultirish chegarasi va topilish minimumi osongina hisoblab topiladi. Masalan, Ag^+ ionini aniqlash uchun



reaksiyaning seziluvchanligini aniqlash uchun AgNO_3 ning 1 litrida 1 g Ag^+ (ya'ni 1,57 g AgNO_3) bo'ladigan eritmasi

tayyorlangan. Shu eritma 25-marta suyultirilganda, reaksiya seziluvchan bo'lgan, lekin undan ortiqroq suyultirilganda, shubhali natija bergan. Shu eritmaning 0,02 ml hajmli bir tomchisida reaksiya amalga oshadi. Bu reaksiya uchun topilish minimumi va suyultirish chegarasini aniqlasak,

$$\text{suyultirish chegarasi: } \frac{1}{Q} = \frac{\text{Ag}^+ \text{ ning massasi}}{\text{suvning massasi}} = \frac{1}{25000}$$

Topilish minimumini quyidagi proporsiyadan aniqlaymiz:

25000 ml eritmada ----- 1 g Ag^+ bor

0,02 ml eritmada ----- m g Ag^+ bor

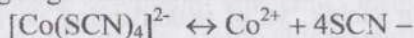
$$\text{Bundan } m = \frac{0,02 \text{ ml} \cdot 1 \text{ g}}{25000 \text{ ml}} = 0,0000008 \text{ g} = 0,8 \text{ mkg}.$$

Shunday qilib, topilish minimumi (m) bilan suyultirish chegarasi (Q) orasida munosabat quyidagicha bo'ladi:

$$m = \frac{1}{Q} \cdot V \cdot 10^6, \text{ V-reaksiya uchun olingan eritma hajmi (ml)}$$

Reaksiyaning sezgirligini oshirishning bir necha usullari mavjud.

- 1) reagentning konsentratsiyasini oshirish;
- 2) anorganik moddalar eruvchanligini kamaytiruvchi organik moddalar (etil spirti kabi) qo'shish;
- 3) suv bilan aralashmaydigan biror suyuqlik qo'shish;
- 4) cho'kma hosil bo'lmaydigan reaksiyalarda ham sezgirlikni oshirish mumkin. Masalan, kobalt (II) tuzi eritmalarida rodanid ioni bo'lsa, suv bilan aralashadigan atseton qo'shib, reaksiyaning sezgirligini oshirish mumkin:



bu reaksiyaning muvozanati atseton qo'shilsa chapga siljiydi.

- 5) ekstraksiya ham sezgirlikni oshiradi.

6) reaksiyaga boshqa ion kiritib ham reaksiya sezgirligini oshirish mumkin. Masalan, Co^{2+} konsentratsiyasi kam bo'lsa, ko'k kristall cho'kma ($\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$) tushmaydi. Agar shu eritmaga ozgina Zn^{2+} ioni kiritilsa, darhol havo rangli $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ va $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ dan tarkib topgan cho'kma tushadi. Bu hodisa **birgalashib cho'kish** deyiladi.

7) spetsifik reaksiya – ayni ion uchun xos bo'lgan reaksiyalar mavjud.

Masalan $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ reaksiya NH_4^+ ioni uchun spetsifik reaksiyadir.

2.4. Eritmalarni bo'lib-bo'lib va sistemali analiz qilish.

Guruh reagenti. Sifat analizida kation va anionlarning klassifikatsiyasi

Izlanayotgan ionlarni spetsifik reaksiyalardan foydalanib tekshirilayotgan eritmaning alohida ulushlaridan (bu eritmada boshqa ionlar bo'lishidan qat'iy nazar) bevosita aniqlash mumkin.

Bu usul "*bo'lib-bo'lib analiz qilish usuli*" deyiladi. Bunda qaysi ionni oldin, qaysisini keyin analiz qilish ahamiyatga ega emas.

Bo'lib-bo'lib analiz qilish usuli yordamida analiz qilish imkoni bo'lmagan ionlarni sistemali analiz qilish yo'li bilan aniqlash mumkin. Sistemali analizda qaysi ionni dastlab aniqlash tartibi katta ahamiyatga ega, ayrim hollarda xalaqit beruvchi ionlarni ajratishga to'g'ri keladi.

Guruh reagenti. Sistemali analizda ionlar murakkab aralashmalardan ayrim-ayrim holda emas, guruh-guruh qilib ajratiladi, bunda ularni *guruh reagenti* deb ataluvchi ba'zi reaktivlar ta'siriga bir xil munosabatda bo'lishidan foydalaniladi. Guruh reagenti ma'lum talablarga javob berishi kerak:

1) kationlarni amalda to'liq cho'ktirishi (cho'ktirilgandan so'ng eritmada qolgan kation konsentratsiyasi 10^{-6} mol/l dan oshmasligi kerak);

2) keyingi analizni o'tkazish uchun hosil bo'lgan cho'kma kislotalarda oson eriydigan bo'lishi;

3) ortiqcha qo'shilgan reagent eritmada qolgan ionlarni aniqlashga halal bermasligi.

Kationlar klassifikatsiyasi. Sifat analizida kationlarni klassifikatsiyalashning bir necha usullari (sxemalari) bor:

1. Vodorod sulfidli metod — bu metall sulfidlarining turlicha erishiga asoslangan.

2. Vodorod sulfidsiz metodlar:

a) kislota-ishqorli;

b) ammiak-fosfatli;

s) atsetat-amidli va hokazo.

Keyingi yillarda sifat analizida kislota-ishqorli metod qo'llanilmoqda. Bu metod bo'yicha klassifikatsiyalashda kationlar 6 ta analitik guruhga bo'linadi (2.1-jadval).

2.1-jadval

Kationlarning kislota-asosli metod bo'yicha klassifikatsiyalash

Guruh	Guruh reagenti	Kationlar
I	Guruh reagenti yo'q	K^+, Na^+, NH_4^+
II	HCl	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}
III	H_2SO_4	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$
IV	NaOH (cho'kmalar ortiqcha NaOH da eriydi)	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, Zn^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}$
V	NaOH (cho'kmalar ortiqcha NaOH da erimaydi)	$Mn^{2+}, Mg^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sb(III, V)$
VI	NaOH (cho'kmalar ortiqcha NH_4OH da eriydi va komplekslar hosil qiladi)	$Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}$

1.I-guruh- K^+, Na^+, NH_4^+ . Guruh reagenti yo'q.

2.II-guruh- Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} . Guruh reagenti suyultirilgan HCl.

3.III-guruh- $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$. Guruh reagenti suyultirilgan H_2SO_4 yoki SO_4^{2-} ion. Bu guruh kationlarining hammasi SO_4^{2-} bilan cho'kma hosil qiladi.

4.IV-guruh- $Al^{3+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, Zn^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}$. Guruh reagenti ishqor eritmalari. Hosil bo'lgan cho'kmalar ortiqcha ishqorda eriydi.

5.V -guruh- $Mn^{2+}, Mg^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sb(III, V)$. Guruh reagenti ishqor eritmalari. Hosil bo'lgan cho'kmalar IV-guruh kationlaridan farqli ravishda ortiqcha ishqorda erimaydi.

6.VI -guruh- $Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}$. Guruh reagenti ishqor eritmalari. Hosil bo'lgan cho'kmalar ortiqcha miqdor NH_4OH da eriydi va kompleks birikmalar hosil qiladi.

Anionlar klassifikatsiyasi. Anionlar klassifikatsiyasi asosida suvda erimaydigan cho'kmalar hosil qiladigan bariy va kumush tuzlari hosil qilish yotadi (2.2-jadval).

2.2-jadval

Anionlar klassifikatsiyasi

Guruh	Guruhning xarakteristikasi	Anionlar	Guruh reagenti
I	Bariy tuzlari suvda qiyin eriydi	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^- yoki $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , F^- , SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ va boshqalar	Neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda BaCl_2
II	Kumush tuzlari suvda va suyultirilgan HNO_3 da qiyin eriydi	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, CN^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO^-	2 n HNO_3 ishtirokida AgNO_3
III	Bariy va kumush tuzlari suvda eriydi	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , MnO_4^- .	Guruh reagenti yo'q

Ammo bu klassifikatsiya qat'iy klassifikatsiya emas, chunki turli mualliflar anionlarni turlicha klassifikatsiyalaydilar, masalan, N.A.Tananayev oksidlanish va qaytarilish xossalari asosan quyidagicha guruhlariga bo'ladi.

I-guruhga-oksidlovchi anionlar (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- , MnO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, NO_2^- , AsO_4^{3-} , va boshqalar)

II-guruhga-qaytaruvchi anionlar (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CNS^- , AsO_3^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ va boshqalar)

III-guruhga-indifferent anionlar (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , CH_3COO^- va boshqalar) kiradi.

Kationlarga qarama-qarshi o'laroq, anionlar ko'pincha bir-biridan ajratiladigan reaksiyalardan ahyon-ahyonda foydalaniladi.

Anionlar ko'pincha eritmani bo'lib-bo'lib analiz qilish usuli bilan topiladi. Bunda guruh reagentlari guruhlarini bir-biridan ajratish uchun emas, balki ular ionlarining bor-yo'qligini bilish uchun foydalaniladi.

2.5. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Analitik kimyo nimani o'rganadi va qachondan fan sifatida shakllana boshlagan?

2. "Ho'l usul" bilan qilinadigan analizga kim asos solgan?

3. Qaysi olimlarning ishlari tufayli mikrokristalloskopik analiz vujudga kelgan va bu olimlarning yana qanday ishlarini bilasiz?

4. Metallarni eritmalardan guruhlar bilan ajratish orqali kimlar tomonidan sistemali analiz vujudga keldi?

5. Gaz analizining asoschisi haqida nimalarni bilasiz? Bu olim tomonidan qanday gazlarning ajratib olinishi flogiston nazariyasining barbod bo'lishiga olib keldi?

6. D.Dalton, M.Berselius, Gey-Lyussak, Libixlarning ishlari haqida nima deya olasiz?

7. Sifat va miqdor analiziga doir "Analitik kimyo" klassik qo'llanmasi birinchi nashrining muallifi kim va bu kitob qachon chop etilgan?

8. Analitik kimyoda organik reagentlarni cho'ktiruvchi sifatida qo'llagan olimlardan kimlarni bilasiz va ular o'z davrida yana qanday dolzarb muammolarni olg'a surganlar?

9. Analitik kimyoning xalq xo'jaligi, sanoat, qishloq xo'jaligi, meditsina, atrof-muhit obyektlari va boshqa sohalardagi ahamiyati nimalardan iborat?

10. Sifat analizi qanday metodlarga bo'linadi?

11. Analitik kimyoda qo'llaniladigan asosiy tushunchalarga misollar keltiring.

12. Analitik reaksiyalarning bajarilish usullari nimalardan iborat?

13. Reaksiyani amalga oshirishning asosiy shart-sharoitlari nimalardan iborat?

14. Reaksiyaning seziluvchanligi nima va u qanday miqdoriy omillarga bog'liq bo'ladi?

15. Suyultirish chegarasi va topilish minimumini qanday aniqlash mumkin? Javobingizni misollar bilan asoslab bering.

16. Sifat analizida suyultirish chegarasi va topilish minimumi qiymatlari qanday bo'lgan reaksiyalardan foydalanish mumkin?

17. Reaksiyaning sezgirliги qanday omillarga bog'liq bo'ladi va sezgirlikni oshirishning qanday usullarini bilasiz?

18. Qanday hollarda reaksiyani amalga oshirish uchun bo'lib-bo'lib analiz qilish usulidan foydalaniladi?

19. Sistemali analiz qilish usuli nimalardan iborat va qanday hollarda bu usuldan foydalaniladi?

20. Guruh reagenti nima va u qanday talablarga javob berishi kerak?

21. Kationlarni analitik sinflarga bo'lishning qanday usullari mavjud va keyingi yillarda asosan qaysi usul qo'llanilmoqda? Nima sababli?

22. Anionlarni analitik sinflarga bo'lishning qanday usullari mavjud? Misollar asosida tushuntiring.

3. KIMYOVIY ANALIZNING METROLOGIK ASOSLARI

Tayanch iboralar: asosiy metrologik tushunchalar, moddaning sifat va miqdoriy tarkibi, kimyoviy analizni bosqichlari, modda miqdori va eritmalar konsentratsiyasi, analiz usuli va sxemasini tanlash, sezuvchanlik, usulning selektivligi, analizning aniqligi, analizning tezkorligi, distansion analiz (masofali analiz), lokal analiz, dispersion analiz, regression va korrelyatsion analiz, sistematik xatoliklar, tasodifiy xatolar, eritmalar konsentratsiyasi, analiz usuli va sxemasi, ularni tanlash, analitik signal, o'lchash usullari va vositalari. o'lchash natijalarining haqiqiyliigi, analizda xatolar, sistematik va tasodifiy xatolar, ayrim analiz bosqichlarining xatolari, analiz natijalarini statistik ishlash.

3.1. Kimyoviy analizning bosqichlari

Kimyoviy analiz murakkab va ko'p bosqichli jarayon bo'lib, o'z ichiga vazifaning qo'yilishi, analiz usuli va sxemasini tanlash, namuna olish, uni analizga tayyorlash, analizni bajarish, natijalarni matematik statistik qayta ishlash, ularni taqdim etish va saqlash bosqichlarini oladi. Analizdan kutilgan oxirgi natija moddaning miqdori, tasdiqlanishi yoki tuzilishi bilan bog'liq.

3.2. Modda miqdori va eritmalar konsentratsiyasi.

Modda miqdorining o'lchov birligi sifatida mol qabul qilingan. Har qanday moddaning bir mol miqdorida Avogadro soniga ($6,02045 \cdot 10^{23}$) teng bo'lgan zarrachalar bo'ladi. Bu qiymat sanash mumkin bo'lmagan mikroobyektlarning miqdorini baholash uchun qulaydir.

$$n = \frac{m}{M} \quad (3.2)$$

m – modda massasi, g;

M – moddaning molekulyar massasi, g/mol.

Moddaning ekvivalent molyar massasi ham analitik kimyoda keng qo'llaniladi.

$$E = \frac{M}{V} \quad (3.2)$$

bu yerda M – moddaning molekulyar massasi,

E – moddaning ekvivalent molyar massasi.

V – moddaning negizligi yoki Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarida ishtirok etayotgan elektronlar soni.

Gazsimon moddalar uchun modda miqdori

$$n = \frac{V}{V_0} \quad (3.3)$$

V – gazning hajmi, dm^3 ;

V_0 – gazning molyar hajmi, $22,4 \text{ dm}^3$ ga teng formula asosida topiladi.

Analitik kimyoda, shuningdek, molyar zaryad (Q) qiymatidan ham foydalaniladi, u bir zaryadli zarrachalar uchun 96485 Kl/mol bo‘lib, z zaryadli zarrachalar uchun $Q = zF = z96485$ ga teng bo‘ladi.

Analitik kimyoda ko‘pincha molyar va normal konsentratsiyalardan foydalaniladi.

$$C_M = \frac{n}{v} \quad (3.4)$$

Molyar konsentratsiya: mol/l ; mol/dm^3 yoki M

Eritmalarning ekvivalent molyar massasi asosida tayyorlanadigan eritmalarga normal eritmalar deyiladi.

$$N_e = \frac{E}{V} \quad (3.5)$$

N_e – normal konsentratsiya;

E – moddaning ekvivalent molyar massasi;

V – eritma hajmi, l , dm^3 .

Massa ulushi konsentratsiyadan ham foydalaniladi:

$W = \frac{m}{M}$ bu yerda M – eritmaning umumiy massasi, g

Shuningdek, hajmiy mol’ ulushi konsentratsiyalardan ham foydalaniladi:

$$\psi = \frac{V}{V^1} \quad \text{va} \quad \chi = \frac{n}{n^1} \quad (3.3)$$

V^1 – eritmaning umumiy hajmi, dm^3 , sm^3 , l , ml

n^1 – moddaning umumiy miqdori, mol ’;

Molyal konsentratsiya tushunchasi ham mavjud bo'lib (haroratga bog'liq emas), u analitik kimyoda juda kam ishlatiladi. Bulardan tashqari, million ulush (ppm), milliard ulush (ppb), trillion ulush (ppt), titr (1 ml yoki 1 sm³ eritmadagi moddaning grammlar soni, g/ml, g/sm³) singari konsentratsiya ifodalari ham keng qo'llaniladi.

3.3. Analiz usuli va sxemasini tanlash

Moddani analiz qilishdan oldin analizdan ko'zda tutilgan maqsad va buyurtmachining qo'ygan vazifasi aniq bo'lishi kerak. Ushbu maqsad va vazifalardan kelib chiqqan holda analitik o'z ixtiyorlarida bo'lgan usullarning eng qulay, aniq, sezuvchanligi va selektivligi tekshirilayotgan moddani analiz qilish uchun yetarli bo'lgan usulni tanlaydi. **Analiz usuli** deganda, analizning negiziga qo'yilgan tekshirishning umumiy tamoyillari tushuniladi. Tanlangan usul muayyan metodikalar asosida analizni bajarishni ko'zda tutadi. **Metodika**- analizni bajarishning barcha shart-sharoiti, amallari va bosqichlarini batafsil qamrab oladi. Har qanday moddani analiz qilish uchun usul tanlashda tekshiriladigan moddaning obyekt tarkibida taxminan qancha miqdorda ekanligini bilish muhim hisoblanadi. Bu, ayniqsa, aniqlashning pastki chegarasini hisobga olish uchun zarurdir. Tanlanadigan usulning sezuvchanligi moddaning obyektidagi miqdoridan yuqori bo'lishi kerak. Chunki turli xil usullar turli sezuvchanlikka ega.

Sezuvchanlik – aniqlanadigan moddaning berilgan usul yordamida topilishi mumkin bo'lgan eng kam miqdoridir.

Analiz uchun turli obyektlar olinishi mumkin (turli tabiiy, ishlab chiqarish, oziq-ovqat, atrof-muxit, kriminalistik, arxeologik, tabiiy va boshqa obyektlar). Har bir obyektning muayyan xususiyatlari hisobga olinishi kerak.

Tekshirilayotgan obyektning tarkibidagi tarkibiy qismlardan qaysi biri aniqlanishi ko'zda tutilganligi mos ravishda usulning selektivligi (tanlovchanligi) haqida fikr yuritadi.

Usulning selektivligi – begona moddalar ishtirokida topiladigan yoki aniqlanadigan moddani analiz qila bilish xususiyatidir.

Berilgan usul, reaksiya yoki metodika yordamida faqat bitta moddani aniqlash (topish) mumkin bo'lsa spetsifik (o'ziga xoslik) tushunchasi bilan umumlashtiriladi.

Analizning bajarilish sharoitini o'zgartirish, niqoblash, halaqit beruvchilarni ajratish va boshqa sharoitlarni o'zgartirib analizning selektivligini oshirish mumkin. Analizning aniqligi tushunchasi ham uning muhim tushunchalaridan hisoblanadi.

Analizning aniqligi – to'g'rilik va qayta takrorlanuvchanlikni o'zida aks ettiradigan kattalikdir. Aniq natija olindi deganda, uning to'g'rililigi, olingan har bir qiymatning o'zaro bir-biriga mos kelishi tushuniladi. Aniqlik ko'pincha, foizlarda nisbiy xato tarzida ifodalanadi. Analiz natijasining aniqligi tekshiriladigan moddaning tabiati va analizning maqsadidan kelib chiqqan holda belgilanadi. Masalan, ko'pchilik hollarda, 5-10 % xato katta sanalmaydi, ayrim hollarda esa 0,5 % xato ham juda katta hisoblanadi. Bu qo'yilgan vazifadan va analiz obyektining tabiatidan kelib chiqqan holda belgilanadi. Yarim o'tkazgich moddalar analizida yo'l qo'yiladigan xato 0,1 % dan kichik bo'lishi kerak, chunki juda oz miqdor begona jins ham uning fizikaviy xossalarini yomonlashtiradi. Agar gravimetriya usulining aniqligi 0,05-0,2 %, titrimetrik analizniki 0,1-0,5 % bo'lsa, kulonometrik analizning aniqligi esa 0,001-0,01 %.

Hamma vaqt ham yuqori aniqlik bilan analiz qilish shart emas, zarur bo'lmagan hollarda aniqlikni oshirish uchun intilish analiz vaqtini cho'zishi va uni qimmatlashtirishi mumkinligi hisobga olinishi kerak. Hisoblashlar va tajribalarning ko'rsatishicha, xatoni 10-marta kamaytirish vaqtning 20-marta oshishiga olib keladi. Shuning uchun ham har bir konkret analiz talablaridan kelib chiqqan holda, aniqlik tanlanishi kerak.

Analizning tezkorligi (ekspressligi) xalq xo'jaligi, sanoat ishlab chiqarishi va boshqa sohalar uchun katta ahamiyatga ega. Ishlab chiqarishda texnologik jarayon qancha qisqa bo'lsa, analiz vaqti ham shuncha qisqa bo'lishi kerak, aks holda, ko'plab yaroqsiz mahsulot ishlab chiqarilishi mumkin. Bu esa iqtisodiyot va xalq xo'jaligiga katta zarar yetkazadi. Xuddi shunday holat tibbiyotda ham kuzatilishi mumkin. Masalan, kasallikni belgilaydigan moddalarni aniqlash qancha tez amalga oshirilsa, og'ir ahvoldagi kasallarga tashxis qo'yish va ularni qutqarib qolish shuncha tez va oson bo'ladi. Ayrim

analiz usullari juda qisqa vaqt ichida natija bera oladi. Masalan, kvantometrlar 20-30 elementni bir necha sekundda analiz qila oladi. Zamonaviy ionomerlar yordamida ionlarni bir minutdan qisqa vaqt ichida aniqlash mumkin. Har qanday analizni bajarganda, vaqtning talay qismi moddani analizga qulay bo'lgan holatga o'tkazish uchun sarflanadi. Shu bois, selektivroq usul tanlansa, analiz vaqti ancha qisqarishi mumkin. Bajariladigan har qanday analiz mumkin qadar arzon bo'lishi kerak. Analizning tannarxi muhim kattalik bo'lib, unga reaktiv, jihoz, asbob, analitikning ish vaqti, obyektning narxi va boshqalar ta'sir ko'rsatadi.

Qimmat asbob va reaktivlar yordamida qilinadigan analiz ham qimmat bo'ladi. Gravimetriya, titrimetriya, potensiometriya, kulonometriya, kolorimetriya va boshqa qator usullar arzon hisoblanadi. Voltamperometriya, spektrofotometriya va boshqa ayrim usullarda qo'llaniladigan asboblarning ancha qimmat bo'lganligi uchun bu usullar yordamidagi analiz ham qimmat bo'ladi. YaMR, EPR va boshqa qator usullar ancha qimmat asboblarning yordamida bajarilganligi uchun analizlar ham ancha qimmat turadi. Shuning uchun ham analizni arzonlashtirish va qisqa muddat ichida bajarish zarurati doimo analitik kimyoda kun tartibidagi vazifalardan sanalib kelingan. Sanoatda, ko'pincha, ko'p sonli analizlar bajariladi. Ayrim hollarda zaharli, radioaktiv moddalarni, kosmik obyektlar, okean va dengizlar osti obyektlari va boshqalarni analiz qilishga to'g'ri keladi. Bunday vaqtda analizni avtomatlashtirish muhim bo'ladi. Analizni avtomatlashtirish juda o'xshash, zerikarli ishlarni bajarish uchun avtomatik robotlardan foydalanishni taqozo etadi.

Analizni avtomatlashtirish kosmik, okean va dengiz obyektlarini analizda muhim ahamiyatga ega. Avtomatik analiz ancha arzon ham bo'ladi.

Distansion analiz (masofali analiz). Avtomatik analizni masofadan turib amalga oshirish mumkin. Shuning uchun ham analizni avtomatlashtirish qimmatbaho bo'lishiga qaramasdan hozirgi vaqtda analitik kimyo oldida keskin bo'lib turgan masalalardan hisoblanadi.

Destruktiv analiz – namunaning tashqi ko'rinishini buzmasdan analizni amalga oshiriladi. Biz yuqorida qarab chiqqan masalalardan tashqari, analiz usuli va sxemasini tanlashda san'at asarlari,

arxeologik obyektlar, sud ekspertizasi, turli taqinchoqlar va boshqalar analizida namunaning tashqi ko'rinishini buzmasdan tekshirish muhim hisoblanadi. Bu maqsadlarda rentgen fluoressent va yadro fizikaviy usullar, lazer spektrokopiyasi va boshqalardan foydalaniladi).

Ayrim hollarda lokal analizning o'rni beqiyosdir.

Lokal analizda yupqa qatlamli plenkalarni qatlamlab tekshirish, sud ekspertizasi, qo'lyozmalarni identifikatsiyalash, turli buyumlardagi dog'larning tarkibini aniqlash, arxeologik, geologik va boshqa namunalarni tekshirish kabilarni kiritish mumkin. Bunday analizga usulning fazaviy ajrata olishi, ya'ni namunaning yaqin joylashgan sohalarini farqlashi kabi yangi talablar qo'yiladi. Hozirgi vaqtda zamonaviy usullar 1 mkm yuza va 1 nm chuqurlikni tekshirish imkonini beradi. Lokal analizni amalga oshirish uchun rentgenospektral analizning elektron zondli mikroanalizatorlaridan, lazerli atom-emission va mass-spektrometrik usullardan foydalanadilar. Biz yuqorida qarab chiqqan masalalar juda muhim bo'lib, ularni hal qilish ancha murakkabdir. Bunday murakkab masalalarni hal etishda tajribalarni rejalashtirish va optimallashtirish, shuningdek, zamonaviy EHM texnikasi analitikka yordam beradi.

3.4. Tahliliy jarayonlar va axbortlar

Analiz davomida moddaning sifat va miqdoriy tarkibi haqida axborot-ma'lumot olingani uchun uni axborot olish jarayoni deb qarash mumkin. Bunday axborot ko'z bilan kuzatish yoki biror asbobda o'lchash bilan bog'liq. To'plangan axborot analitik belgi (signal) bo'lib hisoblanadi. IYuPAK ning tavsiyasiga ko'ra analitik signal aniqlanadigan moddaning obyekt tarkibidagi miqdori bilan bevosita bog'liq bo'lgan analizning oxirgi bosqichidagi o'lchangan fizikaviy kattalikning o'rtacha qiymatidir. Odatda, bu qiymat massa yoki konsentratsiya bilan bog'liq bo'ladi. Tortish natijalari, moddalarning spektrlari, potensial yoki elektr o'tkazuvchanlik, tok qiymati, elektr miqdori, optik zichlik va boshqalar analitik signallardir.

Kimyoviy sifat analizida eritma rangining o'zgarishi yoki rang paydo bo'lishi, cho'kma tushishi, gaz ajralib chiqishi ham analitik signaldir.

Analitik kimyoda analitik signalni olishning keng tarqalgan usuli o'lchashdir. Eritmaning hajmi, moddaning massasi, potentsiali, optik zichligi, to'liq uzunligi, eritma pH i yarim to'liq potentsiali, diffuzion tok, elektr o'tkazuvchanlik, qarshilik va boshqalarni o'lchash bunga misol bo'la oladi.

O'lchash haqidagi fan bo'lmish kimyoviy metrologiya nuqtai-nazaridan kimyoviy analiz moddaning kimyoviy tarkibini o'lchashdir.

Analitik signal moddaning tarkibi bilan bog'liq bo'lib, uni matematik jihatdan $Y=f(x)$ shaklida ifodalash mumkin: bu yerda Y – analitik signal; X-moddaning miqdorini belgilovchi kattalik, masalan konsentratsiya. O'lchash natijasi formula, jadval yoki chizma shaklida ifodalanishi mumkin. Analitik signal foydali va aralashgan kirishmalar belgilari, o'lchashdagi shovqinlardan tashkil topadi. Tadqiqotchi–analitik ularning ta'sirini mumkin qadar kamaytirish choralarini ko'rishi kerak. Begona moddalar va shovqinlar ta'sirini kamaytirish uchun xolis tajriba o'tkaziladi. Har ikkala tajribada olingan natijalar farqi foydali belgiga mos keladi.

Metrologiya nuqtai-nazaridan kimyoviy tahlilning quyidagi xususiyatlarini keltirish mumkin: 1) Bir moddaning miqdorini aniqlayotganda, ko'pincha, ko'p moddalar o'lchanayotgan bo'ladi. Shuning uchun ham o'lchashdan oldin moddaning tarkibini bilishga to'g'ri keladi. Sifatiy tahlilning miqdoriy tahlildan oldin bajarilishi ham shundan iborat. 2) O'lchashning o'zi, ko'pincha, bevosita bo'lmaydi. Odatda, u yoki bu zarrachalarning soni emas, balki massasi (gravimetriya), hajmi (titrimetriya), potentsiali (potensiometriya) singarilar o'lchanadi. Yuqorida kimyoviy tahlilning ko'p bosqichli, ko'plab amallardan iborat bo'lishi ko'rib o'tildi. 3) Kimyoviy analiz vaqtida tekshiriladigan obyekt tarkibida bir necha modda bo'lganligi uchun bir tarkibiy qism ikkinchisiga albatta ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sir muayyan xatolarga olib keladi. Analiz natijalari to'g'ri bo'lishi uchun xatolar mumkin qadar kam bo'lishi, ularning oldi olinishi, yuzaga kelgan xatolar esa hisobga olinishi va baholanishi zarur.

O'lchashning turli usul va vositalari mavjud. Analitik kimyoda massani o'lchash uchun texnik va analitik tarozilardan foydalaniladi. Ko'plab o'lchashlar analitik tarozida bajariladi, texnik tarozilar yordamchi vosita sifatida qo'llaniladi, chunki texnik tarozilar 0,01g

aniqlikkacha, analitik tarozilar esa 0,0001g aniqlikkacha tortishi mumkin. Juda kam miqdorlarni aniqlashda o'lchov vositasi sifatida mikroanalitik tarozilar (0,000001g aniqlikda ishlaydi) ishlatiladi.

Eritma va suyuqliklar hajmini o'lchash uchun turli hajm va aniqlikka ega bo'lgan o'lchov kolbalari, byuretkalar, pipetkalar, silindrlar, menzurkalardan va boshqalardan foydalaniladi. Analitik kimyoda moddaning tarkibi haqidagi xulosa o'lchash natijasi asosida qilinadi, shuning uchun ham u mumkin qadar aniq bo'lishi kerak. O'lchash natijalarini to'g'riligi va haqiqiyligini taminlash uchun tegishli qoida va usullardan foydalaniladi. Masalan, tortish natijalarining aniqligi va ishonchligini ta'minlash uchun tortish qoidalariga to'liq rioya qilish, bir analiz doirasida faqat bir tarozi va toshlardan foydalanish, tortishni bir xil haroratda o'tkazish, harorat o'zgarganda uni hisobga olib, analiz natijasiga tuzatishlar kiritish zarur bo'ladi.

3.5. Analitik kimyoda xatolar

Har qanday o'lchashda u yoki bu xatoga yo'l qo'yiladi. Xato tushunchasi oddiy tushunchaday ko'rinsada u juda murakkab, nazorat qilish jihatidan to'liq tushunib yetish va oldini olish qiyin bo'lgan hodisadir. Hozirgi vaqtda xatolarni turlicha sinflaydilar. Ko'pincha xatolar o'zaro uyg'unlashib ketadi. Quyida xatolarning ko'p tarqalgan ko'rinishlarini qarab chiqamiz.

1. Ifodalash (hisoblash) usullari bo'yicha xatolar **absolyut** (mutlaq) va **nisbiy xatolarga** bo'linadi. Absolyut xatolar standart chetlanish, nisbiy xatolar nisbiy standart chetlanish, foizlar bilan ifodalanadi.

Absolyut xato. Aniqlanayotgan moddaning haqiqiy qiymati bilan analizda olingan natijaning farqiga absolyut xato deyiladi.

Misol uchun, kristall holdagi bariy xloridda aniqlangan suvning miqdori 14,70% topilgan. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formuladan hisoblangan, 14,75% chiqadi. Demak, absolyut xato $D = 14,70 - 14,75 = -0,05\%$

Nisbiy xato. Absolyut xatoning qiymatini, aniqlanayotgan moddaning haqiqiy qiymatiga bo'lgan nisbati, nisbiy xato deyiladi.

Xatoliliklar odatda foizda hisoblanadi. Olingan misolda nisbiy xato (D_0) quyidagicha bo'ladi; $D_0 = \frac{-0,05}{14,75} \cdot 100\% = -0,34\%$

2. Tarkibiy qismning haqiqiy qiymatidan yuqori yoki pastligini ko'rsatish bo'yicha xatolar **musbat va manfiy xatolarga** bo'linadi.

3. O'lchaydigan qiymat bilan xatoning bog'liqligiga ko'ra xatolar **doimiy** (o'lchanadigan qiymatga bog'liq bo'lmagan) va **mutanosib** (o'lchanadigan qiymatiga mos) **xatolarga** bo'linadi.

4. Yuzaga kelish sabablariga ko'ra xatolar **tasodifiy, sistematik** va **qo'pol xatolarga** bo'linadi.

5. Yuzaga kelish sabablariga ko'ra xatolar: **asbob, reaktiv, uslubiy, namuna olish xatolariga** bo'linadi.

Bulardan tashqari obyektiv va subyektiv, chegara, yo'l qo'yiladigan, kafolatli, har bir usulning o'ziga xos va boshqa xatolar ham uchraydi.

Tasodifiy xatolar – kelib chiqishi ma'lum bir qonuniyatga asoslanmagan, kattaligi va ishorasi noma'lum bo'lgan xatolardir. Tasodifiy xatolar analitikning o'ziga bog'liq bo'lmagan tashqi omillar, masalan, harorat, namlikning o'zgarishi, laboratoriya havosining ifloslanishi, binolarning tebranishi, tok manbasida kuchlanishning o'zgarishi va boshqalar bilan bog'liq. Ular statistik usullar yordamida hisobga olinishi va baholanishi mumkin. U yoki bu darajada tasodifiy xatolarning oldini olish mumkin, ayniqsa, qo'pol xatolarning oldini olish oson. Buning uchun analiz astoydil, diqqat bilan o'tkazilishi, eritma yoki moddalar to'kib yuborilmasligi, o'lchash natijalarini baholashda ularning yozilish tartibi juda muhim hisoblanadi. Masalan, texnik tarozida tortish natijasi bilan analitik tarozida tortish natijalari har xil yozilishi hisobga olinishi darkor. Masalan, natija 2,5 yoki 2,50 g deb yozib olingan bo'lsa, bu texnik tarozida tortilganlikni, 2,5000 g tarzida yozib olingan bo'lsa, analitik tarozida tortilganlikni ko'rsatadi.

Sistematik xatoliklar. Bu bir xil ishorali, ma'lum sabablarga ko'ra sodir bo'ladigan, natijaning ortishi yoki kamayishi tomon ta'sir qiladigan xatolikdir. Sistematik xatoliklarni odatda oldini olish va uni yo'qotish yoki tegishli tuzatmalar kiritish mumkin. Agar o'lchash bir tarozi (va toshlardan) yoki asbobdan foydalanib o'tkazilsa, sistematik xato yo'qoladi.

Sistematik xatoliklarga quyidagilarni kiritish mumkin:

1. Metodik xatolar. Bu qo'llaniladigan metodning o'ziga xosligi, masalan, aniqlashda qo'llaniladigan reaksiyaning oxirigacha bormasligi, cho'kmaning qisman erishi yoki begona

aralashmalarning birgalashib cho'kishi, cho'kmani qizdirishda bir qismining parchalanishi yoki uchib ketishi, ayrim amallarni bajarish ketma-ketligiga qat'iy rioya qilinmasligi, amallarning aniq bajarilmasligi, cho'kmaning qizdirilganda qisman parchalanishi, erib ketishi yoki uchib ketishi, moddaning gigroskopikligi, shuningdek asosiy reaksiyadan tashqari natijaga ta'sir etuvchi boshqa yonaki reaksiya borishi, titrimetriyada qo'llaniladigan indikatorning xossalardan va hokazolarga bog'liq. Metodik xatolar miqdoriy analiz natijalariga sezilarli ta'sir ko'rsatuvchi xatoliklar bo'lib, ularni bartaraf etish ancha mushkuldir.

2. Qo'llaniladigan asboblarga bog'liq bo'lgan xatolar. Masalan, tarozining to'g'ri ishlamasligi yoki tarozi toshlarining to'g'ri emasligi, masalan, tarozi nol nuqtasining noto'g'riligi, toshlar massalarining nominaldan farqi, eritmaning shisha yoki farfor idishning yemirilishi (qo'llaniladigan idish) qo'llaniladigan reaktivning tozaligi darajasi undagi aniqlashga halaqit beradigan begona moddalar borligi, tayyor yoki tayyorlangan reaktivlar konsentratsiyalarining haqiqiy qiymatdan farq qilishi natijasi va hokazolar tufayli paydo bo'ladi.

3. Operativ xatoliklar. Bularga noto'g'ri yoki sinchkovlik bilan analizni bajarmaslik, cho'kmani yetarlicha yuvmaslik (bunda natija keragidan ortib ketadi), yoki aksincha, cho'kmani keragidan ko'proq yuvish (bunda cho'kmaning bir qismi yo'qotiladi). Cho'kmani haddan tashqari ko'p qizdirish yoki aksincha kam qizdirish, cho'kmani stakandan tigelga o'tkazishda uning bir qismi stakanda qolib ketishi, pipetkadan eritmani noto'g'ri quyish va hokazolar.

4. Individual xatoliklar. Bunday xatoliklar analitikning o'ziga bog'liq bo'lgan xatoliklardir, masalan, titrlashda ekvivalent nuqtani to'g'ri tanlay olmasligi (rang o'zgarishini), psixologik xatoliklar (talabalarda uchraydigan) haqiqiy ko'rsatilgan massa yoki hajmni olmasdan oldingisiga yaqin qilib olishi xatolikni ko'paytirib yuboradi.

Qo'pol xatolar. Qo'pol xatolar analiz natijasini keskin o'zgartirib yuboradi. Bunga extiyotsizlik natijasida moddaning to'kilib ketishi yoki byuretkka shkalasining yoxud tarozi toshlarini noto'g'ri hisoblashlar kiradi. O'rtacha natijani hisoblayotganda ular hisobdan chiqarib tashlanadi.

3.6. Analizning qayta takrorlanuvchanligi va to'g'riligi

Analiz vaqtida natijaning to'g'ri bo'lishini ta'minlash uchun bir necha parallel tajribalar o'tkaziladi. Parallel tajribalarda olingan natijalar o'zaro bir-biriga to'g'ri kelsa, natijalar qayta takrorlanuvchan hisoblanadi. Qayta takrorlanuvchanlik matematik statistika usullari yordamida baholanadi. Barcha analiz usullari olinadigan natijalarning to'g'riligiga ko'ra *mutlaq (etalonsiz)* va *nisbiy* usullarga bo'linadi. Mutlaq usullar qatoriga gravimetriya, bevosita kulonometriya singari usullarni kiritish mumkin. Analiz usullari va natijalarning *to'g'riligi* (E) analiz vaqtida olingan qiymat (X_a) bilan modda tarkibidagi aniqlanayotgan tarkibiy qismning haqiqiy qiymati (x) orasidagi farq bilan ifodalanadi:

$$E = x_a - x \quad (3.7)$$

Bu farq qancha kichik bo'lsa, natija shuncha to'g'ri va xato shuncha kichik bo'ladi. To'g'rilikni ifodalovchi ushbu tenglama *absolyut xatoni* ham ifodalaydi. Haqiqiy deb qabul qilingan x qiymat aslidan farq qilishi ham mumkin. Bunday hollarda nisbiy xatodan foydalaniladi. *Nisbiy xato* deb, absolyut xato (E) ning haqiqiy (x) qiymat yoki aniqlanayotgan o'rtacha qiymatga (\bar{x}) nisbatining foiz ifodasiga aytiladi:

$$D = \frac{E}{x} 100 \quad \text{yoki} \quad D = \frac{E}{\bar{x}} 100 \quad (3.8)$$

Qayta takrorlanuvchanlikni baholash uchun bir xil sharoitda tajribani bir necha marta takrorlash va olingan natijalarni solishtirish kerak. Olinadigan natijalarning to'g'riligi va qayta takrorlanuvchanligini oshirish uchun analizda qo'llaniladigan asbob, reaktiv va eritmalar vaqt-vaqti bilan darajalanib turilishi, laborant-hodimlar yetarli malakaga ega bo'lishi, tajribaxona havosi toza bo'lishi, chang va boshqa turli iflosliklar bo'lmasligi, binolar imkoni boricha kam tebranishi zarur.

3.7. Analiz natijalarini matematik statistika usullari yordamida baholash

Analiz qanchalik ehtiyotkorlik bilan bajarilmasin, albatta ayrim xatoliklarga yo'l qo'yiladi.

Biror komponentni aniqlanilayotganda bir marta qilingan analizdan to'g'ri natija olib bo'lmaydi. Shuning uchun har bir analizni kamida 3-marta qaytarib o'rtacha natija olinadi. Qoida

bo'yicha yaxshi natija olish uchun ularning qayta qilingan (odatda parallel ravishda olib boriladi) analizlarning o'rtacha qiymatlari olinadi. Bir metod bilan, bir xil sharoitda olingan natijalarning o'rtacha qiymatlari bir-biriga qanchalik yaqin bo'lsa, qayta takrorlanuvchanlik (vosproizvodimost) shunchalik yaxshi bo'ladi.

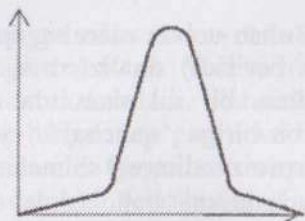
Qayta takrorlanuvchanlikni baholashda *matematik statistika usullaridan* foydalaniladi. Matematik statistika usullari yordamida olingan natijalar qayta hisoblanadi. Matematik statistikada har bir olingan qiymat variant (X_i) deb yuritiladi. O'lchangan (hisoblangan, aniqlangan) qiymatlar asosida arifmetik o'rtacha qiymat (\bar{x}) hisoblanadi:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad (3.9)$$

bu yerda n -parallel aniqlashlar soni, X_1, X_2, \dots, X_i variantlar deb ataluvchi alohida aniqlashlarning natijalari. \bar{x} -hamma variantlarning o'rtacha qiymati.

Parallel tajribalar soni qancha ko'p bo'lsa, analiz natijalari shuncha aniq bo'ladi, shuning uchun ham IYuPAK tavsiyasiga binoan 5-9 parallel tajriba o'tkazish lozim. Parallel tajribalar soni juda ko'p bo'lganda, olingan natijalarni taqsimot chizmasida tasvirlash o'rtasida maksimumi bo'lgan cho'qqi hosil bo'lishiga olib keladi (3.1-rasm). Cho'qqi qancha simmetrik bo'lsa, olingan natijalar shuncha qayta takrorlanuvchan bo'ladi. Bu hol olingan o'rtacha qiymatning haqiqiy qiymatga yaqinligidan ham dalolat beradi. Bunday taqsimot chizmasi normal taqsimotga (Gauss taqsimotiga) mos deb qaraladi. Agar taqsimot chizmasida bir nechta maksimumlar bo'lsa, o'rtacha qiymatni bunday qiymatlar asosida hisoblab bo'lmaydi.

Shuni ham ta'kidlab o'tish kerakki, o'rtacha qiymatni hisoblashda eng past va eng yuqori chetlashgan qiymatlarni tashlab yubormaslik kerak, aks holda, hisoblangan o'rtacha qiymat qo'pol xatoga aylanib qolishi mumkin. Bundan juda keskin farqianadigan tasodifiy natijalar mustasno. Olingan qiymatlarni oshib borish ketma-ketligida yozish orqali *mediana* (Me) (o'rtaliq qiymat) topiladi.



3.1-rasm. Taqsimot chizmasi.

Masalan, analizda agar 0,69; 0,67; 0,68; 0,71; 0,70; 0,74; 0,72 qiymatlari olingan bo'lsa, ularni oshib borish tartibida 0,67; 0,68; 0,69; 0,70; 0,71; 0,72; 0,74 ketma-ket yozib, medianaga to'g'ri keladigan $Me=0,70$ qiymat topiladi. Agar tajribalar soni n toq bo'lsa, mediana eng o'rtadagi bitta qiymatga (mazkur misol), agar tajribalar soni n juft bo'lsa, mediana eng o'rtadagi ikkita qiymat yig'indisining yarmisiga teng bo'ladi. O'rtacha qiymat bilan mediana orasidagi farq taqsimot chizmasidagi asimmetriya haqida ma'lumot beradi. Bu farq qancha katta bo'lsa, asimmetriya shuncha sezilarli bo'ladi. Tarqoqlik chegarasining boshqa ifodasi sifatida *standart chetlanish* va natijalarning *o'zgarish (variatsiya) ko'lam* (R) qiymatidan foydalanadilar.

O'tkazilgan parallel tajribalar soni cheklangan hol uchun *standart chetlanish* quyidagicha ifodalanadi:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{f}} \quad (3.10)$$

Bunday hisoblangan standart chetlanish (arifmetik o'rtacha kvadratik xato) *tanlanma to'plam* uchundir. Juda ko'p sonli parallel aniqlashlar uchun standart chetlanish ham ushbu formula bilan hisoblanib, bu qiymat σ harfi bilan belgilanadi va *bosh to'plamning standart chetlanishi* deb yuritiladi. Standart chetlanishning kvadrati *dispersiyan*ni tashkil etadi. Tenglamaning maxrajidagi $f=n-1$ qiymat *erkinlik darajasi soni* deyiladi. Standart chetlanish qiymati o'rganilayotgan miqdorning o'zgaruvchanligini to'liq ifodalay olmaydi. Shuning uchun ham *nisbiy standart chetlanish* (variatsiya koeffitsiyenti) hisoblanadi. Bu qiymat turli o'lchov birliklariga ega

bo'lgan to'plamlarning o'zgaruvchanligini taqqoslashga imkon beradi.

Analizda natijalarning qayta takrorlanuvchanligi o'rtacha qiymati, nisbiy standart chetlanishni xarakterlaydi:

$$S_r = S / \bar{X} \quad (3.11)$$

Absolyut va nisbiy standart chetlanish qiymatlari qanchalik kichik bo'lsa, natijalarning takrorlanuvchanligi shunchalik yaxshi va binobarin analiz aniq bajarilgan bo'ladi.

Natijalar o'rtacha qiymatining analiz qilinayotgan modda tarkibidagi komponentning miqdoriga yaqinligi uning aniqligi deyiladi. Analizning aniqlik darajasi, analizning absolyut yoki nisbiy xatosi bilan baholanadi.

Agar bajarilgan analiz natijasida faqat tasodifiy xato qilingan, sistematik xato yo'q deb olsak (analiz tajribali analitik tomonidan, uzoq vaqt sinab ko'rilgan metod bilan, toza reaktivlardan foydalanilgan bo'lsa) bajarilgan ishning aniqligini avvaldan berilgan istalgan analiz soni va standart chetlanishni hisobga olib ehtimollik darajasi bilan avvaldan berilgan natijani hisoblashimiz mumkin.

Agar variantlar turli qiymatlarga ega bo'lsa, o'rtachalashtirilgan standart chetlanish topilishi talab etiladi. O'rtachalashtirilgan standart chetlanish har bir qator uchun hisoblangan o'rtacha qiymatlar yordamida topilgan chetlanishlar: $d_i = (x_i - g)$ asosida quyidagicha hisoblanishi mumkin:

$$s_z = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n) - g}} \quad (3.12)$$

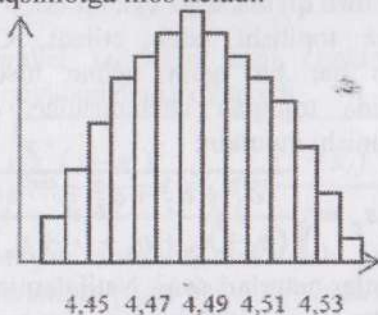
bu yerda g – variantlar qatorlari soni. Natijalarning o'zgaruvchanlik ko'lamini (R) eng katta va eng kichik variantlar orasidagi farq bo'lib, uning ishonchlilik parallel tajribalardan olingan natijalarning tanlanmasiga bog'liq.

Ehtimollar nazariyasida hodisa tushunchasi muhim tushuncha bo'lib, u ro'y beradigan va ro'y bermaydigan voqealarni o'z ichiga oladi. Barcha hodisalar *muqarrar, mumkin bo'lmagan va tasodifiy hodisalarga* bo'linadi. Ma'lum shart-sharoit bajarilganda albatta ro'y beradigan hodisa *muqarrar hodisa* deyiladi. Ma'lum shart-sharoit bajarilganda mutlaqo ro'y bermaydigan hodisa *mumkin bo'lmagan hodisa* deyiladi. Ma'lum shart-sharoit bajarilganda ro'y berishi ham,

ro'y bermasligi ham mumkin bo'lgan hodisa *tasodifiy hodisa* deyiladi. Kuzatilayotgan hodisaning ro'y berishiga imkon beruvchi hollar sonining (m) hamma ro'y berishi mumkin bo'lgan va birgalikda bo'lmagan tajribalarning umumiy soniga (n) nisbati tasodifiy hodisaning ehtimoli deyiladi:

$$P(A) = \frac{m}{n} \quad (3.13)$$

Analizda olingan natijalar muayyan ehtimol bilan normal taqsimotga mos kelishi kerak. Buni tekshirib ko'rish uchun Gauss egri chizig'idan foydalaniladi. Gauss egri chizig'ini tuzish uchun variantlar chastotasi ordinata o'qiga, ularning qiymatlari abssissa o'qiga tiziladi, bunda ularning ko'pchiligi markaziy guruhlariga to'planadi, variatsion qatopning o'rtacha qiymatidan uzoqlashgan sari variantlar soni asta-sekin kamaya boradi. Buni 3.2- rasmdan ko'rish mumkin. Rasmdan ko'rinadiki, abssissa o'qining markaziga (4,49) variantlarning eng ko'p soni to'g'ri kelgan. Undan uzoqlashgan sayin variantlar chastotasi kamayib borgan. Bu qiymatlarning koordinata sistemasidagi holati simmetrik bo'lsa, taqsimot normal taqsimotga mos keladi.



3.2-rasm. Variatsiyalar taqsimoti

Natijalarning Gauss egri chizig'i chegarasiga mos kelishini tekshirib ko'rish uchun t taqsimotdan foydalanish qulay. f qiymat cheksizlikka intilganda t taqsimot (Styudent koeffitsiyenti) normal taqsimotga aylanadi.

Agar qandaydir x tasodifiy miqdor $-\infty$ dan $+\infty$ gacha bo'lgan barcha qiymatlarni qabul qila olsa, bu miqdor ehtimolining zichligi

$$p_x = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} \quad (3.14)$$

bo'ladi, bu yerda \bar{x} – variantlarning o'rtacha arifmetik qiymati; $e=2,71828$ (natural logarifm asosi); σ – bosh to'plam uchun standart chetlanish; $\pi=3,14159$. Normal taqsimot qonuni statistikada muhim ahamiyatga ega. Uzluksiz variatsiyali juda ko'p empirik taqsimotlar normal taqsimotga yaqinlashadi. Normal taqsimotda o'rtacha qiymat son jihatdan medianaga teng. Taqsimotning o'rtasidan uzoqlashish bilan egri chiziq pasayib boradi, demak, katta farqlar kichiklariga qaraganda kamdir. t taqsimot (3.1-jadval) asosida maksimal xato (t_s) va ishonchlilik oralig'i hisoblanadi:

Matematik statistika qonunlari, aniqlanilayotgan komponentning haqiqiy qiymati, topilgan o'rtacha qiymatni qaysi ehtimollik chegarasida bo'lishligini ko'rsatuvchi quyidagi formulalarni hisoblab chiqish imkonini beradi:

$$X_{\text{past}} = \bar{X} - t_{p,n} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (3.15)$$

$$X_{\text{yuqori}} = \bar{X} + t_{p,n} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (3.16)$$

3.1-jadval

Muqarrarlik mezonini aniqlash uchun t taqsimlanish qiymatlari jadvali (Styudent koeffitsiyenti)

$f=n-1$	$P=0,95$	$P=0,98$	$P=0,99$	$P=0,999$
1	12,71	31,821	63,630	633,20
2	4,30	6,965	9,925	31,60
3	3,18	4,541	5,484	12,94
4	2,78	3,747	4,604	8,61
5	2,57	3,365	4,032	6,86
6	2,45	3,143	3,707	5,96
7	2,36	2,998	3,499	5,40
8	2,31	2,896	3,335	5,04
9	2,26	2,821	3,256	4,78
10	2,23	2,764	3,169	4,59
20	2,09	2,528	2,845	3,85
30	2,04	2,457	2,750	3,64

Bunda X_{past} va X_{yuqori} ehtimollik oralig'ining pastki va yuqori chegaralari. S-standart chetlanish, n-takroriy qilingan analizlar soni, $t_{p,n}$ -Styudent koeffitsiyenti. $t_{p,n}$ takroriy qilingan n analiz va berilgan P ishonchlilik ehtimolligining funksiyasidir.

Bundan ko'rinadiki, ishonchlilik oralig'i 2ts qiymatga teng bo'lar ekan. Usulning yoki analizning aniqligi qancha yuqori bo'lsa, s qiymat shuncha kichik va, demak, ishonchlilik oralig'i shuncha tor bo'ladi. Shuni ta'kidlash o'rinliki, t taqsimotning qiymati *ishonchlilik ehtimoliga* (P) bog'liq.

n ning kamayishi va p ning 1 ga yaqinlashishi bu koeffitsiyentni oshirib yuboradi. (3.15) va (3.16) formulalarning qiymati ishonchlilik chegarasi, ularning oralig'i esa ishonchlilik intervali deyiladi. $r=1$ bo'lsa topilgan natija komponentning haqiqiy qiymati 0-100 % oralig'ida bo'ladi deb aniq ishonch bilan aytish mumkin. P kamayganda ishonchlilik chegarasi torayib boradi.

Demak, metodning ishonchlilik chegarasi ΔX quyidagiga teng: $\Delta X = t_{p,n} \frac{S}{\sqrt{n}}$ bo'lsa, u holda analiz uchun olingan moddaning haqiqiy qiymati 100ta parallel aniqlashlarning 95 tasida $\bar{X} \pm \Delta X$ oralig'ida bo'ladi.

Ishonchlilik ehtimoli qancha katta deb olinsa, t qiymat kam sonli tajribalar uchun shuncha katta bo'ladi, ko'p sonli tajribalar uchun esa t qiymatlar kichik bo'ladi. Ishonchlilik ehtimolligi P olingan natijalarning qancha qismi Gauss egri chizig'i chegarasiga to'g'ri kelishini ko'rsatadi. Ko'pincha analitik hisoblashlarda P qiymat 0,95 deb olinadi, ya'ni olingan natijalarning 95 % qismi Gauss egri chizig'i chegarasiga tushadi, deb hisoblanadi. Agar olingan natijaga bo'lgan talab oshirilsa, P qiymatni 0,98, 0,99 yoki 0,999 olish mumkin, bunda t taqsimotning qiymati oshadi (3.1-jadval) va, demak, *ishonchli oraliq* ham kengayadi. Ishonchli oraliq qancha keng bo'lsa, natijalar shuncha tarqoq va ularning qayta takrorlanuvchanligi yetarli emas, deb hisoblanadi.

Demak, xulosa qilib aytganda analiz natijalarini matematik statistika metodlari yordamida qayta hisoblash natijalari 3.2 jadval tarzida analizning oxirida keltiriladi.

3.2-jadval

Analiz natijalarini matematik statistika metodi yordamida qayta hisoblash

No	X_i	\bar{X}	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	S_r	ΔX
1.							
2.							
3.							
4.							
5.							

3.8. Statistik tekshirish usullari

Matematik statistika usullari natijalarni tekshirish asosida xatolarni baholash, analiz usuli va sxemasini tanlash imkonini beradi. Bunday masalani hal qilish uchun Fisher (F) mezonidan

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (3.17)$$

foydalaniladi. Analiz uchun usul va sxema tanlash maqsadida F -mezondan foydalanganda bir obyektning analiz qilishning ikki usuli dispersiyalari olinib, f_1 va f_2 erkinliklar darajalari uchun hisoblanadi. Hisoblangan F qiymat (doimo katta dispersiya – s^2 , suratga, kichik dispersiya – s^2_2 esa maxrajga qo'yiladi) jadvaldagsidan (3.3-jadval) kichik bo'lsa, shu shartni ta'minlagan usul tanlanadi.

3.3-jadval

$P=0,95$ ishonchlilik ehtimoli uchun F funksiya qiymatlari

f_2	1	2	3	4	5	6	12	24
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	18,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6
	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5

Bunday masalalarni hal qilishda Bartlet (χ^2) va t mezonlardan ham foydalaniladi. χ^2 – mezon asosida ehtimollik yoki takrorlanuvchanlik orqali ifodalangan natijalarning nazariy qiymatlarga mosligini tekshirish juda qulaydir. Buning uchun

$$\chi^2 = \sum \frac{(f_i - F_i)^2}{F_i} \quad (3.18)$$

(bu yerda f_i – kuzatilgan takrorlanuvchanlik; F_i – kutilgan takrorlanuvchanlik) hisoblanadi.

Matematik statistika usullari yordamida qo‘pol xatoni (Q) ham aniqlash va baholash mumkin. Buning uchun

$$Q = \frac{x_c - x}{p} \quad (3.19)$$

hisoblanadi. Bu yerda x_c va x – shubhali ajralib turgan va unga qo‘shni qiymatlar. Agar hisoblangan Q qiymat jadvaldagsidan katta bo‘lsa, qo‘pol xatoning mavjudligiga shubha yo‘q; hisoblangan Q qiymat jadvaldagsidan kichik bo‘lsa, qo‘pol xato mavjud emas.

3.9. Dispersion analiz

Xatolarning manbalari bittadan ko‘p bo‘lsa, dispersion analizdan foydalaniladi. Bunda analizga ta‘sir etuvchi har bir omilning ta‘sir ulushini va ularning analitik belgining o‘zgaruvchanligiga har tomonlama ta‘sirini aniqlash talab etiladi. Bu analiz jarayonida belgining hisobga olingan va olinmagan turli omillar ta‘siridan umumiy, xususiy (tadqiqotchi hisobga olgan omillar ta‘siridan kelib chiqadigan) va qoldiq (tadqiqotchiga noma‘lum sabablarga ko‘ra kelib chiqadigan) dispersiyani ifodalovchi ma‘lumotlar hosil bo‘ladi. Misol tariqasida biror eritma titrining T analitiklar tomonidan n o‘rnatilishi olinsa, usulga xos tasodifiy xatolardan tashqari tarqoqlikning asosiy manbasi turli analitiklar bo‘lib, bu manba uchun dispersiyani hisoblash maqsadga muvofiqdir. Agar kuzatishlar qatorlari $j=1, 2, n$, va $i=1, 2, \dots, k$ berilgan bo‘lsa, umumiy o‘rtacha

$$N = kn \quad (3.20)$$

kuzatish uchun \bar{x} va \bar{x}_i uchun quyidagini yozish mumkin:

$$x_{ij} - \bar{x} = (x_{ij} - \bar{x}_i) + (\bar{x}_i - \bar{x}) \quad (3.21)$$

Tenglikning har ikkala tomonini kvadratga ko'tarib va ularning i va j qatorlar bo'yicha yig'indilari topilsa:

$$\sum (x_{ij} - \bar{x})^2 = \sum (x_{ij} - \bar{x})^2 + \sum (x_{ij} - \bar{x})^2 \quad (3.22)$$

Ushbu (3.22) tenglamaning chap tomoni umumiy o'rtachadan ayrim chetlanishlarning kvadratlarini qo'shish asosida olingan kvadratlar yig'indisidir (S). Hisoblashlarni soddalashtirish uchun quyidagi ayniyatdan foydalanish mumkin:

$$S = \sum (x_{ij} - \bar{x})^2 \equiv \sum x_{ij}^2 - \frac{\sum x_{ij}}{N} \quad (3.23)$$

Yuqoridagi (3.22) tenglamaning o'ng tomonidagi had to'plamlar bo'yicha umumiy o'rtacha qiymatdan ayrim chetlanishlarning kvadratlarini qo'shish asosida olingan to'plamlararo kvadratlar yig'indisidir (S_b). Bu qiymat

$$S_b = n \sum (x_i - \bar{x})^2 \equiv \sum \left(\frac{\sum x_i^2}{n} - \frac{\sum \bar{x}_i^2}{N} \right) \quad (3.24)$$

(3.22) tenglamaning o'ng tomonidagi birinchi had to'plamlararo kvadratlar yig'indisi (S_w) bo'lib, S dan S_b ni ayirish orqali hosil qilinadi:

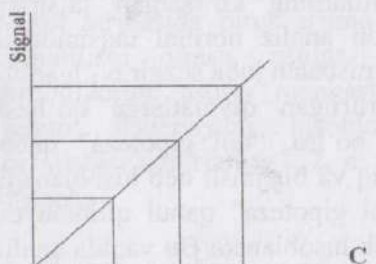
$$S_w = S - S_b \quad (3.25)$$

Barcha variantlar qiymatlaridan olingan umumiy s^2 dispersiyadan turli hisobga olingan omillar ta'siridan kelib chiqadigan s_f^2 va tasodifiy sabablarga ko'ra kelib chiqadigan s_t^2 dispersiyalar ajratib olinadi, so'ngra ular (s_f^2 va s_t^2) taqqoslanadi. Shu asosda variantlarga turli omillarning ko'rsatgan ta'sirlari farqlanadi va baholanadi. Dispersion analiz normal taqsimotdan chetga chiqadigan har qanday xatoga nisbatan juda sezgir bo'lganligi uchun uni tegishli tartibda o'zgartirilgan qiymatlarga qo'llash mumkin. Agar $F_{his} < F(P, f_1, f_2)$ bo'lsa, "nol gipoteza" qabul qilinadi. Bunday holatda natijalar aniq va bir jinsli deb hisoblanadi. Agar $F_{his} > F(P, f_1, f_2)$ bo'lsa, "nol gipoteza" qabul qilinmaydi, natijalar noaniq va bir jinsli emas, deb hisoblanadi. Bu vaqtda analiz usulining xatosi turli xususiy xatolardan iborat bo'ladi. Ularni xatolar taqsimoti qonuni asosida qo'shib, yangi analiz usulini ishlab chiqish yoki mazkur analiz usulini dastlabki bosqichidan boshlab

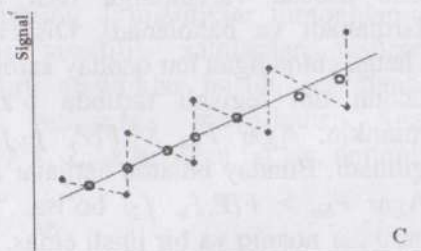
takomillashtirish mumkin. Buning uchun xususiy xatolarni va ularning sabablarini aniqlash talab etiladi. Xatolarning sabablari aniqlangandan so'ng dispersion analiz yordamida ularning oldi olinadi. Buning uchun namuna bir necha qismlarga bo'linib, ularning har biri bir necha tekshirishdan o'tkaziladi. Bularning har biri yana parallel tekshirishlarga bo'linadi. Xatolarning oldini olishda har bir analizning boshlanishi juda muhimdir.

3.10. Regression va korrelyatsion analiz

Darajalash chizmalari bilan ishlaganda regression analizdan foydalaniladi. Analitik kimyoda olingan natijalarning o'zaro bog'liqligini aniqlash va uni ifodalash juda muhim hisoblanadi. Ayniqsa, darajalash chizmalari (3.3-rasm) bilan ishlashda buning ahamiyati katta. Ko'pincha bir necha yoki ko'proq o'zgaruvchilarning bog'liqligini baholash uchun regression analizdan foydalaniladi. Shuningdek, regression analiz chizmalarni o'tkazishda ham muhim ahamiyatga ega. Regressiya chizig'ini nuqtalar tarqoqligi juda katta bo'lganda regression analiz amalga oshiriladi (3.4-rasm). Bu usulda nuqtalar tutashtirilgandan so'ng ular orasidagi masofa ikkiga bo'linadi va yangi nuqtalar hosil qilinadi. Yangi hisoblangan nuqtalar tutashtirilganda to'g'ri chiziq hosil bo'lsa, shu chiziq analitikni qanoatlantirishi mumkin. Agar yangi hosil qilingan nuqtalar ham to'g'ri chiziq o'tkazishga yaroqsiz bo'lsa, bu yangi nuqtalar yana tutashtiriladi. Ular oralig'i teng ikkiga bo'linib, yana yangi nuqtalar hosil qilinadi.



3.3-rasm. Darajalash chizig'i



3.4-rasm. Regressiya chizig'i

Yangi hosil qilingan nuqtalar to'g'ri chiziqqa tutashtiriladi. Bu amal oqibatda to'g'ri chiziq hosil bo'lmaguncha davom ettirilib, regressiya chizig'i o'tkazishga erishiladi. Agar tajribaviy nuqtalar soni juda ko'p bo'lsa, kanal usulidan foydalanish qulay. Bu usulda barcha nuqtalar chegarasi to'g'ri chiziqlar bilan belgilanib olingandan so'ng, ularning o'rtasi topiladi va regressiya chizig'i o'tkaziladi.

Regression analiz eng kichik kvadratlar usuliga asoslangan. Odatda o'zgarmas qiymatlar x va o'zgaruvchan qiymatlar y bilan belgilanadi. Har bir o'zgarmas x qiymat uchun normal bog'langan tasodifiy y qiymat bo'lishi kerak. Shuning uchun ham har bir x qiymat uchun ko'plab y qiymatlar mavjud bo'ladi. Shuningdek, oldindan ikkita tasodifiy qiymatning o'zaro bog'liqligi ma'lum bo'lmazligi mumkin. Uni tekshirish uchun korrelyatsiyadan foydalanadilar. Regression analizga zid ravishda korrelyatsiyani hisoblashda har ikkala o'zgaruvchi xatolar bilan bir xil darajada bog'langan bo'ladi. Eng kichik kvadratlar usuli yordamida konstantalar aniqlanadi. Buning uchun o'zgaruvchilar orasidagi chiziqli bog'lanishdan foydalaniladi. Chiziqli bog'lanish

$$Y = a + bx \quad (3.26)$$

tarzda tasvirlanadi va undagi a va b larni aniqlash talab etiladi. Bunda o'lgangan y_i va tenglama bo'yicha hisoblangan Y_i qiymatlar orasidagi farq mumkin qadar kichik bo'lsin. Bu masalalarni chizma va hisoblash usullari yordamida hal qilish mumkin. O'zaro bog'liq qiymatlar juftlari x_i va y_i qiymatlar bo'lganda:

$$\begin{cases} y_1 = a + bx_1 \\ \dots\dots\dots \\ y_n = a + bx_n \end{cases} \quad (3.27)$$

tenglamalar tuziladi va ularning chap tomonida o'lgangan, o'ng tomonida esa hisoblangan qiymatlar joylashadi. Ushbu ikki tur qiymatlar orasidagi farq xatoni belgilaydi. Agar kvadratlar summasi

$$\Sigma(y_i - Y_i)^2 = \Sigma(y_i - a - bx)^2 \quad (3.28)$$

minimal bo'lsa, o'lgangan va hisoblangan qiymatlar o'zaro mos keladi, deyish mumkin. Tegishli matematik amallarni bajargandan so'ng konstantalar va oldin o'lgangan qiymatlar dispersiyasi quyidagi formulalar yordamida hisoblanishi mumkin:

$$b = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad a = \frac{y_i - b \sum x_i}{m}; \quad s_o^2 = \frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{m - 2} \quad (3.29)$$

va keyin baholangan konstantalar uchun dispersiyalar $f=m-2$ erkinlik darajasi uchun hisoblanadi:

$$s_o^2 = \frac{m s_o^2}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad \text{Ba} \quad s_o^2 = \frac{s_b^2 \sum x_i^2}{m} \quad (3.30)$$

Hisoblangan konstantalar dispersion analiz yordamida tekshiriladi va baholanadi. Tasodifiy xatolar kichik bo'lsa, x va y qiymatlarning o'zaro bog'liqligini aniqlash osondir. Buning uchun korrelyatsiya koeffitsiyenti r baholanadi:

$$r = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][\sum y_i^2 - (m \sum y_i)^2]}} \quad (3.31)$$

Ushbu hisoblangan qiymat jadvaldagi $m-2$ erkinlik darajasi uchun olingan qiymat bilan taqqoslanadi.

Agar u jadvaldagi qiymatdan katta bo'lsa, tekshirilayotgan qiymatlar orasida bog'liqlik mavjud, deb hisoblanadi.

3.11. Analizning to'g'riligini baholash usullari

Agar sistematik xatolarning oldini olish mumkin bo'lsa, analizning to'g'riligini baholash mumkin, analizning to'g'riligini hisoblash asosida esa baholab bo'lmaydi. Ko'pincha, to'g'rilikni baholash uchun tajribaviy usullardan foydalaniladi. Bunday usullar qatoriga analizni ikki yoki undan ortiq usullar yordamida o'tkazish, standartlar, qo'shimchalar, analiz uchun olingan namuna miqdorini o'zgartirish va boshqalarni kiritish mumkin. 1) *Tahlilni ikki yoki undan ko'proq usullar yordamida o'tkazib*, har bir usulda olingan natijalar taqqoslanadi. Olingan natijalar bir xil yoki yaqin bo'lsa, natija to'g'ri hisoblanadi. 2) *Standart namunalar* maxsus davlat standartlari asosida ishlab chiqarilgan, tarkibi aniq namunalardir. Tekshiriladigan modda miqdori standart namunani tekshirish natijasi bilan solishtiriladi. Agar har ikkala natija mos kelsa, usul va metodika aniq, olingan natija esa to'g'ri deb hisoblanadi. Tekshiruvchi ixtiyorida davlatning maxsus standartlari asosida tayyorlangan standart namunalar (etalonlar) bo'lmasa, ularni laboratoriya sharoitida tayyorlash va shahodatlash zarurati tug'iladi. Etalon namunalar tayyorlash uchun tegishli moddaning tozaligi

yuqori, tarkibi aniq bo'lgan nusxalaridan foydalaniladi. Masalan, "o'ta toza", "maxsus toza", "kimyoviy toza", "analiz uchun toza" singari nusxalaridan foydalanish mumkin. Tayyorlangan namuna alohida aniqlikka ega usullardan bir nechasi yordamida shahodatlanadi. 3) *Qo'shimchalar usulida* bir necha parallel tajribalar o'tkaziladi va har bir tajriba uchun olingan namunaga tekshiriladigan moddadan aniq har xil miqdorlarda qo'shiladi. Har bir namuna analiz qilingandan so'ng qo'shimchalar farqi asosida to'g'rilik baholanadi. Masalan, temir (III) oksidi namunasini analiz qilganda analiz natijasiga ko'ra uning massasi 0,2378 g ekanligi aniqlangan, shuncha namunaga 0,1000g Fe_2O_3 qo'shimchasi qo'shilgandan so'nggi analizda 0,3375 g natija olingan bo'lsa, analiz natijalari orasida farq 0,0997 g ni tashkil etadi, bu qo'shilgan 0,1000 qiymatga juda yaqindir. Demak, usulning to'g'riligi yetarli ekan. 4) *Analiz uchun olinadigan namuna massasini o'zgartirib turish* asosida ham to'g'rilikni baholash mumkin. Masalan, analiz uchun 5, 10, 15 ml namuna eritmasidan olib, ularni alohida-alohida analiz qilganda olingan natijalar mutanosib o'zgarsa, usul (metodika) to'g'ri, deb qabul qilinishi mumkin. Tahlilning to'g'riligi va qayta takrorlanuvchanligini oshirish uchun qo'llaniladigan asboblari, reaktiv va eritmalar, laboratoriya metrologik shahodatlangan bo'lishi, tahlilchi yetarli malakaga ega bo'lishi, toza va yaroqli reaktivlar ishlatilishi, idishlar va o'lchov vositalari toza va shahodatlangan bo'lishi, xona imkoni boricha kamroq tebranishi kerak. Har qanday ko'rsatiladigan analitik xizmat metrologik baholangan bo'lishi zarur.

3.12. Aniqlash va aniqlashning pastki va yuqorigi chegaralari

Usul va reaksiyalarning aniqlash va aniqlash chegaralari tasodifiy qiymatlar taqsimoti orqali tushuntirilishi mumkin. *Aniqlash chegarasi* ($S_{min,P}$) – tarkibiy qismning belgilangan ishonchlilik ehtimoli bo'yicha topilishi mumkin bo'lgan eng kam miqdoridir. Bu sifatli kattalik bo'lib, u minimal konsentratsiya yoki minimal miqdor (m_{min}) tushunchasi bilan ham ifodalanadi. Shuningdek, u minimal analitik signal bilan ham aks ettirilishi mumkin, bu signal salt tajribaning signalidan sezilarli farq qilishi kerak. Miqdoriy analizda *aniqlashning pastki va yuqorigi chegaralari* ishlatiladi. *Aniqlashning yuqorigi chegarasi* ($m_{yu,c_{yr}}$) berilgan tarkibiy

qismning aniqlanishi mumkin bo'lgan eng ko'p miqdoridir. Bu qiymat tegishli oraliq yoki analitik signalni o'lchashning aniqligi bilan cheklanishi mumkin. Ko'pchilik hollarda *aniqlashning pastki chegarasi* bilan ish ko'riladi. *Aniqlashning pastki chegarasi* (m_p, c_p) – berilgan moddaning tanlangan metodika yordamida aniqlanishi mumkin bo'lgan eng kam miqdoridir.

3.13. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. Kimyoviy analizning qanday asosiy bosqichlarini bilasiz?
2. Analitik kimyoda ishlatiladigan eritmalarning konsentratsiyalari qanday ifodalanadi?
3. 0,1 M (500 ml), 0,1 N (200 ml) va 10 % lik (50 g) H_2SO_4 eritmalarini tayyorlash uchun zichligi 1,84 g/ml bo'lgan 98 % lik kislotadan necha ml dan olish talab etiladi?
4. Tekshiriladigan modda va analiz usuli va sxemasini tanlash nimalarga asoslangan?
5. Analitik usul va reaksiyalarning selektivligi va sezgirligi nima?
6. Analiz usulining aniqligi, qayta takrorlanuvchanligi va to'g'riligi nima?
7. Analizning tezkorligi va tannarxining qanday ahamiyati bor?
8. Analizning mutlaq (etalonsiz) va nisbiy usullari haqida nimalarni bilasiz?
9. Musbat va manfiy xatolar deb qanday xatolarga aytiladi?
10. Doimiy va mutanosib xatolar nima?
11. Analitik kimyoda qanday xatolar uchraydi? Sistematik va tasodifiy xatolar deganda nimani tushunasiz? Ularning oldini olish mumkinmi?
12. Analitik belgi (signal) nima va u qanday ma'lumotlarni berishi mumkin?
13. O'lchashning qanday usullari va vositalarini bilasiz? O'lchash natijalarining haqiqiyligini qanday ta'minlash mumkin?
14. Analiz natijalarini statistik ishlashda o'rtacha qiymat, chetlanish, dispersiya, standart chetlanish qanday hisoblanadi?
15. Normal, t va F taqsimotlarning qanday statistik ahamiyati bor?

16. Regression va korrelyatsion analiz qanday maqsadlarda qo'llaniladi?

17. Eng kichik kvadratlar usulining mohiyati va qo'llanilishini aytib bering.

18. Analiz natijasida quyidagi qiymatlar olingan bo'lsa, $n=6$ uchun standart chetlanish va ishonchlilik chegaralarini aniqlang.

1-tajriba	2-tajriba	3-tajriba	4-tajriba	5-tajriba
4,54; 4,55;	4,54; 4,55;	6,76; 6,75;	7,86; 7,85	11,12; 11,13;
4,53; 4,57;	4,55; 4,56;	6,77; 6,74;	7,88; 7,85;	11,11; 11,09;
4,56; 4,55.	4,54; 4,57.	6,78; 6,75	7,89; 7,84	11,10; 11,12

19. Oldingi masalada keltirilgan qiymatlar uchun foiz xatolarni hisoblang.

20. Natijalarning to'g'riligi va qayta takrorlanuvchanligi nima?

21. Aniqlash chegarasi, miqdoriy aniqlashlarning quyi va yuqori chegaralari deganda nimalarni tushunasiz?

22. To'g'rilikni baholashning standart namunalar usuli nimaga asoslangan? Standart namunalar qanday tayyorlanadi? Standart namunalarni shahodatlash usullarini aytib bering.

23. Kaliy permanganat eritmasining molyarligini o'rnatish uchun standart o'rnatuvchi sifatida toza kaliy yodid va mishyak (III) oksid ishlatilganda quyidagi natijalar olingan: Har bir qator uchun standart chetlanishni baholang. Usullardan biri boshqasidan farqlimi? Ikki usulda aniqlangan molyarliklar o'zaro farqlimi?

KJ bo'yicha molyarlik	As_2S_3 bo'yicha molyarlik	KJ bo'yicha molyarlik	As_2S_3 bo'yicha molyarlik
0,44109	0,44118	0,44128	0,44117
0,44125	0,44122	0,44119	0,44124
0,44107	0,44127	0,44112	0,44122

24. Analiz obyekti va maqsadiga ko'ra metrologik baholash usullariga qanday talablar qo'yiladi?

25. Analiz natijalarining qayta takrorlanuvchanligi va to'g'riligini oshirishning qanday usullarini bilasiz?

26. Analitik xizmatni metrologik ta'minlash, asbob, vosita va laboratoriyalarni metrologik shahodatlash uchun nima qilinadi?

27. Kumush tanga analiz qilinganda, uning tarkibidagi kumushning massa ulushi 90,04; 90,06; 89,98; 89,89; 89,96; 90,07; 90,03 % ekanligi ma'lum bo'ldi. Aniqlashning standart chetlanishi va $R=0,95$ bo'lgan hol uchun ishonchlilik chegarasi topilsin.

28. Eritmadagi misni aniqlaganda quyidagi natijalar (g/l) olingan bo'lsa, analizning standart chetlanish va ishonchlilik chegarasi ($P=0,95$) qiymatlari aniqlansin: $5,3 \cdot 10^{-3}$, $5,5 \cdot 10^{-3}$, $5,7 \cdot 10^{-3}$, $4,96 \cdot 10^{-3}$, $5,8 \cdot 10^{-3}$, $5,4 \cdot 10^{-3}$, $5,3 \cdot 10^{-3}$.

29. Tuproqdagi marganetsning miqdorini aniqlashda quyidagi natijalar (%) olingan bo'lsa, analizning standart chetlanish va ishonchlilik chegarasi ($P=0,95$) qiymatlari aniqlansin: $5,1 \cdot 10^{-2}$, $5,0 \cdot 10^{-2}$, $5,4 \cdot 10^{-2}$, $4,9 \cdot 10^{-2}$, $5,3 \cdot 10^{-2}$, $5,1 \cdot 10^{-2}$, $5,2 \cdot 10^{-2}$.

30. Beshta ferromarganets qotishmasi analiz qilinganda, namunalardagi marganetsning massa ulushlari quyidagicha bo'lsa, aniqlashning standart chetlanishi va medianasi baholansin: a) 21,78, 21,80, 20,98, 21,76, 21,59; b) 21,56, 21,58, 21,59, 21,49, 21,65; v) 21,48, 21,50, 21,53, 21,39, 21,47; g) 21,54, 21,53, 21,46, 21,51, 21,50; d) 21,37, 21,39, 21,46, 21,38, 21,50; ye) 21,36, 21,49, 21,43, 21,46, 21,44.

31. Topaz analiz qilinganda, uning tarkibidagi alyuminiy oksidining massa ulushi: 53,98, 53,96, 53,99, 54,17, 54,08, 54,65 % ekanligi aniqlangan bo'lsa, oxirgi natija qo'pol xatomi?

32. Namuna tarkibidagi sulfatning massa ulushi 15,54, 15,49, 15,51, 15,53, 16,68 % ekanligi aniqlangan bo'lsa, oxirgi natija qo'pol xatomi?

33. Xlorli ohak tarkibidagi aktiv xlorning massa ulushi 37,13, 37,11, 37,18, 37,46, 37,35 % ekanligi baholangan. Bosh to'plam ($n=50$) uchun o'rtacha qiymat 37,05 % bo'lsa, tanlanma va bosh to'plamlar o'rtachalari orasida sezilarli farq bormi?

34. Sut tarkibidagi yog'ning miqdorini aniqlashda quyidagi natijalar olingan bo'lsa, aniqlashning standart chetlanish, ishonchlilik chegarasi, mediana qiymatlari, qo'pol xato bor yoki yo'qligi, mutlaq va nisbiy xato qiymatlari hisoblansin:

Variantlar							
A	B	B	Г	Д	E	Е	И
3,56	3,54	3,43	3,39	3,67	3,49	3,56	3,78
3,53	3,53	3,45	3,38	3,65	3,52	3,57	3,79
3,68	3,51	3,48	3,46	3,71	3,57	3,53	3,86
3,47	3,49	3,41	3,37	3,72	3,53	3,52	3,76
3,54	3,60	3,29	3,35	3,64	3,54	3,61	3,69
3,42	3,46	3,33	3,28	3,49	3,19	3,60	3,72

4. KIMYOVIY MUVOZANAT, ASOSIY TURLARI

Tayanch iboralar: kimyoviy muvozanatning asosiy turlari, elektrolitlarning eritmadagi aktivligi, aktivlik koeffitsiyenti, ion kuchi, Debay-Gyukkel qonunlari, massalar ta'siri qonuni, termodinamik muvozanat konstantasi, konsentratsion muvozanat konstantasi, shartli muvozanat konstantasi

Kimyoviy muvozanatning asosiy turlari kislota-asosli muvozanat, kompleks birikmalar eritmalarida muvozanat, Oksidlanish-qaytarilish muvozanati, qiyin eruvchan birikmalar hosil qilish muvozanatlarini o'z ichiga oladi

4.1. Elektrolitlarning eritmadagi aktivligi

Eritilgan moddaning **analitik** va **muvozanat** konsentratsiyalarini farqlash lozim.

Analitik konsentratsiya – eritilgan moddaning umumiy konsentratsiyasi (C).

Muvozanatdagi konsentratsiya – eritilgan modda ma'lum shaklining konsentratsiyasi ($[]$), kvadrat qavslar *molyar konsentratsiyaning* belgisidir.

Ionlarning effektiv konsentratsiyasi, odatda, uning haqiqiy muvozanat konsentratsiyasidan kichik bo'ladi. Effektiv konsentratsiya **aktivlik** deyiladi.

Masalan 0,1 n HCl da H^+ va Cl^- ionlarining muvozanat konsentratsiyasi 0,1 g-ion/l, bu ionlarning aktivliklari esa, har bir 0,081 g-ion/l ga teng va quyidagicha belgilar bilan yoziladi: $[H^+] = [Cl^-] = 0,1 \text{ g-ion/l}$;

$a_{H^+} = a_{Cl^-} = 0,081 \text{ g-ion/l}$, ya'ni 0,1 n li HCl eritmasi o'zini eritmada 0,081 g-ion/l dek tutadi.

Aktivlik bu eritmaning ideal eritma emasligi o'lchovidir. Aktivlik hisoblangan yordamchi termodinamik funksiyadir, bu kattalikni termodinamik tenglamalardagi konsentratsiya o'rniga qo'ysak, ideal sistemalar uchun bo'lgan tenglamalarni real eritmalar uchun qo'llash imkonini beradi. Bunda asosiy sabab elektrostatik kuchlardir, lekin boshqa effektlarning oz bo'lsada ta'siri bo'ladi.

Elektrostatik kuchlar – zaryadlangan zarrachalar, ya'ni ionlardir.

Aktivlik muvozanat konsentratsiyasi bilan quyidagi tenglama orqali bog'langan:

$$a=f [] \quad (4.1)$$

bu yerda f – aktivlik koeffitsiyenti, o'lchovsiz kattalik.

Aktivlik koeffitsiyenti ion zaryadi (Z) va ion kuchining (μ) funksiyasidir:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (Z_i^2) \quad (4.2)$$

Ion kuchi kichik bo'lgan eritmalarida elektrostatik kuchlar kichik bo'ladi, shuning uchun $f=1$, $a=[]$.

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

Bir valentli ionlar uchun $\mu=0,05$ bo'lganda

$$\lg f = -0,5 \cdot Z^2 \sqrt{\mu} \quad (4.3)$$

Ikki valentli ionlar uchun $\mu=0,01$

Uch valentli ionlar uchun $\mu=0,005$

Aktivlik koeffitsiyentini eritmaning osmotik xossalari (osmotik bosim, muzlash temperaturasi, qaynash temperaturasi, bug' qovushqoqligi), elektr yurituvchi kuchlari (e.yu.k.) va boshqa xossalardan tajriba yo'li bilan aniqlanadi.

(4.3) tenglama – Debay-Gyukkelning chekli qonuni deyiladi. Ion kuchi katta (0,1) bo'lgan eritmalar uchun (bir valentli ionlar uchun)

$$\lg f = -0,5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \quad (4.4)$$

(4.4) – Debay-Gyukkelning kengaytirilgan qonuni deyiladi (koeffitsiyentlar ma'lumotnomada keltiriladi).

4.2. Massalar ta'siri qonuni

Deyarli barcha kimyoviy reaksiyalar qaytar bo'ladi, lekin ular bir-biridan qaytarlik darajasi bilan farq qiladi.



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

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

Muvozanat qaror topgach, to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligi bir-biriga teng bo'ladi, ya'ni:

$$V_{A,B} = V_{C,D}$$

tegishli qiymatlar o'rniga qo'yilsa:

$$k_1 \cdot a_A^m \cdot a_B^n = k_2 \cdot a_C^p \cdot a_D^q$$

bo'ladi. Bundan

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

bu yerda K_T – termodinamik muvozanat konstantasi

$$\frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = K_T \quad (4.5)$$

K_T moddalar tabiati va temperaturaga bog'liq bo'ladi.

Agar (4.5) tenglamadagi hamma moddalar aktivliklari (4.1) tenglamadagi [] va f bilan almashtirilsa:

$$K_T = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} = K_C \cdot F, \quad \text{bunda } K_C = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (4.6)$$

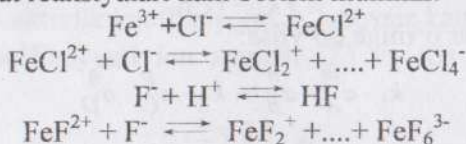
$$F = \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} \quad (4.7) \quad K_C = \frac{K_T}{F}$$

K_C – konsentratsion muvozanat konstantasi. K_C – reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiati va temperaturaning funksiyasi bo'libgina qolmay, balki ion kuchining ham funksiyasidir. Agar $\mu \rightarrow 0, f \rightarrow 1$, u holda $K_C \rightarrow K_T$ bo'ladi.

Ayrim hollarda K_T ni tajriba yo'li bilan, ya'ni eritma ion kuchining nolga teng bo'lgan qiymati bilan K_C ni ekstrapolyatsiya qilib aniqlash mumkin.

Agar eritmada asosiy reaksiya komponentlaridan tashqari yonaki reaksiyaga kirishuvchi begona moddalar ham ishtirok etsa va bu begona moddalar asosiy reaksiya komponentlari bilan raqobat reaksiyasiga kirishsa, u holda sistemada muvozanat holati har bir kimyoviy reaksiyaning muvozanat holatiga kelgandan keyingina sodir bo'ladi.

Masalan, $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightarrow \text{FeF}^{2+}$ asosiy reaksiya HCl li eritmada borayapti deylik. U holda sistemada asosiy reaksiya bilan birgalikda quyidagi raqobat reaksiyalari ham borishi mumkin:



Muvozanat paytida fluor bilan bog'lanmagan temir eritmada quyidagi ko'rinishlarda bo'lishi mumkin:



fluor esa F^- va HF holida bo'ladi. Undan tashqari FeF_2^+ dan FeF_6^{3-} gacha.

Asosiy reaksiya komponentlarining muvozanatdagi konsentratsiyalarini quyidagi tenglik orqali ifodalash mumkin:

$$\begin{aligned}[\text{Fe}^{3+}] &= C_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Fe}} & C_{\text{Fe}} &= [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeCl}^{2+}] + \dots + [\text{FeCl}_4^-] \\ [\text{F}^-] &= C_{\text{F}} \gamma_{\text{F}} & C_{\text{F}} &= [\text{F}^-] + [\text{HF}] \\ [\text{FeF}^{2+}] &= C_{\text{FeF}} \gamma_{\text{FeF}} & C_{\text{FeF}} &= [\text{FeF}^{2+}] + \dots + [\text{FeF}_6^{3-}]\end{aligned}$$

bu yerda γ_{Fe} , γ_{F} , γ_{FeF} - tegishli Fe^{3+} , F^- , FeF^{2+} larning molyar qismlari.

Molyar qism - ayni bir forma konsentratsiyasi berilgan elementning eritmada hamma formalari konsentratsiyalari yig'indisi (C) ning qanday qismini tashkil qilishini ko'rsatadi:

$$\gamma = \frac{[\text{ }]}{C} \quad (4.8)$$

Turli tip reaksiyalar raqobat reaksiyalari bo'lishi mumkin: bu kompleks hosil qilish, Oksidlanish-qaytarilish, cho'ktirilish, kuchsiz kislotaga va kuchsiz asoslar hosil bo'lishi va hokazo.

Molyar qismlarni hisoblash raqobat reaksiyasining turiga qarab, ma'lum tenglamalar bo'yicha amalga oshiriladi.

Agar sistemada asosiy reaksiya komponentlaridan tashqari asosiy reaksiya komponentlari bilan raqobat reaksiyasiga kirishuvchi begona moddalar ishtirok etsa, u holda yuqorida ko'rsatilganiga muvofiq quyidagini yozish mumkin:

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

bundan $K_T = K_{\text{Sh}} F = K_{\text{Sh}} \gamma F$

$$K_{Sh} = \frac{C_c^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n} \quad (4.9)$$

$$\gamma = \frac{\gamma_c^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} \quad (4.10)$$

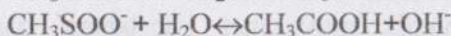
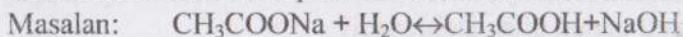
$$K_{Sh} = \frac{K_T}{\gamma \cdot F} = \frac{K_C}{\gamma \cdot F} \quad (4.11)$$

K_{sh} – shartli yoki effektiv muvozanat konstantasi. K_{sh} – reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiati, temperatura, ion kuchi va raqobat reaksiyasiga kirishuvchi begona moddalar konsentratsiyalariga ham bog'liqdir.

Agar eritmaning ion kuchi va asosiy reaksiya komponentlari bilan raqobat reaksiyasiga kirishuvchi begona moddalar konsentratsiyalari doimiy bo'lsa, $K_{shartli}$ berilgan reaksiya uchun, asosiy reaksiya komponentlarining dastlabki konsentratsiyalariga bog'liq bo'lmagan doimiy qiymatdir.

Har bir kimyoviy reaksiyada ko'plab K_{sh} bo'lishi mumkin. Ma'lumotnomalarda faqat oddiy reaksiyalarning termodinamik muvozanat konstantalari berilgan bo'ladi. Konsentratsion va shartli muvozanat konstantalari ma'lumotnomalarda berilmaydi.

Agar reaksiya murakkab bo'lsa, ya'ni bir necha bosqichlarda borsa, u holda bunday reaksiyalarning ham termodinamik muvozanat konstantalari berilmaydi. Biroq murakkab reaksiyalarning muvozanat konstantalarini oddiy reaksiyalarning muvozanat konstantalari orqali ifodalab, hisoblash mumkin.

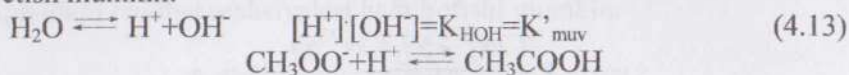


Ushbu reaksiyaning muvozanat konstantasin gidroliz konstantasi deyiladi va u quyidagi ko'rinishga ega:

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

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_{\text{muv}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{muv}} \quad (4.12)$$

CH_3SOONa ning gidroliz reaksiyasini ikkita bosqichda boradigan va 2 ta muvozanat konstantasiga ega bo'lgan deb tasavvur etish mumkin:



$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{1}{[K_{\text{CH}_3\text{COOH}}]} K'_{\text{muv}} \quad (4.14)$$

Agar (13) va (14) tenglamalarning chap va o'ng tomonlari ko'paytirilsa, u holda gidroliz reaksiyasining muvozanat konstantasi tenglamasi hosil bo'ladi (4.15):

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_{\text{muv}} \quad (4.15)$$

Shunday qilib, ma'lumotnomada berilmagan gidroliz konstantasi oson hisoblanishi mumkin.

4.3. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Analitik va muvozanat konsentratsiyalar orasidagi farq nimadan iborat bo'ladi?

2. Aktivlik bilan muvozanat konsentratsiyasi o'rtasidagi bog'lanishni ko'rsating.

3. Aktivlik koeffitsiyenti qanday omillarning funksiyasi hisoblanadi?

4. Aktivlik koeffitsiyenti ion zaryadi va ion kuchining funksiyasi ekanligi qaysi qonun bilan izohlanadi?

5. Termodinamik muvozanat konstantasi qanday omillarga bog'liq?

6. Konsentratsion muvozanat konstantasi qanday omillarga bog'liq?

7. Shartli muvozanat konstantasi qanday omillarga bog'liq?

8. Termodinamik va shartli muvozanat konstantalari orasida qanday bog'lanish mavjud? Javobingizni asoslang.

9. Nima sababdan konsentratsion va shartli muvozanat konstantalari ma'lumotnomalarda berilmaydi?

10. Termodinamik muvozanat konstantasini qanday usullar yordamida aniqlash mumkin?

11. Murakkab reaksiyalarning termodinamik muvozanat konstantasi qanday hisoblanadi?

12. Kimyoviy muvozanat konstantasi analizda qanday ahamiyatga ega?

13. Konsentratsion, real va termodinamik konstantalar qanday bog'langan va ularning analizda qanday o'rni bor?

14. Eritmaning ion kuchi, aktivlik va aktivlik koeffitsiyenti orasida qanday bog'liqlik bor?

15. Eritmadagi ionlar holati eritma muhitiga qanday bog'langan?

16. Analitik reaksiyalarning yo'nalishi qanday qoida asosida aniqlanadi? Uni misollar bilan tushuntiring.

17. Reaksiyalar tezligining analizda qanday ahamiyati bor?

18. Reaksiyalar tezligi qanday ifodalanadi? Reaksiya tezligini qanday boshqarish mumkin?

5. KISLOTA-ASOSLI MUVOZANAT

Tayanch iboralar: Arrenius, Brensted-Louri, kislota va asoslarning elektrolitik dissotsiatsiyasi, Lyuis, solvosistema va Kreshkov nazariyalari, kislota va asoslar haqidagi hozirgi zamon tushunchalari, suvning dissotsiatsiyasi, suvning ion ko'paytmasi, pH haqida tushuncha, erigan moddaga erituvchining ta'siri, kuchli va kuchsiz kislota, kuchli va kuchsiz asos eritmaları pH ini aniqlash, lioniy va liat ionlari, eritmaning elektroneytralligi va material balansi tenglamalari

5.1. Kislota-asosli reaksiyalar. Suvli eritmalarda kislota va asoslarning elektrolitik dissotsiatsiyasi. Kislota va asoslar haqidagi hozirgi zamon tushunchalari

XIX aspNing oxirida ayrim moddalarning suvli eritmaları o'xshash (anomal) xossalarga: ya'ni yuqori elektr o'tkazuvchanlik va yuqori osmotik xossalarga ega ekanligi aniqlandi.

Kimyoning rivojlanish tarixida kislota va asoslar haqidagi tasavvurlar mukammallashib, to'ldirilib va oydinlashtirilib borildi. Agar ilgari olimlar, asosan, suvdagi eritmalar bilan ishlagan bo'lsalar, hozirgi vaqtda ko'plab boshqa erituvchilardan foydalanmoqdalarki, ular bizning odatdagi tushunchalarimizni tubdan o'zgartirib yubordi. Hozirgi vaqtda kislota va asoslarning o'ziga xos xususiyatlari – kislota va asoslik xossalari faqat suvdagi eritmalaridagina emas, balki suvsiz eritmalarda va erkin holda ham mavjud ekanligi isbotlangan.

Arrenius 1887-yilda o'xshash moddalarning eritmalarida zaryadlangan zarrachalarga ajralish hisobiga zarrachalarning ortishi gipotezasini olg'a surdi. Bunday moddalarni u elektrolitlar deb, ularning ionlarga ajralishini esa elektrolitik dissotsiatsiya deb atadi.

Arrenius kislota va asos tushunchasini berdi.

Kislota – dissotsilanganda H^+ ionini beradigan va boshqa hech qanday musbat ionlarni bermaydigan molekuladir.

Asos – dissotsilanganda OH^- ionlarini beradigan va boshqa hech qanday manfiy ionlarni bermaydigan molekuladir.

Kislota va asos orasida boradigan reaksiya tuz va suv hosil qiladigan neytrallanish reaksiyasidir. Arrenius nazariyasi bo'yicha istalgan elektrolit faqat qisman dissotsilanadi.

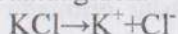
Arrenius gipotezasida elektrolitik dissotsiatsiya sababi tushuntirilgan edi, ionlar va elektrolit molekularining o'zaro va erituvchi molekulari bilan ta'siri o'rganilmagan edi, shuning uchun erkin H^+ ionlari mavjudligi tan olinardi.

Fanga dissotsiatsiya darajasi va konstantasi tushunchasini birinchi bo'lib Arrenius kiritdi. Arrenius nazariyasi bo'yicha dissotsiatsiya darajasi birdan katta bo'lishi mumkin emas. Arrenius nazariyasi yaratilgach, elektrolit eritmalariga yangicha qarashlar paydo bo'la boshladi. Birinchidan, dissotsilanish jarayonining sababi, ya'ni erigan modda bilan erituvchining ta'siri ko'rsatildi. Elektrolit kuchi va xarakterini asosan erituvchi belgilaydi.

Suvsiz eritmalarda Arrenius nazariyasi tushunchalari noaniq bo'lib, kislota va asoslarni to'liq tavsiflab berolmaydi. Ushbu noaniqlikni oydinlashtirish maqsadida ko'plab nazariyalar tavsiye qilingan. Elektrolitlarni o'z holati bo'yicha erkin ko'rinishda va dissotsilanish mexanizmi bo'yicha 2 ta bir-biridan keskin farq qiluvchi guruhga bo'lish mumkin: bular ionoforlar va ionogenlardir.

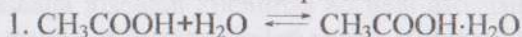
Ionoforlar – kristall panjarasi alohida ionlardan tuzilgan (KCl , $NaCl$) elektrolitlardir. Bunday moddalarni suvda eritilganda, gidratlanish energiyasi ta'sirida kristall panjaraning buzilishi (parchalanishi) sodir bo'ladi. Bunday moddalarda dissotsilanmagan molekular modda eritilmasdan oldin ham bo'lmaydi, ya'ni ular eritilmasdan oldin ham bir-biri bilan bog'langan ionlar holida bo'ladi.

Shuning uchun ularni odatdagidek:

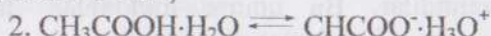


yozilishi haqiqatdan yiroqdir va shunchaki shartli holatdir.

Ionogenlar – kristall panjaraning bo'g'inlarida qutbli molekular (CH_3COOH) bo'lgan elektrolitlardir. Bunday moddalarning ionlarga dissotsilanishi bir necha bosqichda boradi:



– erituvchi bilan kimyoviy o'zaro ta'sir hisobiga molekulyar kompleksning hosil bo'lishi;



ionlanish, ya'ni ichki-molekulyar qayta guruhlanish hisobiga ion juftlarining hosil bo'lishi;



ionlar juftining erkin ionlarga dissotsilanishi.

Solvosistema nazariyasi. Suyultirilgan ammiakda KNH_2 (kaliy amid) suvdagi eritmada KOH qanday kuchli asos bo'lsa, shunday kuchli asos hisoblanadi. Kaliy amid ham, kaliy gidroksid ham tegishli erituvchilar muhitida fenoltaleinni qizil rangga bo'yaydi (kuchli ishqorlarning xossasi), kislotalarni birday neytrallaydi va elektr tokini yaxshi o'tkazadi. Suyultirilgan ammiak muhitida NH_4Cl suvdagi HCl ($K_{\text{HCl}} \approx 1,6 \cdot 10^6$) singari kuchli kislotaadir. Ammoniy xlorid va xlorid kislotalarning birday kuchli kislotaligini isbotlash uchun ularni tegishli erituvchilarda asoslar bilan neytrallash kerak. Binobarin, kislota va asoslik xossalarini faqat H^+ va OH^- ionlari namoyon qilib qolmasdan, boshqa ionlar ham namoyon qilar ekan. Kislota va asoslarning ayrim neytrallash reaksiyalari natijasida erituvchi molekulari hosil bo'ladi.

Masalan, suvda $\text{HCl} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$,

suyultirilgan ammiakda $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNH}_2 \leftrightarrow \text{KCl} + 2\text{NH}_3$,

suvsiz sirka kislota $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COONa} \leftrightarrow \text{NaClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$.

Solvosistema nazariyasiga asosan, suv eritmalaridagi akvabirikmalarning va boshqa eritmalaridagi birikmalarning reaksiyalari orasida juda katta o'xshashlik bor. Solvosistema nazariyasiga binoan *kislotalar* deb, berilgan erituvchi kationiga mos kation va *asoslar* deb, erituvchi anioniga mos anion hosil qiladigan moddalarga aytiladi. Masalan, ammiak NH_4^+ va NH_2^- ionlarini hosil qiladi, suyultirilgan ammiak eritmasida NH_4Cl NH_4^+ ionini hosil qilgani uchun kislota, KNH_2 esa shu eritmada NH_2^- ionini hosil qilgani uchun asosdir. HClO_4 sirka kislota eritmasida $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ kationini hosil qilgani uchun kislota va CH_3COONa tegishli atsetat ionini hosil qilgani uchun asosdir. Bu nazariyaning asosiy kamchiligi ionlanmaydigan erituvchilar muhitida kislota va asoslikni tushuntirib berolmasligidir.

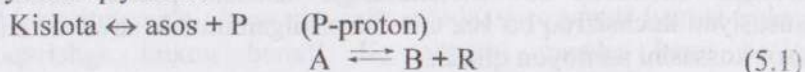
Brensted-Lourining proton nazariyasi. Brensted va Louri bir-biridan bexabar 1923-yilda kislota va asoslarning protolitik nazariyasini yaratdilar. Bu umum tomonidan qabul qilingan nazariyadir.

Protolitik nazariyada zarrachalarning kislota-asosli xossalarini faqat proton tashish bilan bog'lashadi, shuning uchun bu nazariya bo'yicha kislota-asosli reaksiyalar protolitik reaksiyalar yoki protoliz reaksiyalari deyiladi.

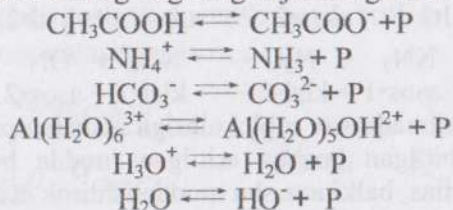
Kislota yoki disprotid – bu protonlar donoridir, ya'ni proton beruvchi zarracha (molekula, kation, anion) dir.

Asos yoki emprotid – bu protonlar akseptoridir, ya'ni proton qabul qiluvchi zarracha (molekula, kation, anion) dir.

Kislota proton berib asosga aylanadi. Kislotadan tashkil topgan va proton berish hisobiga asos hosil qiladigan sistema bog'langan juft, yoki yarim reaksiya deyiladi. Bog'langan juft ichidagi jarayonlar qaytardir.



Kislota va asoslarning bog'langan juftlariga misollar:

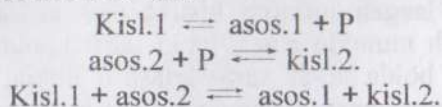


Proton oluvchi va beruvchi zarrachalar amfiprotlar (H_2O , HCO_3^- va boshqalar) deyiladi. Zarrachalarning protonga donorlik xususiyati qanchalik kuchli bo'lsa, u shunchalik kuchli kislota va u bilan bog'langan asos shunchalik kuchsiz asos hisoblanadi.

Kislota yoki asosning absolyut kuchini (5.1) tenglamaga mos ravishdagi muvozanat konstantasi xarakterlaydi.

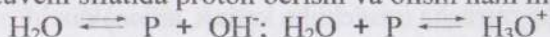
$$K_a = \frac{a_{\text{asos}} \cdot a_p}{a_{\text{kisl.}}}, \quad K_B = \frac{1}{K_a} \quad (5.2)$$

Biroq protonlar oz bo'lsada, sezilarli miqdorda eritmada erkin holatda mavjud bo'la olmaydi, shuning uchun protonning kislotadan ajralish reaksiyasi o'z-o'zidan bormaydi, har doim shu kislota bilan bog'langan asosga nisbatan kuchliroq bo'lgan asosga, ya'ni boshqa zarrachaga proton o'tkazish holati ro'y beradi. Har doim bir vaqtning o'zida 2 ta bog'langan juftning reaksiyasi boradi va yangi kislota, yangi asos hosil bo'ladi.

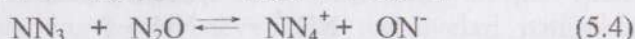
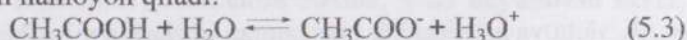


Bog'langan juft rolini eritmada ishtirok etayotgan qandaydir boshqa modda va erituvchining o'zi ham o'ynashi mumkin.

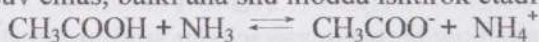
Suv erituvchi sifatida proton berishi va olishi ham mumkin:



Agar suvda eritilgan modda, suv molekulasiga nisbatan kuchliroq proton donori xossasiga ega bo'lsa, u holda eritilgan modda suvli eritmada kislota xossasini namoyon qiladi. Agar suvda eritilgan moddada suv molekulasiga nisbatan proton donorilik xususiyati kuchsizroq bo'lsa, u holda eritilgan modda suvli eritmada asos xossasini namoyon qiladi:



Agar suvli eritmada suv molekulasiga nisbatan proton donorilik xossasi kuchli bo'lgan boshqa eritilgan modda bo'lsa, u holda reaksiyada suv emas, balki ana shu modda ishtirok etadi:



Kislota har doim birinchi galda kuchliroq asos bilan reaksiyaga kirishadi, asos esa kuchliroq kislota bilan reaksiyaga kirishadi, shuning natijasida kuchsizroq kislota va kuchsizroq asos hosil bo'ladi. Protolitik nazariya bo'yicha har doim yangi asos va yangi kislota hosil bo'ladi.

Arrenius nazariyasi bo'yicha tuz va suv hosil bo'lar edi. Brensted-Louri nazariyasiga ko'ra, kislota va asoslarning kuchi erituvchining tabiatiga bog'liq. Kuchli asoslik xossalarini namoyon qiluvchi suyuq ammiak eritmasida hamma kislotalar to'lig'icha dissotsilanadi va ularning barchasi bu muhitda kuchli kislota hisoblanadi. Ammiakka nisbatan akseptorlik xossalari kamroq ifodalangan erituvchilarda kislotalar to'lig'icha dissotsilanmaydi. Brensted-Louri nazariyasi tarkibida protoni bo'lmagan moddalarning kislotalik xossalarini namoyon etishini tushuntirib berolmaydi.

Har bir bog'langan juftning kislota-asos xossalarini umumiy holda xarakterlash mumkin emas, balki faqat konkret erituvchida, masalan, xususi holda suvda xarakterlash mumkin. Masalan, (5.3) reaksiya uchun muvozanat konstantasi ifodasini quyidagicha yozish mumkin:

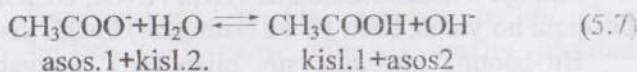
$$\frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = K_{\text{muv}} = K_a \quad (5.5)$$

Eritgan modda bilan erituvchi o'zaro ta'sir reaksiyasining muvozanat konstantasi ushbu erituvchidagi bu moddaning dissotsilanish konstantasidir, ya'ni K_a — sirka kislotaning dissotsilanish konstantasi. K_a -kattalikning qiymati kislota kuchining ushbu erituvchida (faqat shu erituvchida) gi qiymati haqida xulosa chiqarishga imkon beradi. K_a qiymati qancha katta bo'lsa zarrachaning kislota xossalari shuncha katta bo'ladi.

K_a ga teskari bo'lgan kattalik hosil bo'lish konstantasi yoki protonlanish konstantasi deyiladi.

$$\frac{a_{CH_3COOH}}{a_{H_3O^+} \cdot a_{CH_3COO^-}} = K_{\text{b-shi}} = \frac{1}{K_a} \quad (5.6)$$

Atsetat ionining asos sifatidagi kuchini bu ionning erituvchi bilan o'zaro ta'sir reaksiyasining muvozanat konstantasi xarakterlaydi:



$$\frac{a_{CH_3COOH} \cdot a_{OH^-}}{a_{CH_3COO^-}} = K_{\text{muvo}} = K_B \quad (5.8)$$

K_B — atsetat ionining suvdagi asosli dissotsiatsiya konstantasi

$$PK_{\text{dissots}} = -\lg K_{\text{diss}}$$

Bog'langan kislotalar va asoslarning K_a va K_B lari orasida ma'lum bog'lanish mavjud. Agar (5.5) va (5.8) tenglamalarning o'ng va chap qismlari bir-biriga ko'paytirilsa, u holda suvning ion ko'paytmasi hosil bo'ladi:

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

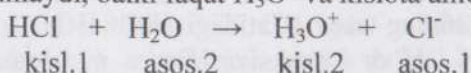
$$a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = K_a \cdot K_B = K_{H_2O} = 10^{-14} \quad (5.9)$$

$$PK_a + PK_B = 14 \quad (5.10)$$

Bog'langan kislota va asoslarning kislota va asos dissotsilanish konstantalari ko'paytmasi suvning ion ko'paytmasiga teng (agar boshqa ertuvchi bo'lsa o'sha ertuvchining ion ko'paytmasiga teng). Kislota va asoslarning dissotsiatsiya konstantalari bog'langan kattaliklardir: K_a qanchalik katta bo'lsa, ya'ni kislota qanchalik kuchli bo'lsa, K_B shunchalik kichik bo'ladi, ya'ni u bilan bog'langan asos shunchalik kuchsiz bo'ladi.

(5.9) va (5.10) tenglamalardan ko'rinadiki, kislota va asosning kuchi faqat ertuvchining tabiati bilan aniqlanadi.

Proton-donorlik xususiyati H_3O^+ ga nisbatan kuchli bog'langan kislotalar (molekularlar, ionlar) suvda eritilganda, o'z protonini suv molekulariga beradi va suv molekulari haddan tashqari ko'p bo'lgani uchun bu reaksiya miqdoran oxirigacha boradi va amaliy jihatdan qaytmasdir; bunday kislota eritmalarida dissotsilanmagan molekularlar bo'lmaydi, balki faqat H_3O^+ va kislota anionlari bo'ladi:



Shunga o'xshash kislotalar (HCl , HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 - birinchi bosqichi bo'yicha, HBr , HI va boshqalar) kuchli kislotalardir.

Bu hamma kislotalar suv bilan H_3O^+ ionigacha nivelirlangan (xossalari tenglashtirilgan) bo'ladi. Bunday kislotalarning anionlari suvda asos hossasini namoyon qilmaydi, chunki ularning protono-akseptorlik xususiyati suv molekulasiga nisbatan juda kuchsizdir.

Suv protonga moyilligi nisbatan kuchli bo'lgan asos hossalari ertuvchidir.

Proton donorilik xususiyati H_3O^+ ga nisbatan kuchsiz bo'lgan kislotalar (CH_3COOH , H_2CO_3 , H_2S , HF , HCN , organik kislotalar va boshqalar) suvda kuchsiz kislotalardir.

Boshqa asos xossasi kuchsiz bo'lgan ertuvchilarda suvda kuchli bo'lgan kislotalar kuchsiz kislota bo'lib, kuchlari bir-biridan farq qilishi mumkin, bunday ertuvchilar tabaqalovchi (differensirlangan) ta'sir ko'rsatishi mumkin.

Agar suvga OH^- anioniga nisbatan proton-akseptorlik xossasi kuchli bo'lgan modda kiritilsa, u holda bunday moddalar suv molekulari bilan o'zaro faol ta'sirlashadi, ulardan protonni tortib oladi va OH^- ionini hosil qiladi, hamda suv ortiqcha miqdorda

bo'lgani uchun jarayon oxirigacha boradi, ya'ni moddaning xammasi suv bilan qaytmas o'zaro ta'sirlashadi va ekvivalent miqdordagi OH^- ionini hosil qiladi.



(NH_2^- -natriy amidining NaNH_2 anioni. Na^+ ioni kislota-asosli reaksiyalarda ishtirok etmaydi). Shunga o'xshash asoslar (NaOH , KOH , NaNH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$) suvda kuchlidir.

NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – kuchli asoslardir, chunki suvda eritilganda ionlar gidratatsiyasi tufayli kristall panjaraning yemirilishi sodir bo'ladi va bunda erkin OH^- ioni hosil bo'ladi. Kuchli asoslar suv bilan OH^- ionigacha to'liq ajralgan (nivelirlangan) bo'ladi.

Proton-akseptorlik xususiyati OH^- ioniga nisbatan kichik bo'lgan asoslar (NH_3 , piridin va boshqa organik asoslar) suvda kuchsiz bo'ladi.

Kislota xossasi suv molekulasi nisbatan kuchsiz bo'lgan boshqa erituvchilarda suvda kuchli bo'lgan asoslar kuchsiz bo'lishi va kuchi bo'yicha bir-biridan farq qilishi mumkin.

Kuchli elektrolitlarning dissotsiatsiya konstantalari bo'lmaydi, chunki ularning dissotsiatsiyasi, amalda, qaytmas bo'lib, o'ng tomonga siljigan bo'ladi (\rightarrow), ya'ni eritmada amaliy jihatdan dissotsilanmagan molekular bo'lmaydi.

Dissotsilanish konstantasi, odatda, dissotsilanish darajasi bo'yicha hisoblanadi. Dissotsilanish darajasini esa eritmaning elektr o'tkazuvchanligi, EYuK si, osmotik xossalari asosida eksperimental usulda aniqlaydilar.

Elektrolitning dissotsilanish darajasi- α

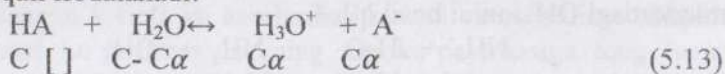
$$\alpha = \frac{C_{\text{diss}}}{C_{\text{umumiy}}} = \frac{C_{\text{diss}}}{C_{\text{diss}} + C_{\text{dissmagan}}} \quad (5.11)$$

α – o'lchovsiz kattalik, birning ulushlarida yoki % larda ifodalanadi.

$$\lambda_i/\lambda_{\infty} = \alpha_i/\alpha_{\infty} = \alpha_i/1; \quad \alpha_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_{\infty}} \quad (5.12)$$

Dissotsiatsiya konstantasi dissotsilanish darajasiga qaraganda elektrolitning dissotsilanishga moyilligining umumiyroq xarakteristikasini beradi, chunki u elektrolitning dastlabki konsentratsiyasiga bog'liq emas. Elektrolitning dissotsilanish

konstantasi va darajasi orasidagi bog'lanish Ostvaldning suyultirish qonuni orqali ifodalanadi:



$\alpha \text{H}_3\text{O} + \alpha \text{A} = K_{\text{HA}}$ o'rniga qo'ysak

$$\frac{\text{C}\alpha \cdot \text{C}\alpha}{\text{C}(1-\alpha)} = K_{\text{HA}}; \quad \frac{\text{C}^2\alpha^2}{\text{C}(1-\alpha)} = K_{\text{HA}}; \quad \frac{\text{C}\alpha^2}{1-\alpha} = K_{\text{HA}}$$

Kuchsiz elektrolitlar dissotsilanish konstantasi (5.13) tenglama bilan hisoblanadi. Bu yerda ikkita holat bo'lishi mumkin:

$$1. \alpha \leq 0,05 (0,1); \text{ u holda } 1 - \alpha \approx 1 \text{ va } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (5.14)$$

$$2. \alpha > 0,05 (0,1); \text{ u holda } \alpha = \frac{K + \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C} \quad (5.15)$$

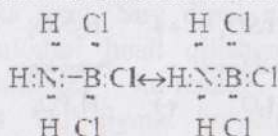
Dissotsiatsiya darajasi kuchsiz kislotaning konsentratsiyasiga teskari proporsionaldir, chunki suyultirilganda bog'langan asosning H_3O^+ ioni bilan to'qnashish ehtimoli, ya'ni teskari reaksiyaning tezligi kamayadi.

Yuqoridagi xulosalarni kuchsiz asoslar dissotsiatsiyasi uchun ham qo'llash mumkin.

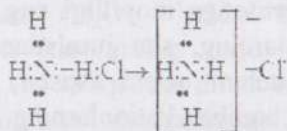
Kuchsiz elektrolitning muvozanat holatini massalar ta'siri qonuni asosida xohlagan yo'nalishda o'zgartirish mumkin.

Lyuising elektron nazariyasi. Moddalarning tuzilishi ularning xossalari (shu jumladan, kislota-asoslik xossalari ham) belgilaydi. Lyuis nazariyasiga ko'ra, *asoslar* deb, molekulasida bog'lar hosil qilishda ishtirok etmagan elektron juftlari bo'lgan va ushbu juftlar mustahkam oktet hosil qilishga moyil bo'lgan kimyoviy birikmalarga aytiladi. Masalan, ammiak asosdir, chunki uning molekulasida erkin elektron jufti mavjud: NH_3 . *Kislotalar* deb, molekulasida barqaror elektron gruppasi hosil qilish uchun elektron juftlari bo'lmagan va asoslarning shunday elektron juftlari bilan birikib barqaror oktet hosil qilishga moyil, bo'sh orbitali bo'lgan moddalarga aytiladi. Bu nazariyaga asosan, BCl_3 , FeCl_3 va boshqalar kislota hisoblanadi, chunki ularning molekulalarida bir juft elektron uchun bo'sh (vakant) orbital mavjud. Binobarin, *elektron jufti donorlariga asoslar*, *akseptorlariga esa kislotalar* deyiladi. Tarkibida protoni bo'lmagan kislotalar *aproton (Lyuis) kislotalar* hisoblanadi. Bu nazariya analitik kimyoda matematik

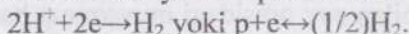
hisoblashlar uchun ko'p qo'llanilmasada, tarkibida protoni bo'lmagan kislotalarni va asoslarni kislota-asosli titrlashda katta ahamiyatga ega. Lyuis kislotalari va asoslari orasidagi kimyoviy muvozanatni quyidagicha tasvirlash mumkin:



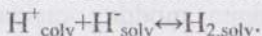
Tarkibida proton bo'lmasa-da, aproton kislotalar orasida ham ancha kuchlilari mavjud. Masalan, tekshirishlar (O.Fayzullayev va b.) natijalariga ko'ra FeCl_3 ancha kuchli kislota bo'lib, uning kislotalik konstantasi ko'rsatkichi $\text{pK}_a=1,98$. Koordinatsion kovalent bog'lanishning hosil bo'lishi kislota-asosli reaksiyaning birlamchi jarayoni bo'lib, uning ketidan ionlanish va dissotsiatsiya jarayonlari sodir bo'lishi mumkin:



Proton-elektron-gidrid konsepsiyasi. Qarab chiqilgan barcha kislota-asos nazariyalari kislota va asoslikning tabiatini to'liq tushuntirib berolmadi. Shuning uchun A.P.Kreshkov barcha ma'lum nazariyalarni umumlashtirib, proton-elektron-gidrid konsepsiyasini (1979-y.) olg'a surdi. Unga ko'ra, proton bilan elektron orasidagi reaksiyani kislota-asosli reaksiya deb qarash mumkin:

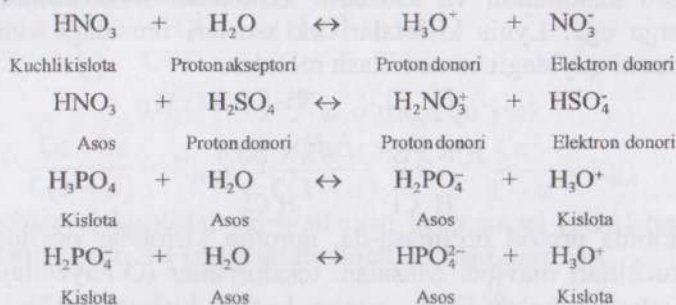


Vodorod ioni (proton) ning kislota ekanligini barcha nazariyalari tan oladi, unga elektronning birikib, vodorod elementi atomi hosil bo'lishi, vodorod atomining beqarorligi, vodorod molekulasi ning esa barqarorligi bizga anorganik kimyodan ma'lum. Proton bilan gidrid birikkanda barqaror vodorod molekulasini hosil bo'ladi:



Binobarin, proton kuchli kislota, gidrid esa kuchli asos, gidridning asoslik kuchi elektronnikidan kattaligi vodorod molekulasi ning vodorod atomidan ko'ra barqarorligi bilan tushuntirilishi mumkin. Xulosa qilib aytganda, barcha erkin proton tutgan (vodorod emas) moddalarni kislotalar deyish mumkin. Shun

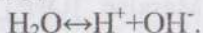
ham aytish kerakki, sharoitga qarab, bitta moddaning o'zi ham kislota, ham asos bo'lishi mumkin:



Bu konsepsiya bo'yicha kislotalarning asosiy belgisi – ularning elektronlar bilan neytrallanishi, asoslarning asosiy belgisi – ularning yaqqol ifodalangan protonga moyilligi hisoblanadi. Asoslarning kuchi ularning protonga moyilligi ortishi bilan kuchayadi. Demak, eng kuchli asosning protonga moyilligi eng katta bo'ladi. Barcha manfiy zaryadli zarralarning, shu jumladan, ionlarning protonga moyilligi bo'lganligi uchun ularni asoslar, deb qarash mumkin. Xuddi shu negizda barcha kationlarning elektronga moyilligi bo'lgani uchun ularni kislotalar deyish mumkin. Analitik kimyoda kislota-asosli reaksiyalar keng qo'llanilishi yuqorida aytib o'tilgan edi. Amalda, biz u yoki bu nazariyadan foydalangan holda, moddalarni tekshiramiz, ayrim hollarda nazariyalarning xususiy hollari qo'llaniladi. Jumladan, gidroliz kislota-asosli ta'sirlashishning xususiy holdir. Bunda erituvchi sifatida suv olinadi va erigan modda bilan suv orasidagi muvozanat barcha jarayonlarni boshqaradi. Erituvchining erigan modda xossalriga ta'siri yuqorida ko'rib o'tilgan edi. Ko'pchilik moddalar suvda eriganda eritma muhiti o'zgaradi. Masalan, kuchli asos va kuchsiz kislotalardan tashkil topgan tuzlarning suvdagi eritmasi asosli, kuchsiz asos va kuchli kislotalardan iborat tuzlarning eritmasi esa kislotali bo'ladi. Bu hol, faqatgina suv bilan erigan modda orasidagi gidroliz reaksiyasi oqibati bo'lib qolmasdan, erigan modda tarkibidagi ionlarning tabiatiga ham bog'liqligini yuqorida aytib o'tdik.

Suvning dissotsilanishi. Ko'pchilik analitik reaksiyalar suvda o'tkaziladi, shuning uchun ham kuchsiz elektrolit bo'lmish suvning dissotsilanish jarayonini ko'rib o'tish muhimdir. Kimyoviy toza

suyuq suv eng oddiy gomogen sistemadir. Suv molekulasidagi vodorod atomlari orasidagi burchak $104,5^\circ$; yadrolararo masofa O—H $0,978 \text{ \AA}$ va H—H $1,63 \text{ \AA}$ ni tashkil etadi, suvning dipol momenti $1,8 \cdot 10^{-18}$ el.st. birlikka teng. Suv dipol momentining yuqoriligi, uning birikish mahsulotlari hosil qilishga moyilligi va ionlash xususiyatining kuchliligini ko'rsatadi. Suvning dielektrik o'tkazuvchanligi 80,4. Bu qiymat ko'pchilik suyuqliklarnikidan ancha katta. Taqqoslash uchun ayrim suyuqliklarning dielektrik o'tkazuvchanliklarini keltiramiz: formamid -109,5; tsianid kislota - 106,8; suvsiz sulfat kislota -101; suyuq vodorod fluorid - 83,6; chumoli kislota - 58,5; etanol -24,3; sirka kislota - 6,15; dioksan - 2,2. Uy haroratida ham, nol gradusda ham suvning ustida sezilarli miqdorda bug' bosimi bo'ladi, bu suv ustidagi gazlarning hajmini o'lchashda e'tiborga olinishi kerak. Suyuq holatda suv molekullari birikkan, assotsilangan $(H_2O)_n$ holda bo'ladi. Assotsiatsiya bosimning oshishi va haroratning pasayishi bilan kuchayadi. Organik erituvchilarda suv to'lig'icha *dimer* molekula $(H_2O)_2$ holda bo'ladi. Odatda, suvning assotsiatsiya darajasi $n=2-4$, harorat nolga yaqinlashganda 8 ga teng bo'ladi. Dimer molekula mustahkam bo'lib, unda kuchli vodorod bog'lanish mavjud. Suv elektrolit sifatida kuchsiz dissotsilanadi:



Ushbu tenglama suvning ham kislotali, ham ishqoriy muhitni namoyon qilishi mumkinligini ko'rsatadi. Muvozanatga massalar ta'siri qonunini tatbiq etsak:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

hosil bo'ladi (bu yerda K_{H_2O} - suvning elektrolitik dissotsiatsiya konstantasi). Suv dissotsilangan molekullarining muvozanatdagi konsentratsiyasi

$$[H_2O] = c_{H_2O} - [H^+] = c_{H_2O} - [OH^-],$$

c_{H_2O} - suvning dissotsilangan va dissotsilanmagan molekullarining umumiy konsentratsiyasi (doimiy kattalik). Suvning elektrolitik dissotsiatsiya darajasi juda kichik bo'lgani uchun ayirmadagi $[H^+]$ va $[OH^-]$ qiymatlarni tashlab yuborish mumkin, u vaqtda $[H_2O] = c_{H_2O}$. 1 litr suvda taxminiy hisoblashga

ko'ra $1000:18=55,5$ mol H_2O bor. Bu qiymat massalar ta'siri qonunining matematik ifodasi

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

ga qo'yilsa:

$$[H^+][OH^-] = K_w = K_{H_2O} \cdot 55,5 = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 1 \cdot 10^{-14}$$

kelib chiqadi. $[H^+][OH^-]$ kattalikka suvning ion ko'paytmasi deb aytiladi va uni K_w deb belgilanadi. Bu kattalik suvning elektrolitik dissotsiatsiya konstantasi qiymatidan 55,5-marta kattadir. Suvning ion ko'paytmasi kislota, ishqor, tuz va boshqa birikmalarning eritmalari uchun doimiydir. Biroq, bu qiymat haroratga bog'liq bo'lib, haroratning oshishi bilan tez oshib ketadi. Qaynash haroratida suvning ion ko'paytmasi deyarli 100-marta ortadi va u qariyb 10^{-12} ga teng bo'ladi. O'zgarmas haroratda $[H^+][OH^-] = K_w$ qiymatning doimiyliги bilan bir vaqtda, unda $[H^+]$ va $[OH^-]$ qiymatlar o'zgaruvchandir. Eritmadagi $[H^+]$ va $[OH^-]$ larning qiymatlariga qarab, uning kislotali yoki ishqoriy muhiti to'g'risida xulosa qilinadi. Neytral eritmalarda $[H^+] = [OH^-]$ bo'ladi, binobarin,

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

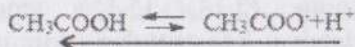
$[H^+]$ va $[OH^-]$ qiymatlarning oshishi yoki kamayishi muhitning o'zgarishiga olib keladi. Masalan, $[OH^-]$ kamaysa, muhit kislotali, oshsa esa ishqoriy bo'ladi. Kislotali muhitda $[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7}$, $[OH^-] < 10^{-7}$ mol/l.

Ishqoriy muhitda $[H^+] < [OH^-]$; $[H^+] < 10^{-7}$, $[OH^-] > 10^{-7}$ mol/l. Muhitni bunday belgilash noqulayligi uchun fanga vodorod ko'rsatkich – pH tushunchasi kiritilgan. U $pH = -\lg[H^+]$ yoki $[H^+] = 10^{-pH}$. $pOH = -\lg[OH^-]$ yoki $[OH^-] = 10^{-pOH}$ tarzda ifodalanadi. $[H^+]$ kamayganda pH ortadi va $[OH^-]$ kamayganda pOH ortadi. Agar eritmadagi $[H^+]$ qiymati berilgan bo'lsa, suvning ion ko'paytmasi (avtoprotoliz konstantasi) formulasidan foydalanib, undagi $[OH^-]$ qiymatini, $[OH^-]$ berilgan bo'lsa, $[H^+]$ qiymatni hisoblab topish mumkin. Shuningdek, bu qiymatlar asosida eritmaning pH qiymatini baholash mumkin.

Misol. 0,01 N xlorid kislota eritmasining pH qiymatini hisoblang. Yechish: $pH = -\lg 0,01 = -\lg 10^{-2} = 2$.

5.2. Ionlar muvozanatini siljitish. Bir ismli ion ta'siri

Agar kuchsiz kislota eritmasiga (CH_3COOH , H_2CO_3 , H_2S va h.k.) bir ismli ioni bor birorta kuchli elektrolit (CH_3COONa , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ va h.k.) qo'shilsa, kuchsiz kislota ionlanish darajasi kamayadi, ya'ni aksincha reaksiya o'ngdan chapga qarab yo'naladi.



(bir ismli CH_3COONa yoki $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ kiritilsa muvozanat o'ngdan chapga boradi), ya'ni eritmadagi H^+ ioni kamayadi.

Natijada sirka kislota o'z tuzi ishtirokida nihoyatda kuchsiz kislota bo'lib qoladi. Bunda elektrolitning dissotsiatsiya konstantasi o'zgarmaydi, ya'ni doimiy qoladi, lekin dissotsiatsiya darajasi o'zgaradi:

$$K_{\text{HAc}} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Yoki kuchsiz kislota eritmasiga kuchli kislota kiritilsa ham muvozanat chapga suriladi va kuchsiz kislota anioni konsentratsiyasi kamayadi.

Kuchsiz kislota eritmasiga u bilan bog'lanmagan kuchli asos (NaOH , KOH va h.k.) yoki yanada kuchsizroq kislota tuzi kiritilsa (Arrenius nazariyasi bo'yicha) muvozanatni o'ngga siljitadi, ya'ni kuchsiz kislota ionlanish darajasi tomon siljiydi; H_3O^+ (gidroksoniy) ionini yanada kuchsizroq kislota (H_2O yoki boshqa kislota) holida bog'lash hisobiga).

Kuchsiz kislota suv bilan suyultirilganda dissotsiatsiya konstantasi o'zgarmaydi, balki dissotsiatsiya darajasi (5.14, 5.15) tenglamalarga muvofiq o'zgaradi.

Kuchsiz asos muvozanatining siljishida ham shu yuqoridagiga (kuchsiz kislota) o'xshash qonuniyat yotadi. Kuchli elektrolitlar yuqorida aytilganiga muvofiq, suv bilan H_3O^+ ionigacha nivelirlangan bo'ladi, ya'ni kuchli elektrolitlar eritmalarida dissotsilanmagan molekulalar bo'lmaydi (bu kuchli elektrolitlar dissotsiatsiyasini yozishda strekani o'ng tomongagina yo'naltirish bilan aks ettiriladi).

Kuchli elektrolitlar to'la dissotsilangan va ularning dissotsilanish darajasi 1 ga teng bo'ladi.

Kuchli elektrolitlar eritmalarining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmashligi kerakdek ko'rinadi, chunki suyultirilgan ionlar soni o'zgarmaydi. Lekin tajribalar shuni ko'rsatadiki ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik, u bilan bir qatorda kuchli elektrolitlarning dissotsiatsiya darajasi uncha kuchli bo'lmasa ham konsentratsiyaga bog'liq bo'ladi. Biroq kuchli elektrolitlarning (5.14) (5.15) tenglamalar bo'yicha hisoblangan dissotsiatsiya konstantalari doimiy qiymatlarga ega bo'lmaydi, ya'ni kuchli elektrolitlarning dissotsiatsiya konstantalari mavjud bo'lmaydi va ular massalar ta'siri qonuniga bo'ysunmaydi. Elektrolitlarni kuchsiz yoki kuchli deb hisoblashga, ularning massalar ta'siri qonuniga bo'ysunish yoki bo'ysunmasligi, dissotsiatsiya konstantasining elektrolit dastlabki konsentratsiyasiga bog'liq bo'lishi yoki bo'lmashligi asos bo'ladi. Kuchli elektrolitlarning suyultirilganda tajribada kuzatiladigan ekvivalent elektr o'tkazuvchanligining ortishi dissotsiatsiya darajasining ortishi hisobiga ionlarning ortishi emas, balki ion kuchining kamayishi hisobiga ionlar harakat tezligining ortishidir (ion kuchi elektrostatik kuchlar kamayishi hisobiga boradi). Kuchli elektrolitlarning tajriba yo'li bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi yoki boshqa xossalari asosida o'lchanadigan dissotsilanish darajasi "ko'rinma" dissotsiatsiya darajasidir. Bunda ionlar harakatiga elektrostatik kuchlar ta'sir etadi va ionlar aktivligini ko'rsatadi. Kuchli elektrolitlarning haqiqiy dissotsiatsiya darajasi ion konsentratsiyasiga bog'liq emas va har doim birga teng, ya'ni kuchli elektrolitlar to'liq dissotsilangan bo'ladi. Kuchli elektrolit eritmalarida elektrostatik kuchlar nafaqat ular eritmalarining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligiga, balki ularning kimyoviy tabiatiga ham ta'sir etadi. Kuchli elektrolit eritmada o'zining haqiqiy analitik konsentratsiyasidan kamdek tutadi, ya'ni ionlarning bir qismi xuddi molekulalarga birikkandek tutadi. Shuning uchun kuchli elektrolitlar eritmalarining hamma xossalari, uning ionlari analitik konsentratsiyasi bilan emas, balki aktivligi bilan aniqlanadi.

Yuqori konsentratsiyali kuchsiz elektrolitlar tutgan eritmalarda yoki kuchli elektrolitlar eritmalaridagi hisoblashlarda ionlar konsentratsiyasidan emas, balki ularning aktivliklaridan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Biroq aktivlik koeffitsiyentlarini har doim

ham aniq hisoblash imkoniyati yo'qligi tufayli, ko'pincha, aktivlik o'rniga konsentratsiyalardan foydalaniladi.

5.3. Suvsiz eritmalarda kislota-asosli o'zaro ta'sir reaksiyalari

Keyingi paytlarda kimyoviy analizda suvsiz erituvchilar keng ko'lamda ishlatilmoqda. Bunda Ostvald-Arreniusning kislota-asosli klassik nazariyasining qo'llanilishi juda chegaralangandir.

Suvsiz eritmalarda boradigan jarayonlar, ko'pincha, protolitik nazariya pozitsiyasi nuqtai nazaridan qaraladi.

Erituvchilar proton berishi yoki qabul qilish qobiliyatiga qarab 2 guruhga bo'linadi:

1. Aprot erituvchilar – na kislota va na asos xossalarini namoyon qilmaydigan (C_6H_6 , CCl_4 va boshqalar) erituvchilar.

2. Protolitik erituvchilar – kislota-asosli reaksiyalarda qatnashuvchi erituvchilar. Bu guruh erituvchilari 3 guruhga bo'linadi:

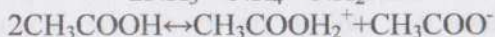
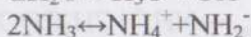
1) Amfiprot erituvchilar – ham kislota, ham asos xossalarini namoyon qiluvchi erituvchilar (H_2O , spirtlar va hok).

2) Protofil erituvchilar – faqat asos xossalarini namoyon qiluvchi erituvchilar (ammiak, aminlar va boshqalar).

3) Protogen erituvchilar – faqat kislota xossalarini namoyon qiluvchi erituvchilar (noorganik va organik kislotalar).

“Toza” protogen, ya'ni faqat kislota xossalarini namoyon qiluvchi erituvchilar yo'q, lekin ko'proq kislota xossalarini namoyon qiluvchi erituvchilar juda ko'p (muzlatilgan sirka kislota, suyuq plavik (ya'ni HF) kislota va boshqalar).

Ko'pchilik erituvchilar – amfiprotidir, shuning uchun ular avtoprotolizga uchraydi, ya'ni o'z-o'zidan ionlanish sodir bo'ladi, shu bilan birga erituvchining bir molekulasida kislotali, ikkinchisi asosli xossani namoyon qiladi.

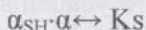


Umumiy holda



S-erituvchi; SH^+ -lioni, ya'ni solvatlangan proton; S^- -liat ion, ya'ni erituvchining deprotonlangan molekulasida.

Amfiprot erituvchilar o'zlarining ion ko'paytmalari bilan xarakterlanadi va o'zlarining avtoprotoliz konstantalariga (K_s) ega:



Har bir erituvchi uchun doimiy tempereturada avtoprotoliz konstantasi doimiydir. U erituvchining kislota-asos xossalariga va dielektrik kirituvchanligiga bog'liq bo'ladi. 5.1 jadvalda turli erituvchilarning K_s lari keltirilgan:

5.1 jadval

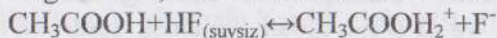
Erituvchilarning avtoprotoliz konstantalari

No	Erituvchilar	Avtoprotoliz konstantasi (K_s)
1	NH_3	$3 \cdot 10^{-23}$
2	C_2H_5OH	$8 \cdot 10^{-20}$
3	H_2O	$1 \cdot 10^{-14}$
4	CH_3COOH	$2,5 \cdot 10^{-13}$
5	$HCOOH$	$5 \cdot 10^{-7}$
6	H_2SO_4	$1 \cdot 10^{-5}$

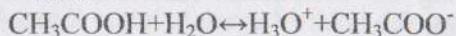
Bu ko'rsatilgan qatorda asos xossalarining kamayishi va kislota xossalarining ortishi kuzatiladi, ya'ni NH_3 , asosan, asos xossasini namoyon qiladi, CH_3COOH va undan keyingilari esa kislota xossasini namoyon qiladi.

Erituvchining kislota-asos xossasi erigan moddalarning kislota-asos xossalariga ta'sir etadi: erituvchi asos xossalarining ortishi bilan erigan moddaning kislotali xossalari ortadi va, aksincha, erituvchi kislota xossalarining ortishi bilan erigan moddaning asos xossalari ortadi.

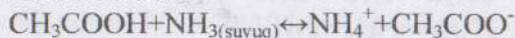
Masalan, sirka kislota erituvchiga bog'liq ravishda nafaqat o'zining kuchini, balki dissotsilanish xarakterini ham o'zgartiradi:



asos



kuchsiz kislota

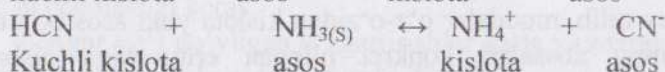
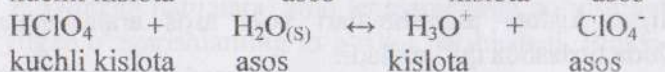
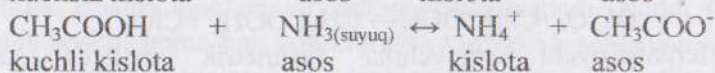
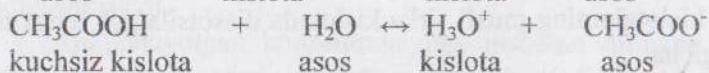
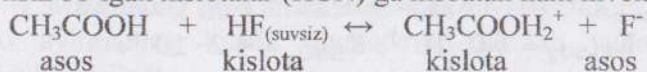


kuchli kislota

Eritilgan moddalarning nisbiy kuchini o'zgartirish qobiliyatiga qarab erituvchilar tenglashtiruvchi (nivelirlaydigan) va tabaqalovchi (differensirlaydigan) erituvchilarga bo'linadi.

Nivelirlaydigan (tenglashtiruvchi) erituvchilar o'zlarida eritilgan kislota va asoslarning kuchiga tenglashtiruvchi ta'sir ko'rsatadi.

Suv kuchli asos xossasiga ega erituvchi sifatida HClO_4 , HNO_3 , HCl , HI , HBr va H_2SO_4 ga nisbatan nivelirlovchidir, bu kislotalarning hammasi suvda kuchlidir, chunki ularning H_3O^+ ga nisbatan proton berish qobiliyati kuchli. Suyuq ammiak yanada kuchli asos xossasiga ega bo'lgan erituvchi sifatida, suvda juda kuchsiz bo'lgan kislotalar (HCN) ga nisbatan ham nivelirlovchidir.



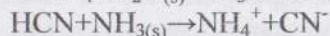
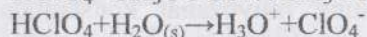
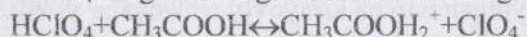
Suvsiz sirka kislota eritilgan kislotalarning dissotsilanish konstantalari 5.2. jadvalda keltirilgan.

5.2. jadval

Kislotalarning dissotsilanish konstantalari

No	kislotalar	dissotsilanish konstantasi (K_d)
1	HClO_4	$1,6 \cdot 10^{-4}$
2	HBr	$4,0 \cdot 10^{-7}$
3	HCl	$1,4 \cdot 10^{-7}$
4	H_2SO_4	$6,0 \cdot 10^{-7}$
5	HNO_3	$4,2 \cdot 10^{-8}$

HClO_4 ning HAc dagi dissotsilanish tenglamasi:



Agar erituvchi sifatida suvsiz kislota (HClO_4 , HF , H_2SO_4 , CH_3COOH) olinsa, u holda asos xossasiga ega bo'lgan xamma moddalar ularda kuchli asos bo'lib qoladi, ya'ni bu kislotalar ularda eritilgan asoslarga nisbatan nivelirlovchi erituvchidir.

Shu bilan birga suvda kuchli bo'lgan ko'pgina kislotalar suvsiz kuchli erituvchilarda, masalan, sirka kislotada kuchsiz va kuchlari bir-biridan farqlanadigan bo'lib qoladi (dissotsilanish konstantasi bo'yicha). Bunday hollarda erituvchining differensirlovchi effekti namoyon bo'ladi. Quyida ayrim kislotalarning muzli sirka kislotada dissotsilanish konstantalari berilgan:

$$K_{\text{HClO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-4}; K_{\text{HBr}} = 4,0 \cdot 10^{-5}; K_{\text{HCl}} = 1,4 \cdot 10^{-7};$$

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 6,0 \cdot 10^{-7}; K_{\text{HNO}_3} = 4,2 \cdot 10^{-8}.$$

Bu kislotalarning muzli sirka kislotada dissotsilanish tenglamasi quyidagicha:



Differensirlovchi erituvchilar titrimetrik analizda suvda titrlanmaydigan kislota aralashmalari yoki asos aralashmalarini alohida alohida titrlashda qo'llaniladi.

Shunday qilib, moddalar o'z-o'zidan kislota yoki asos bo'lmay, balki ularning xossalari konkret olingan erituvchiga nisbatan belgilanadi.

5.4. Kislota-asosli muvozanatda eritma tarkibini aniqlash

Bir kimyoviy muvozanatda eritma tarkibini aniqlashning umumiy prinsiplari bilan tanishib chiqildi. Agar sistemada bir necha kimyoviy muvozanat bo'lsa, u holda sistemaning tarkibini aniqlash birmuncha qiyinlashadi. Kimyoviy muvozanatda eritma tarkibini aniqlashni qisqa qilib **muvozanat hisoblari** deb aytish mumkin.

Bir necha kimyoviy muvozanatda hisoblashning umumiy prinsiplari quyidagilardan iborat:

1. Masala sharti simvoli bilan yozib olinadi.
2. Masala asosida yotgan barcha kimyoviy reaksiyalar yoziladi.
3. Barcha qaytar reaksiyalarning muvozanat konstantalarini tenglamalari yoziladi.
4. Aniqlanayotgan ionning muvozanat konsentratsiyasiga har bir kimyoviy reaksiyaning ta'sirini o'rganish kerak. Buning uchun har bir kimyoviy reaksiyaning boshqa reaksiyalarga bog'liq bo'lmagan holda bir kimyoviy muvozanat uchun (yuqorida ko'rilgandek) hisoblash kerak. Agar qaysidir reaksiyaning aniqlanadigan umumiy

ion konsentratsiyasiga qo'shadigan hissasi 5 (10) % dan kichik yoki teng bo'lsa, u holda bu reaksiyaning aniqlanayotgan ionning muvozanat konsentratsiyasiga qo'shadigan xissasini inobatga olmasa ham bo'ladi.

5. Sistemada nechta noma'lum konsentratsiya bo'lsa, shuncha matematik tenglama tuziladi. Bu tenglamalar muvozanat konstantalari, material balansi tenglamalari hamda eritmaning elektroneytralligi tenglamalaridir.

6. Masalaning aniq shartlariga mos ravishda (K_{muv} , C) yig'indi yoki ayirmaning kichik qiymatlarini tashlab yuborib, yechim soddalashtiriladi.

7. Aniqlanayotgan konsentratsiyaga nisbatan qilingan o'zgartirishlar asosida tenglamalar sistemasi hisoblanadi. Xuddi shunday usulda boshqa noma'lum konsentratsiyalar ham hisoblanadi.

8. Olingan natijalarni aniq tenglamalarga qo'yish natijasida yo'l qo'yilgan o'zgarishlarning to'g'riligi tekshiriladi. Bunda farq 5 (10) % dan oshmasligi kerak.

9. Agar yo'l qo'yilgan o'zgartirishlar katta xatolarga olib kelsa, ular qulay usul yordamida bartaraf qilinadi.

10. Agar hech bir o'zgartirish to'g'ri kelmasa, sistema soddalashtirishsiz yechiladi. U holda yuqori darajali tenglamalar hosil bo'ladi va maxsus metodlar (Xorning ketma-ket yaqinlashish metodi va hok.) ni qo'llash bilan yechiladi. Barcha metodlar uzoq cho'ziladigan metodlardir. Shuning uchun ham dastlab soddalashtirishlar tekshirib ko'riladi.

Har bir reaksiyani alohida yechib o'tirmasdan, sistemani bir butun holda qarab "n" noma'lumli "n" ta tenglama tuzib soddalashtirishlar asosida yechsa ham bo'ladi.

Material balansi tenglamasi – massalar saqlanish qonunining ifodasidir: berilgan element yoki gruppaning hamma shakllari konsentratsiyalari yig'indisi ushbu element yoki gruppaning dastlabki konsentratsiyasiga teng.

Eritmaning elektroneytralligi tenglamasi – bu hamma kationlar gr-ekvivalentlari yig'indisining hamma anionlar gr-ekvivalentlari yig'indisiga tengligidir, chunki bunda umumiy eritma elektroneytraldir.

Masalan, fosfat kislotaning dastlabki konsentratsiyasi C mol/l bo'lgan suvli eritmasi uchun bu tenglamalar quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

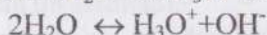
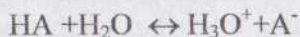
1. $[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = C - PO_4^{3-}$ ioni uchun material balans tenglamasidir.

2. $3[H_3PO_4] + 2[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [H_3O^+] = C - H_3O^+$ ioni uchun material balans tenglamasidir.

3. $[H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-] = H_3O^+$ - eritmaning elektroneytralligi tenglamasidir.

5.5. Bir negizli kuchli kislotalar (asoslar) eritmaları

Istalgan kislotaning suvli eritmasini murakkab muvozanat sistemali deb qarash mumkin, chunki unda eng kamida ikkita kimyoviy reaksiya – kislota dissotsiatsiyasi va suv dissotsiatsiyasi boradi.



Sistemada H_3O^+ ioni muvozanat konsentratsiyalari (h) kislota va suvning dissotsilanishidan hosil bo'lgan ionlar konsentratsiyalari yig'indisiga teng, ya'ni:

$$h = [H_3O^+]_{HA} + [H_3O^+]_{H_2O}$$

Agar ikkala reaksiyaning muvozanat konsentratsiyasiga qo'shadigan ulushi bir-biridan keskin farq qilsa, u holda bir reaksiya qaraladi; agar keskin farq qilmasa, ikkala reaksiya ham qaraladi. Bu masalani hal etish uchun har bir reaksiya alohida bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda qaraladi:

$$1. [H_3O^+]_{HA} = [A^-] = C$$

$$2. [H_3O^+]_{H_2O} = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7}. \text{ Agar } [H_3O^+]_{HA} \gg 10^{-7}$$

bo'lsa, suvning dissotsilanishi inobatga olinmaydi.

Agar ikkala reaksiyaning h ga qo'shadigan ulushi bir-biridan katta farq qilmasa, ikki noma'lumli tenglama sistemasi tuzilib yechiladi.

Sistemada ikkita (h , $[OH^-]$) noma'lum bo'lgani uchun:

$$h \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \quad (5.16)$$

$$h = [A^-] + [OH^-] = C + [OH^-] \quad (5.17)$$

Bu ikki tenglamadan: $[OH^-] = h - C$ ni (5.16) dagi tenglama o'rniga qo'ysak:

$$h(h-C) = K_{H_2O}$$

$$h^2 - hC - K_{H_2O} = 0$$

$$h = \frac{C}{2} + \sqrt{\frac{C^2}{4} + K_{H_2O}} \quad (5.18)$$

Misol-1. Berilgan: $C_{HCl} = 0,01n$. Topilsin: $\alpha_{H_3O^+} = ?$; $pH = ?$; $[OH^-] = ?$.

Yechish: $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$; $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$; $h \cdot [OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$. Har bir reaksiyani alohida yechsak:

1. $[H_3O^+]_{HCl} = 10^{-2} \text{ g-ion/l}$. 2. $[H_3O^+]_{H_2O} = 10^{-7} \text{ g-ion/l}$.

HCl ionlarini dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ioni suvning ionlanishinikidan juda katta.

Shuning uchun $h = [H_3O^+]_{HCl} = C_{HCl} = 0,01 \text{ g-ion/l}$ deb hisoblas mumkin.

Bir vaqtning o'zida bu ikki reaksiyaning borishi sababi $[H_3O^+]_{H_2O}$ yanada kichik bo'ladi. Chunki HCl H_2O ning dissotsilanishini yanada kamaytirib yuboradi.

Bunda faqat suvning dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ion inobatga olinmaydi, OH^- ion esa inobatga olinadi.

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{h} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ g-ion/l}.$$

Suvning dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ionning konsentratsiyasi ham shunday bo'lsa kerak.

$$pH = -\lg h = -\lg 10^{-2} = 2;$$

$$\alpha_{H_3O^+} = h \cdot f; \quad \mu = \frac{1}{2} \cdot (0,01 + 0,01) = 0,01 \quad f = 0,89$$

$$\alpha_{H_3O^+} = 0,01 \cdot 0,89 = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ g-ion/l}.$$

To'g'riligini tekshirish uchun (5.17) tenglamaga qo'ysak:

$$h = 0,01 + 10^{-12} \approx 10^{-2} = 0,01 \text{ bo'ladi}.$$

Misol 2. Berilgan: $C_{HCl} = 1,8 \cdot 10^{-7}n$. Topilsin: $[OH^-] = ?$, $[H^+] = ?$ $pH = ?$;

Yechish: $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ $[Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion/l}$

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^- \quad h \cdot [OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

Har bir reaksiyani alohida yechsak:

1. $[H_3O^+]_{HCl} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion/l}$

2. $[H_3O^+]_{H_2O} = 10^{-7} \text{ g-ion/l}$

Bu yerda HCl ning dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ion suvning dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ion konsentratsiyasiga yaqin, shuning uchun ikkala reaksiya ham inobatga olinadi va ikki noma'lumli tenglama sistemasi (a.3) yechiladi.

$$h = \frac{1,8 \cdot 10^{-7}}{2} + \sqrt{\frac{(1,8 \cdot 10^{-7})^2}{4} + 10^{-14}} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion/l.}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{2,2 \cdot 10^{-7}} = 4,4 \cdot 10^{-8} \text{ g-ion/l.}$$

$$pH = -\lg 2,2 \cdot 10^{-7} = 6,65$$

Bu masalani oldin ko'rib o'tilgan bitta muvozanatli sistemalar metodi bo'yicha ham yechish mumkin, chunki bu masalada ham bitta qaytar jarayon (suvning dissotsilanishi) mavjud.



$$\square \quad h \cdot [OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}; \quad \begin{matrix} 1,8 \cdot 10^{-7} & x & x \\ (1,8 \cdot 10^{-7} + x) \cdot x = 10^{-14}; & x^2 + 1,8 \cdot 10^{-7}x - 10^{-14} = 0. \end{matrix}$$

$$x = [OH^-] = 4,4 \cdot 10^{-8} \text{ g-ion/l}; \quad h = \frac{10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-8}} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion/l.}$$

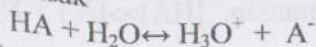
Hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, kuchli kislota konsentratsiyasi $5 \cdot 10^{-7}$ dan kichik bo'lsa, suvning dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ion konsentratsiyasini ham inobatga olish zarur, aks holda bu xato natijaga olib keladi. Biroq juda suyultirilgan kuchli kislota uchun H_3O^+ va OH^- ionlar konsentratsiyasini hisoblashning ahamiyati yo'q, chunki bu ionlar konsentratsiyasi havodagi CO_2 va idish devorlari bilan kontaktda bo'lgani uchun juda tez o'zgaradi. Amaliy jihatdan har doim kuchli kislotalarning suvli eritmalarida H_3O^+ ionning konsentratsiyasi esa kuchli kislotaning dastlabki konsentratsiyasiga teng deb olinadi.

Kuchli asoslarning eritmalaridagi muvozanat konsentrat-siyalarini hisoblash ham kuchli kislotalarni hisoblashdagidek bo'ladi.

5.6. Bir negizli kuchsiz kislotalar (asoslar) eritmalari tarkibini aniqlash

Kuchsiz kislotaning suvli eritmasida ham ikkita qaytar jarayon mavjud: 1) kuchsiz kislota dissotsiatsiyasi; 2) suvning dissotsiatsiyasi.

Har bir reaksiyaning muvozanat konsentratsiyasini alohida hisoblasak



$$\begin{array}{c} C \\ [] \end{array} \quad \begin{array}{c} C-x \\ C \end{array} \quad \begin{array}{c} X \\ X \end{array} \quad \begin{array}{c} X \\ X \end{array} \quad \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_{HA} \quad (5.19)$$

a. $X \leq 0,05(0,1)S$; $\frac{X^2}{C-X} = K_{HA}$;

$$C-X \approx C; X = [H_3O^+] = \sqrt{KC} \quad (5.20)$$

b. $X > 0,05(0,1)C$; $X^2 + KX - KC = 0$

$$X = [H_3O^+] = \frac{K}{2} + \sqrt{\frac{K^2}{4} + KC} \quad (5.21)$$

(5.20) tenglama bo'yicha kuchsiz kislotaning juda kam dissotsilanishida H_3O^+ ionning konsentratsiyasi (konsentratsiyasi katta, dissotsilanish konstantasi kichik bo'lganda) hisoblanadi, (5.21) bilan esa kislotaning yetarli darajada dissotsilanishida hisoblanadi.

h uchun bo'lgan tenglamalardan pH uchun bo'lgan tenglamalarga oson o'tish mumkin.



$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7} \text{ g-ion/l.}$$

Agar kuchsiz kislota dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ionning konsentratsiyasi suvning dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ion konsentratsiyasiga yaqin bo'lsa, ikkala jarayonning borishini e'tiborga olish kerak. Bunday sistemada 4 ta noma'lum mavjud: h, $[OH^-]$, $[HA]$, $[A^-]$, shuning uchun 4 ta tenglama bo'lishi kerak:

$$\frac{h \cdot [A^-]}{[HA]} = K \quad (5.22) \quad h \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \quad (5.23)$$

$$[HA] + [A^-] = C \quad (5.24) \quad h = [A^-] + [OH^-] \quad (5.25)$$

Bu tenglamalar (5.24) va (5.25) sistemasini soddalashtirishlardan so'ng yechish mumkin. $[HA] \gg [A^-]$ yoki, aksincha, $[A^-] \gg [OH^-]$ yoki aksincha.

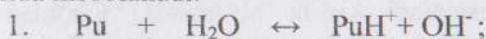
Yoki soddalashtirishsiz bu tenglamalarning sistemasini yechish mumkin, u holda h ga nisbatan 3 darajali tenglamaga kelinadi:

$$h^3 + Kh^2 - (K_{H_2O} + CK)h - K \cdot K_{H_2O} = 0 \quad (5.26)$$

Yuqori darajali tenglamalarni yechish ancha uzoqqa cho'zladigan jarayonligi sababli C va K kattaliklarning aniq qiymatlariga tayanib (5.26) dagi ba'zi kattaliklarni soddalashtirish yoki qisqartirish mumkin. Chiqarilgan formulalardagi h o'rniga $[OH^-]$ qo'yilsa, kuchsiz asos eritmalaridagi hisoblashlarga qo'llash mumkin.

Misol 1. Berilgan: $C_{\text{piridin}} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $K_{ru} = 2,0 \cdot 10^{-9}$. Topilsin: eritma tarkibi, $pH = ?$

Yechish. Sistemada ikkita reaksiya ketadi. Har bir reaksiyani alohida hisoblanadi.



$$C \quad 2,0 \cdot 10^{-5};$$

$$[] \quad 2,0 \cdot 10^{-5} - x \quad \quad \quad x \quad \quad x$$

$$\frac{[PuH^+][OH^-]}{[Pu]} = K_{Pu}$$

$$\frac{x^2}{2,0 \cdot 10^{-5} - x} = 2,0 \cdot 10^{-9} \quad \cdot \quad x^2 - 2,0 \cdot 10^{-9}x - 4,0 \cdot 10^{-14} = 0$$

$$x = [OH^-] = [PuH^+] = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion/l. } [PuH^+] = 2,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-7} \approx 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$



Bu reaksiyalar natijalarini alohida-alohida hisoblash OH^- ionlari konsentratsiyasining bir-biriga yaqinligini, ya'ni OH^- ionlarning muvozanat konsentratsiyalarini hisoblashda ikkala jarayonning bir vaqtda borishini inobatga olish kerak. Sistemada 4 ta noma'lum mavjud: h , $[OH^-]$, $[Pu]$, $[PuH^+]$, shuning uchun 4 ta tenglama tuzish kerak bo'ladi:

$$\frac{[PuH^+] \cdot [OH^-]}{[Pu]} = K_{Pu} = 2,0 \cdot 10^{-9} \quad (5.27)$$

$$h \cdot [OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14} \quad (5.28)$$

$$[Pu] + [PuN^+] = C = 2,0 \cdot 10^{-5} \quad (5.29)$$

$$h + [PuH^+] = [OH^-] \quad (5.30)$$

Tenglamalar sistemasini yechish $[OH^-]$ ga nisbatan 3-darajali tenglamaga olib keladi. Biroq har bir reaksiyani alohida yechish, soddalashtirish mumkinligini ko'rsatadi:

$[Pu] \gg [PuH^+]$. U holda (5.29) dan $[Pu] = 2,0 \cdot 10^{-5}$ hosil bo'ladi. (5.28) va (5.30) birgalikda yechilsa, quyidagini beradi:

$$[PuH^+] = [OH^-] - h = [OH^-] \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

$[Pu]$ va $[PuH^+]$ ni (5.27) tenglamaga qo'yilsa:

$$\frac{\left([OH^-] - \frac{10^{-14}}{[OH^-]}\right) [OH^-]}{2,0 \cdot 10^{-5}} = 2,0 \cdot 10^{-9}, \text{ bu tenglamani yechsak:}$$

$$[OH^-] = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion/l bo'ladi.}$$

$$h = \frac{10^{-14}}{2,2 \cdot 10^{-7}} = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ g-ion/l } pH = -\lg 4,5 \cdot 10^{-8} = 7,35.$$

$$[PuN^+] = [OH^-] - h = 2,2 \cdot 10^{-7} - 4,5 \cdot 10^{-8} = 1,75 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion/l}$$

Olingan natijalarni (5.29) va (5.30) tenglamalarga qo'ysak:

$$2,0 \cdot 10^{-5} + 1,75 \cdot 10^{-7} = 2,02 \cdot 10^{-5} \approx S$$

$$4,5 \cdot 10^{-8} + 1,75 \cdot 10^{-7} = 2,2 \cdot 10^{-7} = [OH^-]$$

yo'1 qo'yilgan qisqartirishlar to'g'riligini tasdiqlaydi.

To'rtala tenglama sistemasidan qisqartirishlarsiz bir noma'lumli 3-darajali tenglama hosil qilish mumkin:

$$[OH^-]^3 + K \cdot [OH^-]^2 - K_{H_2O} [OH^-] - K \cdot C [OH^-] - K \cdot K_{H_2O} = 0 \quad (5.31)$$

So'ngra bu tenglamani yechishda u yoki bu qisqartirishlar qilish mumkin. Masalan, (5.31) ni quyidagicha soddalashtirish mumkin:

$$[OH^-]^2 \cdot ([OH^-] + K) - K_{H_2O} ([OH^-] + K) - K \cdot C [OH^-] = 0$$

Piridin asos bo'lgani uchun uning eritmasida OH^- ionining konsentratsiyasi 10^{-7} dan katta bo'lishi kerak, shuning uchun $[OH^-] \gg K = 2,0 \cdot 10^{-9}$. U holda

$$[OH^-]^2 \cdot K_{H_2O} - K \cdot C = 0$$

$$[OH^-] = \sqrt{K \cdot C + K_{H_2O}} = \sqrt{2,0 \cdot 10^{-9} \cdot 2,0 \cdot 10^{-5} + 10^{-14}} = 2,2 \cdot 10^{-7}$$

Tabiiyki, turli usul bilan hisoblanganda ham bir xil natija chiqadi. Lekin har bir reaksiyani dastlab alohida-alohida qaral

chiqib, so'ngra hisoblash maqsadga muvofiqdir. Chunki bunda hisoblashlar soddalashadi, agar hisoblash mumkin bo'lmasa, sistemani yechishdan oldin soddalashtirish talab etiladi.

5.7. Kislotalar (asoslar) aralashmalari eritmalari

Bir nechta kislota aralashmalari bo'lgan sistemada nechta kislota bo'lsa, o'shancha kimyoviy reaksiya, hamda suvning dissotsilanish jarayoni bo'ladi. Sistemadagi H_3O^+ ionining muvozanatdagi konsentratsiyasi har bir kislotalarning dissotsilanishidan hosil bo'ladigan H_3O^+ ionining muvozanat konsentratsiyasidan har doim katta bo'ladi. Sistemani yechish uchun har bir kislotalarning, hamda suvning dissotsiatsiyasini alohida-alohida qarash maqsadga muvofiqdir. Agar biron bir kislotalarning dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ionining konsentratsiyasi boshqa kislotalarning dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ionining konsentratsiyasidan juda ko'p marta ortiq bo'lsa, bu konsentratsiyani sistemadagi H_3O^+ ionning muvozanat konsentratsiyasi deb qabul qilish mumkin. Sistemadagi boshqa komponentlar muvozanat konsentratsiyalarini hisoblashni shu H_3O^+ ion konsentratsiyasi bilan amalga oshirish kerak.

Agar har bir kislotalarning dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ionining konsentratsiyasi bir-biriga yaqin bo'lsa, hamma reaksiyalarning H_3O^+ ion konsentratsiyalarini inobatga olib sistemani yechish kerak. Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmalarini juda suyultirilgan kuchli kislotalarning kuchsiz kislotalar eritilgani deb qarash mumkin (ya'ni suvning o'rniga kuchsiz kislota olingan deb qarash mumkin); ikkita kuchsiz kislota aralashmasini – suvning dissotsilanishidan hosil bo'lgan H_3O^+ ionlari konsentratsiyasiga yaqin bo'lgan kuchsiz kislota eritmasi deb qarash mumkin.

5.8. Ko'p negizli kislotalar (asoslar) eritmalari

Ko'p negizli kislotalar (asoslar), odatda kuchsiz elektrolitlardir (Bundan H_2SO_4 mustasnodir, chunki uning birinchi bosqichi to'la dissotsilanadi, ikkinchi bosqichning dissotsilanish konstantasi $1,2 \cdot 10^{-2}$ ga teng). Ko'p negizli kislotalar (asoslar) bosqichli dissotsilanadi. Har bir bosqich o'zining dissotsiatsiya konstantasiga ega. Birinchi bosqichdagi protonning ajralishiga nisbatan ikkinchi

bosqichdagi protonning ajralishi qiyinroq bo'ladi, shuning uchun yuqori bosqichning dissotsilanish konstantalari kamayib boradi. Odatda, anorganik ko'p protonli kislotalarda bir bosqichning dissotsilanish konstantasi ikkinchisidan katta farq qiladi. Bosqichli dissotsilanish konstantalari ko'paytmasi umumiy dissotsilanish ko'paytmasiga teng. Masalan, H_2A kislotalarining suvli eritmasida quyidagi muvozanatlar mavjud:



H_3O^+ ionini muvozanat konsentratsiyasi hamma (uchala) muvozanat orqali aniqlanadi. Sistemada 5-ta noma'lum bor, demak, sistemani yechish uchun 5 ta tenglama zarur bo'ladi. Bular bosqichli dissotsilanish konstantalari tenglamalari, suvning ion ko'paytmasi tenglamasi kislotalarining material balans tenglamasi va eritmaning elektr neytralligi tenglamasidir.

Bu sistemani 2 protonli kislota uchun yechish h ga nisbatan 4-darajali tenglamaga olib keladi:

$$h^4 + h^3 K_1 + h^2 (K_1 K_2 - K_1 C - K_{H_2O}) - h (K_1 K_2 K_{H_2O} - 2 K_1 K_2 K_{H_2O}) - K_1 K_2 K_{H_2O} = 0 \quad (5.35)$$

Bu tenglamani to'liq yechish uzoqqa cho'ziladi, lekin masalaning konkret shartlariga bog'liq ravishda (K_1, K_2, C) soddalashtirish mumkin.

Masalan, juda ko'p hollarda suvning dissotsilanishidan hosil bo'lgan $[H_3O^+]$ ion konsentratsiyasini e'tiborga olmasa ham bo'ladi. Agar $K_1/K_2 \geq 10^5$ bo'lsa, kislotalarining ikkinchi bosqichidan hosil bo'lgan H_3O^+ ionning konsentratsiyasini ham e'tiborga olmaslik mumkin va sistemadagi H_3O^+ ion muvozanat konsentratsiyasini kislotalarining birinchi bosqichi dissotsilanishidan aniqlash mumkin. Bunday hollarda ko'p protonli kislotalarining birinchi bosqichidan hosil bo'ladigan H_3O^+ ionini va boshqa zarrachalar konsentratsiyalari ko'p protonli kislotalar birinchi bosqichi dissotsiatsiyasi bo'yicha, xuddi bir protonli kuchsiz kislota eritmasidagidek hisoblanadi:

$$h = \frac{K_1}{2} + \sqrt{\frac{K_1^2}{4} + K_1 C} \quad \text{yoki} \quad h = \sqrt{K_1 C}, \quad [HA^-] = h[H_2A] = C - h$$

Ikkinchi bosqichning dissotsilanishidan hosil bo'lgan A^{2-} ioni konsentratsiyasi, ikkinchi dissotsilanish konstantasi tenglamasi bo'yicha hisoblanadi: $[A^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HA^-]}{h}$, lekin $[HA^-] = h$ bo'lgani uchun $[A^{2-}] = K_2$ (5.36) bo'ladi.

Agar kislotalarning dastlabki konsentratsiyasi yetarlicha katta bo'lsa, ko'p protonli kislota 2-bosqichi dissotsiatsiyasida hosil bo'ladigan anion konsentratsiyasi, kislotalarning protonligiga qaramasdan, kislotalarning ikkinchi bosqichi dissotsilanish konstantasiga miqdoran teng bo'ladi.

Agar kislotalarning protonligi ikkidan katta bo'lsa, keyingi bosqichning dissotsilanishidan hosil bo'lgan shakllari konsentratsiyasi, shu bosqich dissotsilanish konstantalaridan hisoblanadi.

Soddalashtirishlar yordamida hisoblangan hamma muvozanat konsentratsiyalari aniq tenglamalar yordamida to'g'riligi tekshiriladi.

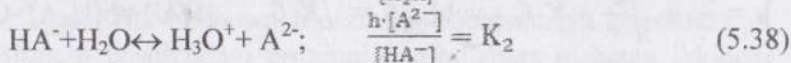
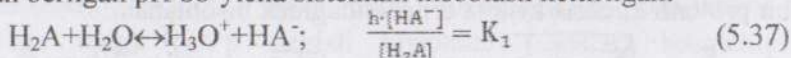
Ko'p protonli kislotalarning dissotsilanishidan hosil bo'lgan anionlar, ko'p protonli asoslardir, masalan, Na_3PO_4 — uch protonli asosdir, bu uch bosqichli asosli dissotsilanishda quyidagi kislotalarni hosil qiladi: HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4 , bulardan HPO_4^{2-} va $H_2PO_4^-$ amfiprotlardir.

5.9. Kislota-asosli muvozanatda berilgan pH da eritma tarkibini aniqlash

Kuchsiz kislota (asos) eritmalarida muvozanat holati pH ga bog'liq bo'ladi. Begona kislotalar yoki asoslarning eritmaga kiritilishi kuchsiz kislotalar (asoslar) dissotsiatsiya muvozanatining siljishiga olib keladi. Sistemani hisoblash, erkin kislota eritmasini hisoblashga qaraganda yanada murakkablashadi, ko'p negizli kislota (asos) larda yanada murakkablashadi.

Agar bunday sistemaning pH i ma'lum bo'lsa (eritma pH ini tajriba yo'li bilan aniqlash juda oson), muvozanatni hisoblash osonlashadi.

Quyida dastlabki konsentratsiyasi C bo'lgan ikki protonli kislota uchun berilgan pH bo'yicha sistemani hisoblash keltirilgan:



$$[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = C \quad (5.39)$$

Moddaning ushbu formasi muvozanat konsentratsiyasining shu modda hamma formalari umumiy konsentratsiyasiga nisbati, shu formaning molyar qismi deyiladi va γ orqali ifodalanadi.

Molyar qism – berilgan forma konsentratsiyasi hamma formalar umumiy konsentratsiyasining qancha qismini tashkil qilishini ko'rsatadi.

γ dagi indeks kislota formasi uchun ushbu formadagi protonlar soniga teng. γ – o'lchovsiz kattalik, birning ulushlarida yoki foizlarda ifodalanadi.

$$\frac{[H_2A]}{C} = \gamma_2, \quad \frac{[HA^-]}{C} = \gamma_1, \quad \frac{[A^{2-}]}{C} = \gamma_0 \quad (5.40)$$

$$[H_2A] = C \cdot \gamma_2; \quad [HA^-] = C \cdot \gamma_1; \quad [A^{2-}] = C \cdot \gamma_0 \quad (5.41)$$

Hamma γ lar yig'indisi birga teng. γ_1 birga teng yoki kichik bo'ladi.

γ_2 ni topish uchun boshqa formalar konsentratsiyasi H_2A va h orqali (tegishli dissotsiatsiya konstantalaridan) ifodalanadi va hosil qilingan tenglama γ_2 ga qo'yiladi:

$$\gamma_2 = \frac{[H_2A]}{C} = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]}$$

(5.37) tenglamadan $[HA^-]$ ning (5.38) tenglamadan $[A^{2-}]$ ning konsentratsiyalari topilib γ_2 ga qo'yiladi.

$$[HA^-] = \frac{K_1 \cdot [H_2A]}{h}, \quad [A^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HA^-]}{h};$$

$[HA^-]$ ning o'rniga qiymatini qo'ysak $[A^{2-}] = \frac{K_1 K_2 \cdot [H_2A]}{h^2}$ bo'ladi va endi bularni γ_2 ga qo'yamiz:

$$\gamma_2 = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + \frac{K_1 [H_2A]}{h} + \frac{K_1 K_2 [H_2A]}{h^2}} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{h} + \frac{K_1 K_2}{h^2}} \quad (5.42)$$

Surat va maxrajni h^2 ga ko'paytirsak quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$\gamma_2 = \frac{h^2}{h^2 + K_1 \cdot h + K_1 \cdot K_2} \quad (5.43)$$

Huddi shunday γ_1 va γ_0 larni topishda K_1 , K_2 larning tenglamalaridan aniqlanadigan forma konsentratsiyalari topiladi va γ_1 hamda γ_0 ga qo'yiladi:

$$\gamma_1 = \frac{[HA^-]}{C} = \frac{[HA^-]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]}; [H_2A] = \frac{h \cdot [HA^-]}{K_1}; [A^{2-}] = \frac{K_2 [HA^-]}{h}$$

larni o'rniga qo'ysak:

$$\gamma_1 = \frac{[HA^-]}{\frac{h \cdot [HA^-]}{K_1} + [HA^-] + \frac{K_2 [HA^-]}{h}} = \frac{1}{\frac{h}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{h}}$$

Tenglamaning surat va maxrajini $K_1 \cdot h$ ga ko'paytirsak:

$$\gamma_1 = \frac{K_1 \cdot h}{h^2 + K_1 \cdot h + K_1 \cdot K_2} \quad (5.44)$$

bo'ladi.

Endi γ_0 ni topsak, u $\gamma_0 = \frac{[A^{2-}]}{C} = \frac{[A^{2-}]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]}$

$[H_2A]$ va $[HA^-]$ larning qiymatini $[A^{2-}]$ ga nisbatan yechsak (K_1 va K_2 dan);

$$[HA^-] = \frac{h \cdot [A^{2-}]}{K_2}; \quad [H_2A] = \frac{h \cdot [HA^-]}{K_1} = \frac{h \cdot h \cdot [A^{2-}]}{K_1 \cdot K_2} = \frac{h^2 [A^{2-}]}{K_1 \cdot K_2}$$

O'rniga qo'ysak:

$$\gamma_0 = \frac{[A^{2-}]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{[A^{2-}]}{\frac{h^2 [A^{2-}]}{K_1 K_2} + \frac{h [A^{2-}]}{K_2} + [A^{2-}]} = \frac{1}{\frac{h^2}{K_1 K_2} + \frac{h}{K_2} + 1};$$

tenglamaning surat va maxrajini $K_1 \cdot K_2$ ga ko'paytirsak:

$$\gamma_0 = \frac{K_1 \cdot K_2}{h^2 + K_1 \cdot h + K_1 \cdot K_2} \quad (5.45) \text{ bo'ladi.}$$

Eritmaning pH i ma'lum bo'lganda (5.43)-(5.45) tenglamalardan molyar qismlar aniqlanadi, (5.41) tenglamadan esa hamma formalarning konsentratsiyalari aniqlanadi. Agar $K_1 \ll h$ bo'lsa, u holda (5.43)-(5.45) tenglamalar soddalashadi:

$$\gamma_2 \approx 1 \quad (5.43a) \quad \gamma_1 = \frac{K_1}{h} \quad (5.44a); \quad \gamma_0 = \frac{K_1 \cdot K_2}{h^2} \quad (5.45a)$$

Agar $K_2 \gg h$ bo'lsa, unda ham (5.43)-(5.45) tenglamalar soddalashadi:

$$\gamma_2 = \frac{h^2}{K_1 \cdot K_2} \quad (5.43b) \quad \gamma_1 = \frac{h}{K_2} \quad (5.44b) \quad \gamma_0 = 1 \quad (5.45b)$$

Agar h dissotsiatsiya konstantalarining biriga yaqin bo'lsa, u holda (5.43)-(5.45) tenglamalarning maxrajidagi ikkita birinchi yoki ikkita oxirgi qiymatlari qoladi. Agar h ikkala dissotsilanish konstantasi qiymatlariga ham yaqin bo'lsa, maxrajidagi uchala qiymat ham qoladi.

Molyar qismlar faqat kislota tabiatiga va eritma pH ga bog'liq bo'lib, kislotalarning dastlabki konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi. Har bir forma ma'lum pH da eng ko'p miqdorda bo'lishi mumkin.

Asoslarning molyar qismlarini aniqlash xuddi yuqoridagidek faqat h o'rniga $[OH^-]$ qo'yiladi va kislota dissotsiatsiyasi konstantalari o'rniga asos dissotsiatsiyasi konstantalari qo'yiladi.

Ko'pincha molyar qism o'rniga yonaki reaksiya koeffitsiyenti (α) qo'llaniladi. α molyar qismga teskari bo'lgan kattalikdir.

$$\alpha_i = \frac{1}{\gamma_i} = \frac{C}{[H_1A]}; \quad \alpha \geq 1$$

bo'lishi mumkin.

Kislota-asosli sistemalarni grafik ko'rinishda tasvirlanishi.

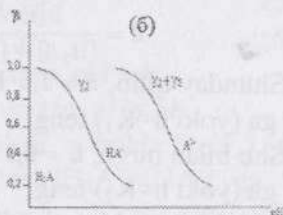
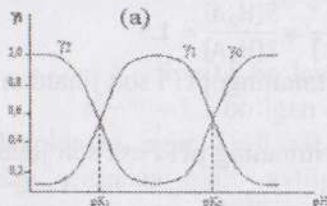
Kislota va u bilan bog'langan asos tutgan sistemaning umumiy muvozanat holatini pH ga bog'liq ravishda grafik ko'rinishda tasvirlashning bir necha usullari mavjud.

a) Taqsimlanish diagrammasi.

Taqsimlanish diagrammasi har bir forma molyar qismining pH ga bog'liqligini ko'rsatadi (5.1-rasm, a).

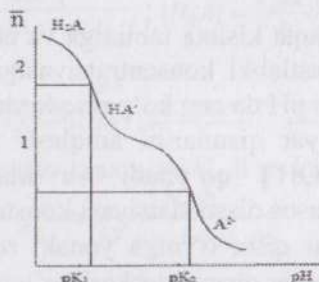
Ko'p protonli kislotalarda dissotsilanish konstantalari bir-biridan qanchalik kam farq qilsa, alohida olingan molyar qismlar egrisi shunchalik ko'p bir-biriga tegib turadi. Ya'ni alohida olingan formalar pH intervali shunchalik kichik yoki umuman bo'lmasligi ham mumkin va har bir pH da bir vaqtning o'zida ikki va undan ortiq forma bo'ladi.

Ayrim hollarda taqsimlanish diagrammasi 5.1-rasm (b) dagidek ham tasvirlanadi.



5.1-rasm. (a,b) Ko'p prtonli kislotalarda har bir forma molyar qismining pH ga bog'liqligining taqsimlanish diagrammalari

Alohida formalarning hosil bo'lish egrilari. Hosil bo'lish egrilari hosil bo'lish darajasining pH ga bog'liqligini ko'rsatadi (5.2-rasm).



5.2-rasm. Ko'p protonli kislotalarda alohida formalarining pH ga bog'liqligining hosil bo'lish egrisi

Hosil bo'lish darajasi (\bar{n}) bu berilgan pH da bog'langan protonlar konsentratsiyasining kislota umumiy konsentratsiyasiga nisbatidir, ya'ni bog'langan protonlar o'rtacha sonining 1 mol kislota to'g'ri keladigan qismi.

Dastlabki konsentratsiyasi S bo'lgan H_2A kislota uchun:

$$\bar{n} = \frac{2[H_2A] + [HA^-]}{c} = \frac{2[H_2A] + [HA^-]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = 2\gamma_2 + \gamma_1 \quad (5.46)$$

Hosil bo'lish egrisini tuzish uchun γ_2 va γ_1 ni hisoblanadi va \bar{n} ni turli pH larda hisoblanadi.

$[H_2A] = [HA^-]$ va $[A^{2-}] = 0$ bo'lgan eritma uchun birinchidan $K_1 = h$ bu esa quyidagi tenglamadan ko'rinib turibdi:

$$K_1 = \frac{h[HA^-]}{[H_2A]}$$

Ikkinchidan, $\bar{n} = 1,5$ ga teng. Bu (5.46) tenglamadan ko'rinib turibdi:

$$\bar{n} = \frac{2[H_2A] + [HA^-]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{3[H_2A]}{2[H_2A]} = 1.5$$

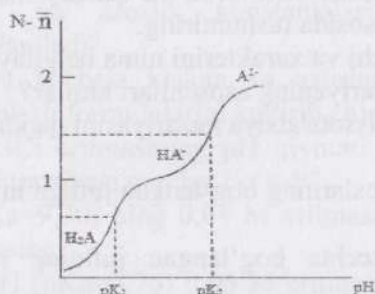
Shunday qilib, $\bar{n} = 1,5$ bo'lgan eritmaning pH i son jihatdan pK_1 ga (yoki $h=K_1$) teng.

Shu bilan birga, $\bar{n} = 0,5$ bo'lgan eritmaning pH i esa son jihatdan pK_2 ga (yoki $h=K_2$) teng.

H_3A kislota uchun hosil bo'lish darajasi (\bar{n}) quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\bar{n} = \frac{3[H_2A] + 2[H_2A^-] + [HA^{2-}]}{[H_2A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]} = 3\gamma_3 + 2\gamma_2 + \gamma_1 \quad (5.47)$$

Dissotsilanish egrilari. Dissotsilanish egrilari kislotaning umumiy dissotsilanish darajasining pH ga bog'liqligini ko'rsatadi (5.3-rasm).



5.3-rasm. Kislotaning umumiy dissotsilanish darajasining pH ga bog'liqligi

Umumiy dissotsilanish darajasi ($N - \bar{n}$) – bu berilgan pH da mol kislota bilan bog'lanmagan protonlarning o'rtacha soni.

N -kislota dagi protonlarning maksimal soni (masalan, CH_3COOH da $N=1$, H_2S da $N=2$, H_3PO_4 da $N=3$ va hok), \bar{n} -hosil bo'lish darajasi.

H_2A kislota uchun $N=2$ ga teng. Molyar qismlar yig'indisi har doim 1 ga teng bo'lgani uchun quyidagi hosil bo'ladi:

$$N=2=2(\gamma_2+\gamma_1+\gamma_0) \quad (5.48)$$

$$N - \bar{n} = 2(\gamma_2+\gamma_1+\gamma_0) - (2\gamma_2+\gamma_1) = \gamma_1+2\gamma_0 \quad (5.49)$$

H_3A kislota uchun:

$$N=3=3(\gamma_3+\gamma_2+\gamma_1+\gamma_0) \quad (5.50)$$

$$N - \bar{n} = \gamma_2+2\gamma_1+3\gamma_0 \quad (5.51)$$

$N - \bar{n} = 0,5$ bo'lgan eritma uchun, $\text{pH}=\text{pK}_1$

$N - \bar{n} = 1,5$ bo'lgan eritma uchun esa, $\text{pH}=\text{pK}_2$

Haqiqatan, agar $N - \bar{n} = 0,5$, $N=2$ bo'lsa, u holda $\bar{n} = 1,5$, unda bunday eritmada oldin aytilganiga ko'ra $[\text{H}_2\text{A}]=[\text{HA}^-]$ ga teng bo'ladi va unda $K_1 = \frac{h[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$ tenglama $K_1=h$ ga aylanadi.

Taqsimlanish diagrammalari, hosil bo'lish egrilari va dissotsilanish egrilari har bir alohida formaning nisbiy miqdorini aniqlashga imkon beradi.

5.10. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. S. Arrenius qanday gipotezani olg'a surdi?
2. Arrenius nazariyasining kamchiliklari nimalardan iborat edi?
3. Qanday moddalar ionoforlar va qanday moddalar ionogenlar deyiladi? Misollar asosida tushuntiring.
4. Elektrolit kuchi va xarakterini nima belgilaydi?
5. Protolitik nazariyaning asoschilari kimlar?
6. Elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasini qanday eritmalar uchun qo'llash mumkin?
7. Kislota va asoslarning bog'langan juftiga misollar keltiring va ularni izohlang.
8. Har doim nechta bog'langan juftning reaksiyasi amalga oshadi?
9. Hozirgi vaqtda kislota va asoslar haqida qanday tasavvurlar mavjud?
10. Arrenius nazariyacining mohiyati nimadan iborat? Bu nazariyaning qanday afzallik va kamchiliklarini bilasiz?
11. Solvosistema nazariyasi bo'yicha kislota va asoslar deb qanday moddalarga aytiladi? Bu nazariyaning kamchiliklari nimada?
12. Brensted-Louri nazariyacining mohiyati nimada? Uning qanday afzallik va kamchiliklarini bilasiz?
13. Lyuis nazariyacining mohiyatini tushuntiring. Uning afzallik va kamchiliklari nimada?
14. Kreshkovning proton-elektron-gidrid konsepsiyasining mohiyati nimadan iborat?
15. Kislota-asosli juftlar nima? Kislota-asosli reaksiyalarga misollar keltiring.
16. Kislota va asoslarning xossalari erituvchi tabiati qanday ta'sir etadi?
17. Agar chumoli kislota 0,46 %, eritmada 4,2 % dissotsilangan bo'lsa, uning dissotsiatsiya konstantasi qanday bo'ladi?
18. Agar 0,1 M eritmada nitrit kislota 6,6 % dissotsilangan bo'lsa, uning dissotsiatsiya konstantasi topilsin.
19. 0,6M sirka kislota eritmasidagi vodorod ioni konsentratsiyasi topilsin ($pK_a=4,76$).
20. Eritmadagi H^+ va CH_3COO^- ionlari konsentratsiyalari $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l ekanligi ma'lum bo'lsa, 0,1 M CH_3COOH eritmasidagi kislotaning dissotsiatsiya konstantasi va darajasini toping.

21. Suvning dissotsiatsiyasini ko'rsating va pH haqida tushuncha bering.
22. Suvning ion ko'paytmasi, erituvchilarning avtoprotoliz konstantasi qanday ahamiyatga ega.
23. Kislotalik va asoslik konstantalari analizda qanday maqsadlarda qo'llaniladi?
24. Kuchli va kuchsiz kislota va asoslar eritmalarining pH qiymatlarini hisoblash formulalarini keltirib chiqaring.
25. 0,05 M HCl eritmasining pH qiymati topilsin. Eritmadagi $[\text{OH}^-]$ ion konsentratsiyasi qanday bo'ladi?
26. HCN ($\text{pK}_a=9,30$) ning 0,04 M eritmasidagi $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ va pH qiymatlarni toping.
27. CH_3COOH ($\text{pK}_a=4,76$) 0,06 M eritmasidagi $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ va pH qiymatlarni toping.
28. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ ($\text{pK}_a=4,86$) 0,1 M eritmasidagi $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ va pH qiymatlarni toping.
29. CH_2ClCOOH ($\text{pK}_a=2,86$) va CHCl_2COOH ($\text{pK}_a=1,30$) 0,5 M kislotalar eritmalaridagi $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ va pH qiymatlarni toping.
30. NH_3 ($\text{pK}_b=4,75$) ning 0,1 M eritmasidagi $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ va pH qiymatlarni toping.
31. Metilaminning ($\text{pK}_b=3,34$) suvli 0,1 M eritmasidagi $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ va pH qiymatlarni toping.
32. 0,1 M H_2SO_4 eritmasidagi H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} ionlari konsentratsiyalari topilsin.
33. HCOOH ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) qanday konsentratsiyada 3, 30, 50 % dissotsilanadi?
34. Agar 50 ml 0,5 % HCOOH ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) eritmasiga 20 ml 3 % xlorid kislota eritmasi qo'shilgan bo'lsa, eritmadagi anionning konsentratsiyasi va kislotaning dissotsiatsiya darajasini hisoblang.
35. 0,3M H_2SO_3 ($K'_a=1,4 \cdot 10^{-2}$, $K''_a=6,2 \cdot 10^{-8}$) eritmasining pH qiymatini hisoblang.
36. Agar eritma 10-marta suyultirilsa, eritmaning pH qiymati qanday bo'ladi?
37. Oksalat va fosfat kislotalarning material balansi va eritmalarining elektroneytralligi tenglamalarini yozing.
38. a) 0,03 M HNO_3 va b) 0,002 M KOH eritmalarining pHini hisoblang.
39. NH_4OH ning 0,01 mol/l eritmasida pH nechaga teng?

6. TUZ ERITMALARIDA KISLOTA-ASOSLI MUVOZANAT

Tayanch iboralar. Tuz eritmalaridagi kislota-asosli muvozanat, gidroliz, gidrolizga ta'sir etuvchi omillar, gidroliz darajasi, konstantasi, gidrolizning oxirigacha borishi yoki uning oldini olish, gidroliz muvozanatini hisoblash (konstantasi, darajasi, eritma pH i va eritmada barcha ionlar konsentratsiyalari), bir zaryadli va ko'p zaryadli ionlar gidrolizi va eritmaning tarkibini klassik va protolitik nazariya nuqtai nazardan hisoblash, bufer eritmalar, ularning turlari, bufer sig'imi, bufer eritmalar pH ini hisoblash.

6.1. Gidroliz

Klassik nazariya bo'yicha gidroliz – bu eritilgan tuz ionlarining suvning H^+ va OH^- ionlari bilan o'zaro ta'siri yoki suv yordamida tuzning parchalanishidir. Aynan gidroliz natijasida o'z tarkibida H^+ va OH^- ionlari tutmagan ko'pgina tuzlar suvli eritmalarda kislotali yoki ishqoriy muhit hosil qiladilar.

Gidroliz uch xil bo'ladi.

1. Kuchsiz asos va kuchli kislotadan tashkil topgan tuzlar gidrolizi (kation bo'yicha gidroliz):



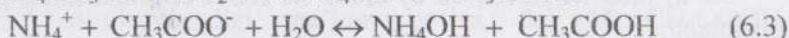
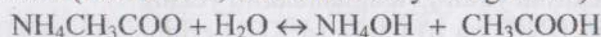
Gidroliz natijasida H^+ ionining to'planishi ro'y beradi va muhit kislotali bo'ladi. Haqiqatan ham 0,1 n NH_4Cl eritmasida $pH=5,12$ bo'ladi.

2. Kuchli asos va kuchsiz kislotadan tashkil topgan tuz gidrolizi (anion bo'yicha gidroliz).

Kuchli asos va kuchsiz kislotadan tashkil topgan tuzlar gidrolizga uchraganda eritmaning muhiti ishqoriy bo'ladi.



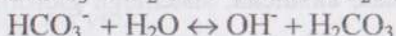
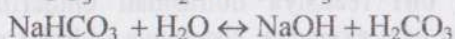
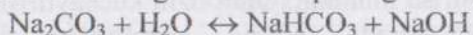
3. Kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan tashkil topgan tuzlar gidrolizi (ham kation, ham anion bo'yicha gidroliz):



Bunday tuzlar gidrolizida eritmaning muhiti kislotali, neytral yoki ishqoriy bo'lishi mumkin, eritmaning pH qiymati kation va anionning kislota-asos xossalriga bog'liq.

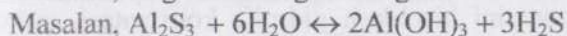
Kuchli kislota va kuchli asosdan tashkil topgan tuzlar gidrolizga uchramaydi, chunki suvning H^+ va OH^- ionlari kam dissotsilanadigan mahsulotga bog'lana olmaydi.

Ko'p zaryadli ionlarning tuzlari bosqichli gidrolizga uchraydi:



Birinchi bosqichda gidroliz eng ko'p unum bilan boradi, chunki gidrolizning shu birinchi bosqichida eng kam dissotsilanadigan mahsulot hosil bo'ladi. Gidrolizning birinchi bosqichi mahsulotlar kislotali yoki asos tuzlari, aniqrog'i ionlari gidrolizning asos mahsulotlaridir, chunki gidrolizning 2-chi va keyingi bosqichlar juda kam boradi. Shuning uchun ham bunday tuzlarning gidroliz reaksiyalarini birinchi bosqich orqali ifodalash kerak bo'ladi (kislotali yoki asos tuzlari hosil bo'lguncha).

Oxirgi vaqtlarda ko'p zaryadli kationlar tuzlarining gidrolizida oddiy asosli tuzlar emas, balki murakkab tarkibli polimerlar hosil bo'lishi aniqlangan. Masalan, $AlCl_3$ tuzi eritmasida $Al_2(OH)_2Cl_4$, $Al_3(OH)_3Cl_6$ va boshqa zarralar aniqlangan. Agar gidrolizning oxirgi mahsuloti eritmada gaz yoki cho'kma tariqasida ajralsa, gidroliz oxirigacha boradi va, u holda, gidrolizning oraliq mahsulotlari yozilmasdan, to'g'ridan-to'g'ri oxirgi mahsulotlari yoziladi.



Gidroliz qaytar jarayon, shuning uchun, o'zining muvozanat konstantasiga ega va bu gidroliz konstantasi deyiladi (K_G). Boshqa muvozanat konstantasi kabi gidroliz konstantasi ham faqat tuzning tabiatiga va temperaturaga bog'liq bo'lib, tuzning boshlang'ich konsentratsiyasiga bog'liq emas. Gidroliz jarayonini gidroliz darajasi orqali ham ifodalash (α_G) mumkin. Gidroliz darajasi (α_G) — bu gidrolizlangan ion konsentratsiyasining shu ion umumiy konsentratsiyasiga nisbatidir. Agar tuzda faqat bir ion gidrolizlansa, ionning gidroliz darajasini tuzning gidrolizlanish darajasi deyish mumkin.

Agar tuzda ham kation, ham anion gidrolizlansa, har bir ionning gidrolizi alohida aytiladi. Gidroliz darajasi o'ldovsiz kattalik bo'lib, birning ulushlarida yoki % larda ifodalanadi. Gidroliz darajasi tuzning tabiati, temperatura va tuzning dastlabki konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Massalar ta'siri qonuniga muvofiq muvozanatni istalgan tomonga yo'naltirish mumkin. Gidrolizni kuchaytirish uchun odatda temperatura ko'tariladi, eritma suyultiriladi yoki gidroliz mahsulotlaridan biri reaksiya doirasidan chiqariladi. Gidrolizni susaytirish uchun esa, aksincha, sistemaga gidroliz mahsulotlaridan biri kiritiladi.

Masalan, NH_4Cl gidroliz reaksiyasini tezlatish uchun eritmaga NaOH qo'shish mumkin, bunda H^+ ionini suv molekulariga bog'lash, susaytirish uchun esa eritmaga ammiak yoki HCl qo'shish mumkin.

Tuzlarning gidrolizini protolitik nazariya bo'yicha kislota va asoslarning dissotsilanish reaksiyalari deb qarash mumkin.



kislota 1 asos 2 asos 1 kislota 2



asos 1 kislota 2 kislota 1. asos 2

Odatda bu reaksiyalar molekulyar kislota yoki asoslarning dissotsilanish reaksiyalaridan farq qilmaydi.

6.2. Gidroliz muvozanatini hisoblash

Gidroliz muvozanatini hisoblash gidroliz konstantasi, gidroliz darajasi, eritma pH i va eritmadagi barcha zarralar konsentratsiyasini hisoblashdan iborat.

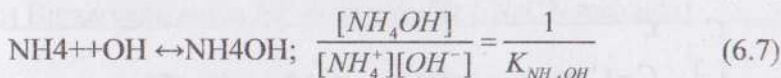
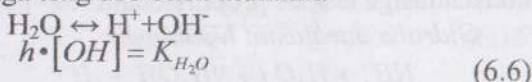
a) Bir zaryadli kation bo'yicha gidroliz (NH_4Cl misolida)

Klassik nazariya bo'yicha gidroliz konstantasini hisoblashda tuzning gidrolizi va gidroliz konstantasini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot h}{[\text{NH}_4^+]} = K_g \quad (6.5)$$

Gidroliz konstantasi qiymatlari ma'lumotnomalarda berilmaydi. Hidroliz ikkita bosqichda bog'ri uchun K_G ni yig'indi jarayonning muvozanat konstantasi alohida olingan jarayonlar muvozanat konstantalari ko'paytmasiga teng deb olish mumkin:

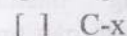
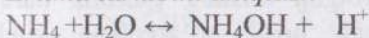


(6.5) tenglamaga qo'ysak:

$$\frac{[NH_4OH] \cdot h}{[NH_4^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} = K_G \quad (6.8)$$

Gidroliz konstantasi temperatura (K_{H_2O}) va tuzning (K_{NH_4OH}) tabiati funksiyasidir va tuzning dastlabki konsentratsiyasiga bog'liq emas. Temperatura qancha yuqori bo'lsa (K_{H_2O} katta) va hosil bo'layotgan asos qanchalik kuchsiz bo'lsa (K_{asos} kichik) gidroliz shunchalik yuqori (K_G katta) bo'ladi.

Eritma tarkibini aniqlash



Ifodalarni (6.8) tenglamaga qo'ysak:

$$\frac{x^2}{C-x} = K_G$$

bo'ladi.

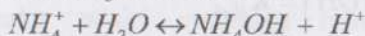
Bu tenglamani yechishda 2 ta hol bo'lishi mumkin:

$$1. x \leq 0,5 \text{ bo'lganda, } C-x \approx C \quad x = h = \sqrt{K_G} \cdot C = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C}{K_{NH_4OH}}} \quad (6.9)$$

$$2. x > 0,5 \cdot C \text{ bo'lganda, } x^2 K_G + x - K_G \cdot C = 0; \quad x = h = -\frac{K_G}{2} + \sqrt{\frac{K_G^2}{4} + K_G \cdot C} \quad (6.10)$$

Tuz eritmasida H^+ ionning konsentratsiyasi, gidrolizlanadigan kation bo'yicha temperatura va tuzning dastlabki konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional, hosil bo'lgan asosning dissotsilanish konstantasiga teskari proporsionaldir.

Gidroliz darajasini hisoblash.



C C

$$[] \quad C - C \cdot \alpha_G \quad C \cdot \alpha_G \quad C \cdot \alpha_G$$

Gidroliz konstantasi tenglamasiga qo'ysak:

$$\frac{C^2 - \alpha_G^2}{C - C \cdot \alpha_G} = \frac{C \cdot \alpha_G^2}{1 - \alpha_G} = K_G$$

1. Agar $\alpha_G \leq 0,05(0,1)$ bo'lsa, u holda

$$C \cdot \alpha_G^2 = K_G; \quad \alpha_G = \sqrt{\frac{K_G}{C}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH} \cdot C}} \quad (6.11)$$

2. $\alpha_G > 0,05(0,1)$ bo'lsa, u holda

$$C \cdot \alpha_G^3 + K_G \cdot \alpha_G - K_G = 0 \quad \alpha_G = \frac{-K_G + \sqrt{K_G^2 + 4K_G \cdot C}}{2 \cdot C} \quad (6.12)$$

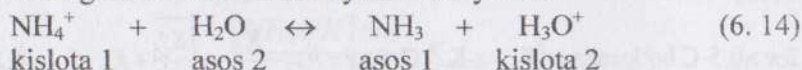
Kation bo'yicha gidrolizlanayotgan tuzning gidroliz darajasi temperaturaga to'g'ri proporsional, hosil bo'layotgan kuchsiz asosning dissotsilanish konstantasi va tuzning dastlabki konsentratsiyasiga teskari proporsionaldir. Demak, eritmani qizdirish va suyultirish bilan gidroliz darajasini oshirish mumkin.

(6.13) tenglamaga oldin topilgan konsentratsiyalar qiymatini qo'yib ham gidroliz darajasini hisoblash mumkin:

$$\alpha_G = \frac{[NH_4OH]}{C} = \frac{h}{C} \quad (6.13)$$

Protolitik nazariya bo'yicha gidroliz

Kation bo'yicha gidroliz protolitik nazariya bo'yicha kation kislotaning kislotali dissotsiatsiyasi reaksiyasidir.



Bunda gidroliz konstantasi, gidroliz darajasi va tarkibni hisoblash xuddi kislota-asosli muvozanatdagi, molekulyar kislotalardagi hisoblashlar kabi.

$$\frac{[NH_3] \cdot h}{[NH_4^+]} = K_{NH_4^+} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} = K_G \quad (6.15)$$

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

Klassik nazariya bo'yicha gidroliz



$$K_G = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} \quad (6.16)$$

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} \quad [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \quad (6.17)$$

$$K_G = \frac{K_{H_2O} \cdot [HCN]}{[H^+][CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad (6.18)$$

$$\frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad (6.19)$$

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

Gidroliz darajasini hisoblash.



C C

[] C · C · α_G C · α_G C · α_G

$$\frac{C^2 \cdot \alpha_G^2}{C - C \cdot \alpha_G} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad \text{bundan} \quad \frac{C \cdot \alpha_G^2}{1 - \alpha_G} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad (6.20)$$

Agar α_G << 1 bo'lsa, u holda

$$C \cdot \alpha_G^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad \alpha_G = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HCN} \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_G}{C}} \quad (6.21)$$

(6.21) tenglamadan ko'rinadiki:

a) K_{H_2O} qancha katta bo'lsa, ya'ni temperatura qancha yuqori bo'lsa;

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

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

Bunday tuzlar eritmalarining pH ini hisoblash mumkin.

$CN^- + H_2O \leftrightarrow OH^- + HCN$ tenglamadan $[OH^-] = [HCN]$, u holda (6.19) tenglamani quyidagicha o'zgartirish mumkin.

$$K_G = \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \quad (6.22)$$

Agar tuzning gidroliz darajasi α kichik ($\alpha < 0,05$) bo'lsa, u holda tuzning gidrolizlanmagan qismi $[CN^-] \approx C_{tuz}$ (tuz kuchli elektrolit bo'lib, amalda to'liq dissotsilangan) bo'ladi. (6.22) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$[OH^-]^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \cdot C_{tuz} \quad bundan \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} \cdot C_{tuz}}$$

Endi bundan $[H^+]$ ga o'tsak,

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] \quad dan \quad [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} \quad bo'ladi, uni [OH^-] ning$$

o'rniga qo'ysak:

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

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

bu tenglama logarifmlansa, quyidagi kelib chiqadi:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{HCN} - \frac{1}{2} pC_{tuz} \quad (6.23)$$

Agar gidroliz darajasi yuqori ($\alpha > 0,05$) bo'lsa, u holda gidroliz darajasi α_G (6.20) tenglamadan hisoblanadi.

$$\frac{C_{\text{tuz}} \cdot \alpha_G^2}{1 - \alpha_G} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} \quad \text{bundan} \quad C_{\text{tuz}} \cdot \alpha_G^2 \cdot K_{\text{HCN}} = K_{\text{H}_2\text{O}} - K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \alpha_G$$

$$C_{\text{tuz}} \cdot \alpha_G^2 \cdot K_{\text{HCN}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \alpha_G - K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,$$

u holda,

$$\alpha_G = \frac{-K_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot C_{\text{tuz}} \cdot K_{\text{HCN}}} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot C_{\text{tuz}} \cdot K_{\text{HCN}}} \right)^2 + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{tuz}} \cdot K_{\text{HCN}}}} \quad (6.24)$$

Ikkinchidan, $[\text{CN}^-] \neq C_{\text{tuz}}$ va $[\text{CN}^-] = C_{\text{tuz}} - [\text{HCN}] = C_{\text{tuz}} - [\text{OH}^-]$ ekanligini e'tiborga olib, bu qiymatlarni (6.22) tenglamaga qo'yamiz:

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

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

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

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

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pOH} \quad (6.25)$$

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

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

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pOH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{p}C_{\text{tuz}} - \alpha \quad (6.26) \quad \text{bo'ladi.}$$

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

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

$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$ - klassik nazariya bo'yicha.

$\text{Fe}(\text{OH})_n^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_{n-1}\text{OH}]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ - protolitik nazariya bo'yicha.

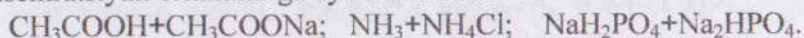
Gidrolizning keyingi bosqichlari cho'kmalarning hosil bo'lishiga olib keladi (asosli tuzlar, yoki gidroksidlar) va bu

muvozanatlarni hisoblash ularning qiyinligi tufayli bu yerda ko'rilmaydi.

6.3. Bufer eritmalar

Ko'pgina reaksiyalar eritmada kerakli yo'nalishda, faqat ma'lum kislotali sharoitda amalga oshadi va pH ning o'zgarishi, ko'pincha, reaksiya yo'nalishining o'zgarishiga, hamda yangi o'zaro ta'sir mahsulotlarining paydo bo'lishiga olib keladi. Eritmaning kislotaliligi kimyoviy reaksiya natijasida o'zgarishi mumkin, shuning uchun pH ning ma'lum qiymatini ushlab turish, ko'pincha, uni amalga oshirishning hal qiluvchi sharoitlaridan biridir. Eritmaning berilgan pH qiymatini doimiy holda ushlab turish bufer eritmalar yordamida amalga oshiriladi.

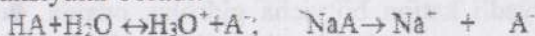
Protolitik nazariya bo'yicha bufer eritmalar deb, kuchsiz kislota (asos) va u bilan bog'langan asos (kislota) yetarlicha yuqori konsentratsiyali eritmalariga aytiladi. Masalan:



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

Bufer eritmaning vazifasi – eritma pH ini eritmaga oz miqdorda kuchli kislota yoki asos kiritilganda, suv bilan suyultirilganda doimiy holda (o'zgartirmasdan) ushlab turishdir.

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



C Ca

[] Ca-x x x Cb Cb+x

Bufer eritma komponentlari konsentratsiyalari yetarlicha yuqori bo'lgani uchun, bufer eritmadagi suvning dissotsilanishidan hosil bo'ladigan H_3O^+ ion konsentratsiyasi e'tiborga olinmaydi.

$$\frac{h \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a; \quad \frac{x \cdot (C_b + x)}{C_a - x} = K_a \quad (6.27)$$

Ko'pchilik hollarda, $C_a - X \approx C_a$; $C_b + X \approx C_b$ deb olish mumkin, ya'ni A^- ionning muvozanat konsentratsiyasini qo'shilgan bog'langan asos NaA konsentratsiyasiga teng deb olinadi. Kislota ning dissotsilanmagan molekulari muvozanat konsentratsiyasini kislota ning dastlabki konsentratsiyasiga teng deb olinadi, chunki qo'shilgan bog'langan asos (NaA) kislota ning dissotsilanishini kamaytiradi.

U holda (6.27) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\frac{x \cdot C_s}{C_a} = K_a \quad \text{bundan} \quad x = h = K_a \cdot C_a / C_b \quad (6.28)$$

$$pH = pK_a - \lg C_a / C_b \quad (6.29)$$

Lekin, $K_a \cdot K_b = K_{H_2O}$ bo'lgani uchun (6.28) va (6.29) tenglamalarni quyidagicha tasvirlash mumkin.

$$h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \frac{C_a}{C_b} \quad (6.30) \quad pH = 14 - pK_b - \lg \frac{C_a}{C_b} \quad (6.31)$$

(6.28) – (6.31) tenglamalar Genderson tenglamalari deyiladi va hamma bufer eritmalarida h va pH ni hisoblashda ishlatiladi. Yuqoridagi bufer eritmaları uchun Genderson tenglamalari quyidagicha bo'ladi:

$$h = K_{HA} \frac{C_{HA}}{C_{NaA}}; \quad h = K_{NH_4^+} \frac{C_{NH_4Cl}}{C_{NH_3}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} \cdot \frac{C_{NH_4Cl}}{C_{NH_3}}; \quad h = K_{H_2PO_4} \frac{C_{NaH_2PO_4}}{C_{Na_2HPO_4}}$$

Arrenius nazariyasi bo'yicha $NaAc$, NH_4Cl , Na_2HPO_4 lar tuzlardir, shuning uchun ularning konsentratsiyalari Gendersen tenglamasida "C" indeksi bilan yoziladi.

Eritmaning pH ini aniqlovchi asosiy faktorlar quyidagilardir:

1. Asosiy faktor – K_a va K_b qiymatlari, ya'ni bufer eritmaning tabiati.

2. Ikkilamchi faktorlar – bu kislota va u bilan bog'langan asosning konsentratsiyalari $C_a : C_b$ nisbatidir.

$C_a = C_b$ bo'lganda, bufer eritmaning ta'siri eng effektiv bo'ladi. Bunday bufer eritmaning pH i pK_a ga teng bo'ladi.

Bunday bufer eritma kuchli kislota yoki kuchli asosning qo'shilishi bilan kam o'zgaradi.

Bufer eritmaning effektiv ta'siri $C_a : C_b$ nisbatning 10:1 intervallarida saqlanadi, ya'ni bunda pH intervali:

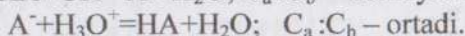
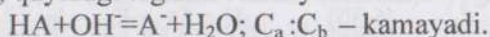
$$pH = pK_a \pm 1 \text{ yoki } pH = 14 - pK_b \pm 1 \quad (6.32)$$

bo'ladi, bu Genderson tenglamasidan ko'rinib turibdi.

Eritmaning pH ini o'zgartirmasdan ushlab turish uchun ma'lumotnomadan tegishli bufer eritma tanlanadi va undan shu aralashma tayyorlash metodikasi yozib olinadi.

Bufer eritmaga kuchli kislota yoki kuchli asosning qo'shilishida pH ning o'zgarmay turish mexanizmi shundan iboratki, bunda qo'shilgan kislota yoki asos erkin holda qolmay, bufer eritmaning biron komponenti bilan reaksiyaga kirishadi va uning konsentratsiyasini qo'shilgan qo'shimcha konsentratsiyaga teng miqdorda kamaytiradi, hamda u bilan bog'langan komponent miqdorini qo'shimcha konsentratsiyaga teng miqdorda oshiradi, biroq $C_a:C_b$ nisbatning logarifmi bunda kam o'zgaradi.

Agar bufer eritmaga kuchli asos (NaOH) yoki kuchli kislota (HCl) kiritilsa, quyidagi tegishli reaksiyalar ketadi:



Bufer eritma suyultirilganda esa $C_a:C_b$ o'zgarmaydi.

Bufer eritmalarning ularga kuchli kislota yoki asos qo'shilganda pH ini o'zgartirmaslik qobiliyati bufer eritma tarkibidagi komponentlar konsentratsiyalariga bog'liq bo'ladi.

Bufer eritma komponentlarining konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, shuncha ko'p kuchli kislota yoki asos qo'shilganda ham eritmaning pH i sezilarli o'zgarmaydi. Bufer eritmaning pH qiymatini doimiy holda saqlab turish qobiliyati uning bufer sig'imi bilan aniqlanadi.

Har qanday bufer aralashma ma'lum bir miqdor kislota yoki ishqor qo'shilganda pH ning doimiylikini saqlab turadi, ya'ni ma'lum bir bufer sig'imga ega bo'ladi.

1,0 litr bufer eritmaning pH i ko'pi bilan bir birlikka o'zgarishi uchun unga qo'shish mumkin bo'lgan muayyan konsentratsiyali (mol/l) kuchli kislota yoki ishqorning eng ko'p miqdori bufer sig'imi deyiladi va u quyidagicha ifodalanadi:

$$\pi = \frac{dX}{d\text{pH}} \quad (6.33)$$

dX — qo'shiladigan kuchli kislota yoki ishqorning konsentratsiyasi.

Amaliy jihatdan ko'pchilik hollarda (bufer eritma tegishli komponentining o'zgarishiga teng bo'lgan konsentratsiyasi), ya'ni agar kuchli kislota qo'shilsa, u holda $dX=dC_{HA}=dC_{A^-}$, kuchli asos qo'shilsa, u holda $dX=dC_{A^-}=dC_{HA}$. Bu nisbatlar bufer eritmaga kuchli kislota yoki kuchli asos qo'shilganda har ikkala komponent konsentratsiyalari o'zgarishini ko'rsatadi, ya'ni birining konsentratsiyasi ortsa, ikkinchisining esa kamayadi.

Agar kuchli asos qo'shilsa, (6.33) tenglama o'rniga quyidagini yozish mumkin:

$$\pi = \frac{dC_{A^-}}{d\text{pH}}$$

U holda bufer eritma yig'indi konsentratsiyasi C sifatida quyidagicha ifodalanadi: $C=[HA]+[A^-]$ va bu yerga kislotaning dissotsilanish konstantasi ifodasini qo'yiladi:

$$C = \frac{[H^+][A^-]}{K_{HA}} + [A^-] \quad (6.34)$$

6.34- tenglamadan

$$[A^-] = \frac{C \cdot K_{HA}}{K_{HA} + [H^+]} \quad (6.35) \text{ hosil bo'ladi.}$$

6.35-tenglamani pH bo'yicha differensiallab, quyidagini hosil qilamiz:

$$\frac{d[A^-]}{d\text{pH}} = \pi = 2,303 \frac{K_{HA} \cdot [H^+]}{(K_{HA} + [H^+])^2} \quad (6.36)$$

Bundan ko'rinadiki, pH ning berilgan qiymatidagi eritmaning bufer sig'imi bufer eritma komponentlari yig'indi konsentratsiyasiga proporsionaldir, eritmaning berilgan konsentratsiyasida bufer sig'im pH ga bog'liq bo'ladi.

6.4. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. Qanday tuzlar gidrolizga uchraydi?
2. Qanday hollarda tuzning gidroliz darajasi yuqori bo'ladi?
3. Nima uchun tuzlarning gidrolizida eritmaning muhiti kislotali, neytral yoki ishqoriy bo'lishi mumkin?
4. Qanday sharoitda gidroliz jarayoni oxirigacha boradi? Javobingizni misollar asosida tushuntiring.
5. Qanday tuzlar gidrolizi bosqich bilan boradi? Misollar keltiring.
6. Gidroliz konstantasi qanday omillarga bog'liq bo'ladi?
7. Gidroliz darajasi qanday omillarga bog'liq bo'lmaydi?
8. Protolitik nazariya nuqtai-nazaridan tuzlar gidrolizini qanday jarayon deb qarash mumkin?
9. KCN va KNO_2 tuzlarning gidroliz konstantasi qiymatini hisoblang.
10. Qanday eritmalar bufer eritmalar deyiladi? Misollar keltiring.
11. Bufer sig'imi deb nimaga aytiladi? Hisoblash formulasini keltiring.
12. Bufer eritmalar deb, qanday eritmalarga aytiladi va ular analizda qanday maqsadlarda ishlatiladi?
13. Bufer eritmalarning pH qiymatini hisoblash formulalarini yozing.
14. Tarkibida 0,1 M sirka kislota ($K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$) va 0,5 M natriy atsetat bo'lgan bufer aralashmaning pH qiymati topilsin.
15. 50 ml 0,03 M HCN ($K_a=5 \cdot 10^{-10}$) va 70 ml 0,05 M KCN eritmaları aralashtirilganda hosil bo'lgan bufer aralashmaning pH i hisoblansin.
16. 150 ml 0,05 M propion kislota ($rK_a=4,87$) va 350 ml 0,01 M natriy propionat eritmalaridan tashkil topgan buferning pH qiymati topilsin.
17. 120 ml chumoli kislotaning ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) 0,1 M eritmasida 3,54 g natriy formiat eritilganda hosil bo'lgan bufer aralashmaning pH qiymati topilsin.
18. 150 ml sirka kislotaning ($K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$) 0,1 M eritmasida necha gramm kaliy atsetat eritilganda pH qiymati 5,43 bo'lgan bufer aralashma hosil bo'ladi?

19. 340 ml tsianid kislotaning 0,2 M eritmasida necha gramm kaliy tsianid eritilganda pH qiymati 6,86 bo'lgan bufer aralashma hosil bo'ladi?

20. Agar monoxlorsirka kislotaning 5 % li 100 ml eritmasiga 2 % li natriy monokloratsetat eritmasidan 40 ml qo'shilgan bo'lsa, eritmaning pH qiymati qanday o'zgaradi?

21. Agar 1,5 l suvda 2,3 g chumoli kislota va 4,2 g natriy formiat eritilgan bo'lsa, eritmaning pH qiymati qanday bo'ladi?

22. Sirka kislotaning 50 ml 0,5 M eritmasiga necha gramm natriy atsetat qo'shilsa, eritmaning pH qiymati 6,8 bo'ladi?

23. Hidroliz va amfoterlikning mohiyati qanday va ularning analizda qo'llanilishi?

24. Hidrolizning qanday turlarini bilasiz? Ularga misollar keltiring.

25. Hidroliz reaksiyalarining qaytarligi.

26. Hidroliz darajasi va konstantasining mohiyatini ko'rsating va ularni hisoblash formulalarini keltirib chiqaring.

27. 0,03 M natriy formiat ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) eritmasidagi vodorod ionlari konsentratsiyasi, eritmaning pH qiymati va gidroliz darajasini hisoblang.

28. $5 \cdot 10^{-2}$ M kaliy atsetat eritmasidagi ($K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$) vodorod ioni konsentratsiyasi, eritmaning pH qiymati va gidroliz darajasini hisoblang.

29. $2 \cdot 10^{-1}$ M natriy karbonat ($K_a^I=4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_a^{II}=4,8 \cdot 10^{-11}$) eritmasidagi vodorod ioni konsentratsiyasi, eritmaning pH qiymati va gidroliz darajasini hisoblang.

30. 0,05 M NH_4NO_3 tuzining gidroliz darajasi va eritmaning pH qiymati topilsin.

31. 0,5 M natriy atsetat eritmasining gidroliz darajasi 0,3 % bo'lsa, uning pH qiymati qanday bo'ladi?

32. 0,2M natriy silikat eritmasining pH qiymati topilsin ($K_a^I=1,3 \cdot 10^{-10}$; $K_a^{II}=1,6 \cdot 10^{-12}$; $K_a^{III}=2 \cdot 10^{-14}$).

33. 0,2M natriy gidrokarbonat eritmasidagi $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ va pH topilsin. ($K_a^I=4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_a^{II}=4,8 \cdot 10^{-11}$).

34. pH qiymati 11,10 bo'lgan kaliy tsianidning 150 ml eritmasida necha gramm KCN eritilgan?

35. Kaliy formiat 0,2 M eritmasining 120 ml va kaliy gidroksid 0,3 M eritmasining 180 ml hajmlari aralashtirilsa, eritmaning pH qiymati va tuzning gidroliz darajasi qanday bo'ladi?

36. Tarkibida 0,1 M natriy ishqori bo'lgan 0,1 M natriy karbonat eritmasining pH qiymati va gidroliz darajasini hisoblang.

37. Gidrolizni kuchaytirish va susaytirish uchun nima qilish kerak?

38. Amfoterlik xossasining analizda qo'llanilishiga misollar keltiring.

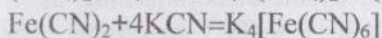
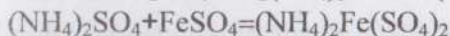
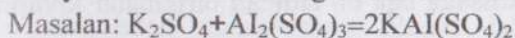
7. KOMPLEKS BIRIKMALAR ERITMALARIDA MUVOZANT

Tayanch iboralar: kompleks birikmalarning asosiy tavsiflari, qo'shaloq tuzlar, kompleks birikmalar, Verner nazariyasi, kompleks birikmalarning tuzilishi (markaziy atom, ligand yoki addend, ichki va tashqi sferalar), kompleks hosil qiluvchining koordinatsion soni, valentligi, zaryadi, kompleks birikmalarda ligandning dentantligi, "xelatlar" – ichki kompleks birikmalar, kompleks birikmalarning sinflanishi.

7.1. Kompleks birikmalarning asosiy tavsiflari

Ba'zi guruh kationlari reaksiyalarini o'rganishda $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{CN})_2$ va boshqa shu singari oddiy tuzlar bilan bir qatorda tarkibi jihatidan ancha murakkab bo'lgan birikmalarni ham, masalan alyuminiyli achchiqtosh $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, xromli achchiqtosh $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Mor tuzi $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kaliy ferrotsianid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ va shunga o'xshash birikmalarni ham uchratamiz.

Bunday moddalar tarkibi jihatidan ancha oddiy bo'ladigan tuzlar elektr neytral molekullarning o'zaro birikishidan hosil bo'ladi.



Bunday birikmalar yuqori tarkibdagi birikmalar qatoriga kiradi. Bunday birikmalarning ionlanishga moyilligi analiz uchun katta ahamiyatga ega. Buni misollarda ko'rib chiqamiz.

Mor tuzidan ozgina olib suvda eritilib, hosil bo'ladigan eritmada Fe^{2+} ion borligini aniqlash uchun reaksiya qilib ko'riladi. Eritmaning bir qismiga $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ qo'shilganda, qora cho'kma $\text{FeS} \downarrow$ hosil bo'lishidan Fe^{2+} ion borligini bilish mumkin. Qizdirilganda NH_3 ning ajralib chiqishidan NH_4^+ ion borligini, BaCl_2 yordamida $\text{BaSO}_4 \downarrow$ hosil bo'lishidan esa eritmada SO_4^{2-} ion borligini bilish mumkin.

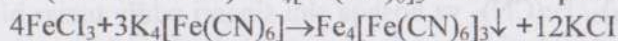
Demak, bu tuzlar eritmada dissotsilanib, tegishli oddiy tuzlarning hamma ionlarini hosil qiladi, ya'ni ular oddiy tuzlarning

aralashmasidek bo'ladi. Bunday birikmalar qo'shaloq tuzlar deyiladi.

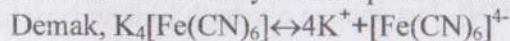
Ammo yuqori tarkibli birikmalar hamma vaqt ham shunday dissotsilana vermaydi. Masalan $K_4[Fe(CN)_6]$ ni olaylik.

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

$K_4[Fe(CN)_6]$ tuzi Fe^{2+} va CN^- ion uchun xos bo'lmagan bir qator reaksiyalarni beradi. Masalan, u $FeCl_3$ eritmasi ta'sirida "berlin lazuri" (ko'k cho'kma) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$ ni hosil qiladi.



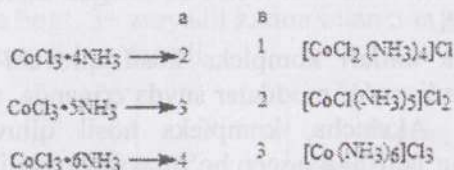
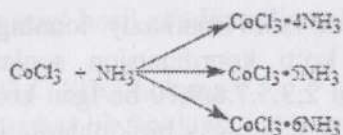
Bundan $K_4[Fe(CN)_6]$ eritmasida Fe^{2+} ion ham, CN^- ion ham yo'qligi, ammo bu reaksiyaga xos bo'lmagan reaksiyalarni ko'rsatuvchi murakkab yoki kompleks ion borligini ko'rsatadi.



yoki $Ag^+ + 2NH_4OH \leftrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O$ da $[Ag(NH_3)_2]^+ Cl^-$ ion bilan cho'kma bermaydi.

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

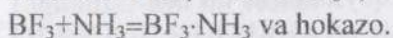
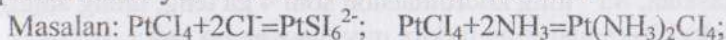
Tekshirishlar shuni ko'rsatdiki, ayrim birikmalarning atomlari o'zaro ta'sir qilish qobiliyatini to'la namoyon etishi foydalanilgandek ko'rinishi, ammo bunga qarama-qarshi o'laroq, yana o'zlariga xuddi shunday yoki boshqa neytral molekula yoki ionlarni biriktirish qobiliyati mavjudligi aniqlandi. Masalan, Pt xlor atmosferasida $300^\circ C$ da qizdirilsa, $PtCl_4$ birikmasi hosil bo'ladi va bu yerda Cl_2 va Pt boshqa o'zaro ta'sir etmaydigandek tuyuladi, ammo $PtCl_4$ ammiak bilan bir necha birikmalar hosil qiladi. Masalan: $PtCl_4 \cdot 2NH_3$; $PtCl_4 \cdot 3NH_3$; $PtCl_4 \cdot 4NH_3$; $PtCl_4 \cdot 5NH_3$; $PtCl_4 \cdot 6NH_3$. Bunday birikmalar ayrim xususiyatlarga ega va bu xususiyatlarni klassik nuqtai nazardan izohlab bo'lmaydi. Xuddi shuningdek, $CoCl_3$ ham NH_3 bilan bir necha birikmalar hosil qiladi:



bunda – *a* suvli eritmadagi umumiy ionlar soni, *B* – shu eritmadagi Cl^- ioni soni.

7.2. Vernerning koordinatsion nazariyasi

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



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

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

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

sferadagi maksimal soni markaziy ionning koordinatsion sonini belgilaydi. Eng ko'p koordinatsion sonlar 4 va 6 dir, lekin koordinatsion soni 2,3,5,7,8,9,10 bo'lgan kompleks birikmalar ham mavjud. Ko'pchilik kompleks birikmalarda ichki sferadan tashqari, manfiy yoki musbat ionlardan iborat bo'ladigan tashqi koordinatsion sfera ham bo'ladi.

Tashqi sfera ionlari kompleks hosil qiluvchi bilan ionogen bog'langan bo'ladi, ya'ni moddalar suvda eriganda, erkin ion holida ajralib chiqadi. Aksincha, kompleks hosil qiluvchi ion bilan ligandlarning bog'lanishi ionogen bo'lmaydi va suvli eritmada butun ichki koordinatsion sfera kompleks ion holida bo'ladi.

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

Tashqi koordinatsion sferada K^+ ion bo'ladi.

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

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

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

Masalan, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ anionining zaryadi: $+2 + (-1 \cdot 6) = -4$;
 $[Cd(NH_3)_4]^{2+} = +2 + 0 = +2$; $[Cd(CN)_4]^{2-} = +2 + (-1 \cdot 4) = -2$ ga teng va hakazo.

Berilgan elementning kompleks birikmadagi valentligi deb, markaziy atom – kompleks hosil qiluvchi ionning shu birikmadagi hamma bog'lari yig'indisiga aytiladi.

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

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

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

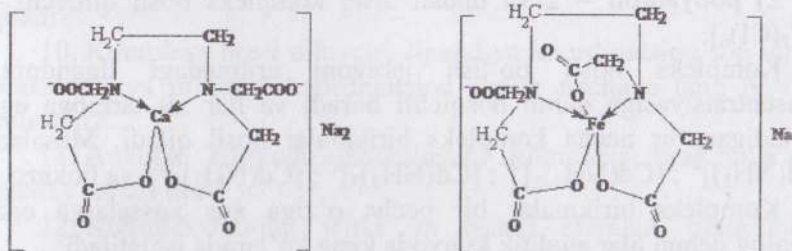
Ko'pgina hollarda bir zaryadli manfiy ionlar hamda kompleksda bittagina koordinatsion o'rinni egallay oladigan NH_3 , H_2O , C_2H_5OH va shunga o'xshash ligandlar bo'lib xizmat qiladi. Ammo birdaniga 2 ta va undan ortiq koordinatsion o'rinni egallaydigan ligandlar ham mavjud.

Bitta bog' hosil qiladigan ligandlar – **monodentantlar** deyiladi (NH_3 , H_2O , CO , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- va hokazo).

Ikki va undan ortiq bog‘ hosil qiladigan ligandlar – **polidentant** ligandlar deyiladi.

Masalan: $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} hokazo.

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



Polidentant ligandlar bilan hosil qilingan komplekslar “xelatlar” yoki ichki kompleks birikmalar deyiladi.

7.3. Kompleks birikmalarning sinflanishi

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

Zaryadlili bo‘yicha:

- 1) Neytral kompleks birikmalar: $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$;
- 2) Kationli kompleks birikmalar: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$;
- 3) Anionli kompleks birikmalar: $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[PtCl_6]^{2-}$ va hokazo.

Ligandlar tipi bo‘yicha:

- 1) Bir xil ligandli, ya‘ni bir tipdagi ligandlar bilan hosil qiladigan: atsidokomplekslar – kislota anionlar ligandi $[HgI_4]^{2-}$; gidroksokomplekslar – $Zn(OH)_4^{2-}$; akvakomplekslar – $Al(H_2O)_6^{3+}$; aminokomplekslar – $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

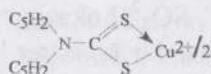
- 2) Aralash ligandli, ya‘ni har xil tipdagi ligandlar yordamida hosil qiladigan komplekslar: $[Pt(NH_3)Cl_4]$; $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$ va hokazo.

Koordinatsiyalangan ligand atomi tipida:

- 1) O-ligandli – $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$;

2) N-ligandli – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

3) S-ligandli



Kompleks hosil qiluvchi atomlar soni bo'yicha:

1) monoyadroli – bitta kompleks hosil qiluvchi – $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$;

2) poliyadroli – 2 va undan ortiq kompleks hosil qiluvchi – $[\text{Al}_2(\text{Cl})_6]$.

Kompleks hosil bo'lish jarayoni eritmadagi ligandning konsentratsiyasiga qarab bosqichli boradi va har xil tarkibga ega bo'ladigan bir necha kompleks birikmalar hosil qiladi. Masalan: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)]^{2+}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ va hokazo.

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

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

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

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

4) Kompleks hosil qilish reaksiyalari selektivligi uchun ham murakkab aralashmalarni ajratmasdan aniqlash mumkin.

7.4. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Qanday moddalar kompleks birikmalar deyiladi?

2. Qo'shaloq tuzlar va kompleks tuzlar orasida qanday farq bor? Misollar asosida tushuntiring.

3. Verner qanday bog'lanishli birikmalarni koordinatsion birikmalar deb atadi?

4. EDTA ning Cr^{3+} ionini bilan bergan kompleksida dentantligi nechaga teng?

5. Qanday birikmalar ichki kompleks birikmalar yoki "xelatlar" deyiladi?

6. Aralash ligandli kompleks birikmalarga misollar keltiring.

7. $[Al_2Cl_6]$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ lar har biri kompleks birikmalarning qaysi turiga kiradi?

8. Kompleks birikmalar sifat analizida qanday ahamiyatga ega?

9. Kompleks birikmalar boshqa birikmalardan qanday farq qiladi?

10. Kompleks hosil qiluvchi, ligand va koordinatsion son nima? Maksimal va minimal koordinatsion sonlar nechaga teng bo'lishi mumkin?

11. Analitik kimyoda ishlatiluvchi kompleks birikmalarning qanday turlari bor?

12. Komplekslarning ichki va tashqi sferalari nima bilan farqlanadi?

13. Ichki kompleks birikmalar qanday tuzilishga ega?

14. Kompleks birikmalarda muvozanat qanday tasvirlanadi?

15. Kompleks birikmalarning asosiy xossalari nimalardan iborat?

16. Ichki kompleks birikmalarning barqarorligi qanday tushuntiriladi?

17. Bosqichli komplekslanish nima?

18. Kompleks birikmalarning eruvchanligi qanday omillar bilan tushuntiriladi?

19. Kompleks birikmalarning rangliligi nima va undan qanday foydalaniladi?

20. Dentantlik nima? Monodentant va polidentant komplekslar hosil qiladigan ligandlarga misollar keltiring.

21. Mono va poliyadroli komplekslar nima?

22. Aralash ligandli komplekslarga misollar keltiring va ularning barqarorligini izohlang.

23. Komplekslanishning analizda ishlatilishiga misollar keltiring.

24. Organik analitik reagentlar, ularning selektivligi va sezuvchanligi qanday ta'riflanadi?

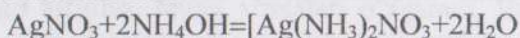
25. Funktsional analitik va aktiv analitik guruhlarining ahamiyati nimada?

8. KOMPLEKS BIRIKMALARNING BARQARORLIGI

Tayanch iboralar: kompleks birikmalarning barqarorligi, kompleks birikmalarning bosqichli dissotsilanishi, beqarorlik va barqarorlik konstantalari, termodinamik, konsentratsion, shartli barqarorlik konstantalari, ularni hisoblash, "hosil bo'lish funksiyasi" va u orqali kompleks birikma tarkibini hisoblash, shartli barqarorlik konstantasi, ta'sir etuvchi omillar, yonaki reaksiya koeffitsiyentlari.

Kompleks birikmalar bilan qo'shaloq tuzlar orasida keskin chegara farq yo'q. Qo'shaloq tuzlarning konsentrlangan eritmalarida oddiy ionlar bilan bir qatorda kompleks ionlar ham bor, masalan, Mor tuzi eritmasida $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ ion va shunga o'xshashlar borligi tajribada tasdiqlangan.

Ikkinchidan, kompleks ionlar ham mos oddiy ionlarga ajraladi. AgNO_3 eritmasiga NH_4OH qo'shilsa, kumushning $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ kompleks tuzi hosil bo'ladi.



Eritmaga KBrO_3 va KCl ta'sir ettirsak, $\text{AgBrO}_3 \downarrow$ va $\text{AgCl} \downarrow$ cho'kmalar hosil bo'lmaydi.

Ammo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ eritmasining alohida qismlariga Ag^+ bilan AgBr , AgI va Ag_2S cho'kmalarni hosil qiladigan KBr , KI , H_2S kabi reagentlarni ta'sir ettirsak, shu ma'lum bo'ladiki, bu reaksiyalarni $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ bilan o'tkazsa ham bo'ladi.

Shunday qilib, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ birinchi 2 reaksiyada kompleks birikmalarga xos xususiyatlarni namoyon qiladi, oxirgi 3 reaksiyada bu tuzlar qo'shaloq tuzlar xususiyatini ko'rsatadi.

Demak, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ eritmasida $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleks ion bilan bir qatorda Ag^+ ion ham borligini ko'rsatadi. Ularning konsentratsiyalari shuncha kuchni faqat mos reagentlargagina ta'sir ettirilganda eng kam eriydigan tuzlar AgBr , AgI va Ag_2S ning EK qiymatiga yetishi mumkin. Lekin nisbatan eriydigan tuzlar: AgBrO_3 , AgCl ning EK qiymatiga yetib bormaydi.

Birinchi bosqich:



bu bosqich to'la ionlanadi.

Kompleks ion esa bosqichli dissotsilanadi:

I-bosqich: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ \leftrightarrow [\text{AgNH}_3]^+ + \text{NH}_3$;

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

II-bosqich: $\text{AgNH}_3^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{NH}_3$;

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

Ikkala bosqich hadma-had ko'paytirilsa, quyidagi hosil qilinadi:

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

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

Bu konstanta qiymati qanchalik katta bo'lsa, berilgan kompleks shunchalik kuchli dissotsilanadi va beqaror bo'ladi. Bu konstanta **beqarorlik konstantasi** yoki kompleksning ionlarga parchalanish konstantasi deyiladi.

Beqarorlik konstantasiga teskari bo'ladigan kattalik **barqarorlik konstantasi** deyiladi:

$$\beta_n = 1/K_{\text{beqaror}}$$

β_n -barqarorlik konstantasi.

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

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

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

Misol. a) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ va b) $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ning 0,01 M eritmalaridagi Ag^+ ionlarining konsentratsiyalari topilsin.

Yechish: Ag^+ ionining topilishi kerak bo'lgan konsentratsiyasini X bilan belgilab, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ dissotsiatsiya tenglamasidan $[\text{NH}_3]=2X$ va $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+=0,01-X \approx 0,01$ topiladi (chunki kompleksning dissotsiatsiya darajasi kichik). Demak, uni quyidagicha yozish mumkin:

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

$$K_{\text{beqaror}} = \frac{4X^3}{0,01} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Bundan

$$X = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{5,8 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ g-ion/l}$$

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

b) $[Ag(CN)_2]^-$ ioni uchun ham shunday bo'ladi:

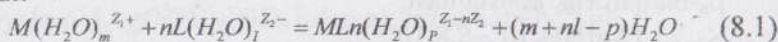
$$K_{\text{beqaror}}[Ag(CN)_2]^- = \frac{X \cdot (2X)^2}{0,01} = 1,4 \cdot 10^{-20}$$

$$X = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{1,4 \cdot 10^{-22}}{4}} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ g-ion/l}$$

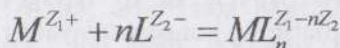
Keltirilgan misol shuni ko'rsatadiki, kompleks tuzlarning bir xil molyar konsentratsiyali eritmalari kompleksning beqarorlik konstantasi qancha katta bo'lsa, shuncha katta konsentratsiyali oddiy ionlar tutadi. Masalan, $[Ag(NH_3)_2]^+$ ning 0,01 M eritmasidagi Ag^+ ion konsentratsiyasi 0,01M $Ag(CN)_2^-$ eritmasidagi Ag^+ ioni konsentratsiyasidan 16000-marta kattadir:

$$\frac{5,28 \cdot 10^{-4} \text{ g-ion/l}}{3,3 \cdot 10^{-8} \text{ g-ion/l}} \approx 16000.$$

Ionlar suvda gidratlangan holda bo'lganligi uchun, odatda, eritmada kompleks hosil bo'lish reaksiyasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:



Biroq, bunday sxema ancha qo'pol. Qulaylik uchun ionlar gidratlangan deb faraz qilib, oddiy ko'rinishda quyidagicha yozish mumkin:



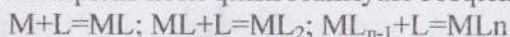
Zaryadlarini tushirib qoldirgan holda yanada soddalashtirish mumkin:



Bu (8.2) reaksiyaning muvozanat konstantasi termodinamik barqarorlik konstantasi deyiladi va β_n^0 orqali ifodalanadi.

$$\beta_n^0 = \frac{a_{MLn}}{a_M \cdot a_L^n} \quad (8.3)$$

Haqiqatda kompleks hosil qilish reaksiyasi bosqichli boradi.



Tegishli muvozanat konstantalari

$$\chi^0 = \frac{a_{ML}}{a_{ML-1} \cdot a_L}$$

bosqichli barqarorlik konstantasi deyiladi. Bosqichli barqarorlik konstantasi umumiy barqarorlik konstantasi bilan quyidagicha bog'langan

$$\beta_n^0 = \chi_1^0 \cdot \chi_2^0 \cdot \chi_3^0 \cdots \chi_{n-1}^0 \cdot \chi_n^0$$

Agar kompleks hosil qilish reaksiyasi bir bosqichli bo'lsa, $\beta_n^0 = \chi_n^0$ zarrachaning aktivligi bilan konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni e'tiborga olib, (8.3) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\beta_n^0 = \frac{a_{MLn}}{a_M \cdot a_L^n} = \frac{[MLn]}{[M] \cdot [L]^n} \cdot \frac{f_{MLn}}{f_M \cdot f_L^n} = \beta_n \frac{f_{MLn}}{f_M \cdot f_L^n} \quad (8.4)$$

β_n - konsentratsion barqarorlik konstantasi

$$\beta_n = \frac{[MLn]}{[M] \cdot [L]^n} \quad (8.5)$$

Ion kuchi e'tiborga olinganda konsentratsion barqarorlik konstantasi quyidagi ko'rinishni oladi:

$$\lg \beta_n = \lg \beta_n^0 + \Delta f Z_i^2 A \left(\frac{\mu^{\frac{1}{2}}}{1 + \mu^{\frac{1}{2}}} - 0.2 \mu \right) \quad (8.6)$$

Bunda A - Debay - Hyukkel nazariyasi bo'yicha nazariy hisoblanadigan koeffitsiyent (suvli eritmalar uchun $A=0,509$)

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

bu formula ion kuchi 0,7-0,8 gacha bo'lganda o'rinli bo'ladi. Yuqori ion kuchlarida barqarorlik konstantasi qiymati ortadi. Barqarorlik konstantalarini aniqlashda, odatda, tajriba natijalaridan

oson hisoblanadigan va barqarorlik konstantalari bilan oddiy matematik bog'lanishda bo'ladigan maxsus funksiyalaridan foydalaniladi. Bu maqsadda Ya. Berrunning "hosil bo'lish funksiyasi" keng qo'llaniladi:

$$\bar{n} = \frac{C_L^0 - [L]}{C_M^0};$$

Bunda: C_L^0 - ligandning umumiy konsentratsiyasi; C_M^0 - metall ionining umumiy konsentratsiyasi; $[L]$ - ligandning muvozanat konsentratsiyasi.

Hosil bo'lish funksiyasi "n" ligandning kompleksga bog'langan qismi konsentratsiyasining metall ionining umumiy konsentratsiyasiga nisbatidir. Fizik ma'nosi bo'yicha "hosil bo'lish funksiyasi" n kompleks hosil qiluvchining o'rtacha koordinatsion sonidir. Uning qiymati noldan kompleks hosil qiluvchining koordinatsion sonining maksimal qiymatigacha bo'ladi.

"Hosil bo'lish funksiyasi" ning barqarorlik konstantasi bilan bog'liqligini o'rnatish mumkin.

Ligandning kompleksga bog'langan qismi konsentratsiyasi (ML , ML_2 , ML_n) quyidagiga teng:

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

(8.5) tenglamani hisobga olib, quyidagicha yozish mumkin:

$$C_L^0 - [L] = \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + n\beta_n[M][L]^n \quad (8.7)$$

Metall ionining umumiy konsentratsiyasini esa quyidagicha tasvirlash mumkin:

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

yoki (8.5) tenglamani inobatga olgan holda $[ML]$ ning qiymatlarini o'rniga qo'ysak:

$$C_M^0 = [M^0] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n \quad (8.8)$$

(8.7) va (8.8) tenglamalarni hosil bo'lish funksiyasi tenglamasiga qo'ysak:

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

bundan $[M]$ ni qavsdan tashqariga chiqarsak qisqaradi;

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

Eksperimental natijalar va "hosil bo'lish funksiyasi" bo'yicha barqarorlik konstantasini hisoblashning bir necha usullari bor. Bulardan eng aniq'i elektron mashina yordamida hisoblashdir.

Ayrim masalalarni yechishda berilgan M_{Lm} kompleksning molyar qismini aniqlash kerak bo'ladi, ya'ni uning nisbiy konsentratsiyasini;

$$X_{MLm} = \frac{[MLm]}{C_M^0}; \quad \text{yoki} \quad X_{MLm} = \frac{\beta_m[M][L]^m}{C_M^0}; \quad (8.9)$$

(8.8) tenglamani (8.9) ga qo'yib, quyidagini hosil qilamiz:

$$\begin{aligned} X_{MLm} &= \frac{\beta_m[M][L]^m}{[M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n} = \\ &= \frac{\beta_m[L]^m}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \end{aligned} \quad (8.10)$$

X_{MLm} ning qiymati 0 dan ($[M_{Lm}] = 0$, bo'lganda), $X_{MLm} = 1$ gacha (boshqa komplekslar bo'lmaganda $[MLm] = C_M^0$).

Masalan, eritma tarkibida $1,00 \cdot 10^{-3} M$ $Hg(ClO_4)_2$ va $0,02 M$ $NaCl$ (Hg^{2+} ionni gidrolizlanishga yo'l qo'ymaydigan va ion kuchini saqlab turadigan $0,5 M$ $HClO_4$ bo'lganida) ning uy temperaturasida bosqichli dissotsilanishida hosil bo'ladigan turli birikmalarini hisoblaylik.

Eritmada quyidagi xloridli komplekslar hosil bo'ladi: $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$. Bularning barqarorlik konstantalari tegishli:

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

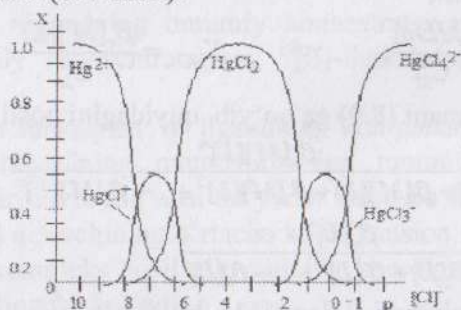
Xlorid ionning muvozanat konsentratsiyasi, umumiy konsentratsiyaga yaqin bo'lgani uchun $[Cl^-] \approx 0,020$ g-ion/l.

Har bir kompleksning molyar qismini (8.10) tenglama asosida hisoblaymiz.

$$\begin{aligned} X_{HgCl} &= \frac{\beta_{HgCl}[Cl^-]}{1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2 + \beta_3[Cl^-]^3 + \beta_4[Cl^-]^4} = \\ &= \frac{5.50 \cdot 10^6 \cdot 2.0 \cdot 10^{-2}}{1 + 5.50 \cdot 10^6 \cdot 2.0 \cdot 10^{-2} + 1.66 \cdot 10^{13} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^2 + 1.48 \cdot 10^{14} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^3 + 1.45 \cdot 10^{15} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^4} = \\ &= 1.37 \cdot 10^{-3} \\ X_{HgCl_2} &= \frac{1.66 \cdot 10^{13} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^2}{1 + 5.50 \cdot 10^6 \cdot 2.0 \cdot 10^{-2} + 1.66 \cdot 10^{13} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^2 + 1.48 \cdot 10^{14} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^3 + 1.45 \cdot 10^{15} \cdot (2.0 \cdot 10^{-2})^4} = 0.8246 \end{aligned}$$

$$X_{\text{HgCl}_3^-} = 0.1466; \quad X_{\text{HgCl}_4^{2-}} = 0.0288;$$

Xloridning boshqa konsentratsiyasi bilan hosil qilgan komplekslarining ham molyar qismlari shu yo'l bilan hisoblanadi. Hisoblash natijalari grafik ko'rinishda $X_{\text{MLm}} = f[g[L]]$ bog'lanish tarzida ifodalanadi (8.1-rasm).

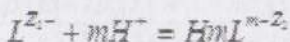


8.1-rasm. Simob(II)ning xloridli komplekslarining muvozanat diagrammalari.

HgCl^+ va HgCl_3^- larning maksimal molyar qismlari atigi 40-50% ga boradi va bu komplekslarning mavjud bo'la oladigan miqdorlari juda kam. Bunda asosan HgCl_2 katta sohada mavjud (ya'ni mavjud bo'la olish sohasi juda katta va maksimal molyar qismi 90-100 % ni tashkil qiladi). NaCl ning konsentratsiyasi 1,0 M va undan katta bo'lganda, asosan HgCl_4^{2-} kompleksi bo'ladi.

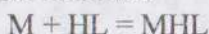
8.1. Kompleks birikmaning shartli barqarorlik konstantasi

Koordinatsion birikmalar hosil bo'lishi reaksiyalari real sharoitlarda kamdan-kam hollarda (8.1) tenglama (ya'ni $M + nL = \text{ML}_n$ gidratlari) bilan boradi. Chunki eritmaning pH iga bog'liq ravishda M va ligand L ning ko'plab formalarining mavjud bo'lishidir. Ko'pgina ligandlar (kuchsiz kislotalar anionlarini, aminlar va hokazo) ning protonga moyilligi sezilarli darajada yuqoridir va eritmada protonlanishi mumkin:



Bu reaksiyalar natijasida ligandning muvozanat konsentratsiyasi kamayadi. Shu bilan birga, kislotali muhit metall ionining gidrolizlanishning oldini olish uchun muhimdir.

Real sharoitda protonlangan zarrachalar HL, H₂L va hok. ham ligand sifatida ishtirok etishi mumkin:

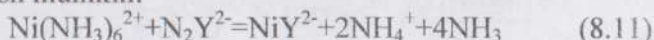


Bu esa jarayonlarni birmuncha murakkablashtiradi.

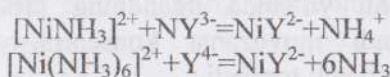
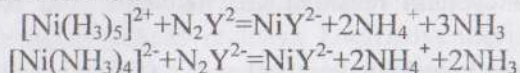
Eritmada asosiy liganddan tashqari, yana bir necha ligandlar bo'lishi mumkin (masalan, bufer eritma komponentlari sifatida). Bunday sistemalarda raqobat reaksiyalari, ya'ni aralash ligandli komplekslar hosil bo'lishi reaksiyalari boradi.

Eritmada ko'p sonli muvozanatlarni hisobga olish zarurat hisoblashlarni murakkablashtiradi va odatda, EHM qo'llanilishin talab etadi.

Masalan, Ni(NO₃)₂ ning ammiakli eritmasiga EDTA ning suvi eritmasi ta'sir ettirilsa, ular orasidagi o'zaro ta'sirni quyidagicha tasvirlash mumkin:



Aniq hisoblashlarda ammiakli komplekslar eritmalarida va ligand eritmalarida bosqichli muvozanatlarni hisobga olish lozim bo'ladi. Bunda bitta reaksiya tenglamasi o'rniga bir necha reaksiya tenglamasi hosil bo'ladi.



Hamma muvozanatlarni hisobga olish uchun, kimyoviy reaksiyalarni va material balansi tenglamasini yozish, so'ngra ko'plab noma'lum bilan tenglamalar sistemasini yechishga to'g'ri keladi. Ammo bu yo'l uzoqqa cho'ziladigan murakkab (mashaqqatli) yo'ldir.

Ko'pincha, koordinatsion birikmaning bitta asosiy ligand bilan konsentratsiyasini hisoblashga yoki qandaydir yig'indi konsentratsiyasini aniqlash zarur bo'ladi.

Bunday hisoblashlar **shartli barqarorlik konstantalari** orqali amalga oshiriladi.

Xususiyl holda Ni^{2+} ning etilendiamintetraatsetatli kompleksining shartli barqarorlik konstantasi ammiakli muhitda quyidagicha bo'ladi:

$$\beta_{Ni^{2+}}^i = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]^i[F^{4-}]^i} \quad (8.12)$$

Bunda $[Ni^{2+}]^i$ va $[Y^{4-}]^i$ — Ni^{2+} va Y^{4-} ionlarining NiY^{2-} kompleksga bog'lanmagan yig'indi konsentratsiyalari, ya'ni eritmada boshqa shakllarda mavjud bo'lgani.

Xususiyl holda Ni^{2+} ionlarining NiY^{2-} kompleksga bog'lanmagan yig'indi muvozanat konsentratsiyalari quyidagiga teng bo'ladi:

$$[Ni^{2+}]^i = [Ni^{2+}] + [NiNH_3]^{2+} + [Ni(NH_3)_2]^{2+} + \dots + [Ni(NH_3)_6]^{2+} \quad (8.13).$$

(8.13) tenglamani $[Ni^{2+}]$ ionning muvozanat konsentratsiyasiga bo'lamiz:

$$\frac{[Ni^{2+}]^i}{[Ni^{2+}]} = 1 + \frac{[NiNH_3]^{2+}}{[Ni^{2+}]} + \frac{[Ni(NH_3)_2]^{2+}}{[Ni^{2+}]} + \dots + \frac{[Ni(NH_3)_6]^{2+}}{[Ni^{2+}]} \quad (8.14)$$

Ammo

$$\frac{[Ni(NH_3)_n]^{2+}}{[Ni^{2+}]} = \beta_n [NH_3]^n \quad (8.15)$$

(8.15) tenglamani (8.14) ga qo'ysak, quyidagini hosil qilamiz:

$$\frac{[Ni^{2+}]^i}{[Ni^{2+}]} = 1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \dots + \beta_6 [NH_3]^6 = \alpha_{NiNH_3} \quad (8.16)$$

α_{NiNH_3} — yonaki reaksiya koeffitsiyenti yoki α -koeffitsiyent deyiladi.

Agar yonaki reaksiyalar bo'lmasa, $[L]^i = 0$ va $[M]^i = [M]$ ga bo'ladi. Huddi shu yo'sinda ligandning proton bilan yonaki reaksiyalari yig'indi muvozanat konsentratsiyalarining yonaki reaksiyalari koeffitsiyenti topiladi.

NiY^{2-} kompleksga bog'lanmagan Y^{4-} ionining yig'indi muvozanat konsentratsiyalari quyidagiga teng bo'ladi:

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

Bu kattalikni $[Y^{4-}]$ ga bo'lamiz:

$$\frac{[Y^{4-}]^i}{[Y^{4-}]} = 1 + \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_3Y^{-}]}{[Y^{4-}]} + \frac{[H_4Y]}{[Y^{4-}]} \quad (8.17)$$

(8.17) tenglamaning o'ng tomonidagi muvozanat konsentratsiyalarini kislota dissotsiatsiya konstantalari va H^+ ionlari muvozanat konsentratsiyalari orqali ifodalash mumkin:

$$\frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}]} = \frac{[H^+]}{K_4}, \quad \frac{[H_2Y^{2-}]}{[Y^{4-}]} = \frac{[H^+]^2}{K_3K_4}$$

Bu kattaliklarni (8.17) tenglamaga qo'ysak, ligandning yonaki reaksiya koeffitsiyenti kelib chiqadi:

$$\frac{[Y^{4-}]^1}{[Y^{4-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4} = \alpha_{Y(H^+)} \quad (8.18)$$

(8.16) va (8.18) tenglama qiymatlarini (8.12) tenglamaga qo'ysak:

$$\beta_{NiY^{2-}}^1 = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}] \cdot \alpha_{NiNH_3} \cdot [Y^{4-}] \cdot \alpha_{Y(H^+)}} = \frac{\beta_{NiY^{2-}}}{\alpha_{NiNH_3} \cdot \alpha_{Y(H^+)}} \quad (8.19)$$

(8.19) tenglama $\beta_{NiY^{2-}}^{2-}$ shartli barqarorlik konstantasini konsentratsion barqarorlik konstantasi $\beta_{NiY^{2-}}$ va yonaki reaksiya koeffitsiyentlari bilan bog'laydi.

O'zgarmas pH da va qo'shimcha ligandning doimiy konsentratsiyasida shartli barqarorlik konstantasi o'zgarmas kattalikdir.

Yonaki reaksiyaning koeffitsiyenti qanchalik katta bo'lsa, shartli barqarorlik konstantasi shunchalik kichik bo'ladi, va NiY^{2-} kompleksning muvozanat konsentratsiyasi shu sharoitda shunchalik kichik bo'ladi.

pH va yonaki reaksiya ligandi konsentratsiyasi ma'lum bo'lsa, shartli barqarorlik konstantalari juda katta amaliy ahamiyatga ega.

Undan tashqari yonaki reaksiya koeffitsiyentlarini turli pHlar uchun oldindan hisoblash va jadvalga kiritish mumkin. Bu esa kompleks birikmalar eritmalarining tarkibini aniqlashga qulaylik tug'diradi.

8.2. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. $K[Ag(CN)_2]$ va $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ ning 0,001 M eritmalaridagi Ag^+ ionining konsentratsiyasi topilsin.

2. $K_{[Ag(CN)_2]^-} = 1.4 \cdot 10^{-20}$; $K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5.8 \cdot 10^{-8}$.

3. Berrunning hosil bo'lish funksiyasidagi "n" nimani ifodalaydi?

4. Termodinamik barqarorlik konstantasi qanday omillarga bog'liq?

5. Termodinamik va konsentratsion barqarorlik konstantalari orasida qanday bog'lanish mavjud?

6. Umumiy barqarorlik konstantasi bilan bosqichli barqarorlik konstantasi qanday bog'lanishda bo'ladi?

7. Suvli eritmalar uchun Debay-Xyukkel nazariyasi bilan hisoblanadigan koeffitsiyentni ko'rsating.

8. Shartli barqarorlik konstantasi qanday omillarga bog'liq bo'ladi?

9. Molyar qismni hisoblashda "Hosil bo'lish funksiyasi" ning barqarorlik konstantasiga bog'liq bo'lgan formulasini keltiring.

10. Yonaki reaksiya koeffitsiyenti nima va u shartli barqarorlik konstantasi bilan qanday bog'langan bo'ladi?

9. ORGANIK ANALITIK REAGENTLAR

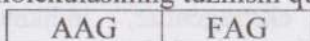
Tayanch iboralar: organik reagentlarning analitik kimyodagi roli, ishlatilish sohasi, organik reagent xossasining u tutgan funksional guruhlar turi, soni va halqada joylashgan o'rniga bog'liqligi, kompleks hosil qiluvchi funksional guruhlar turi, reagentning dentantligi, halqalar soni, halqa a'zolari soni (xelat effekti), kompleks birikmaning barqarorligini oshirish, funksional guruhlar fazoviy omillarining va halqaga o'rinbosarlar kiritilishining kompleks birikma barqarorligiga ta'siri.

9.1. Organik analitik reagentlar

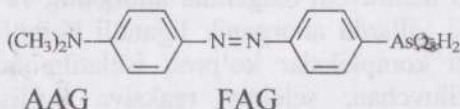
Hozirgi zamon analitik kimyosida organik reagentlarning roli beqiyos kattadir. Ular selektiv reagentlar sifatida ajratish, aniqlash, miqdoriy aniqlash (gravimetriya, fotometriya, titimetriya, ekstraksion-fotometriya) metodlarida keng ko'lamda ishlatiladi. Organik moddalar ekstragentlar, indikatorlar: kislota-asosli Oksidlanish-qaytarilish, adsorbsion, metalloxrom indikatorlar sifatida ishlatiladi. Organik reagentlar ta'sirini nazariy asoslash, ularni ma'lum maqsadga yo'naltirilgan sintez olib borishga, reagentlarning xossalarini ular ma'lum holatlariga o'rinbosarlar kiritish bilan o'zgartirishga imkon beradi.

Analizda qo'llaniluvchi reagentlar anorganik va organik tabiatli bo'ladi. Keyingi yillarda anorganik ligandli komplekslardan ko'ra organik ligandli komplekslar ko'proq ishlatilmoqda. Bunga ular ishtirokida seziluvchan, selektiv reaksiya bo'lishi, reaksiyalar aniqligining yuqoriligi sabab bo'lmoqda. Organik ligandli komplekslarning ko'pchiligi ichki kompleks birikmalarga kiradi. Masalan, alyuminiyni alizarin va 8-oksixinolin, nikelni dimetilglioksim, magniyni 8-oksixinolin, kalsiy, stronsiy va bariyni natriy rodizonat kabi reaktivlar bilan aniqlash bunga misol bo'la oladi. Dastlab 1884-yilda M.A.Ilinskiy kobalt (II) ionini aniqlash uchun 1-nitrozo-2-naftoldan foydalangan edi. Bunda kobaltning qizil-qo'ng'ir rangli ichki kompleks birikmasi ($n=6$) hosil bo'ladi, bu birikma xlorid va nitrat kislotalarda erimaydi. L.A.Chugayev 1905-yilda nikelni aniqlash uchun ishlatgan dimetilglioksim reaktivi hozirgacha eng yaxshi reagent sifatida qo'llanib kelinmoqda. Ko'pgina organik reagentlar anorganik ionlarni xalaqit beruvchi begona moddalar ishtirokida aniqlashga imkon beradi. Bunga sabab,

hosil bo'lgan birikmalarning rangliligidir. Organik va ayrim anorganik reagentlar ishtirokida bir yoki bir necha yadroli komplekslar hosil bo'ladi. Yadrolardagi markaziy ion bir xil bo'lsa, kompleksga *gomopoliyadroli*, har xil markaziy ionlar bo'lsa, *geteropoliyadroli* komplekslar deyiladi. Bundan tashqari, komplekslar bir yoki bir necha ligandli bo'lishi mumkin. Har xil ligandli komplekslarga *aralash ligandli* komplekslar deyiladi. Analizda qo'llaniladigan organik reagentlarga *organik analitik reagentlar* (OAR) deyiladi, ularning molekularida analitik markaz bo'lib, u ikki muhim guruhdan iborat bo'ladi. Ulardan biri *funksional analitik guruh* (FAG) deb yuritiladi. FAG anorganik ionlar bilan ta'sirlashish qobiliyatiga ega bo'lgan spetsifik guruhlardir. Bu guruhlarining ta'sirlashishidan hosil bo'lgan birikmaning analitik effektini *analitik aktiv guruhlar* (AAG) deb ataluvchi guruhlar ta'minlaydi. Shular hisobga olinsa, kompleks hosil qiluvchi OAR molekulasining tuzilishi quyidagicha bo'ladi:



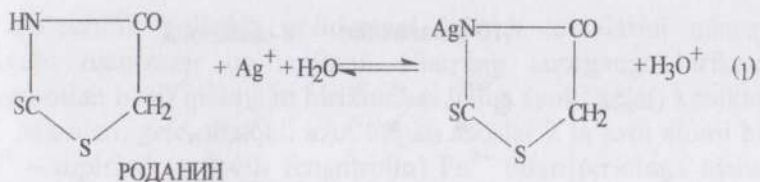
Masalan, sirkoniy ioni bilan jigarrang cho'kma hosil kiluvchi n-dimetilaminobenzolazo-4¹-arson kislota qarab chiqilsa, uning tarkibidagi arsenit kislota qoldig'i bilan tutashgan qism FAG, ikkinchi qismi AAG hisoblanadi:



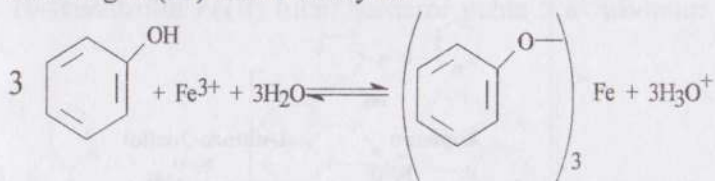
Organik birikma, agar uning molekulasida ma'lum atom guruhlari ya'ni funksional guruhlar yoki kompleks hosil qiluvchi bo'lsa, o'zini reagent sifatida namoyon qiladi.

Organik birikma 1 ta funksional guruh tutgan bo'lsa, kislota-asos xossasini namoyon qiladi va anorganik birikma ioni bilan oddiy birikma yoki monodentantli kompleks birikma hosil qiladi.

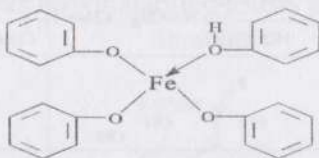
Bunday reagentlarning kislotalari quyidagi guruhlar tutadi: -COOH, -SO₃H, -OH va boshqalar: asos rolini o'ynaydiganlariga asosan turli sinf aminlari kiradi va ulardagi azot protonga nisbatan akseptorlik xossasini namoyon qiladi. Bunday reagentlarning reaksiyalariga misol qilib quyidagi reaksiyani keltirishimiz mumkin:



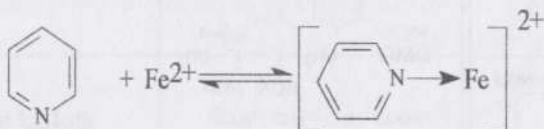
yoki fenolning Fe(III) bilan reaksiyasi



Bu reagentlar kislotalardir. Agar ular tarkibida umumlashmagan elektron jufti tutgan atom bo'lsa, donor-akseptor bog' hosil qilishi ham mumkin, masalan, fenol Fe^{3+} ga nisbatan ligand vazifasini ham o'tashi mumkin:

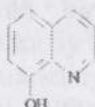


Agar organik birikma molekulasida faqat kompleks hosil qiluvchi guruhlar ($-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{}$, $=\text{O}$, $=\text{S}$) bo'lsa, ularning metall ionlari bilan o'zaro ta'siri donor-akseptor bog'lar hisobiga kompleks birikma hosil bo'lishiga olib keladi. Masalan, Fe^{2+} ning piridin bilan reaksiyasi: kompleks birikma hosil qiladi:

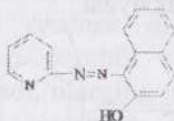


Organik reagentlarda uchraydigan asosiy kompleks hosil qiluvchi guruhlar:

1,10-fenantrolin; 8-oksixinolin:

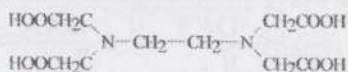
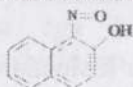
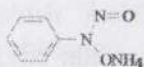


1-(2-piridilazo)-naftol-2 (PAN)

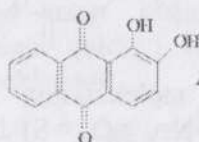


kupferon

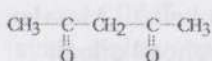
1-nitrozo-2-naftol



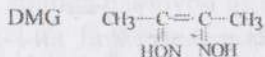
EDTA



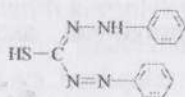
Alizarin



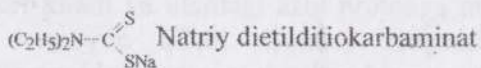
Atsetilatseton



DMG



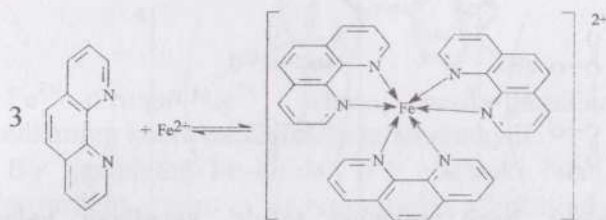
Ditižon



Natrij dietilditiokarbaminat

Ko'pchilik hollarda polidentant ligand xossalarini namoyon qiluvchi reagentlar qo'llaniladi. Ularning anorganik birikmalar ionlari bilan hosil qiladigan birikmalari halqa (yoki xelat) xarakterga ega. Masalan, geterohalqali azot tutgan asoslar 2 ta azot atomi bilan (2,2' – dipiridil va 1,10- fenantrolin) Fe^{2+} bilan piridinga nisbatan barqaror bo'lgan kompleks birikmalar hosil qiladi:

1,10-fenantrolin $Fe(II)$ bilan barqaror uchta 5 a'zoli halqa hosil qiladi.



9.1-jadval

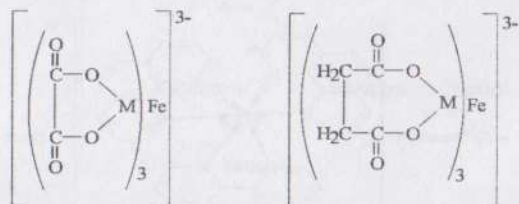
Kompleks birikmalarning asosiy halqalari

Nomi	formulasi	halqa
DDTK Na	$(C_2H_5)_2N-C \begin{matrix} \nearrow S \\ \searrow S-Na \end{matrix}$	4
8-oksixinolin		5
xromotrop kislotasi		6
Qahrabo kislota	$HOOC-CH_2-CH_2-COOH$	7

Shunday qilib, reagentlar analitik reagentlar xossalariga ega bo'lishi uchun ularda nafaqat tuz hosil qiluvchi yoki kompleks hosil qiluvchining bo'lishi, balki ularning shunday muxtasarliligi va o'zaro joylashuvi, bo'lishi kerakki, bunda ular funksional-analitik guruh (FAG) lar metall ionlari bilan halqali birikma (ya'ni, xelat hosil

qiladigan bo'lsin; uning barqarorligi halqalar soni va halqa a'zolari soni bilan ham (xelat effekti) aniqlanadi (9.1-jadval).

5- va 6-a'zoli halqalar tutgan kompleks birikmalar eng barqarorligi bilan ajralib turadi, ularda liganddagi valent burchaklarining deformatsiyalanishi natijasida paydo bo'ladigan kuchlanish eng kamdir. Masalan, Fe^{3+} ning oksalat kislotasi bilan kompleksi (5 a'zoli) qahrabo kislotasi bilan hosil qiladigan 7 a'zoli kompleksiga qaraganda barqarordir.



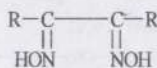
Bitta kompleks hosil qilishiga to'g'ri keladigan halqalar sonining ortishi ham kompleks birikmaning barqarorligini oshiradi. Masalan, EDTA Ca^{2+} yoki Mg^{2+} bilan 3 ta 5 a'zoli halqa hosil qiladi va barqaror.

Fenol molekulasiga 2-chi -OH guruhning kiritilishi ligandning dentantligini oshirishga olib keladi. Ammo, ikkinchi -OH guruhning kiritilishi har doim ham dentantlikni oshiravermaydi. Agar ikkinchi -OH orto-holatda bo'lsagina (fenol uchun), naftol uchun peri-holatda bo'lsagina xelat effekti kuzatiladi.

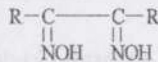
Organik reagent molekulasidagi bir necha funksional guruhlarining o'zaro joylashishi juda muhimdir, masalan, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ kompleksi $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ga nisbatan barqaror bo'ladi. Dioksimlarning metallar bilan o'zaro ta'sirida fazoviy omillarning ta'siri sezilarli bo'ladi.



Sinshakl



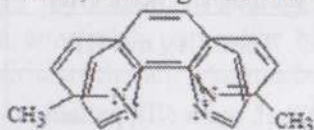
Antishakl



Amfishakl

Bular ichida eng barqaror komplekslar beradigani antishakldir, amfishakl bilan barqarorligi kam kompleks birikmalar hosil qilsa, sinformalar esa fazoviy qiyinchiliklar hisobiga umuman kompleks hosil qilmaydi.

Bundan tashqari, markaziy atomning o'lchamiga ham bog'liqdir. O'lchami kichik bo'lgan ion atrofida hajmi kichik bo'lgan ligandlar koordinatlanishi mumkin va ligandlar soni ham oz bo'ladi. Agar o-fenantrolin molekulasining 2 va 9 holatlariga metil radikali kiritilsa, fazoviy qiyinchilik hisobiga Fe^{2+} ion bilan faqat 2 ta ligand koordinatlanadi, uchta emas, shuning uchun ham u rangsiz.



Fe^{2+} o'rniga Cu^{2+} olinsa, metil guruhlarining kiritilishi ligandlarning koordinatlanishiga ta'sir etmaydi.

Bir ligandning bir-biridan o'z o'lchami bilan farq qiladigan ionlar turlicha o'zaro ta'sir reaksiyasiga kirishishidan xossalari bir-biriga yaqin bo'lgan moddalarni ajratishda foydalanish mumkin. Masalan, Zn^{2+} va Al^{3+} 8-oksixinolin bilan neytral komplekslar hosil qiladi, agar 2-metil-oksixinolin ishlatilsa, o'lchami katta bo'lgan Zn^{2+} ion bu reagent bilan neytral xelat hosil qiladi, o'lchami kichik bo'lgan Al^{3+} ionlari bilan faqat 2 ta ligand koordinatlanadi. Al^{3+} ning xelatli birikmasi musbat zaryadli bo'ladi va Zn^{2+} xelatidan farqli o'laroq, xloroform bilan ekstraksiyalanmaydi.

Hozirgi vaqtda OAR lar tarkibiga kiruvchi 40 dan ziyod turli xil FAG lar ma'lum bo'lib, 9.2-jadvalda ulardan namunalar keltirilgan. Ma'lumki, har qanday reagent, shu reaksiyaga kirishuvchi birikmalarning tabiatiga bog'liq ravishda ta'sirlashadi.

9.2-jadval

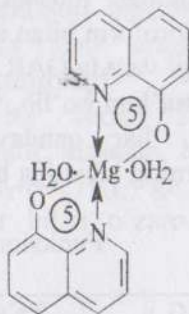
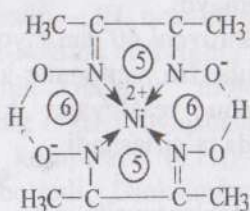
Funksional analitik guruhlar tavsifi

FAG	Ta'sirlashadigan ionlar	OAR
$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}=\text{C}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} $	Alyuminiy, surma (III), vismut (III), temir(III), bariy, qo'rg'oshin (II) va boshqalar	Pirokatexin, alizarin, natriy rodizonat, fenilfluoron, atsetilatseton va boshqalar
$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \end{array} $	Litiy, mis (II), kalsiy, alyumniy, temir (III) va boshqalar	Sulfosalitsil kislota, alyuminon, xromotrop kislota

—N=	Mis (II) va boshqa amiakat hosil qiluvchi ionlar	Piridin, xinolin.
$\begin{array}{c} \text{[O—N—O]}^+ \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	Kaliy, ammoniy va boshqalar	Dipikrilamin, geksadifenilgidrazin
$\begin{array}{c} \text{HOC—CHO} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	Kobalt(II), kobalt(III), palladiy(II), temir(III)	1-Nitrozo-2-naftol, nitrozo-R-tuz
—N=C—C=N— $\diagup \quad \diagdown$	Temir(II), mis (I)	o-Fenantrolin
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C=NOH} \\ \\ \text{CH}_3\text{C—NOH} \end{array}$	Nikel, temir (II), palladiy	Dimetilglioksim

Neytral xelatlar – ya'ni, tashqi sferasi bo'lmagan kompleks birikmalar, yoki **ichki kompleks birikmalar**. Ular barqaror, ko'pchilik hollarda kam eruvchan, intensiv rangli (quyuq rangli), organik erituvchilarda yaxshi ekstraksiyalanadi; ularning bu xususiyatlaridan amaliyotda elementlarni ajratish va aniqlashda keng ko'lamda foydalaniladi.

Bunday birikmalarga misol tariqasida Ni(DMG)_2 , magniyoksixinolinatlarni keltirishimiz mumkin:



Ko'pchilik organik reagentlar ta'siri juda ham spetsifik emas, ammo ozmi-ko'pmi tanlab ta'sir etuvchanlikka ega. **Analogiya nazariyasi** mavjud: bunda ayrim tur organik reagentlar ta'siri bilan suv, ammiak, H_2S kabi anorganik birikmalar ta'sirida o'xshashlik kuzatiladi. Bu nazariya bo'yicha suv bilan protolitik reaksiyaga kirishib, kam eruvchan gidroksidlar xosil qiluvchi elementlar ionlari organik reagentlarning ROH turidagi reagentlari bilan ham kam

eruvchan birikma hosil qilishi kerak. Xuddi shunday H_2S bilan kam eruvchan sulfidlar hosil qiladigan metall ionlari $R-SH$ turidagi organik reagentlar bilan cho'kma hosil qilishi kerak, yoki $H-NH_2$ bilan o'zaro ta'sirlashadigan metall ionlari $R-NH_2$ bilan o'zaro ta'sirlashishi kerak. Undan tashqari, ko'pincha organik va anorganik reagentlar bilan bir xil turdagi reaksiyalarga kirishuvchi metall ionlari ma'lum qatorga joylashadi va oldingisiga nisbatan keyingi metall ion organik va anorganik reagentlar bilan ko'proq kislotali sharoitda reaksiyaga kirishuvchandir. Ammo bunday qatordan ayrim chetlanishlar ham bor.

Reagentning tanlab ta'sir etuvchanligini turli omillardan foydalanish bilan amalga oshirish mumkin, bunga, eng avvalo, turli o'rinbosarlar kiritish bilan erishish mumkin. Hajmdor o'rinbosar bog' hosil qilishga olib keladigan orbitallarni qoplashga to'sqinlik qiladi. Bunday o'rinbosarlarni kiritishda reagent faqat o'lchami katta bo'lgan ionlar bilan reaksiyaga kirishadi yoki umuman reaksiyaga kirishmaydi. Bog' hosil qilishga xalaqit bermaydigan o'rinbosarlar kiritish, hosil bo'lgan birikmaning barqarorligi, rangining intensivligi va eruvchanligiga ta'sir etishi mumkin. $-SO_3H$ guruhlarini kiritish eruvchanlikni oshiradi, CH_3- guruhlar kiritilishi yoki aromatik halqalarni kiritilishi ham reagentning, ham uning metall ioni bilan kompleks birikmasining eruvchanligini kamaytirishga olib keladi.

Fazoviy qiyinchilikka olib kelmaydigan va kompleks hosil qilishda ishtirok etmaydigan elektrofil o'rinbosarlar ligand donor atomning asos xossasini oshiradi va barqaror komplekslar hosil qilishga olib keladi.

Masalan, 8-oksixinolin molekulasiga galogenlarning kiritilishi (5,7- holatlar) azot va kislorod atomlarining asosligini oshiradi, bu esa ligandlarning metallar bilan kompleksining barqarorligini oshiradi.

Masalan, 5,7-dibrom oksixinolin $Fe(III)$, $Cu(II)$ va boshqa ionlar bilan 8-oksixinolining qaraganda barqaror komplekslar hosil qiladi.

9.2. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

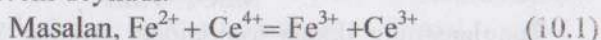
1. Organik reagentlarning analitik kimyoda roli nimalardan iborat?
2. Qanday organik birikmalar o'zini reagent sifatida namoyon qiladi?
3. Organik reagentlarda qanday asosiy kompleks hosil qiluvchi guruhlar uchraydi?
4. Nima sababdan ko'pincha polidentant ligand xossalarini namoyon qiluvchi organik reagentlar qo'llaniladi?
5. Kompleks birikmaning barqarorligi organik reagentning qanday xossalariga bog'liq bo'ladi? Bunda organik reagentlarning funksional guruhlarining joylashuvi qanday rol o'ynaydi?
6. Necha a'zoli halqa hosil qiladigan kompleks birikmalarning barqarorligi yuqori bo'ladi?
7. Analogiya nazariyasi nima? Misollar asosida tushuntiring.
8. Aromatik xossaga ega bo'lgan organik reagentlar molekulasiga galogenlarning kiritilishi qanday ta'sir ko'rsatadi? Misollar asosida tushuntiring.
9. Organik analitik reagentlar, ularning selektivligi va sezuvchanligi qanday ta'riflanadi?
10. Funksional analitik va analitik aktiv guruhlarining ahamiyati nimada?
11. Organik analitik reagentlar, ularning selektivligi va sezuvchanligi qanday ta'riflanadi?

10. OKSIDLANISH-QAYTARILISH MUVOZANATI

Tayanch iboralar: Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalari, ularning tenglamalari, reaksiyalarni elektron-ionli usulda tenglashtirish, galvanik element, yarim reaksiyalar, elektr yurituvchi kuch (E.Yu.K.), elektrod potentsiallari, redoks juftlar, vodorod elektrod, Nernst tenglamasi, standart va formal potentsial, ularga ta'sir etuvchi omillar, Oksidlanish–qaytarilish potentsialiga kislota-asosli, kompleks hosil qilish, kam eruvchan birikma hosil bo'lishining ta'siri, ta'sirlarning reaksiyaning yo'nalishini o'zgartirishi mumkinligi, ta'sirlarning standart potentsialning qiymatini keskin o'zgartirishi mumkinligi, Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarining muvozanat konstantalarini hisoblash, Oksidlanish–qaytarilish potentsiallari qiymati asosida reaksiyaning yo'nalishini aniqlash, Oksidlanish–qaytarilish reaksiyaarining analizdagi o'rni.

10.1. Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarining tenglamalari

Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarining xarakterli xususiyati – bu o'zaro ta'sir etuvchi zarrachalar orasidagi elektron o'tishidir. Elektron qabul qiladigan zarracha oksidlovchi, elektron beradigan zarracha esa qaytaruvchi deyiladi.



Bunda elektronlar Fe^{2+} dan Ce^{4+} ga o'tadi, natijada tseriyning oksidlanish darajasi kamayadi, temirniki esa ortadi. Bu reaksiyada Ce^{4+} oksidlovchi, Fe^{2+} esa qaytaruvchidir.

Shunday qilib, bir moddaning oksidlanishi jarayoni boshqasi-ni qaytarilishi bilan ajralmas bog'liqdir. Shuning uchun bunday reaksiyalar Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalari deyiladi.

Har qanday Oksidlanish–qaytarilish reaksiyasini 2 ta yarim reaksiyaning yig'indisi deb qarash mumkin, ya'ni, ulardan biri oksidlovchining qaytarilishi, ikkinchisi qaytaruvchining oksidlani-shidir. Masalan, (10.1) tenglamadagi oksidlovchining yarim reaksi-yasi:



qaytaruvchiniki esa

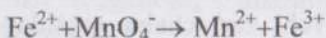


(10.2) va (10.3) tenglamaning yig'indisi kimyoviy reaksiya (10.1) ni beradi. Ikkala yarim reaksiyaning yig'indisini olishda eritmaning elektroneytralligi qonuniyatiga amal qilinishi zarur, ya'ni qaytaruvchi bergan elektronlar soni oksidlovchi olgan elektronlar soniga doimo teng bo'lishi kerak. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining koeffitsiyent tanlashdagi elektron-ionli usuli ana shunga asoslangan.

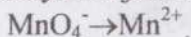
Agar oksidlanish jarayoni murakkab ko'p atomli zarrachalar qayta guruhlanishi bilan borsa, masalan, o'zida kislorod tutgan (MnO_4^- , H_2O va boshqalar) moddalar bilan, u holda yarim reaksiyaga atomlar sonini tenglashtirish uchun, jarayonlarning ishtirokchisi sifatida H^+ , OH^- yoki H_2O molekularini ham qo'shish mumkin.

Agar reaksiya kislotali muhitda borsa, reaksiyada H^+ ioni, ishqoriy sharoitda borsa, reaksiyaga OH^- ioni qo'shiladi.

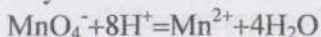
Masalan, Fe^{2+} ionining kislotali sharoitda MnO_4^- ion bilan oksidlanish reaksiyasiga stexiometrik koeffitsiyent tanlashni ko'rib o'taylik.



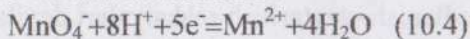
Oksidlovchi MnO_4^- reaksiya natijasida Mn^{2+} ga aylanadi.



Tenglamaning ikkala tomonidagi atomlar sonini tenglashtirish uchun, yarim reaksiyaning chap tomoniga 8H^+ ni kiritamiz, u holda o'ng tomoniga 4 H_2O ni yozish kerak bo'ladi:

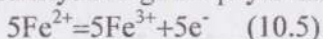


Bularning zaryadlari sonini tenglashtirish uchun tenglamaning chap tomoniga 5 ta elektron kiritiladi:

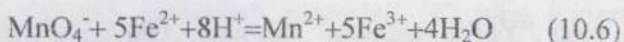


Yarim reaksiyalar usulida qabul qilingan elektronlar sonini aniqlash uchun reaksiyaga kirishuvchi moddalarning oksidlanish darajasi va valentligi haqidagi ma'lumot kerak bo'lmadi.

Fe^{2+} ning yarim reaksiyasi (10.3) tenglamadagidan farq qilmaydi, ammo olgan va bergan elektronlar sonini tenglashtirish uchun (10.3) yarim reaksiyani 5 ga ko'paytirish kerak:

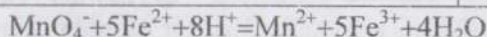
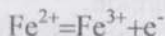
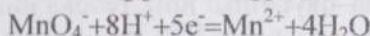
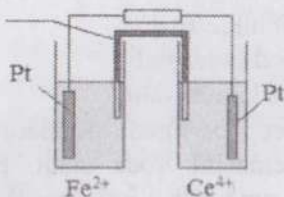


(10.4) va (10.5) larni hadlab qo'shsak quyidagi hosil bo'ladi:



Odatda, yarim reaksiyalarning biri ikkinchisining tagiga yoziladi va tenglamaning o'ng tomoniga vertikal chiziq chizilib, har yarim reaksiyaning to'g'risiga ko'paytuvchi ko'rsatiladi. Hamma olgan va bergan elektronlar sonini tenglashtirish uchun yarim reaksiyadagi stexiometrik koeffitsientlarga ko'paytiriladi. Ko'rib o'tilgan misolda u quyidagicha yoziladi:

Tuz ko'prigi (KSI t.e.)



10.2. Oksidlanish–qaytarilish potentsiallari

Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarini yarim reaksiyaga bo'lish, elektronlar uzatilishi tushunchasini yoki stexiometrik koeffitsiyentlarni tanlashni osonlashtiradigan formal qabul qilingangina bo'lmay, balki to'laqonli fizikaviy mohiyatga xam egadir.

Har bir yarim reaksiyaning komponentlarini alohida-alohida idishlarga joylashtirib, ularni tuz ko'prigi bilan (KCl eritmasi bilan ho'llangan ingichka filtr qog'ozi yoki KCl eritmasi to'ldirilgan U-simon shisha nay tutashtiriladi. Agar har bir idishdagi eritmaga inert elektrodlar (Pt plastinkasi yoki simlari) tushirilsa va ular galvanometr yoki potentsiometr orqali ulansa, asbob elektr toki borligini ko'rsatadi. Tashqi zanjirdan Pt simlari va galvanometr orqali Fe^{2+} dan Ce^{4+} ga elektronlar o'tadi va Oksidlanish–qaytarilish reaksiyasi boshlanadi.

Ma'lum vaqtdan keyin Fe^{2+} tuzining eritmasi solingan idishdan Fe^{3+} ion borligini aniqlash mumkin. Bunday qurilma galvanik element deyiladi, eritma va Pt plastinkasi tutgan har bir idishni

“Elektrod” yoki “Yarim element” deyiladi. Galvanik elementda kimyoviy reaksiyani amalga oshirish jarayonida kimyoviy energiya elektr energiyasiga aylanadi. Galvanik elementning E.Yu.K. i berilgan qaytaruvchi elektronlarining oksidlovchiga o'ta olish qobiliyatini xarakterlaydi.

E.Yu.K. ikkita elektrodning potentsiallari orasidagi farqni ifodalaydi:

$$E_{\text{Yu.K.}} = E_1 - E_2 \quad (10.7)$$

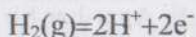
E_1 – oksidlovchi elektrod potentsiali;

E_2 – qaytaruvchi elektrod potentsiali.

Har bir yarim element berilgan moddaning oksidlangan va qaytarilgan shakllari sistemasini ifoda etadi. Bu sistema redoks-sistema yoki Oksidlanish–qaytarilish jufti, redoks juft ham deyiladi. Bunday juftlarga misol sifatida: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ va hokazolarni keltirishimiz mumkin.

Redoks so'zi lotincha reduction- qaytarilish va oxydation- oksidlanish ma'nolarini anglatadi. Har bir alohida olingan juftning potentsialini o'lchash mumkin emas. Ammo har bir yarim elementni shartli standart qilib qabul qilingan bitta elektrodga nisbatan potentsialni o'lchash mumkin. Bunday elektrod sifatida standart vodorod elektrodi qabul qilingan.

Vodorod elektrodi g'ovak Pt kukunidan qilingan plastinka 1 atm. bosimida vodorod gazi atmosferasida H^+ ion aktivligi 1 ga teng bo'lgan kislota eritmasiga botirilgan sistemadir. Bunda Pt elektrodi gazsimon vodorodni yutadi va xuddi gazsimon vodorod kabi ta'sir ko'rsatadi, eritmada vodorod ioni (H^+) bilan gazsimon vodorod muvozanatda bo'ladi.



Standart vodorod elektrodning potentsiali hamma haroratlarda nolga teng deb olingan.

U holda (10.7) tenglamadagi $E_2 = 0$ bo'lsa

$$E_{\text{Yu.K.}} = E_1 \text{ bo'ladi.}$$

Shunday qilib, berilgan elektrod potentsiali – shu berilgan elektrod va standart vodorod elektroddan tuzilgan elementning E.Yu.K. idir.

Oksidlanish-qaytarilish potentsiali (E) ning konsentratsiya va haroratga bog'liqligi Nernst tenglamasi orqali ifodalanadi, ya'ni:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (10.8)$$

Bu yerda E^0 – standart Oksidlanish-qaytarilish potentsiali, R – universal gaz doimiysi (8,312Dj/mol.K), T – absolyut harorat, F – Faradey soni (96500Kl), n – elektrod jarayonida ishtirok etadigan elektronlar soni, a_{ox} -moddaning oksidlangan shakli aktivligi, a_{red} – moddaning qaytarilgan shakli aktivligi.

Agar yarim reaksiyaning hamma ishtirokchilari standart holatda bo'lsa (aktivliklari 1 ga teng bo'lganda), eritilgan moddalar gipotetik 1 molyar eritmada bo'ladi, bunda aktivlik koeffitsiyentlari ham birga teng. Bu holda bosim 1 atm, ya'ni

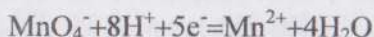
$$\ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = \ln \frac{[ox] \cdot f_{ox}}{[red] \cdot f_{red}} = \ln 1 = 0 \quad (10.9)$$

(10.8) tenglama quyidagi ko'rinishni egallaydi: $E=E^0$

(10.9) tenglamada aktivlik bilan konsentratsiya orasidagi bog'lanish inobatga olingan: $a=[] f$. (10.10)

Shunday qilib, yarim reaksiyaning hamma ishtirokchilari standart holatda, eritilgan moddalar esa standart eritmada bo'lgan sistemaning potentsiali standart Oksidlanish-qaytarilish potentsiali deyiladi.

Agar yarim reaksiya tenglamasiga H^+ va OH^- ionlari kirs, u holda ularning ham aktivliklari Nernst tenglamasiga kiritiladi. Masalan,



reaksiyadagi redoks juftning potentsiali quyidagi tenglama orqali hisoblanadi:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \frac{f_{MnO_4^-} \cdot f_{H^+}^8}{f_{Mn^{2+}}} \quad (10.11)$$

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

$[H^+]=1$ mol/l va hamma zarrachalarning aktivlik koeffitsiyentlari 1 ga teng bo'lsa $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0$ bo'ladi.

(10.8) tenglamadagi konstantalar qiymati uchun va 25°C harorat hamda natural logarifmdan o'nli logarifmga o'tilsa:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox] \cdot f_{red}}{[red] \cdot f_{ox}} \quad (10.12)$$

yoki

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{red}}{f_{ox}} \quad (10.13)$$

(10.13) tenglamani quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

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

Bunda

$$E^{(1)} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{ox}}{f_{red}} \quad (10.14)$$

$E^{(1)}$ kattalik formal potensial deyiladi. $E = E^{(1)}$ bo'ladi. Agar $[Ox]=1,0$ va $[Red]=1,0$ bo'lsa, formal potentsial reaksiyalarda ishtirok etgan barcha zarrachalar konsentratsiyasi (aktivligi emas) 1 mol/l bo'lgan sistemani xarakterlaydi. (10.14) tenglamadan ko'rinadiki, formal potensial aktivlik koeffitsientiga, ya'ni eritmaning ion kuchiga bog'liq.

Agar ion kuchi inobatga olinmasa, formal potensial standart potensialga teng bo'ladi: $E^{(1)} = E^0$

Redoks sistemaning standart potentsiali berilgan oksidlovchi yoki qaytaruvchi kuchining xarakteristikasidir. Potensialning musbat qiymati qanchalik katta bo'lsa, oksidlovchi shunchalik kuchli bo'ladi. Masalan, galogen/galogenid sistemalarda ($X_2/2X^-$) redoks juftning potentsiali yuqori qiymatdan - 2,87 V ($F_2/2F^-$), 1,36V ($Cl_2/2Cl^-$), 1,07 V ($Br_2/2Br^-$) va 0,54 V ($I_2/2I^-$) qiymatgacha kamayadi. Bu qatorda eng kuchli oksidlovchi ftordir - $E^0_{F_2/2F^-} = 2,87$ V. Kuchli oksidlovchining qaytarilgan shakli kuchsiz qaytaruvchi bo'ladi. Masalan, floridda qaytaruvchilik xususiyati amaliy jihatdan yo'q.

O'z navbatida kuchli qaytaruvchining oksidlangan shaklida ham oksidlovchilik xossasi amaliy jihatdan bo'lmaydi.

O'rtacha standart potensialiga ega bo'lgan moddalar o'zidan oksidlanish potentsiali kichikroqlari bilan oksidlovchi sifatida o'zaro ta'sir reaksiyasiga kirishadi yoki aksincha o'zidan oksidlanish potentsiali kattaroq bo'lgan moddalar bilan qaytaruvchi sifatida reaksiyaga

kirishadi. Bu bog'lanish reaksiyaning yo'nalishini oldindan aytishga imkon beradi. Ammo har doim ham amalga oshavermaydi, chunki standart potentsiallar sistemadagi har bir zarrachaning aktivliklari 1 mol/l ga teng bo'lgandagi reaksiyaning yo'nalishini ko'rsatadi. Reagentlarning konsentratsiyasini o'zgartirish, eritmaning pH qiymatini va boshqa omillarning o'zgarishi reaksiyalarning yo'nalishini ham o'zgartirishi mumkin. Bundan tashqari, sistemaning redoks potentsialiga koordinatsion birikmalar, cho'kmalar hosil bo'lishi ham sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

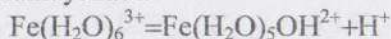
10.3. Oksidlanish–qaytarilish potentsialiga kislota-asosli o'zaro ta'sir, kompleks hosil qilish va kam eruvchan birikma hosil bo'lishining ta'siri

Elektrod reaksiyalarida ishtirok etayotgan moddalar konsentratsiyalarining redoks potentsialga ta'siri Nernst tenglamasi orqali aniqlanadi. Yarim reaksiyaga kiradigan boshqa ionlar konsentratsiyasi o'zgarishining potentsialga ta'siri kabi, H^+ va OH^- ionlari konsentratsiyasining o'zgarishi ham potentsial o'zgarishiga ta'sir etadi. Masalan, MnO_4^-/Mn^{2+} sistemaning potentsiali quyidagi (10.15) tenglamadan ko'rinib turibdiki, H^+ ionining konsentratsiyasiga bog'liq:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \frac{f_{MnO_4^-} \cdot f_{H^+}^8}{f_{Mn^{2+}}} \quad (10.15)$$

Ayrim hollarda H^+ va OH^- ionlari Nernst tenglamasiga kirmasa ham eritmaning kislotaligi potentsialga ta'sir ko'rsatadi. Bu eritma kislotaligining Oksidlanish–qaytarilish reaksiyasida ishtirok etadigan ionlarning mavjud shakliga, eritmada gidrolitik jarayonlar yoki boshqa kimyoviy muvozanatlarni kuchaytirish yoki kamaytirish bilan ta'sir etishidir.

Masalan, Fe^{3+}/Fe sistemaning potentsiali kislotalikning ortishi bilan ortadi, chunki kislotaning kiritilishi Fe^{3+} akva ionlarining dissotsiolanishini kamaytiradi.



va Nernst tenglamasiga kiradigan Fe^{3+} ionining muvozanat konsentratsiyasini oshiradi:

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

bunday misollarni ko'plab keltirish mumkin.

Shuning uchun redoks potensialni Nernst tenglamasi orqali hisoblashda, eritmadagi kislota-asosli va boshqa muvozanatlarni inobatga olgan holda, ionlarning muvozanat konsentratsiyalarini hisoblash mos kelishi kerak.

Boshqa muvozanatlardan ko'proq amaliy ahamiyatga ega bo'lganlari koordinatsion va kam eruvchan birikmalarning hosil bo'lishidir. *Kompleks hosil bo'lish effektini ko'rib chiqaylik.*

Masalan, M^{3+}/M^{2+} redoks juftining sistemada kompleks hosil bo'lmaganidagi (25°C) potentsiali

$$E_{M^{3+}/M^{2+}} = E_{M^{3+}/M^{2+}}^{\circ} + 0.059 \lg \frac{a_{M^{3+}}}{a_{M^{2+}}} \quad (10.16)$$

bo'ladi. L ligand bilan kompleks hosil bo'lganda M^{3+} ionning aktivligi kamayadi: $M^{3+} + L^z = ML^{3-z}$ va quyidagiga teng bo'ladi:

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

bu yerda $\beta_{ML} - ML^{3-z}$ ning barqarorlik konstantasi.

$M^{2+} + L^z$ bilan kompleks hosil qilmaydigan bo'lsin.

$a_{M^{3+}}$ ni (10.16) ga qo'yamiz:

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

yoki $E_{M^{3+}/M^{2+}}^{\circ} = E_{ML^{3-z}/M^{2+}}^{\circ} - 0.059 \lg \beta_{ML} \quad (10.17)$

(10.17) tenglamadan ko'rinadiki, kompleksning barqarorligi qanchalik katta bo'lsa, standart potensial shunchalik ko'p o'zgaradi. Masalan, Fe^{3+}/Fe^{2+} juft uchun sistemada etilendiamintetrasirka kislota ishtirok etsa, bu juftning standart potentsiali 10.17 tenglama orqali hisoblaganda

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

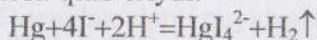
FeY^- kompleksning hosil bo'lishi Fe^{3+}/Fe^{2+} juftning standart potensialini keskin kamaytirib yuborar ekan. Aytish mumkinki, kompleks hosil bo'lish hisobiga eritmada Fe^{3+}/Fe^{2+} o'rniga yangi

redoks juft $\text{FeY}/\text{Fe}^{2+}$ paydo bo'ladi, uning standart potentsiali $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ standart potentsialining qiymati bilan bog'liq (10.17).

Kompleks hosil qilish effektining ikkinchi misolini, ya'ni Hg^{2+}/Hg jufti standart potentsialining Γ ioni ishtirokida o'zgarishini ko'rib o'taylik. Hg^{2+}/Hg juftining standart potentsiali $E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}=0,85$ V ga teng, shuning uchun mineral kislotalarda simob metali vodorod (H_2) ajratib erimaydi. Γ ioni mo'l miqdorda bo'lganda, simob barqaror kompleks HgI_4^{2-} ion hosil qiladi $=30,0$. Bu qiymatlarni (10.16) tenglamaga qo'yib, yechsak:

$$E^{\circ}_{\text{HgI}_4^{2-}/\text{Hg}} = E^{\circ}_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} - \frac{0.059}{2} \lg \beta \text{HgI}_4^{2-} = 0.85 - 0.029 \cdot 30.0 = -0.029$$

$\text{HgI}_4^{2-}/\text{Hg}$ juftining standart potentsiali noldan kichik bo'ladi shuning uchun Γ ioni ishtirokida Hg metali mineral kislotalarda vodorod (H_2) gazini hosil qilib eriydi:



Redoks sistemalarda potensial va reaksiyaning yo'nalishiga kareruvchan birikmalarning hosil bo'lishi sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

Bunga misol qilib Cu^{2+} va Γ ionlarining o'zaro ta'sir reaksiyasini keltirishimiz mumkin. $2\text{Cu}^{2+} + 4\Gamma \rightarrow 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ juftning standart potentsiali $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}=0,159$ V ga teng. $\text{I}_2/2\Gamma$ juftiniki esa $E^{\circ}_{\text{I}_2/2\Gamma}=0,536$ V. Bu ikki potentsialning son qiymatini taqqoslash shuni ko'rsatadiki, Cu^{2+} ion Γ bilan qiyin eruvchan birikma hosil qiladi (CuI), va eritmadagi Cu^+ ionining muvozanat konsentratsiyasi keskin kamayadi

$$(\text{EK}_{\text{CuI}}=1,1 \cdot 10^{-12}).$$

u^+ ionining aktivligi ga teng bo'ladi. Bu kattalikni Nernst tenglamasiga qo'ysak:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\Gamma}}{\text{EK}_{\text{CuI}}} = \\ &= E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - 0.059 \lg \text{EK}_{\text{CuI}} + 0.059 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\Gamma} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\Gamma} \end{aligned}$$

$$\text{Bunda } E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - 0.059 \lg \text{EK}_{\text{CuI}};$$

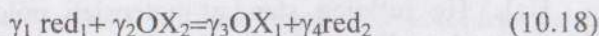
$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} &= E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} - 0.059 \lg \text{EK}_{\text{CuI}} = 0.159 - 0.059 \cdot (-11.96) = \\ &= 0.159 + 0.059 \cdot 11.96 = 0.865 \text{B ga teng bo'ladi} \end{aligned}$$

Bu potensial $I_2/2I^-$ juftining potensialidan ($E^0=0,536$ V) ancha ortiqdir. Shuning uchun Cu^{2+} ionini I^- ionini oson oksidlaydi.

10.4. Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarining muvozanat konstantalari

Reaksiyaning yo'nalishini Oksidlanish–qaytarilish juftlarining potensialiga qarab aniqlash mumkin. Biroq muvozanatni hisoblash uchun muvozanat konstantalari qiymatlaridan foydalanish qulayroqdir.

Oksidlanish–qaytarilish reaksiyasini quyidagicha tasvirlash mumkin:



Bu reaksiyaning muvozanat konstantasi quyidagicha ifodalanadi:

$$K = \frac{a_{OX_1}^{1/3} \cdot a_{red_2}^{1/4}}{a_{red_1}^{1/2} \cdot a_{OX_2}^{1/2}} \quad (10.19)$$

(10.18) reaksiyada ishtirok etadigan oksidlanish-qaytarilish juftlarining potentsiallari quyidagicha aniqlanadi:

$$E_{OX_2/red_2} = E_{OX_2/red_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX_2}^{1/2}}{a_{red_2}^{1/2}} \quad (10.20)$$

$$E_{OX_1/red_1} = E_{OX_1/red_1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX_1}^{1/3}}{a_{red_1}^{1/2}} \quad (10.21)$$

n – Oksidlanish–qaytarilish reaksiyasida ishtirok etadigan elektronlar soni; γ -shu reaksiyalardagi stexiometrik koeffitsiyentlar.

Muvozanat holatida ikkala yarim juftning potentsiallari o'zaro teng bo'ladi:

$$E_{OX_2/red_2} = E_{OX_1/red_1} \quad (10.22)$$

qiymatlar o'rniga qo'yilsa:

$$E_{OX_2/red_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX_2}^{1/2}}{a_{red_2}^{1/2}} = E_{OX_1/red_1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX_1}^{1/3}}{a_{red_1}^{1/2}} \quad (10.23)$$

$$n(E_{OX_2/red_2}^0 - E_{OX_1/red_1}^0) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX_1}^{1/3}}{a_{red_1}^{1/2}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OX_2}^{1/2}}{a_{red_2}^{1/2}}$$

$$n(E_{OX_2/red_2}^0 - E_{OX_1/red_1}^0) = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{a_{OX_1}^{1/3}}{a_{red_1}^{1/1}} + \ln \frac{a_{OX_2}^{1/4}}{a_{red_2}^{1/2}} \right)$$

$$Fn(E_{OX_2/red_2}^0 - E_{OX_1/red_1}^0) = RT \cdot 2.303 \lg \frac{a_{OX_1}^{1/3} \cdot a_{OX_2}^{1/4}}{a_{red_1}^{1/1} \cdot a_{red_2}^{1/2}}$$

lg ostidagi son K ga teng, u holda:

$$Fn(E_{OX_2/red_2}^0 - E_{OX_1/red_1}^0) = 2.303RT \lg K$$

$$\lg K = \frac{n(E_{OX_2/red_2}^0 - E_{OX_1/red_1}^0)}{2.303RT} \quad (10.24)$$

$$\lg K = \frac{n(E_{OX_2/red_2}^0 - E_{OX_1/red_1}^0)}{0.059} \quad (10.25)$$

(10.24) va (10.25) tenglamalarni quyidagicha yozish mumkin:

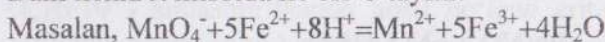
$$\lg K = \frac{nF(E_{OX}^0 - E_{red}^0)}{2.303RT} \quad (10.26)$$

$$\lg K = \frac{n(E_{OX}^0 - E_{red}^0)}{0,059} \quad (10.27)$$

E_{ox}^0 va E_{red}^0 – ayni reaksiyada ishtirok etadigan oksidlovchi va qaytaruvchi juftlarning standart potentsiallari.

(10.27)-tenglamadan ko‘rinadiki, potentsiallar farqi qanchalik katta bo‘lsa (dastlabki oksidlovchi va qaytaruvchi potentsiallari farqi), reaksiyaning muvozanat konstantasi shuncha katta bo‘ladi va reaksiya shunchalik chapdan o‘nga boradi.

Buni konkret misolda ko‘rib o‘taylik:



reaksiyaning muvozanat konstantasini hisoblasak:

$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ juftning standart potentsiali $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ V}$ va $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ juftning standart potentsiali $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ V}$ (10.27) ni tenglamaga qo‘yib yechsak:

$$\lg K = \frac{n(E_{ox}^0 - E_{red}^0)}{0,059} = \frac{5(E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0)}{0,059} = \frac{5(1,51 - 0,77)}{0,059} = 62,71$$

Demak, Fe ning MnO_4^- bilan oksidlanish reaksiyasi amaliy jihatdan oxirigacha boradi.

Yuqoridagilardan ko'rinadiki, Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining muvozanat konstantasi muvozanatdagi moddalar konsentratsiyasini aniqlashga imkon beradi.

10.5. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. Qanday reaksiyalarga Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari deyiladi?

2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga qanday omillar ta'sir ko'rsatadi? Misollar asosida tushuntiring.

3. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini elektron-ionli usulda tenglashtirishning umumiy prinsiplari nimalardan iborat?

$\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ reaksiyasi misolida tushuntiring.

4. Standart Oksidlanish-qaytarilish potentsiali qanday omillarga bog'liq bo'ladi?

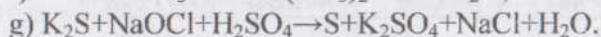
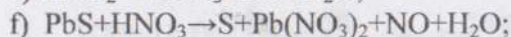
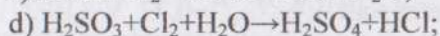
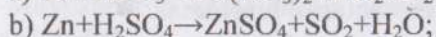
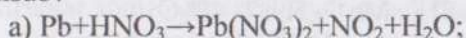
5. Formal potentsial nima va u qanday omillarga bog'liq bo'ladi?

6. Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi (e.y.u.k.) berilgan qaytaruvchi va oksidlovchining qanday xossalarini karakterlaydi?

7. Ushbu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ Oksidlanish-qaytarilish reaksiyacini yarim reaksiyalar usulida tenglashtiring.

8. Ushbu $\text{As}_2\text{S}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{OH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{OH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ va $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini elektron balansi usulida tenglashtiring.

9. Quyidagi reaksiyalar tenglamalariga koeffitsiyentlar tanlang. Bu reaksiyalar Oksidlanish-qaytarilishning qanday turlariga mansub?



10. Tarkibida 0,5 mol/l MnO_4^- , 1 mol/l Mn^{2+} va 0,1 mol/l H^+ bo'lgan eritmaning Oksidlanish-qaytarilish potentsialini hisoblang.

11. Tarkibida 0,05 mol/l MnO_4^- , 0,1 mol/l Mn^{2+} va 1 mol/l H^+ bo'lgan eritmaning Oksidlanish–qaytarilish potensialini hisoblang.

12. Tarkibida 0,5 mol/l $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 0,1 mol/l Cr^{3+} va 1 mol/l H^+ bo'lgan eritmaning Oksidlanish–qaytarilish potensialini hisoblang.

13. Tarkibida 0,2 mol/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,4 mol/l $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ va 0,1 mol/l H_2SO_4 bo'lgan eritmaning Oksidlanish–qaytarilish potensialini hisoblang.

14. Xrom (III) sulfatni nitrat kislota bilan oksidlab dixromat kislota hosil qilish mumkinmi?

15. 15,76 g KJ va 10,56 g FeCl_3 ni 1N HCl eritmasining 1 l da eritilganda eritmada hosil bo'lgan Fe^{2+} , Fe^{3+} , J^- , J_2 va Cl^- ionlarining muvozanatdagi konsentratsiyalarini hisoblang.

16. Natriy sulfit bilan simob (I) xlorid ta'sirlashadimi? Reaksiya qaysi tomonga yo'nalgan?

17. 0,0115 g rux sulfidni 10 ml 4 M HNO_3 eritmasida eritganda hosil bo'lgan ionlarning muvozanatdagi konsentratsiyalarini hisoblang.

18. 30 ml 0,01 M natriy arsenit va 20 ml 0,05 M yod eritmalarini aralashtirganda hosil bo'lgan eritmaning Oksidlanish–qaytarilish potentsiali hisoblansin.

19. Tarkibida 0,1 M kumush nitrat va 0,05 M kaliy tsianid bo'lgan eritmada kumush elektrodining potensialini hisoblang.

20. 0,5 M chumoli kislota eritmasidagi vodorod elektrodining potensialini hisoblang.

21. 40 ml 0,3 M xlorid kislota va 60 ml 0,7 M ammiak ($K_b=1,76 \cdot 10^{-5}$) aralashtirilganda hosil bo'lgan eritmada vodorod elektrodining potensialini hisoblang.

22. 35 ml 0,02 M kaliy permanganat ($E^0=+1,54$ B) va 45 ml 0,1 M temir(II) sulfat ($E^0=+0,771$ B) pH=0,5 bo'lganda aralashtirilganda hosil bo'lgan eritmada permanganat, marganets(II), temir(III) va temir(II) ionlarining muvozanatdagi konsentratsiyalarini hisoblang. Eritmaning Oksidlanish–qaytarilish potentsiali qanday bo'ladi?

23. Elektrod reaksiyalarida ishtirok etayotgan moddalar konsentratsiyasining redoks potentsialiga ta'siri qanday tenglama orqali aniqlanadi?

24. Oksidlanish–qaytarilish potentsialiga H^+ va OH^- ionlari konsentratsiyasi qanday ta'sir ko'rsatadi? Misollar asosida

tushuntiring. (Nernst tenglamasiga kirgandagi va kirmagandagi ta'sirlarni e'tiborga olgan holda).

25. Yonaki jarayonlarning borishi Oksidlanish-qaytarilish reaksiyaciga qanday ta'sir ko'rsatadi?

26. Redoks sistemalarda potensialga va reaksiyaning yo'nalishiga kompleks birikmaning va qiyin eruvchan birikmaning hosil bo'lishi qanday ta'sir ko'rsatadi? Misollar asosida tushuntiring.

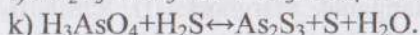
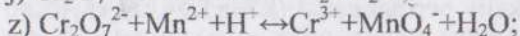
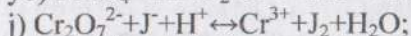
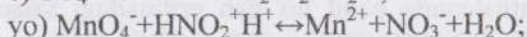
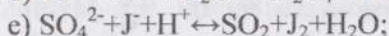
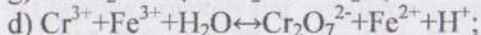
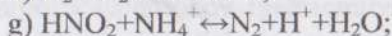
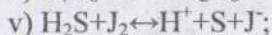
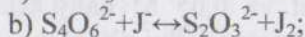
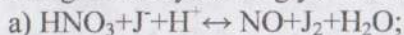
27. Nima uchun I^- ishtirokida simob metali mineral kislotalarda vodorod gazi hosil qilib eriydi?

28. Boshlang'ich oksidlovchi va qaytaruvchining potentsiali farqining katta-kichikligi muvozanat konstantasi qiymatiga va reaksiyaning yo'nalishiga qanday ta'sir ko'rsatadi?

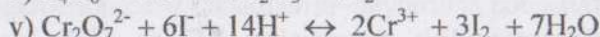
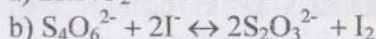
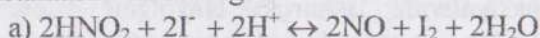
29. 0,3 M chumoli kislota eritmasidagi vodorod elektrod potensialini hisoblang. Javob: 0,13 V

30. Agar eritmaga tushirilgan vodorod elektrod potentsiali 0,688 V ga teng bo'lsa, Na_2SO_3 konsentratsiyasi (mol/l) nimaga teng bo'ladi? Javob: 0,1 mol/l.

31. Quydagi Oksidlanish-qaytarilishning ionli reaksiyalariga koeffitsiyentlar tanlang va ularning muvozanat konstantalarini hisoblang. Reaksiyalarning yo'nalishini baholang.



32. Ushbu reaksiyalarning oksidlanish- qaytarilish muvozanati konstantasini hisoblang.

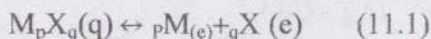


11. GETEROGEN MUVOZANAT CHO'KISH VA ERISH JARAYONIGA MASSALAR TA'SIRI QONUNINING QO'LLANILISHI

Tayanch iboralar: o'z cho'kmasi bilan dinamik muvozanatdagi sistemalar, eruvchanlik ko'paytmasi, cho'kish va erish jarayoniga massalar ta'siri qonunining qo'llanilishi, eruvchanlik ko'paytmalari va ular orasidagi bog'lanish, eruvchanlik ko'paytma va eruvchanlik orasidagi bog'lanish, eruvchanlik ko'paytmasi va Gibbs standart energiyasining o'zgarishi, cho'kmaning tushish sharoiti, bir ismli ionning va begona ionlarning ta'siri. kam eruvchan birikma to'la dissotsilanolmagandagi eruvchanlik ko'paytmasi, anorganik va organik cho'ktiruvchilar, tuzlarning eruvchanligi, shartli eruvchanlik ko'paytmasi, yonaki reaksiya koeffitsiyenti, shartli EK' ning pH ga bog'liqligi, α -koeffitsiyent, uni turli pH qiymatlari uchun hisoblash.

11.1. Eruvchanlik. Eruvchanlik ko'paytmasi

Kam eruvchan M_pX_q birikma o'z to'yingan eritmasi bilan muvozanatda bo'ladi va unda to'yingan eritma dissotsilanolgan bo'ladi.



(q) – qattiq; (e) – erigan.

Muvozanat konstantasi:

$$K_{M_pX_q}^0 = \frac{a_M^p \cdot a_X^q}{a_{M_pX_q}}$$

qattiq moddaning aktivligi doimiy bo'lgani uchun uni konstantaga biriktirish mumkin: $K_{M_pX_q}^0 \cdot a_{M_pX_q} = a_M^p \cdot a_X^q = EK^0$ (11.2)

Bunday usul bilan hosil qilingan muvozanat konstanta eruvchanlik ko'paytmasi deyiladi va EK^0 (termodinamik EK) bilan ifodalanadi.

Ionlar aktivligining konsentratsiya bilan bog'liqligini e'tiborga olib (11.2) tenglamani quyidagicha ifodalash mumkin:

$$EK^0 = a_M^p \cdot a_X^q = [M]^p [X]^q \cdot f_M^p f_X^q = EK \cdot f_M^p f_X^q$$

$[M]^p \cdot [X]^q = EK$ – konsentratsion eruvchanlik ko'paytmasi deyiladi. Uning ion kuchi bilan bog'liqligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\lg EK = \lg EK^0 + \Delta f Z_i^2 A \left(\frac{\mu^{\frac{1}{2}}}{1 + \mu^{\frac{1}{2}}} - 0,2 \mu \right) \quad (11.3)$$

$$\text{bundan } \Delta f Z_i^2 = p Z_M^2 + q Z_X^2 \quad (11.4)$$

$\mu=0$ bo'lganda, $EK=EK^0$ ga $M_r X_q$ to'yingan eritmaning eruvchanligi C mol/l bilan ifodalanadi. Bu eritmada ionlar konsentratsiyasi quyidagiga teng: $[M]=pS$; $[X]=qS$, bularni EK qiymatiga qo'ysak:

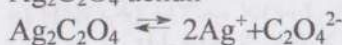
$$EK = [pS]^p \cdot [qS]^q = p^p \cdot q^q \cdot S^{p+q} \quad (11.5)$$

$$\text{Bundan } S = \sqrt[p+q]{\frac{EK}{p^p \cdot q^q}} \quad (11.6)$$

(11.5) va (11.6) nisbatlardan eruvchanlik bo'yicha EK ni va aksincha EK ma'lum bo'lsa eruvchanlikni hisoblash mumkin.

Masalan:

$Ag_2C_2O_4$ uchun



$$\Delta K^0 = a^2 Ag^+ \cdot a_{C_2O_4^{2-}} = 3,5 \cdot 10^{-11} \quad (11.7)$$

(11.6) tenglamadan eruvchanlikni topish mumkin:

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

$$\mu = 0,6; \lg EK^0 = -10,46$$

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

agar $Ag_2C_2O_4$ ning EK -si $3,2 \cdot 10^{-10}$ bo'lsa

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

Ion kuchi $\mu=0,6$ ga teng bo'lganda eritmada $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ning EK, ion kuchi 0 ga teng bo'lgandagiga qaraganda 1 tartibga ortdi. Tuzning eruvchanligi esa 2-martadan ko'proq ortgan.

11.2. Cho'ktirishda eruvchanlik ko'paytmasi va Gibbs standart energiyasining o'zgarishi

EK erish jarayonining muvozanat konstantasidir. Cho'kmaning hosil bo'lish jarayoni erish jarayonining teskarisidir, shuning uchun cho'kish jarayonining konstantasi EK ga teskari bo'lgan kattalik bo'lib, u $1/\text{EK}^0$ ga teng.

Cho'kmaning hosil bo'lishida Gibbs standart energiyasining o'zgarishi kam eruvchan birikma EK si bilan quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(1/\text{EK}^0) = RT \ln \text{EK}^0$$

ΔG^0 kattalikni

$$\Delta G^0 = \sum \Delta fG^0_{\text{reaksiya maxsuloti}} - \sum \Delta fG^0_{\text{dastlabki modda}} \quad (11.7)$$

formula orqali hisoblab, ma'lumotnomadagi termodinamik kattaliklardan foydalanib, EK^0 ni hisoblash mumkin.

$\lg \text{EK}^0 = \Delta G^0 / 2,303RT$ (ya'ni $\Delta G^0 = RT \ln \text{EK}^0$ dan $\ln \text{EK}^0 = \Delta G^0 / RT$, natural logarifmni o'nli logarifmga aylantirsak: $2,303 \lg \text{EK}^0 = \Delta G^0 / RT$; yoki $\lg \text{EK}^0 = \Delta G^0 / 2,303RT$ bo'ladi).

11.3. Cho'kmaning tushish sharoiti

To'yingan eritmaning ionlar aktivliklari (konsentratsiyalari) ni tegishli darajada doimiy saqlash xossasiga eruvchanlik ko'paytmasi qoidasi deyiladi.

EK qoidasiga muvofiq tegishli darajada ionlar aktivliklari ko'paytmasi berilgan haroratda jadvaldagi EK^0 qiymatidan katta bo'lgan eritmalarining bo'lishi mumkin emas.

Agar ionlar aktivliklari tegishli darajalarda EK^0 dan katta bo'lsa, u holda cho'kma hosil bo'ladi va eritmada ionlar konsentratsiyasi EK qoidasiga muvofiq ravishda javob beradigan qiymatgacha kamayadi. Shunday qilib, **cho'kmaning tushish sharoiti** berilgan eritmada eruvchanlik ko'paytmasining jadvaldagi qiymatidan katta bo'lishidir.

EK^o qoidasidan foydalanib, cho'kmalarning tushish sharoiti, erishi va eritmadagi boshqa reaksiyalarning borish sharoitlarini nazariy asoslash mumkin.

Ma'lum bir berilgan konsentratsiyali eritmalar bir-biriga qo'shilganda cho'kmalar hosil bo'lish-bo'lmasligini oldindan bilish mumkin. Masalan, bir xil hajmdagi 0,02M BaCl₂ va Na₂SO₄ eritmaları aralashtirilganda, suyultirish hisobiga ionlar konsentratsiyasi 2-marta kamayadi va $[Ba^{+2}] = [SO_4^{2-}] = 0,01$ mol/l ni tashkil etadi. Ularning ko'paytmasi $1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ga teng bo'ladi. Bu qiymat BaSO₄ EK qiymatidan ($EK_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) juda kattadir, shuning uchun 0,02 M BaCl₂ va Na₂SO₄ aralashtirilganda BaSO₄ cho'kmasi hosil bo'ladi. EK qoidasiga muvofiq, EK ifodasi qiymatiga kiradigan ionlardan birining konsentratsiyasi ortsa ikkinchisining konsentratsiyasi kamayadi va aksincha.

Bir ismli ionlarning ta'siri ko'pgina miqdoriy cho'ktirish va ajratish metodlarining asosida yotadi va analitik kimyoda keng qo'llaniladi. Masalan, Ag₂C₂O₄ ning eruvchanligiga bir ismli ionning ta'sirini ko'rib chiqaylik. Eritmada Na₂C₂O₄ ning konsentratsiyasi 0,2 mol/l bo'lsin. Bu eritmaning ion kuchi:

$$\mu = 1/2(2 \cdot 0,2 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2) = 1/2(0,4 + 0,8) = 0,6.$$

Bunday ion kuchidagi Ag₂C₂O₄ ning EK si $EK(Ag_2C_2O_4) = 3,2 \cdot 10^{-10}$ teng. Muvozanat konsentratsiyalarining ifodalarini EK ga qo'yib yechamiz:

$$[Ag^+] = X; [C_2O_4^{2-}] = 0,2 + (1/2)X$$

$$EK = [Ag^+]^2 [C_2O_4^{2-}] = X^2(0,2 \pm 1/2 X)$$

Biroq $X \ll 0,2$ $0,2 \pm 1/2 X \approx 0,2$ ga teng deb olaylik va EK dan topamiz:

$$EK(Ag_2C_2O_4) = X^2 \cdot 0,2; \text{ yoki qiymatini qo'ysak: } 3,2 \cdot 10^{-10} = 0,2 \cdot X^2;$$

$$X^2 = 3,2 \cdot 10^{-10} / 0,2$$

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

Xuddi shunday ion kuchiga ega bo'lgan eritmada bir ismli ion bo'lmagandagiga nisbatan Ag₂C₂O₄ ning eruvchanligi 0,2 M Na₂C₂O₄ ishtirokida 10-marta kamayadi, ya'ni:

$$S = \sqrt[p+q]{\frac{EK}{P^p \cdot Q^q}} = \sqrt[2+1]{\frac{3.2 \cdot 10^{-10}}{4}} = 4.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Bundan ko'rinadiki, ion kuchiga nisbatan bir ismli ion sezilarli darajada katta ta'sir ko'rsatadi. EK qoidasi cho'ktiruvchi ion konsentratsiyasini ham hisoblashga imkon beradi, bunda cho'ktiriladigan ion konsentratsiyasi berilgan son qiymatini tashkil etadi.

Masalan, eritmada Ba^{2+} ionining qanday konsentratsiyasida SO_4^{2-} ionining konsentratsiyasi $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l gacha kamayishini topaylik. EK qoidasiga muvofiq: $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = EK_{\text{BaSO}_4}$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{EK_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}} = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

ya'ni, agar $[\text{Ba}^{2+}] \geq 1.1 \cdot 10^{-4}$ mol/l bo'lsa, u holda $[\text{SO}_4^{2-}] \leq 1.1 \cdot 10^{-6}$ mol/l bo'ladi.

11.4. Kam eruvchan birikma to'la dissotsilanmagandagi eruvchanlik ko'paytmasi

Agar kam eruvchan birikma to'la dissotsilanmasa, ya'ni eritmada ionlar bilan dissotsilanmagan molekullar yoki to'la dissotsilanmagan molekullar bo'ladi, bu ko'pincha anorganik ion bilan organik reagentlarning birikmalari (8-oksixinolin, DMG va hok.) va shu bilan birga ko'pgina sulfidlar, ayrim galogenidlar va boshqa birikmalardir.

To'la dissotsilanmagan MA birikmaning erishi quyidagi sxema bo'yicha boradi:

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

$$S_{MA} = [\text{MA}] + EK_{MA}/[\text{A}^-] = [\text{MA}] + EK_{MA}/[\text{M}^+] \quad (11.8)$$

Agar β_{MA} - MA ning barqarorlik konstantasi bo'lsa, u holda

$$[\text{MA}] = \beta_{MA} \cdot [\text{M}^+][\text{A}^-] = \beta_{MA} \cdot EK_{MA} \quad (11.9)$$

(11.9) ni (11.8) ga qo'ysak: $S_{MA} = \beta_{MA} \cdot EK_{MA} + EK_{MA}/[\text{A}^-] = \beta_{MA} \cdot EK_{MA} + EK_{MA}/[\text{M}^+] \quad (11.10)$ bo'ladi.

Bu tenglamadan ko'rinadiki, to'la dissotsilanmaydigan MA birikmaning eruvchanligi $\beta_{MA} \cdot EK_{MA}$ dan kichik bo'lmaydi. Eritmada bir ismli ionning konsentratsiyasi oshirilganda, MA birikmaning eruvchanligi $\beta_{MA} \cdot EK_{MA}$ qiymatiga intiladi. Masalan, AgCl ning quyi

erish chegarasi quyidagiga teng: $S_{\text{AgCl}} = \beta_{\text{AgCl}} \cdot EK_{\text{AgCl}} = 1,1 \cdot 10^3 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$.

Kam eruvchan birikmaning to'yingan eritmasida kuchli kislota bilan hosil qilgan dissotsilanmagan molekullari konsentratsiyasi, odatda, 2-3% dan oshmaydi. Biroq organik cho'ktiruvchili (va boshqa) birikmalarda eruvchanlik deyarli dissotsilanmagan molekullar konsentratsiyasi bilan aniqlanadi (cho'ktiruvchini ozroq olganda).

Ma'lumki, Fe^{3+} ning oksixinolin bilan bergan kam eruvchan birikmasida (FeL_3 , bunda L-8-oksinolin) $EK_{\text{Fe(oks)}_3} = 3,1 \cdot 10^{-44}$, $\beta_{\text{FeL}_3} = 8,0 \cdot 10^{36}$. Bundan (11.9) tenglama bo'yicha $[\text{Fe(oks)}_3] = 3,1 \cdot 10^{-44} \cdot 8 \cdot 10^{36} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$.

Demak, istalgan to'yingan eritmalarda $S_{\text{Fe(oks)}_3} \geq 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ bo'lsa ham $EK_{\text{Fe(oks)}_3} = 3,1 \cdot 10^{-44}$ ga teng bo'ladi.

11.5. Shartli eruvchanlik ko'paytma

EK qoidasining amaliyotga qo'llanilishini kam eruvchan birikma ionlarining turli reaksiyalarga kirishishi ko'pchilik hollarda qiyinlashtiradi. Kuchsiz kislota anionlari (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , S^{2-} va hok.) va ko'pchilik kationlar (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} va hok.) kislota-asosli o'zaro ta'sir reaksiyalariga kirishishi mumkin, kationlar eritmadagi anionlar yoki ligandlar bilan koordinatsion birikmalar hosil qilishi, kam eruvchan birikma to'la dissotsilanmasligi mumkin va hok.

Bu jarayonlar natijasida ionlar konsentratsiyasi va tuzlar eruvchanligi orasidagi (11.5) tipdagi oddiy nisbatlar buziladi.

Bunday sistemadagi muvozanatni hisoblash uchun shartli EK^1 dan foydalanish mumkin.

Shartli EK^1 deb, kam eruvchan birikma kationining hamma formalari yig'indi konsentratsiyalarining shu birikma anioni hamma formalari yig'indi konsentratsiyalari ko'paytmasiga aytiladi. Bunda ionlar kotsentratsiyalari shu ionlar stexiometrik koeffitsientlariga teng darajada bo'lishi kerak.

Shartli EK^1 haqiqiysi bilan quyidagicha nisbatda bog'langan:

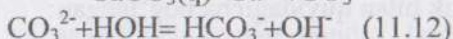
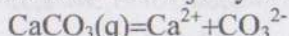
$$EK^1 = EK \cdot \alpha_M \cdot \alpha_X \quad (11.11)$$

bunda α -yonaki reaksiya koeffitsiyenti (bu koeffitsiyentlar xuddi kompleks hosil bo'lish reaksiyasida hisoblangan α -koeffitsientdek hisoblanadi).

Biroq gomogen sistemada reaksiya borganda, reagentlarning umumiy konsentratsiyasi doimiy bo'lib qoladi va yonaki reaksiyalar effekti α -koeffitsient bilan to'la hisobga olinadi.

Erish reaksiyasida yonaki reaksiyalarning borishi cho'kmaning erishini tezlashtiradi, ya'ni erigan moddaning yig'indi konsentratsiyasi ortishini hisoblashni murakkablashtiradi.

Turli hisoblashlar uchun (11.5) tipdagi nisbatlarni bevosita qo'llashni qiyinlashtiradigan sabablardan biri kam eriydigan birikma ionlarining suv bilan protolitik o'zaro ta'siridir. Masalan, CaCO_3 ning EK sini hisoblashda kamida 2 ta jarayonni e'tiborga olish zarur:



Ca^{+2} ionining suv bilan protolitik reaksiyasi juda oz, shuning uchun uni hisobga olmasa ham bo'ladi. Xuddi shuningdek, HCO_3^- ning suv bilan protolitik reaksiyasi ham juda oz CaCO_3 ning eruvchanligi S_{CaCO_3} :

$$S_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \text{ bo'ladi.}$$

Biroq, $\text{EK}_{\text{CaCO}_3} \neq [\text{Ca}^{2+}]^2$, chunki $[\text{Ca}^{2+}] \neq [\text{CO}_3^{2-}]$ (11.12) reaksiyaning muvozanat konstantasi $2,1 \cdot 10^{-4}$ ga teng.

CaCO_3 ning suvda eruvchanligini e'tiborga olib ($1,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$), (11.12) reaksiya jarayonidagi ionlarning muvozanat konsentratsiyalarini quyidagi kvadrat tenglamani yechish bilan topamiz:

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] = -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_B}{2}\right)^2 + K_B^e \cdot C_e^0}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] = -1,05 \cdot 10^{-4} + \sqrt{(1,05 \cdot 10^{-4})^2 + 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 1,15 \cdot 10^{-4}} = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Bundan,

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

CaCO_3 ning EK si quyidagiga teng bo'ladi:

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

Bu natijalar asosida CaCO_3 ning shartli EK¹ ni hisoblash mumkin. CO_3^{2-} ionning α -koeffitsientini quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \quad (11.13)$$

$[\text{H}^+]$ ionining konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{8,2 \cdot 10^{-5}} = 1,22 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

va bu qiymatni (11.13) tenglamaga qo'yamiz:

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

CaCO_3 ning shartli EK^1 ci:

$$\text{EK}^1(\text{CaCO}_3) = \text{EK} \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 3,80 \cdot 10^{-9} \cdot 3,54 = 1,35 \cdot 10^{-8}$$

U eruvchanlik bilan quyidagicha bog'langan:

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{\text{EK}_{\text{CaCO}_3}} \quad (11.14)$$

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

EK^1 ning afzalliklaridan biri, bu qiymatning turli pH qiymatlarida eruvchanlik bilan juda oddiy bog'lanishidir.

α -koeffitsientlarning murakkab hisoblari turli pH qiymatlari uchun oldindan hisoblanib jadvalga kiritilishi va turli hisoblashlarda foydalanilishi mumkin.

11.6. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. Qanday sistemalar geterogen sistemalar deyiladi?
2. Termodinamik eruvchanlik ko'paytmasi (EK^0) deb nimaga aytiladi va u qanday omillarga bog'liq?
3. Termodinamik eruvchanlik ko'paytmasi (EK^0) bilan konsentratsion eruvchanlik ko'paytmasi orasida qanday bog'lanish mavjud va konsentratsion EK ga qanday omillar ta'sir ko'rsatadi?
4. Qiyin eruvchan birikmaning eruvchanligi va eruvchanlik ko'paytmasi orasida qanday bog'lanish mavjud?
5. Qanday eritmalar to'yingan erimalar deyiladi?
6. Qiyin eruvchan birikma eritmasiga bir ismli ion qanday ta'sir ko'rsatadi? Misollar asosida tushuntiring.

7. Eruvchanlik ko'paytmasiga begona ionlarning kiritilishi qanday ta'sir ko'rsatadi?

8. Bir xil ion kuchiga ega bo'lgan bir ismli va begona ionlarning eruvchanlik ko'paytmasiga ta'siri qanday bo'ladi? Javobingizni izohlang.

9. Qiyin eruvchan birikmalarning eruvchanligiga eritmaning muhiti va harorat qanday ta'sir etadi?

10. Cho'ktirish jarayoni qanday amalga oshiriladi? Cho'ktiruvchi qanday tanlanadi?

11. Cho'ktiriluvchi va cho'ktiruvchi moddalar miqdorlari orasida qanday bog'liqlik bor?

12. Cho'kmalar qanday bosqichlar orqali hosil bo'ladi?

13. Cho'kmalar tuzilishi va xossalarning o'zaro qanday bog'liqligi bor?

14. Kristall va amorf cho'kmalar qanday farqlanadi? Kristall cho'kmalar hosil qilish shart-sharoitlari qanday?

15. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning eruvchanligi $2,0 \cdot 10^{-8}$ g/l ga teng bo'lsa, uning eruvchanlik ko'paytmasini aniqlang.

16. $EK_{\text{PbSO}_4}^\circ = 1,6 \cdot 10^{-8}$; $EK_{\text{PbI}_2}^\circ = 1,1 \cdot 10^{-9}$ ga teng. Bu tuzlarning eruvchanliklarini mol/l va g/l larda hisoblang. Nima uchun eruvchanlik ko'paytmasi kichik bo'lgan PbI_2 tuzining eruvchanligi PbSO_4 nikiga nisbatan katta?

17. To'yingan, to'yinmagan va o'ta to'yingan eritmalar orasidagi asosiy farqlar nimada ko'rinadi?

18. Eruvchanlik ko'paytmalarining turlicha ifodalanishini tushuntiring, ular qanday hisoblanadi?

19. Bariy sulfatning 20°C dagi eruvchanligi $2,4 \cdot 10^{-4}$ g, 30°C dagi eruvchanligi esa $2,8 \cdot 10^{-4}$ g bo'lsa, uning shu haroratlardagi eruvchanlik ko'paytmasini hisoblang.

20. Kalsiy sulfitning 20°C dagi eruvchanligi $4,3 \cdot 10^{-3}$ g, 40°C dagi eruvchanligi esa $6,3 \cdot 10^{-3}$ g bo'lsa, uning shu haroratlardagi eruvchanlik ko'paytmasini hisoblang.

21. Qo'rg'oshin xloridning 20°C dagi eruvchanligi $9,9 \cdot 10^{-1}$ g, qo'rg'oshin yodidning 20°C dagi eruvchanligi $6,8 \cdot 10^{-1}$ g ekanligini bilgan holda, ularning eruvchanlik ko'paytmalarini hisoblang. Ularni jadvaldagi qiymatlar bilan taqqoslang.

22. Kumush fosfatning eruvchanlik ko'paytmasi $1,3 \cdot 10^{-20}$ ekanligini bilgan holda, uning grammlarda ifodalangan eruvchanligini toping.

23. Izomorfizm, okklyuziya, adsorbsiya nima? Cho'kmalarni qanday tozalash mumkin?

24. To'la dissotsilanmaydigan birikmaning eruvchanligi va eruvchanlik ko'paytmasi orasidagi bog'lanishni ko'rsating.

25. Qanday cho'ktiruvchilar ko'pincha eritmada dissotsilangan holda bo'ladi?

26. Cho'kmaning to'la cho'kishiga qanday yonaki jarayonlar ta'sir ko'rsatadi?

27. Shartli eruvchanlik ko'paytmasi deb nimaga aytiladi va unga qanday omillar ta'sir ko'rsatadi?

28. Kam eruvchan birikmaga erituvchi molekulari ta'sirini qanday izohlaysiz?

29. Shartli eruvchanlik ko'paytmasiga eritmaning muhiti qanday ta'sir ko'rsatadi?

30. Yonaki reaksiya koeffitsiyenti qanday jarayonlarni o'z ichiga oladi? Misol asosida tushuntiring.

31. CaC_2O_4 ning eruvchanligiga 0,1 M KCl eritmasi qanday ta'sir ko'rsatadi? (Javob: Eruvchanligi taxminan 3-marta ortadi).

32. 0,001 n li SrCl_2 va K_2SO_4 teng hajmli eritmalarida cho'kma tushadimi? $\mathfrak{K}_{\text{SrSO}_4}^0 = 3,2 \cdot 10^{-7}$

33. AgNO_2 ning eruvchanligi 2,22 g/l. Aktivlik koeffitsiyentlarini e'tiborga olgan olda $\mathfrak{K}_{\text{AgNO}_2}^0$ ni hisoblang.

34. Hosil bo'luvchi reagentlar usuli (gomogen cho'ktirish) nimaga asoslangan?

12. AJRATISH VA KONSYENTRLASH USULLARINING ANALIZDA ISHLATILISHI

Tayanch iboralar: ajratish va konsentrlash, kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy usullar, ajratish va konsentrlash darajasi, ajratish va konsentrlash omili, chiqarib olish, taqsimlanish, taqsimlanish konstantasi va koeffitsiyenti, Niqoblash, komplekslarga bog'lash, oksidlanish darajasini o'zgartirish, cho'ktirish, eritma pH qiymatini o'zgartirish, gibrid usullar, analiz uchun usul tanlash.

Analitik kimyoda kamdan-kam hollardagina aniqlanadigan tarkibiy qismni bevosita aniqlash mumkin. Tabiatda toza moddalar deyarli yo'q, ko'pchilik hollarda bir moddani aniqlashga ikkinchi modda xalaqit beradi. Shuning uchun xalaqit beradigan tarkibiy qismni aniqlanadigan moddadan ajratishga to'g'ri keladi. Xalaqit beruvchi tarkibiy qismni aniqlanadigan moddadan ajratishning ikki usuli mavjud: ulardan biri, xalaqit beruvchi tarkibiy qismni tekshiriladigan eritmaning o'zida niqoblash, ikkinchisi, uni tekshiriladigan eritmadan chiqarib olishni ko'zda tutadi.

12.1. Ajratish usullarining umumiy tavsifi

Agar tekshiriladigan obyekt tarkibidagi moddalar bir-birini aniqlash va aniqlashga xalaqit bersa, ularni bir-biridan kimyoviy, fizikaviy yoki fizik-kimyoviy usullar yordamida ajratish talab etiladi. Kimyoviy ajratish usullarida ajratish uchun biror yordamchi reagent tekshiriladigan eritmaga qo'shiladi. Bunda cho'ktirish, komplekslash, Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalaridan biri yoki bir nechasi natijasida moddaning bir qismi ikkinchi (cho'kma, gaz, niqoblanish holati) fazaga o'tkaziladi. Ajratish uchun yuqoridagilardan tashqari filtrlash, tsentrifugalash, haydash, kristallash va boshqalar ishlatilishi mumkin. Fizikaviy va fizik-kimyoviy usullarda tekshiriladigan modda biror ta'sir tufayli ikki fazaga ajratilishi mumkin. Masalan, qattiq modda – eritma; qattiq modda – gaz; eritma – gaz; eritma I – eritma II va hokazo.

Ajratish jarayonida muvozanat o'rnatilishi uchun har ikkala faza astoydil aralashtiriladi. Buning natijasida birinchi fazadagi bir yoki bir necha modda ikkinchi fazaga o'tadi. Bunda bir fazadan ikkinchisiga o'tkazishning imkon boricha to'liq bo'lishiga e'tibor

beriladi va aniqlanadigan tarkibiy qism bir fazada, xalaqit beruvchi tarkibiy qism ikkinchi fazada bo'lishi zarur.

Analizning aniqlik darajasi ajratishning samaradorligiga bog'liq. Ajratishning samaradorligini baholash uchun ajratish darajasi va ajratish omili tushunchalari kiritilgan. Ajratish darajasi (R_c) ajratilgan tarkibiy qism miqdorining (Q_A) namunadagi dastlabki miqdoriga (Q_A^0) nisbatiga teng:

$$R_c = \frac{Q_A}{Q_A^0}$$

Bu qiymat birga qancha yaqinlashsa, ajratish shuncha to'la bo'ladi. Uni foizlarda ham ifodalaydilar. Ajratish yoki konsentrlash omili ($R_{b/a}$) aniqlanadigan tarkibiy qismning xalaqit beruvchi tarkibiy qismdan qanchalik to'liq ajratilganligini ko'rsatadi:

$$R_{b/a} = \frac{Q_B}{Q_A} \frac{Q_A^0}{Q_B^0}$$

bu yerda Q_B^0 va Q_A^0 — A va B tarkibiy qismlarning tekshiriladigan namunadagi dastlabki miqdorlari; Q_B va Q_A — shu tarkibiy qismlarning ajratishdan keyingi miqdorlari. Bu qiymat qancha kichik bo'lsa, ajratish shuncha samarali bo'ladi. Ajratish usullari ko'pincha kristallash, bug'latish, haydash, ekstraksiya, sorbsiya, ion almashinish usullarini o'z ichiga oladi. Ekstraksion ajratish ko'pincha kimyoviy usul — komplekslash reaksiyalari bilan bog'liq holda o'tkaziladi. Kristallizatsiya usulida aniqlanadigan modda qattiq holda bo'lishi muhim, chunki bug'latish davrida aniqlanadigan moddaning uchib chiqadigan qismi tashlab yuboriladi, uni to'plab olish ancha murakkabdir. Kristallash, asosan, tarkibi aralashmalardan toza bo'lgan cho'kma olish uchun ishlatiladi.

12.2. Konsentrlash usullarining tavsifi

Hozirgi vaqtda materiallarning tozaligiga qo'yiladigan talabning ortishi, atrof-muhitni nazorat qilish muammolarining ko'ndalang bo'lib turishi mikroaralashmalarni aniqlash masalasining dolzarbligiga olib keldi. Zamonaviy analiz usullarining sezuvchanligi har xil bo'lib, sezuvchanligi yuqori usullar maxsus asboblarga talab qilgani, analiz tannarxining qimmatligi, ulardan foydalanishni ancha cheklaydi. Tannarxi arzon va qulay usullarning esa sezuvchanligi yetarli emas, bundan tashqari, aniqlanadigan

modda miqdori qancha kam bo'lsa, aniqlash xatosi shuncha katta bo'ladi. Moddalarning juda kam miqdorlarini (asarini) aniqlash uchun zaruriy miqdor sifatida $10^{-7} \div 10^{-8}$ mol/l olingan, ayrim hollarda, bu miqdor ancha kam bo'lishi (10^{-14} mol/l) ham mumkin. Bunday kam miqdor moddani aniqlash uchun, ko'pincha, atom-absorbsion, neytron-aktivatsion, rentgen-fluorescent singari fizikaviy usullar ishlatiladi. Mikrotarkibiy qismlarni aniqlash, asosan, ikki masalaga qaratilishi mumkin: 1) asosiy tarkibiy qismlar miqdorini kam massa yoki hajmdagi namunalardan aniqlash; 2) kam miqdordagi moddani massasi yoki hajmi ancha katta bo'lgan namunalardan aniqlash. Birinchi masalani hal qilish uchun ultramikroanaliz usullari, jumladan, ultramikrokimyoviy tahlil ishlatilishi mumkin. Bunda moddaning massasi mikrotarozilarda o'lchanadi, cho'kmalar mikroskop yordamida kuzatiladi. Eritmalarning hajmi mikrobyuretk va mikropipetkalar yordamida o'lchanadi. Ikkinchi masalani hal qilish uchun tekshiriladigan modda tarkibidagi aniqlanadigan modda konsentrlanadi, aks holda, uni ajratish, topish va aniqlashning iloji bo'lmaydi.

Konsentrlash mutlaq (absolyut) va nisbiy bo'lishi mumkin. *Mutlaq konsentrlashda* aniqlanadigan mikrotarkibiy qism ko'p hajmdan kam hajmga o'tkaziladi. *Nisbiy konsentrlashda* mikrotarkibiy qismning makrotarkibiy qismdan ajratilishi natijasida mikrotarkibiy qism konsentratsiyasining makrotarkibiy qism konsentratsiyasiga nisbati ortadi. Konsentrlash doimo ajratish bilan bog'liq bo'ladi, shuning uchun ham barcha ajratish usullari konsentrlashda ishlatiladi. Konsentrlashning cho'ktirish, birgalashitirish, cho'kish, elektroliz, haydash, ekstraktsiya, xromatografiya, flotatsiya, zonalab suyuqlantirish va shular singari boshqa usullarini sanab o'tish mumkin.

Har qanday ajratish va konsentrlash topish va aniqlash bilan bog'liq bo'lganligi uchun u gravimetriya, titrimetriya va boshqa aniqlash usullari bilan tugaydi. Bunday usullar *gibrid* usullar deb yuritiladi. Aytib o'tilgan konsentrlash usullaridan qaysi birini tanlash masalasi juda muhimdir. Bu masalani hal qilish tekshiriladigan obyektning tabiati, uning kimyoviy tarkibi, moddani aniqlash uchun qo'llanilishi ko'zda tutilgan usul, tahlilning qancha cho'zilishi, laboratoriya sharoitida mavjud bo'lgan asbob va jihozlar, reaktiv va

erituvchilar singarilarga bog'liq. Ayrim hollarda bir necha usul ketma-ket qo'llanilishi mumkin. Odatda, konsentrlash guruhlab yoki ayrim-ayrim bo'lishi mumkin. Guruhlab konsentrlashda bir amal davomida bir necha mikrotarkibiy qism ajratiladi. Ayrim-ayrim konsentrlashda tekshiriladigan obyekt tarkibidagi moddalardan bittasi—aniqlanadigani konsentrlanadi. Konsentrlashda boshqa tarkibiy qismlar, ya'ni negiz yo'qotilishi yoki mikrotarkibiy qism ajratilishi mumkin. Guruhlab ajratish negiz bir elementdan, masalan, metaldan iborat bo'lganda yoki kimyoviy tarkibi sodda bo'lganda qulay bo'ladi.

Konsentrlash miqdoriy jihatdan chiqarib olish darajasi — R va konsentrlash koeffitsiyenti — k bilan ifodalanishi mumkin:

$$R = \frac{g'_{\text{mikro}}}{g_{\text{mikro}}} \cdot 100, \%; \quad k = \frac{g'_{\text{mikro}} \cdot g_{\text{asos}}}{g_{\text{mikro}} \cdot g'_{\text{asos}}}$$

bu yerda g_{mikro} — namunadagi mikrotarkibiy qismning ajratishgacha bo'lgan miqdori; g'_{mikro} — konsentratdagi mikrotarkibiy qismning ajratgandan keyingi miqdori; g_{asos} — asosiy tarkibiy qismning namunadagi miqdori; g'_{asos} — asosiy tarkibiy qismning konsentratdagi miqdori.

Agar chiqarib olish darajasi $R=100\%$ bo'lsa, modda to'liq ajratilgan hisoblanadi.

Moddalarni ajratish va konsentrlashda taqsimlanish qonunlaridan foydalaniladi. Taqsimlanish qonuniga ko'ra, o'zgarmas haroratda muvozanat vaqtida erigan modda aktivligining birinchi va ikkinchi fazalardagi nisbati doimiy son bo'lib, u *taqsimlanish konstantasi* deb yuritiladi:

$$K = \frac{a_1}{a_2}$$

Ideal eritmalar uchun aktivlikni konsentratsiya bilan almashtirib, A modda uchun quyidagini yozish mumkin:

$$K = \frac{[A]_1}{[A]_2}$$

Ko'pchilik real analitik sistemalarda aktivlik koeffitsiyentlari nisbati doimiy bo'lmaydi. Fazalar orasida raqobat muvozanati bo'lganligi uchun modda bir necha kimyoviy shakllarda bo'lishi mumkin. Bunday holda taqsimlanish koeffitsiyenti amaliy ahamiyatga ega bo'ladi:

$$D = \frac{c_1}{c_2}$$

bu yerda 1-organik, 2-suv fazalaridagi aktivlik yoki konsentratsiyalar deyilishi mumkin (ekstraksiya uchun).

Ajratish va konsentrlash bir yoki ko'p bosqichli bo'lishi mumkin. Ko'pchilik hollarda, bir bosqichli ajratish va konsentrlashda ajratiladigan va konsentrlanadigan modda to'lig'icha ajralmaydi, shuning uchun ko'p bosqichli ajratishdan foydalanishga to'g'ri keladi. Bir bosqichli ajratish va konsentrlashda ham, ko'p bosqichli ajratish va konsentrlashda ham ajratishning to'laligi tekshirilishi kerak. Buning uchun kimyoviy, spektral, radiokimyoviy, elektr kimyoviy va boshqa sezgir usullardan foydalanadilar. Ajratishning to'laligini tekshirish uchun tanjanadigan usul qulay, tezkor va aniq bo'lishiga alohida e'tibor beriladi. Ajratish va konsentrlash to'la bo'lgandan so'ng moddani analiz qilishga kirishiladi. Buning uchun esa tegishli usul tanlanadi.

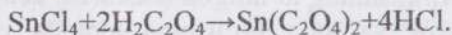
Analiz usulini tanlash va baholashda aniqlanadigan moddaning xossalari, uni analizga tayyorlash va analiz qilish uchun sarflanadigan vaqt, analiz qilinuvchi obyektning tabiati, laboratoriya jihozlari, ularning zaruriy sezuvchanligi va aniqlik chegarasi kabilarga e'tibor beriladi. Analiz qilish metodikasini tanlash va baholashda o'rtacha namuna olish, uni analizga tayyorlash, moddani analiz uchun qulay agregat holatga (eritma, gaz) o'tkazish, analiz uchun zaruriy sharoit yaratish va analizni bajarish asosiy mezonni tashkil etadi.

12.3. Xalaqit beruvchi moddalarni niqoblash

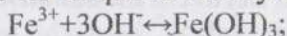
Niqoblash deganda, xalaqit beruvchi tarkibiy qismni analiz qilinadigan moddani topish va aniqlash reaksiyasiga ta'sir ko'rsatmaydigan, boshqa kimyoviy ko'rinishga o'tkazish tushuniladi. Niqoblash orqali analitik amallarning selektivligini oshirish ancha samarali bo'ladi. Niqoblashning boshqa ajratish usullaridan afzalligi uning tez bajarilishidadir.

Niqoblash uchun ishlatiladigan reagent aniqlanadigan modda bilan ta'sirlashmasligi yoki juda kam ta'sirlashishi kerak. Agar reagent aniqlanadigan modda bilan ta'sirlashsa, analiz vaqtida uning ta'sirlashish mahsulotini aniqlash uchun qulay holatga o'tkazish,

xalaqit beruvchi modda hosil qilgan mahsulotnikiga nisbatan oson bo'lishi kerak. Niqoblash uchun komplekslanish, oksidlanish darajasini va eritmaning pH qiymatini o'zgartirish, cho'ktirish singarilardan foydalaniladi. Xalaqit beruvchi moddani komplekslashda uning tegishli ligand bilan hosil qilgan kompleksining barqarorligi yuqori bo'lishi kerak. Buning uchun barqarorligi yuqori komplekslar hosil qilishga harakat qiladilar. Ko'plab ionlar tsianid, rodanid va EDTA (etilendiamintetraatsetat) bilan barqaror komplekslar hosil qiladi. Masalan, qalay (IV) va surma (III) ionlari vodorod sulfid ta'siridan sulfidlar holida cho'kkanligi uchun ularni aniqlash murakkab bo'ladi. Agar oksalat kislota qo'shib, qalay ionini kompleksga bog'lansa, surma ionini aniqlash osonlashadi:



Simob (II) ionini ditizon bilan fotometrik aniqlashga mis, qo'rg'oshin va vismut ionlari xalaqit beradi. Agar shu eritmaga EDTA qo'shilsa, bu ionlar kompleksga bog'lanadi va simobni aniqlashga xalaqit berolmaydi. Katta konsentratsiyali xrom (III), mis (II), kobalt, nikel va marganets (II) singari ionlarni EDTA bilan niqoblash analizni ancha qiyinlashtirishi mumkin, chunki bu ionlar EDTA bilan rangli komplekslar hosil qiladi. Bunday hollarda boshqa komplekslovchilardan foydalanadilar. Niqoblash uchun qo'shiladigan komplekslovchi moddaning miqdori qancha bo'lishi kerak? degan savol ham tug'ilishi tabiiy. Bunday vaqtda asosiy va niqoblash reaksiyalarining konstantalarini bilishga to'g'ri keladi. Ushbu masalani temir (III) ionini gidroksid holida ($pH=10$) cho'ktirish misolida ko'rib chiqamiz. Asosiy reaksiyada



$$K_s^o = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \cdot 10^{-38},$$

va niqoblash reaksiyasida

$$\text{Fe}^{3+} + \text{Y}^{4-} \leftrightarrow \text{FeY}^-; \quad \beta = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]} = 1 \cdot 10^{25}$$

hosil bo'ladi. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hosil bo'lishining oldini olish uchun eritmadagi $[\text{Fe}^{3+}]$ qiymatning mumkin qadar kam bo'lishini ta'minlash zarur. Tajribalar va hisoblashlarning ko'rsatishicha, buning uchun

$$[Y^{4-}] \geq 10_{C_{Fe}}$$

bo'lishi kerak.

Niqoblash samaradorligini baholashni osonlashtirish uchun Cheng mezonidan (M_R) foydalanish qulay:

$$M_R = \frac{(pM)_n^2}{(pM)_{ch}}$$

(n – niqoblash, cho'ktirish). $M_R > 7$ bo'lganda niqoblash samarali hisoblanadi. Ayrim hollarda, niqoblash uchun cho'ktirish reaksiyasidan ham foydalanadilar. Masalan, magniyni EDTA yordamida kompleksonometrik aniqlashda eritmada bo'lgan bariy ioni analizga xalaqit beradi, chunki bariy ham EDTA bilan kompleksga bog'lanadi. Agar eritmada bariy ioni bariy sulfat shaklida cho'ktirilsa, u magniyni aniqlashga xalaqit berolmaydi. Niqoblash maqsadlarida oksidlanish darajasini o'zgartirish amali ancha keng qo'llaniladi. Masalan, kobaltni tetraarodanokobaltat (ko'k rangli) shaklida fotometrik aniqlashga temir (III) ioni rodanid bilan qizil rangli kompleks hosil qilgani uchun xalaqit beradi. Agar temir (III) temir (II) ga aylantirilsa, kobaltni aniqlashga xalaqit berolmaydi. Shuningdek, temir (III) ionini gravimetrik aniqlashga xrom (III) ioni xalaqit beradi, chunki xrom (III) ham gidroksid hosil qilib cho'kadi. Agar xrom (III) ion xrom (VI) ionga aylantirilsa, u analizga xalaqit berolmaydi. Biz yuqorida analitik reaksiyalar o'tkazish uchun zarur bo'lgan pH qiymatini bufer aralashmalar yordamida hosil qilishni ko'rib o'tgan edik. Bu reaksiyalar ham ionlarni niqoblashning bir turi sanaladi. Masalan, bariyni kaliy dixromat ta'siridan bariy xromat shaklida cho'ktirishda hosil bo'ladigan kislota cho'kmaning talay qismini eritib yuboradi. Agar shu eritmaga cho'ktirishni boshlashdan oldin natriy atsetat qo'shilgan bo'lsa, hosil bo'ladigan kuchli kislota kuchsiz sirk kislota ga aylanadi va u cho'kmaning eruvchanligiga ta'sir ko'rsat olmaydi. Agar eritmada temir (III) va mis (II) ionlari bo'lsa, ular gidrofosfatlar ta'siridan fosfatlar hosil qilib cho'kadi. Agar eritmaning pH qiymati 4-5 bo'lishi ta'minlansa, mis temirni cho'ktirishga xalaqit berolmaydi.

12.4. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Ajratish va konsentrlashning qanday usullari bor?
2. Ajratish va konsentrlashning kimyoviy usullarini sanab bering va ularning mohiyatini tushuntiring.
3. Ajratish va konsentrlashning fizikaviy usullarini sanab bering va ularning mohiyatini tushuntiring.
4. Ajratish va konsentrlashning fizik-kimyoviy usullarini sanab bering va ularning mohiyatini tushuntiring.
5. Ajratish va konsentrlash analizda qanday maqsadlarni ko'zlaydi?
6. Taqsimlanish qonunining mohiyatini tushuntiring.
7. Taqsimlanish konstantasi va koeffitsiyenti nima va ular orasida qanday o'xshashlik va farqlar bor?
8. Chiqarib olish darajasi nima va u qanday ahamiyatga ega?
9. Ajratish va konsentrlashning samaradorligi deganda nimani tushunasiz?
10. Ajratish darajasi analitik kimyoda qanday ahamiyatga ega?
11. Konsentrlash koeffitsiyenti nima?
12. Ajratish va konsentrlash omili nima va u qanday ifodalanadi?
13. Mutlaq va nisbiy konsentrlash deganda nimalarni tushunasiz?
14. Ajratish va konsentrlashning to'laligi qanday tekshiriladi?
15. Gibrid usullar nima? Ular qanday qo'llaniladi? Gibrid usullarga misollar keltiring.
16. Xromato-mass-spektrometriya, ekstraksion-polyarografiya deganda nimani tushunasiz?
17. Bu atamalarni tashkil etuvchi usullarning nomlari qanday ma'lumot beradi? Ularning qaysi birlari ajratish, konsentrlash, topish va aniqlash vazifasini bajaradi?
18. Nima uchun halaqit beruvchi moddalarni ajratish yoki niqoblashga to'g'ri keladi?
19. Xalaqit beruvchi moddalarni niqoblash usullari nimaga asoslangan?
20. Niqoblashning qanday turlari bor?
21. Xalaqit beruvchi moddalarni niqoblashda qanday xavf tug'ilishi mumkin? Bu xavfning oldini olish uchun nima qilish kerak?

22. Komplekslash orqali niqoblashga misollar keltiring. Bunday niqoblash boshqalaridan nimasi bilan farq qiladi? Uning qanday afzallik va kamchiliklari bor?

23. Cho'ktirish orqali niqoblash qanday amalga oshiriladi? Bu usulning qanday afzallik va kamchiliklarini bilasiz?

24. Tarkibiy qismning oksidlanish darajasini o'zgartirish orqali niqoblashga misollar keltiring.

25. Tarkibiy qismning oksidlanish darajasini o'zgartirish orqali niqoblash uchun oksidlovchi yoki qaytaruvchi qanday tanlanadi?

26. Eritmaning pH qiymatini o'zgartirish orqali niqoblash nimaga asoslangan? Bu usul yordamida qanday moddalarni niqoblash mumkin?

27. Konsentratsiyasi juda kam va ko'p tarkibli moddalar aralashmasini analiz qilish uchun analiz usuli va analiz sxemasi qanday tanlanadi? Bunda ajratish va konsentrlash usullariga qanday o'rin beriladi?

13. EKSTRAKSIYA

Tayanch iboralar: ikki suyuqlikning o'zaro aralashishi, aralashmaydigan suyuqliklar, ekstraksiya, uning qo'llanilishi, reekstraksiya, ekstraksion aniqlash usullari, ekstraksiya konstantasi va koeffitsiyenti, ekstraksiyaning to'laligi, ekstraksion sistemalar, turlari, ularni tanlash, ekstraksiyalanuvchi birikmalar, ekstraksiyalanish shartlari, ekstragentlar, ekstraksion jarayonlar, turlari.

13.1. Ekstraksiya usuli

Tarkibida aniqlanadigan modda bo'lgan suyuqlik boshqa biror o'zaro kam eriydigan erituvchi bilan aralashsa, aniqlanadigan modda shu suyuqliklar orasida qayta taqsimlanadi. Hozirgi tahliliy kimyoda keng qo'llaniladigan ekstraksiya usuli suyuqliklarning shu xossasiga asoslangan. Suyuqliklar o'zaro kam aralashganligi uchun ikki faza o'rtasida muvozanat o'rnatiladi, bu muvozanatda fazalarda taqsimlangan moddalar konsentratsiyalari nisbati doimiy bo'ladi. Moddani suv qavatidan organik erituvchi qavatiga o'tkazganda qavatlar miqdoriga ko'ra konsentrlash amalga oshishi mumkin. Odatda, suv qavatiga ko'ra organik erituvchi qavati ancha kichik bo'ladi. Bu usulda mutlaq konsentrlashdan tashqari nisbiy konsentrlash ham amalga oshiriladi. Nisbiy konsentrlashda mikro-tarkibiy qism makrotarkibiy qismga ko'ra ko'proq organik qavatga o'tadi, natijada makrotarkibiy qismni aniqlashning o'ziga xosligi ortadi.

Ekstraksiya usulida moddalarni ajratish to'laroq va samaraliroq bo'ladi. Agar cho'ktirish usuli bilan ekstraksiya taqqoslanadigan bo'lsa, ekstraksiyada ikki faza orasidagi yuza cho'ktirishdagiga ko'ra ancha kichik bo'lishini ko'ramiz. Yuzaning katta bo'lganligi tufayli cho'ktirishda birgalashib cho'kish (adsorbsiya) kuzatiladi. Ekstraksiya usulida ham birgalashib cho'kishdagi singari birga ekstraksiyalanish kuzatilishi mumkin. Bunda organik fazaga ekstraksiya tufayli o'tayotgan modda bilan shu fazada erimaydigan modda birga bo'lganida o'tishi mumkin. Biroq, ekstraksion sistemalar to'g'ri tanlansa, bunday hodisalar kam uchraydi.

Ekstraksiya usuli universal, sodda va tezkor usuldir. Ekstraksiya usuli yordamida istalgan ionni ajratish uchun sharoit tanlash va tanlangan reaktiv yordamida ajratish mumkin. Ajratish uchun murakkab asboblardan – qurilmalar talab etilmaydi, atigi silindr, ajratish

voronkasi bo'lsa kifoya. Ajratish tez (3-5 min.) sodir bo'ladi. Ekstraksiya tufayli ajratilgan moddani quyidagi usullardan biri yordamida aniqlash mumkin:

1. **Reekstraksiya** – ekstraksion ajratilgan aniqlanadigan moddani qayta suv muhitiga o'tkazish. Buning uchun ekstrakt kislota, ishqor yoki boshqa biror tegishli reaktiv bilan ishlanadi. Suv muhitiga o'tgan modda biror usul yordamida aniqlanadi.

2. **Estraksion – fotometrik usulda** organik fazaga ekstraksiya tufayli o'tgan modda rangli bo'lsa, u shu rangning intensivligi asosida aniqlanadi. Agar ekstrakt rangsiz bo'lsa, uni rangli ko'rinishga o'tkazish uchun fotometrik reaktiv qo'shiladi.

3. **Ekstraksion – atom-absorbsion usulda** ekstrakt alangaga purkaladi, alangada tekshiriladigan moddaning atomlari hosil bo'lib, aniqlash atomlarning yutishi asosida o'tkaziladi.

4. **Ekstraksion – neytron-aktivatsion usulda** ekstrakt bo'lgan element neytronlar dastasi bilan nurlantirilib, hosil bo'lgan radio-aktiv nurlanishning intensivligi o'lchanadi.

5. **Ekstraksion – spektral usulda** ekstrakt alangaga purkaladi yoki qo'zg'atish manbasiga o'pNatilib, undagi elementning spektri o'rganiladi.

6. **Ekstraksion – polyarografik usulda** ekstrakt elektrolitik bo'g'inga joylanib, uning tarkibidagi moddaning polyarogrammasi tushiriladi va tushirilgan polyarogramma o'rganiladi.

13.2. Ekstraksiya jarayonining qonuniyatlari

Ekstraksiya vaqtida, odatda, moddaning hammasi organik fazaga o'tmasdan, uning biroz qismi suv qavatida qoladi. Moddaning organik fazaga o'tgan qismi bilan suv fazasidagi muvozanat konsentratsiyalari nisbati *taqsimlanish konstantasi* deb yuritiladi.

$$K_a = \frac{[A]_o}{[A]_e} \text{ yoki } K = \frac{[HgCl_2]_o}{[HgCl_2]_e}$$

Bu tenglamalar eritmaning ion kuchi nolga teng bo'lganda va modda har ikkala fazada ham bir xil shaklda bo'lganda o'rinli. Bu vaqtda moddalar aktivligi konsentratsiyaga, aktivlik koeffitsiyenti esa birga teng bo'ladi. Suv muhitida biror aralashma bo'lsa, tenglamaga konsentratsiya o'rniga aktivlik qo'yiladi. Haqiqatda har ikkala fazada ham moddaning bir xil ko'rinishining bo'lishi kamdan kam uchraydi. Olingan $HgCl_2$ misolni e'tiborga olsak, eritmada

HgCl_2 dan tashqari Hg^{2+} , HgCl^+ , HgCl_2 , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} ham bo'ladi. Shuning uchun ham konstanta o'rni *taqsimlanish koeffitsiyenti* qo'llaniladi:

$$D = \frac{c_o}{c_c} = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}]}$$

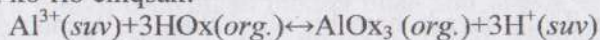
Taqsimlanish koeffitsiyenti taqsimlanish konstantasidan farqli ravishda doimiy qiymat emas. Agar eritmadagi xlor ionining konsentratsiyasi o'zgartirilsa, D ning ortishi yoki kamayishini osongina ko'rsa bo'ladi. Amalda, ko'pincha, ekstraksiya darajasi (ajratib olish omili) – R ishlatiladi:

$$R = \frac{Q_{A,o}}{Q_{A,s}}$$

bu yerda $Q_{A,o}$ – moddaning organik fazadagi miqdori; $Q_{A,s}$ – moddaning umumiy miqdori. Bundan ekstraksiya darajasi R bilan taqsimlanish koeffitsiyenti D orasidagi bog'lanishni ko'rsatish mumkin:

$$K = \frac{100D}{D+1} \text{ va } Q = \frac{R}{100-R}$$

Bu tenglamalar faqatgina har ikkala fazalar hajmi teng bo'lganda haqlidir. Miqdoriy to'liq ajratish $R=99,9$ bo'lganda kuzatiladi, deb qabul qilinadi. Ayrim hollarda $R=90\%$ va undan kam ham bo'lishi mumkin. Bunday hollarda ekstraksiya 2-3-marta takrorlanadi va shu tariqa to'liq ajratishga erishiladi. Masalan, $R=90\%$ bo'lsa, eritmada 10% modda qoladi, qayta ekstraksiyalanganda $R=90\%$ bo'lganligi uchun yana 9% modda organik fazaga o'tadi va h.k. Shunday qilib, uch marta qayta ekstraksiyalanganda $99,9\%$ modda ajratiladi. Ko'p hollarda ekstraksiya jarayonini ifodalash uchun ekstraksiya konstantasidan (K_{ek}) foydalaniladi. Ekstraksiya konstantasi K_{ek} – taqsimlanish reaksiyasining muvozanat konstantasidir. Misol tariqasida suvli eritmadagi Al^{3+} ionini eritmadan 8-oksixinolinning xloroformli eritmasi bilan ekstraksiyalashni ko'rib chiqsak:



muvozanat o'rnatiladi. Bu muvozanatga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa, ekstraksiya konstantasi:

$$K_{eks} = \frac{[\text{AlOx}_3]_o [\text{H}^+]_s}{[\text{Al}^{3+}]_s [\text{HOx}]_o}$$

$$K_{\text{eks}} = \frac{[AlOx_3]_o [H^+]_e}{[Al^{3+}]_e [HOx]_o^3}$$

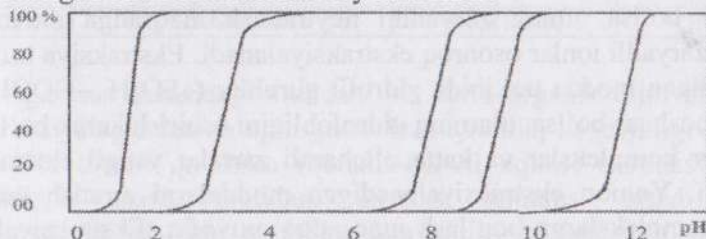
hosil bo'ladi. Ekstraksiyani n marta takrorlagandan keyin qoladigan moddaning *millimollar* sonini quyidagi formuladan topish

$$x_n = \frac{V_2 a}{(V_1 K + V_2)^n},$$

mumkin:

bu yerda $a - V_2$ hajmli fazadagi A moddaning *millimollar* soni.

Ekstraksiya konstantasini bilgan holda ekstraksiya sharoitini, ekstraksiyaning eng maqbul muhitini, *pH* va boshqalarni tanlash mumkin. Ajratib olish darajasi, taqsimlanish koeffitsiyenti, ekstraksiya konstantasi, taqsimlanish konstantasi qiymatlari ajratib olinadigan birikma va organik erituvchining xossalriga, uning turiga bog'liq (13.1-rasm). Odatda, ekstraksiya uchun suv bilan aralashmaydigan yoki kam aralashadigan erituvchilar tanlanadi. Ular ajratiladigan moddalar bilan muayyan barqarorlikka ega bo'lgan birikmalar – solvatlar hosil qiladi. Solvatlar hosil bo'lishi ekstraksiya jarayonini yengillashtiradi va moddaning organik qavatga to'laroq o'tishini ta'minlaydi. Erituvchining zichligi amaliy ahamiyatga ega. Ekstraksiya uchun suvdan og'ir erituvchilar qulayroq bo'lib, ular suvning tagida bo'ladi, ekstraksiyani takrorlaganda ham ular afzal, bundan tashqari, ular bug'lanmaydi. Bu yong'in va zaharlanish xavfini ham yo'q qiladi. Ekstraksiya faqat suvdan organik erituvchi qavatiga emas, balki organik erituvchi qavatidan suv qavatiga o'tkazish uchun ham ishlatiladi. Masalan, karbon kislotalarni fenol va uning hosilalari aralashmasidan suv fazasiga o'tkazib ajratish mumkin. Buning uchun natriy gidrokarbonatning suyultirilgan suvli eritmasidan foydalaniladi.



13.1-rasm. Ekstraksiya darajasining Hg^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ditizonatlarining (mos ravishda) xloroformda ajralishining *pH* ga bog'liqligi

1-misol. Yodning uglerod (IV) xlorid va suv orasidagi taqsimlanish konstantasi 85 ga teng. Dastlabki konsentratsiyasi $1 \cdot 10^{-3}$ M bo'lgan yodni har biri 45 ml bo'lgan CCl_4 bilan ikki marta qayta ekstraksiyalaganda, 100 ml suvda qoladigan yodning millimollar sonini toping.

Yechish.

$\alpha = 100 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 0,100 \text{ mmol}$; $x^2 = \{100 / (45 \cdot 85 + 100)\}^2 \cdot 0,1 = 6,49 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$.

13.3. Ekstraksiyalanuvchi birikmalarning turlari

Ekstraksiyalanuvchi moddalar turli xil bo'lib, ular o'z kimyoviy tuzilishi, hosil bo'lish, organik qavatga o'tish mexanizmlari bilan farqlanadi. Ayrim ekstraksiyalanuvchi birikmalar oldin suvda hosil bo'lsa, ayrimlari ekstraksiya jarayonida hosil bo'ladi. Suvda hosil bo'luvchilar guruhiga kovalent bog'lanishli oddiy moddalar kiradi. Ikkinchi tur birikmalarga xelatlar (bir necha halqali ichki kompleks birikmalar) kiradi. Bulardan tashqari elektr neytral, osongina solvatlanish qobiliyatiga ega bo'lgan ion assotsiatlari ham yaxshi ekstraksiyalanadi. Solvatlanish energiyasi qancha katta bo'lib, gidratlanish energiyasi qancha kichik bo'lsa, ekstraksiyalanish shuncha to'liq bo'ladi. Erituvchilarning solvatlar hosil qilish qobiliyati vodorod bog'lanish hosil bo'lishi bilan bog'liq. Masalan, kovalent bog'lanishli oddiy birikmalar: J_2 , GeCl_4 , SbCl_3 , AsCl_3 , HgCl_2 , HgJ_2 va boshqalar benzolda, HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 singari kislotalar spirtlar, ketonlar va efirlarda, HFeCl_4 , HInJ_4 , HSbCl_6 , singari kompleks kislotalar – kislorodli erituvchilar bilan dietilefirda yaxshi ekstraksiyalanadi. Agar ajratiladigan modda zaryadli bo'lsa, uning zaryadini neytrallash maqsadga muvofiq. Kichik zaryadli ionlar osonroq ekstraksiyalanadi. Ekstraksiya tufayli ajratiladigan modda tarkibida gidrofil guruhlar ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ va boshqa) bo'lsa, ularning gidrofobligini oshirish kerak bo'ladi. Barqaror komplekslar va katta o'lchamli zarralar yengil ekstraksiyalanadi. Yomon ekstraksiyalanadigan moddalarni ajratish uchun ularni komplekslarga bog'lash maqsadga muvofiq. Ekstraksiyalash eritmaning pH qiymatiga ko'p jihatdan bog'liq (13.1-jadval). Bu hosil bo'ladigan komplekslar va boshqa birikmalar barqarorligining pH ga bog'liqligi bilan tushuntirilishi mumkin. Moddalarni

ekstraksiyalash uchun qulay va selektiv erituvchilarga *ekstragentlar* deyiladi.

13.4. Ekstraksiya jarayonlarning turlari

Ekstraksiya jarayonlari davriy (oddiy), uzluksiz, qarama-qarshi oqimli turlarga bo'linadi. Muvozanat konstantasi (taqsimlanish koeffitsiyenti) yetarli darajada katta bo'lsa va muvozanatning o'rnatilish tezligi ham katta bo'lsa, moddani bir fazadan ikkinchisiga bir bosqichli ekstraksiya davomida to'liq o'tkazish mumkin. Erituvchining yangi ulushlari bilan tez o'rnatiladigan muvozanatli sistemalar uchun *davriy ekstraksiyani* qo'llash mumkin. Bu usul tarkibiy qismlardan biri bir fazada to'liq qolgani holda, ikkinchisi fazalar orasida tarqalganda, eng samaralidir. Davriy ekstraksiya erigan moddani to'liq ajratishni ko'zda tutadi. Selektiv ekstraksiya bir necha tarkibiy qismlarni o'zaro ajratish imkonini beradi.

13.1-jadval

Ayrim metall ionlarini xelat komplekslar shaklida ekstraksiyalash

Ion	Reagent	pH	Erituvchi
Cu ²⁺	Ditizon	2	CCl ₄
Cd ²⁺	Ditizon	14	CHCl ₃
B ³⁺	Ditizon	9,5	CHCl ₃
Pb ²⁺	Ditizon	10	CHCl ₃
Hg ²⁺	Ditizon	2	CCl ₄
As(III)	Dietilditiokarbamat	> 2 M HCl	CHCl ₃
Sb(III)	Dietilditiokarbamat	9	CCl ₄
Al ³⁺	8-Oksixinolin	4,5-11	CHCl ₃
Ti ³⁺	8-Oksixinolin	8-9	CHCl ₃
Mn ²⁺	8-Oksixinolin	12,5	CHCl ₃
Ni ²⁺	Dimetilglioksim	7,5	CHCl ₃
Co ²⁺	α -Nitrazo - β -naftol	3-4	CHCl ₃
Cr ³⁺	Atsetilfatseton	\approx 1 M H ₂ SO ₄	CHCl ₃

Agar suv fazasidagi moddani bir karra organik erituvchi bilan ekstraksiyalagandan so'ng organik faza ajratilib, unga yangi organik erituvchi ulushi qo'shilsa (qarama-qarshi oqimli ekstraksiya deb ataladigan usul), moddani ajratish samarasi ortadi. Buni avtomatlashtirish ham mumkin. Jarayonni avtomatlashtirish uchun ko'p nayli qurilmadan foydalaniladi.

13.5. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. Ekstraksiya ajratish va konsentrlashning mohiyati nimada?
2. Ikki suyuqlikning o'zaro aralashishi nimalarga bog'liq?
3. O'zaro aralashmaydigan qanday suyuqliklarni bilasiz?
4. Moddani ekstraksiya ajratishning qanday shartlarini bilasiz?
5. Nima uchun kompleks birikmalar yaxshiroq ekstraksiyalanadi?
6. Ekstraksiya konstantasi va koeffitsiyenti nima, ular orasida qanday o'xshashlik va farqlar bor.
7. Ekstraksiya sistemalar nima va ular qanday tanlanadi? Ekstragentlar nima?
8. Ekstraksiya jarayonlarning turlari: davriy, qarshi oqimli ekstraksiyani ta'riflang.
9. Ekstraksiya qanday maqsadlarda qo'llaniladi?
10. Xloroform bilan suv fazalari orasida moddaning taqsimlanish konstantasi. Shu moddaning dastlabki konsentratsiyasi $2 \cdot 10^{-3}$ M bo'lsa, uni har biri 30 ml bo'lgan xloroform bilan uch marta ekstraksiyalagandan so'ng 100 ml suv qavatida necha millimol modda qoladi?
11. Benzol bilan suv fazalari orasida moddaning taqsimlanish konstantasi 96. Shu moddaning dastlabki konsentratsiyasi $5,6 \cdot 10^{-3}$ M bo'lsa, uni 100 ml benzol bilan bir marta ekstraksiyalagandan so'ng 100 ml suv qavatida necha millimol modda qoladi?
12. Benzol bilan suv fazalari orasida moddaning taqsimlanish konstantasi 90. Shu moddaning dastlabki konsentratsiyasi $6,8 \cdot 10^{-3}$ M bo'lsa, uni hajmlari 70 ml benzol bilan ikki marta ekstraksiyalagandan so'ng 100 ml suv qavatida necha millimol modda qoladi?
13. Benzol bilan suv fazalari orasida moddaning taqsimlanish konstantasi 86. Shu moddaning dastlabki konsentratsiyasi $3,4 \cdot 10^{-3}$ M bo'lsa, uni hajmlari 40 ml benzol bilan uch marta ekstraksiyalagandan so'ng 100 ml suv qavatida necha millimol modda qoladi?

14. XROMATOGRAFIYA

Tayanch iboralar: xromatografiya, fazalar, ajratish mexanizmi, texnikasi va xromatogramma olish, adsorbsion, taqsimlanish, ionalmashinish, cho'ktirish va boshqa usullar, harakatchan va turg'un fazalar, frontal, elyuyent va siqib chiqarish xromatografiyasi. kolonkali va yupqa qavatli xromatografiya, gaz va suyuqlik xromatografiyasi, xromatografiyaning nazariy asoslari, nazariy tarelkaga ekvivalent balandlik, ushlanish vaqti va ushlanish hajmi, xromatografik sifat va miqdor analizi, gel-xromatografiya, ion-almashinish xromatografiyasi, ionitlar.

14.1. Xromatografiyaning asosiy qoidalari

Xromatografiya moddalarni ajratish, konsentrlash va tahlil qilish usullaridan biri bo'lib, ularning o'zaro aralashmaydigan ikki faza (turg'un va harakatchan) orasida turlicha taqsimlanishiga asoslangan. Turg'un fazaning sirti bilan tutashganda aralashma tarkibidagi moddalar o'z adsorbsion va erish xususiyatlariga mos ravishda turg'un va harakatchan fazalar orasida tarqaladi. Oqibatda dinamik (harakatchan) muvozanat yuzaga keladi va ajratiladigan aralashma tarkibidagi molekulalar goh u, goh bu fazada tarqalib turadi. Xromatografik sistema bo'ylab esa faqat turg'un fazada bo'lgan molekulalar harakatlanadi. Turli moddalar bu fazalarga turlicha munosabatda bo'ladi. Turg'un faza bilan kuchliroq ta'sirlashadigan modda xromatografik sistema bo'ylab sekin harakatlanadi. Turli xil moddalarni ajratish uchun turg'un faza hech bo'lmaganda quyidagi to'rt xossadan biriga ega bo'lishi kerak: 1) harakatchan fazada bo'lgan moddalarni fizikaviy yuta olish; 2) harakatchan fazadagi moddalarni kimyoviy yuta olish; 3) ajratiladigan moddalarni erita olish; 4) tuzilishga ega bo'lish va shu asosda bir moddani ikkinchisidan o'lchamlari farqi asosida ajratish. Yutiladigan modda *sorbat*, yutadigan modda *sorbent* va jarayon *sorbsiya* deb ataladi. Sorbsiya adsorbsiya (sirt yuzasida yutilish), absorbsiya (butun hajmda yutilish) tushunchalarini o'z ichiga oladi. Bundan tashqari, xemosorbsiya – kimyoviy yutilish hama muhim hisoblanadi. Yutilishga teskari bo'lgan yutilgan moddalarning sorbentdan ajralish jarayoni *desorbsiya* deyiladi. Agar turg'un faza

suyuqlik bo'lsa, analiz qilinadigan modda unda erishi va u har ikkala faza orasida taqsimlanishi kerak. Bunday xromatografiya *taqsimlanish xromatografiyasi* deb yuritiladi. Turg'un faza qattiq modda bo'lib, aniqlanadigan modda unda yutilsa, bunday usul *adsorbsion xromatografiya* deyiladi. Xromatografiya usullari quyidagilar asosida sinflanishi mumkin:

1. *Fazalarning agregat holati* bo'yicha: gaz, suyuqlik, gaz-suyuqlik xromatografiyasi.

2. *Ajratish mexanizmi* bo'yicha: adsorbsion, taqsimlanish, ionalmashinish, cho'ktirish, Oksidlanish-qaytarilish, adsorbsion komplekslanish xromatografiyasi.

3. *Jarayonni o'tkazish usuli* (texnikasi) bo'yicha: kolonkali, kapilyar, yuzaviy (qog'oz, yupqa qavatli) xromatografiya.

4. *Xromatogrammalarni olish usuli* (xromatografik sistemaga namuna kiritish tartibi) bo'yicha: frontal, elyuyentli va surib chiqarish xromatografiyasi.

Xromatografiya usullarining boshqa tamoyillar bo'yicha ham sinflari mavjud. Xromatografiya usullarining turg'un va harakatchan fazalar, bajarish texnikasi va taqsimlanish mexanizmlari bo'yicha sinflanishini 14.1-jadvaldan ham ko'rsa bo'ladi.

14.1-jadval

Xromatografiya usullarining sinflanishi

Xromatografiya turi	Turg'un faza	Harakatchan faza	Texnika	Taqsimlanish mexanizmi
<i>Gaz</i>				
Gaz-adsorbsion	Qattiq	Gaz	Kolonka	Adsorbsion
Gaz-suyuqlik	Suyuqlik	Gaz	Kolonka	Taqsimlanish
<i>Suyuqlik</i>				
Qattiq-suyuq	Qattiq	Suyuqlik	Kolonka	Adsorbsion
Suyuqlik-suyuqlik	Suyuqlik	Suyuqlik	Kolonka	Taqsimlanish
Ion-almashinish	Qattiq	Suyuqlik	Kolonka	Ion-almashinish
Yupqa qavatli	Qattiq	Suyuqlik	Yupqa qavat	Adsorbsion
Yupqa qavatli	Suyuqlik	Suyuqlik	Yupqa qavat	Taqsimlanish
<i>Qog'oz</i>	Suyuqlik	Suyuqlik	Qog'oz	Taqsimlanish
Elak (gel o'tkazish)	Suyuqlik	Suyuqlik	Kolonka	Molekular o'lchami bo'yicha

Xromatografiyaning barcha sinflari o'zaro bog'liq. Masalan, gaz xromatografiyasida qattiq turg'un faza ishlatilgani uchun bu usul gaz-adsorbsion kolonkali va yuzaviy xromatografiya usullariga, suyuqlik xromatografiyasi suyuqlik-adsorbsion kolonkali va yuzaviy; suyuqlik-taqsimlanish va gaz-suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasi kolonkali, kapilyar va yuzaviy; suyuqlik ion-almashtirish xromatografiyasi kolonkali va yuzaviy; suyuqlik cho'ktirish, oksidlanish-qaytarilish, komplekslash xromatografiyasi usullari kolonkali va yuzaviy usullarga bo'linadi.

Xromatografik sistemaga namuna kiritish tartibiga mos ravishda xromatografiya usullari frontal, elyuyent va surib chiqarish xromatografiyasi usullariga bo'linadi. Agar aralashma eritmasi xromatografik kolonkaga uzluksiz kiritilib turilsa, toza holda faqat eng yomon adsorbilanadigan moddani ajratish mumkin. Bu usulga *frontal xromatografiya* deyiladi. Frontal xromatografiya usulida qolgan barcha moddalar aralashma holda chiqadi. Agar xromatografik sistemaga harakatchan faza (elyuyent) kiritilsa, u kolonka bo'ylab harakat qiladi va natijada zonalarga ajralib, har bir zona kolonkadan alohida-alohida ajralib chiqadi. Bu usul *elyuyentli xromatografiya* deb yuritiladi. Moddalarni toza holda ajratishga asoslangan elyuyentli xromatografiya eng ko'p rivojlangan va keng tarqalgan. Agar xromatografik kolonkaga oldin namuna, keyin esa boshqa tarkibli eritma kiritilsa, oldingi moddani keyingisi surib chiqara boshlaydi. Bunda moddalar zonalarga ajraladi. Bu usulga *surib chiqarish xromatografiyasi* deyiladi.

14.2. Xromatografiyaning nazariy asoslari

Xromatografiya usuli 1903-yilda rus botanigi M.S.Svet tomonidan tavsiya qilingan. Har qanday xromatografik sistemada A modda molekulasini turg'un va harakatchan fazalar orasida dinamik muvozanatda bo'ladi.

$A_x \leftrightarrow A_m$ bu jarayon muvozanat konstantasi bilan quyidagicha tasvirlanadi:

$$K = \frac{[A_m]}{[A_x]} = \frac{m_m V_x}{m_x V_m} = k' \frac{V_x}{V_m},$$

bu yerda m_x va m_m – moddaning harakatchan va turg'un fazalardagi miqdori; V_x va V_m – harakatchan va turg'un fazalarning hajmlari; k' – sig'im koeffitsiyenti. Sig'im koeffitsiyenti k' va moddaning ushlanish vaqti orasida quyidagi bog'lanish mavjud:

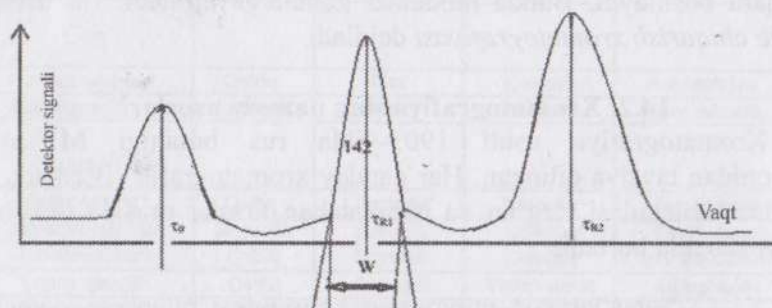
$$k' = \frac{\tau_R - \tau_o}{\tau_o}$$

bu yerda τ_R – A moddaning ushlanish vaqti; τ_o – turg'un faza bilan ta'sirlashmaydigan moddaning ushlanish vaqti. Ushlanish vaqti τ_R elyuyent oqimining tezligiga bog'liq, shuning uchun kolonkali xromatografiyada ushlanish hajmi (V_R) qabul qilingan bo'lib, u $V_R = \tau_R v$, bu yerda v – elyuyentning hajmiy tezligi. Hajmiy tezlik hisobga olinsa,

$$k' = \frac{V_R - V_o}{V_o}$$

tenglamani yozish mumkin. Bu yerda V_o – V_m kolonkadagi turg'un fazaning hajmi. har qanday xromatografik jarayonda ushlanish hajmi $V_R = V_x + kV_m$ tarzda ifodalanadi. Jarayonni chizma shaklida quyidagicha (14.1-rasm) tasvirlash mumkin. Ushlanish vaqtlari orasidagi farq sistemaning selektivligini (α) ifodalaydi:

$$\alpha = \frac{\tau_{R_2} - \tau_o}{\tau_{R_1} - \tau_o} = \frac{k_2^i}{k_1^i} = \frac{K_2}{K_1}$$



14.1-rasm. Xromatogramma

Moddaning kolonka bo'ylab harakati natijasida diffuziya tufayli cho'qqilarning kengligi yemiriladi (yuviladi). Cho'qqilarning

kengligi xromatografik sistemaning samaradorligi bilan belgilanadi. Xromatografik yo'l yemirilishining o'lchovi sifatida uzunlik o'lchamiga ega bo'lgan kattalik – nazariy tarelkaga ekvivalent balandlik (h) (NTEB) qabul qilingan:

$$h = \frac{L}{16} \frac{W^2}{\tau_R^2}$$

bu yerda L – kolonkaning uzunligi; W – cho'qqining kengligi. Xromatografiyada ham distillyatsiyadagi singari nazariy tarelkalar soni uchun N kattaligi ishlatiladi:

$$N = \frac{L}{h} = \frac{16}{t_R^2} W^2.$$

Samarador tarelkalar soni:

$$N_{sam} = \frac{16(\tau_R - \tau_o)^2}{W^2} = \frac{k'}{1+k'} N$$

Bundan h qanchalik kichik bo'lsa, xromatografik sistema shuncha samarador bo'ladi va ushbu kolonkada ko'p sondagi moddalarni ajratish mumkin, degan xulosa qilish mumkin. Ikki modda xromatogrammalarining ajratish darajasini quyidagicha miqdoriy ifodalash mumkin:

$$R_s = \frac{2(\tau_{R_1} - \tau_{R_2})}{W_1 - W_2}.$$

Agar $R_s=1$ bo'lsa, xromatogrammalar bir-biriga faqat 2 % gina kirishgan bo'ladi. Agar $R_s<0,8$ bo'lsa, ajratish qoniqarsiz bo'ladi. Ushbu tenglamadagi kattaliklarni boshqa xromatografik qiymatlar bilan almashtirib, xromatografiya uchun juda muhim tenglamani olish mumkinki, bu tenglama kelajakdagi aniqlashlarda qaysi qiymatga e'tibor berish kerakligini ko'rsatadi:

$$R_s = \frac{1}{4} \frac{a-1}{a} \frac{k'_2}{1+k'_2} \sqrt{N_2} \quad \text{yoki} \quad R_s = \frac{1}{4} \frac{a-1}{a} \sqrt{N_{2,sam}}$$

bu yerda indekslardagi 1 va 2 birinchi va ikkinchi tarkibiy qismlarni ko'rsatadi. Ajratishning samaradorligini oshirish uchun nazariy tarelkalar sonini oshirish, buning uchun esa yoki kolonkaning uzunligini oshirish yoki h ni kamaytirish kerak bo'ladi. Samaradorlik muammosi xromatografiyada asosiy muammolardan

sanaladi. Xromatografiyada moddalarning ajralishi va xromatografik zonalarning yuvilishi kuzatiladi. Martin va Sinj NTEB tushunchasini xromatografiyaga qo'llab, xromatografik zonalardagi harakatni ifodalashdi. Xromatografik kolonkani bir necha o'zaro ajralgan tarelkalar qatori, deb qarash mumkin. Bunda har bir tarelkada muvozanat holati (taqsimlanish) o'rnatiladi va harakatchan faza moddaning bir qismini bir tarelkadan ikkinchisiga va h.k. tashiydi. Fazalararo tashilishda zonada moddaning turg'un sorbent va harakatchan faza orasida yangicha taqsimlanishi kuzatiladi. Oqibatda modda bir necha qatlamlarda taqsimlanadi, uning konsentratsiyasi, ayniqsa, o'rta qatlamlarda eng ko'p bo'ladi. Modda qatlamlar orasida qancha ko'p tarqalsa, xromatografik sistemaning samaradorligi shuncha kam bo'ladi. Moddaning ushlanish vaqti nazariy tarelkalar soniga mutanosib, ya'ni: $\tau_R = bN$, bu yerda b – mutanosiblik koeffitsiyenti. NTEB tushunchasi xromatografiyaning samaradorligini baholashda muhimdir. Bu nazariyadan mukammalroq bo'lgan *kinetik nazariyaga* muvofiq xromatografik sistema zonalarning yuvilishi quyidagi uch bosh sababga asosan sodir bo'ladi:

- 1) turli konsentratsiyali zonalarning sorbent qatlamida har xil tezlik bilan harakatlanishi (termodinamik tarqalish);
- 2) moddalar diffuziyasi (diffuzion tarqalish);
- 3) sorbsiya va desorbsiya jarayonlari tezliklarining har xilligi (kinetik tarqalish).

Termodinamik tarqalishda sorbsiya izotermasi (sorbentdagi modda miqdorining gaz yoki suyuqlikdagi konsentratsiyasi orasidagi bog'liqlik) egri chiziqli ko'rinishda bo'ladi. Bu xromatografik analizda nomaqbul bo'lgani bois, uning kuzatilmaslgi uchun sharoit yaratish zarur. Buning uchun bir jinsli sorbentlardan foydalaniladi. Diffuzion tarqalishning oldini olish maqsadida kolonka sorbent bilan astoydil va ravon to'ldiriladi. Kinetik tarqalish analiz qilinadigan modda oqimining tezligi tufayli yuzaga keladi. Bunda fazalar orasida muvozanat o'pNatilmay qoladi. Muvozanatning o'rnatilishini ta'minlash uchun oqim tezligini kamaytirish talab etiladi. Bundan tashqari, sorbent mayda zarrali bo'lishi ham foydalidir. Xromatografik sistemaning selektivligi bilan NTEB

qiymati orasida bevosita bog'liqlik bor. Buni 14.2-jadvaldagi qiymatlardan ko'rish mumkin.

14.2-jadval

Samarador nazariy tarelkalar sonining xromatografik sistemaning selektivligiga (α) ta'siri

$R_s=1$		$R_s=1,5$	
α	N_{sam}	α	N_{sam}
1,01	160000	1,01	360000
1,05	6800	1,05	15700
1,10	1940	1,10	4360
1,15	940	1,15	2110
1,20	575	1,20	810

14.2-jadvaldagi qiymatlardan ko'rinishicha, o' birga yaqinlashganda xromatografik sistemaning samaradorligiga talablar keskin oshadi.

14.3. Kolonkali suyuqlik xromatografiyasi

Usulning klassik variantida diametri 0,5-5 *sm*, uzunligi 20-100 *sm* bo'lgan shisha naydan iborat sorbent (turg'un faza) bilan to'ldirilgan kolonkadan elyuyent (harakatchan faza) o'tkaziladi. Harakatchan faza sorbent og'irlik kuchi ta'siridan harakatlanadi. harakatchan faza tezligini nayning pastki qismidagi kran yordamida boshqarish mumkin. Ajratiladigan namuna kolonkaning yuqorigi qismidan kiritiladi. Uning harakati davomida moddalar ajrala boradi. Turli vaqt oraligida tahlil uchun elyuyent olinadi va u biror usul yordamida tekshiriladi. Keyingi davrda asboblar takomillashib, bu usul *yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasiga* aylandi va hozirgi vaqtda organik moddalar tahlilida asosiy usullardan biri bo'lib qoldi. Bu usulda zanglamaydigan po'latdan yasalgan, diametri 2-6 *mm*, uzunligi 10-25 *sm* va undan ko'proq bo'lgan kolonka o'lchami 3,5-10 *mkm* bo'lgan sorbent bilan to'ldiriladi. Detektor sifatida sezuvchanligi yuqori bo'lgan spektrofotometrlar ishlatiladi (ular 10^{-10} M moddani aniqlashga imkon beradi). Turg'un faza sifatida harakatchan faza bilan aralashmaydigan, mexanik va kimyoviy barqaror, yetarli selektivlik va samaradorlikka ega bo'lgan silikagel (silikat kislota ivig'i - $SiO_2 \cdot xH_2O$), alyuminiy oksidi va boshqalar ishlatiladi.

14.4. Ion almashinish xromatografiyasi

Ion almashinish xromatografiyasi suyuqlik xromatografiyasining bir turi bo'lib, unda sorbent sifatida ionit ishlatiladi va ajratiladigan modda ionit tarkibidagi ion bilan almashinadi:



Ionitlar *kationit* va *anionitlarga* bo'linadi. 14.3-jadvalda ayrim ionitlarning selektivlik qatori keltirilgan.

Ionitlar harakatchan fazada erimasligi, kislota va asoslar (ishqorlar) ta'siriga chidamli bo'lishi, yetarli darajada ionogen guruhlarga va mexanik mustahkamlikka ega bo'lishi kerak. Harakatchan faza sifatida suv muhitidagi bufer eritmalar ishlatiladi. Vodorod ion konsentratsiyasi, buferning turi va ion kuchini o'zgartirish asosida sistemaning selektivligini o'zgartirish mumkin.

14.3-jadval

Ayrim ionitlarning selektivligi

Kationitlar	Ion zaryadi	Ionlarning selektivlik qatori
Sulfokislotali	+1	$Li^+ < H^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+ < Tl^+$
	+2	$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Ra^{2+}$
Karboksil	+1	$K^+ < Cs^+ < Na^+ < Li^+$
Fosfat kislotali	+2	$Ra^{2+} < Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}$
Neytral	+2	$Ba^{2+} < Sr^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < H^+$
Kislotali muhit	+1	$Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$
Ishqoriy	+2	$Ba^{2+} < Sr^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$
Anionitlar	-1	$F^- < Cl^- < Br^- < I^- < OH^- < NH_2CH_2COO^- < CH_3COO^- < HCOO^- < H_2PO_4^- < HCO_3^-$

14.5. Gel-xromatografiya

Gel-xromatografiyada molekular o'lchamlarining har xilligi asosida ajratish amalga oshiriladi. Bu usul *eksklyuzion, molekulyar-elakli xromatografiya* nomlari bilan ham ataladi. Turg'un faza sifatida aniq o'lchamli zarrachalar, harakatchan faza sifatida esa suvdagi yoki organik erituvchidagi elyuyentlar ishlatiladi. Ajratish vaqtida modda sorbentning tirqishlarida va erituvchi orasida taqsimlanib turg'un faza orqali o'tadi. Sorbentning g'ovak tirqishlariga kira oladigan molekular kolonka bo'ylab harakatlanishi davrida ushbu tirqishlarda ma'lum vaqt ushlanadi. Katta o'lchamli molekular esa sorbent tirqishlariga kirolmasdan

kolonkadan o'tib ketadi. o'lchami kichik molekulalar tirqishlarga kirib sekin harakatlanadi va shu tufayli ajraladi. Sorbentlar yumshoq, qattiq va yarimqattiq bo'lishi mumkin. Yumshoq sorbentlar polisaxaridlar (kraxmal, dekstrin va sellyuloza) asosida tayyorlanadi, ular bosim va katta tezlikli harakatga chidamli emas. yarimqattiq gellar stirol va divinilbenzolning sopolimerizatsiyasi asosida olinadi, ular katta bosimga chidamli bo'ladi. Qattiq gellar shisha yoki silikageldan iborat bo'lib, ularning kamchiligi gellar adsorbsion qobiliyatining yuqoriligidadir.

14.6. Yupqa qavatli xromatografiya

Yupqa qavatli xromatografiya adsorbsion va taqsimlanish xromatografiyasi turlaridan hisoblanib, unda elyuyent plastinka ustidagi yupqa qavat bo'ylab kapillyarlik kuchi tufayli harakat qiladi. Elyuyent ko'tariluvchi, yoki tushuvchi bo'lishi mumkin. Ajratiladigan aralashma start chizikiga tomizilgandan keyin undagi moddalarni harakatchan faza o'zi bilan harakatlantiradi. Yomon adsorbilanuvchi modda ko'proq harakatlanadi va yaxshi yutiladigan moddadan ajraladi. Moddalarning sifat tarkibi

$$R_f = \frac{x}{y}$$

qiymat asosida aniqlanadi. Bu yerda x – moddaning start chizikidan bosib o'tgan yo'li, modda o'rnatilgan joydan dog'gacha bo'lgan masofa; y – start chizig'idan front chizig'igacha bo'lgan masofa. Yupqa qavatli negiz sifatida shisha plastinka ustiga juda yupqa qilib bir tekis, yotqizilgan adsorbent qatlami ishlatiladi; hozir sanoatda silikagel va alyuminiy oksidi qatlamli plastinkalar ishlatib chiqarilmoqda. Negiz sifatida qog'oz ishlatilsa, usul qog'oz xromatografiyasi deb yuritiladi. Bu usulda yarim miqdoriy analiz qilinishi mumkin.

14.7. Gaz xromatografiyasi

Gaz xromatografiyasi usulida harakatchan faza sifatida tashuvchi deb ataladigan inert gaz ishlatiladi. Bu usulda aniqlanadigan modda, albatta, gaz holiga o'tkazilishi zarur. Gaz xromatografiyasi gaz-qattiq (gaz-adsorbsion) va gaz-suyuqlik xromatografiyasi usullariga bo'linadi. Gaz adsorbsion usulda turg'un faza

sifatida qattiq adsorbent ishlatiladi. Gaz-suyuqlik xromatografiyasi usulida turg'un faza sifatida biror qattiq moddaga yupqa qavat bilan kiritilgan suyuqlik ishlatiladi. Gaz suyuqlik xromatografiyasi gaz-adsorbsion usul sifatida ko'proq qo'llaniladi. Kolonka diametri 3-6 mm, uzunligi 1-3 m bo'lgan po'lat, mis yoki shisha naydan iborat. Issiqlik o'tkazuvchanlik, alangani ionlashtirish, elektron ushlash asosidagi detektorlar; geliy, vodorod, azot singari gazlar tashuvchi; silikagel, alyuminiy oksidi, aktivlangan ko'mir va molekulyar elaklar turg'un qattiq faza; qutblanmagan uglevodorodlar yoki siloksanlar turg'un suyuq faza sifatida ishlatiladi. Turg'un fazalarni tutuvchilar sifatida solishtirma yuzasi yetarli darajada katta bo'lgan mexanik mustahkam, bir jinsli taqsimlanishni ta'minlaydigan, kizelgur, mitti shisha sharikchalari, silikagel, teflon va boshqalar ishlatiladi.

14.8. Gaz xromatografiyasida sifatiiy tahlil

Har qanday moddaning turg'un va harakatchan fazalar bilan o'zaro ta'siri uning individual xususiyati bo'lib hisoblanadi. Xromatografiyada sifatiiy tahlil uchun qo'llaniladigan asosiy kattalik ushlanish vaqtidir. Kolonkali gaz va suyuqlik xromatografiyasi usullarida ushlanish vaqti kolonkaning to'ldirilish sifati, harorat, elyuyentning harakat tezligi, sorbentning navi va boshqa ko'p omillarga bog'liq. Shuning uchun ham ushlanish vaqtining qiymati bir kolonkadan ikkinchisiga o'tganda o'zgaradi. Nisbiy ushlanish vaqti qiymati

$$\tau_{R_{nisb}} = \frac{\tau_{R_i}}{\tau_{R_{st}}}$$

esa kam o'zgaradi. Nisbiy ushlanish vaqti ajratiladigan modda ushlanish vaqtining standart modda ushlanish vaqtiga nisbatidir. Aniqlangan $\tau_{PN_{isb}}$ qiymat jadvaldagi qiymat bilan solishtiriladi. Agar toza moddalar asosida analiz qilinayotgan bo'lsa, tekshirishda olingan ushlanish vaqti toza moddaning shunday qiymati bilan solishtiriladi. Natijalarning yanada ishonchli bo'lishini ta'minlash uchun turli sorbentlar bilan to'ldirilgan ikkita kolonkada olingan qiymatlar solishtiriladi. Tekshiriladigan modda xromatogrammasi tushirilgandan keyin aralashmaga toza modda qo'shilib, yana

xromatogramma tushiriladi. Agar ushlanish vaqtlari bir xil bo'lsa, xromatogrammaning yuzasi yoki balandligi ortadi. Bu esa tekshirilayotgan modda tarkibida qo'shilgan standart moddaga to'g'ri keladigan modda borligi haqida xulosa qilishga imkon beradi.

14.9. Xromatografik miqdoriy analiz

Zamonaviy xromatograflarda miqdoriy analiz xromatogrammadagi cho'qqining balandligi yoki yuzasini o'lchashga asoslangan. Miqdoriy analiz: 1) namuna olish va uni ishlash; 2) namunani xromatografik sistemaga kiritish; 3) xromatografiyalash; 4) xromatogrammani qayd qilish; 5) xromatogrammani ishlash bosqichlaridan iborat. Birinchi bosqich barcha usullar uchun bir xil bo'lgani holda, ikkinchi bosqich ulardan farq qiladi. Namunani kiritish uchun ishlatiladigan shpritslar aniq darajalangan bo'lishi juda muhimdir. Xromatogrammani ishlashdan oldin uning yuzasi yoki balandligi o'lchanadi. Bunda xromatogrammalarning simmetrik bo'lishi muhimdir. Simmetrik xromatogrammalar uchun cho'qqining balandligidan foydalanish mumkin. Asimmetrik cho'qqilarni xromatogrammalar bilan ishlaganda cho'qqi yuzasidan foydalanish ma'qul. Zamonaviy xromatograflarda yuzani aniqlash uchun integratorlar qo'llaniladi. Moddaning konsentratsiyasini aniqlash uchun mutlaq darajalash va ichki standart usullaridan foydalaniladi. *Mutlaq darajalash usulida* aniqlanadigan va standart namunalarning bir xil sharoitdagi xromatogrammalari tushiriladi. Darajalash chizmasi asosida konsentratsiya topiladi. *Ichki standart usulida* tekshiriladigan moddaning muayyan miqdoriga ma'lum miqdor standart qo'shib, xromatogramma olinadi. Standartsiz va standartli namunalar xromatogrammalari asosida tekshiriladigan moddaning foiz konsentratsiyasi quyidagi formula yordamida topiladi:

$$\varphi = \frac{S_a k_a}{S_{st} k_{st}} \frac{m_{st}}{m_a} \cdot 100\%$$

bu yerda S_a va S_{st} – aniqlanadigan va standart namuna xromatografik cho'qqilarining yuzalari, mm^2 , k_a – xromatograf detektorining sezgiriligini belgilaydigan tuzatish koeffitsiyenti.

Ichki standart usuliga uyg'unlangan ichki normallashtirish usuli bo'lib, uni quyidagi masalaning yechimida ko'rib chiqamiz.

1-misol. Gaz xromatografiyasi usuli yordamida olingan quyidagi qiymatlar bo'yicha aralashma tarkibidagi gazlarning foiz tarkibini aniqlang:

Aralashma tarkibi	S_{ai}, MM^2	k_{ai}
Propan	175	0,68
Butan	203	0,68
Pentan	182	0,69
Siklogeksan	35	0,87

Yechish: Ichki normallashtirish usuli bo'yicha tarkibiy qismlarning foiz tarkibi quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$$\varphi_i = \frac{S_{ai} k_{ai}}{\sum S_{ai} k_{ai}} \cdot 100,$$

bu yerda S_{ai} – aniqlanadigan modda xromatografik cho'qqisining yuzasi; k_{ai} – xromatograf detektorining sezgirligini belgilaydigan tuzatish koeffitsiyenti.

Eng avvalo, $\sum S_i k_i$ qiymatni hisoblaymiz:

$$\sum S_i k_i = 175 \cdot 0,68 + 203 \cdot 0,68 + 182 \cdot 0,69 + 35 \cdot 0,87 = 412,9.$$

Endi har bir tarkibiy qismning foiz tarkibini aniqlaymiz:

$$\phi_{\text{propan}} = (175 \cdot 0,68 / 412,9) \cdot 100 = 28,8\%,$$

$$\phi_{\text{butan}} = (203 \cdot 0,68 / 412,9) \cdot 100 = 33,43\%,$$

$$\phi_{\text{pentan}} = (182 \cdot 0,69 / 412,9) \cdot 100 = 30,41\%,$$

$$\phi_{\text{siklogeksan}} = (35 \cdot 0,87 / 412,9) \cdot 100 = 7,36\%.$$

14.10. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Xromatografiyaning mohiyati nimadan iborat?
2. Xromatografiya usuli qachon va kim tomonidan fanga kiritilgan?
3. Turg'un va harakatchan fazalar nima vazifalarni bajaradi. Ularga qanday talablar qo'yiladi?
4. Xromatografiya usullarining turlarini sanab bering.
5. Adsorbsion, taqsimlanish, ion-almashinish, cho'ktirish xromatografiyasi usullarini tavsiflang.
6. Elyuyent, surib chiqarish, frontal xromatografiya usullari qanday usullar va ular qanday maqsadlarda ishlatiladi.
7. Gaz va suyuqlik xromatografiyasi usullarining mohiyati nimalardan iborat?

8. Moddaning ushlanish vaqti va ushlanish hajmi qanday ahamiyatga ega?

9. Nazariy tarelkaga ekvivalent balandlikning mohiyati nimada?

10. Xromatografik sistemaning samaradorligi nima va u qanday omillarga bog'liq?

11. Termodinamik, diffuzion va kinetik tarqalishlarning oldini qanday olish mumkin?

12. Xromatografik sistemaning selektivligi nima va uni qanday ta'minlash mumkin?

13. Xromatografik sistemaning selektivligi bilan NTEB qiymati orasida qanday bog'lanish bor?

14. Kolonkali suyuqlik xromatografiyasining mohiyati nimada?

15. Ion almashinish xromatografiyasining mohiyatini tushuntiring.

16. Gel xromatografiyasi usuli nimaga asoslangan va qanday moddalar analizida qo'llaniladi?

17. Kolonkali va yupqa qavatli xromatografik usullarni tavsiflang, turlarini keltiring.

18. Gaz-adsorbsion va gaz-suyuqlik xromatografiyasining mohiyati nimalardan iborat?

19. Sifatiy va miqdoriy xromatografik aniqlashlar nimaga asoslangan?

20. Gaz xromatografiyasi usulida qo'llaniladigan mutlaq darajalash va ichki standartlar usullarining mohiyati nimada?

15. ANALIZNING KIMYOVIY METODLARI

Tayanch iboralar: atrof muhit obyektlarini analiz qilish, moddalarning miqdorini aniqlash metodlari, ekspress analiz; faza analizi, vizual metod; kimyoviy metodlar, fizikaviy metodlar, fizik-kimyoviy metodlar, ekvivalent nuqta gravimetrik analiz, titrimetrik analiz, gazlar analizi.

15.1. Analizni bajarish turlari

Analitik kimyo ikki qismga – sifat analizi va miqdoriy analizga bo'linadi. Sifat analizida modda qanday elementlardan, ionlardan tashkil topganligini tekshiriladi. Miqdoriy analiz metodlari yordamida esa moddani tashkil etgan elementlar qanday nisbatda birikkanligi, ularning foiz tarkibi yoki konsentratsiyasi (mol/l, g/l) aniqlanadi. Har qanday moddani miqdoriy analiz qilishdan avval uning sifat tarkibi ma'lum bo'lishi kerak.

Analiz to'la yoki qisman bajarilishi ham mumkin. To'la analiz qilishda moddani tashkil qilgan elementlarning hammasi, ular qaysi holda birikkanligidan qat'iy nazar aniqlanishi kerak. Misol uchun benzin analiz qilinganda, uning tarkibidagi uglerod, vodorod, kislorod, qo'rg'oshin, fosfor va boshqalarning foiz miqdorlari aniqlanadi. Qisman qilingan analizda moddaning biror komponentini aniqlash natijasiga qarab ham uning tarkibi haqida xulosa chiqarish mumkin. Masalan, dorixonadan olingan aspirinning tozaligini unga qo'shilgan salitsil kislota miqdoridan bilish mumkin. Benzinning sifatini bilish uchun qisman analiz qilib, uning tarkibidagi tetra etil qo'rg'oshin yoki aromatik uglevodorodlarning foiz miqdorlarini bilish kifoya.

Ba'zan biror elementning umumiy miqdori emas, balki qaysi shaklda ekanligini ham bilish zarur bo'ladi. Masalan, ma'danlarni analiz qilishda oltingugurtning umumiy miqdori emas, balki qancha qismi erkin $[S^0]$, sulfid $[S^{2-}]$, pirit $[S_2^{2-}]$ va $[SO_4^{2-}]$ holda ekanligini bilish kerak bo'ladi. Analizning bu turi **faza analizi** deyiladi.

Bajarilish vaqtiga qarab, analiz metodlari ikkiga bo'linadi. Misol uchun po'lat eritish xatosi kattaroq bo'lsa ham analiz natijalari tezlik bilan olinishi kerak. Analiz uzoq vaqt bajarilsa, o'tgan davr ichida yaroqsiz mahsulot chiqishi mumkin. Bunday analiz **ekspress analiz** deyiladi.

Ba'zi bir analizlar bajarilayotganda vaqtdan ayalmaydi, ammo natijalar juda aniq bo'lishi kerak. Buning uchun sezgir metodlar va zamonaviy asbob-uskunalardan foydalanish lozim. Oydan olingan namunalarni analiz qilish bunga misol bo'la oladi.

Insoniyat tarixida birinchi marta boshqa planeta – oydan olib kelingan namunalarni nihoyatda sinchiklab, eng sezgir asbob-uskunalardan yordamida analiz qilinganda, albatta, vaqtini ayamalik kerak. Oydan keltirilgan tuproq namunasining analizi shuni ko'rsatdiki, unda anorganik va organik moddalarning tarkibidagi uglerodning miqdori $2 \cdot 10^{-4}\%$ ga teng ekan.

15.2. Miqdoriy analiz metodlarining sinflanishi

Miqdoriy analiz metodlari asosan 3 guruhga bo'linadi.

1. Kimyoviy metodlar (gravimetrik, titrimetrik va gazlar analizi metodlari). Bu metodlarning negizida kimyoviy reaksiyalar yotadi. O'z navbatida bular ham yana bo'linib ketaveradi. Kimyoviy metodlarni bilmay turib boshqa metodlardan foydalanib bo'lmaydi.

2. Fizikaviy metodlar (spektral, radiometrik, radioaktivatsion va boshqalar). Analiz qilishda modda yoki elementlarning fizik xossalari o'lchanib, shunga asosan natijalar olinadi. Bunda kimyoviy reaksiyalar ishlatilmaydi.

3. Fizik-kimyoviy metodlar (optik analiz, elektrokimyoviy analiz va boshqalar). Bu metodlarda kimyoviy reaksiya ishlatilib, oxirida moddaning biror fizik xossasi o'lchanadi va shunga asosan natijalar olinadi. Moddaning tarkibini aniqlash uchun kimyoviy analizda uzoq vaqt sarflanadi. Fizikaviy metodlarda moddaning biror fizik xususiyati aniqlansa (solishtirma og'irlik, elektr o'tkazuvchanlik, nurning yutilishi yoki chiqarilishi, nur sindirish koeffitsiyentini o'lchash) kifoya. Modda eritmasining solishtirma og'irligiga qarab, eritmadagi ishqor, kislotalarning foiz miqdorini aniqlash mumkin. Miqdoriy analiz qilinayotgan moddalarning miqdoriga qarab yana bir nechta (makro-, yarmimikro-, mikro-, ultramikro-) usullarga bo'linib ketadi. Ularning nazariy asoslari avvalgidek, lekin idishlar, pipetkalar, tarozilar boshqacha bo'ladi. Analizga olinadigan miqdorlar quyidagi jadvalda keltirilgan.

Metod	Namuna miqdori mg	Eritmaning hajmi ml	Aniqlanadigan modda miqdori mg
1. Makro-	> 100	>10	>10 ⁻¹
2. Yarimmikro-	100-10	10-1	10 ⁻¹ -10 ⁻²
3. Mikro-	10-1	1-10 ⁻¹	10 ⁻³

Ayniqsa, analiz qilinadigan moddaning miqdori kam bo'lsa, bu metodlar juda qo'l keladi. Lekin ishni bajarishda metodda ko'rsatilgan barcha ko'rsatmalarga amal qilmoq lozim.

15.3. Analiz metodlari

Analizda olingan natijalar moddaning fizik xususiyati sifatida faqat massasi, hajmi yoki har ikkisi o'lhansa, kimyoviy metodlar deyiladi. Qolgan xususiyatlari o'lhansa fizik yoki fizik-kimyoviy metodlarga kiradi. Analizning kimyoviy metodlari 3 qismga – gravimetrik analiz, titrimetrik analiz va gaz analizi metodlariga bo'linadi.

a) Gravimetrik analiz. Analiz vaqtida element yoki birikmaning massasi o'lhansa, usul gravimetrik analiz deyiladi. O'z navbatida u yana uchga bo'linadi:

Cho'ktirish metodlari, haydash va elektrogravimetrik metodlar bo'lib, asosan qo'llaniladigani cho'ktirish metodi hisoblanadi. Bu metod makrokomponentlarni aniqlashda ishlatiladi. Metodning aniqligi yuqori, oson bajariladi, qimmat asboblarni talab qilmaydi. Kamchiligi – uzoq vaqt talab qiladi.

b) Titrimetrik analiz metodlari. Aniqlanayotgan modda bilan reaksiyaga kirishuvchi, konsentratsiyasi aniq bo'lgan eritmaning hajmini o'lchashga asoslangan metod titrimetrik metod deyiladi. Reaksiyaning oxiri **ekvivalent nuqta deb ataladi.**

Ekvivalent nuqtani aniqlashning ikki turi bor:

- 1) Vizual yoki indikator yordamida – rang keskin o'zgaradi
- 2) Asbob-uskunalar yordamida – reaksiya oxirida moddalarning tarkibi o'zgargani uchun fizik xususiyati keskin o'zgarib ketadi.

Titrimetrik metodning **afzalligi** kam vaqt talab qiladi, sezgirligi gravimetrik metodnikidan deyarli qolishmaydi.

v) Gaz analizi metodlari. Bu metod aniqlanayotgan moddani gaz holatiga o'tkazish va ajralib chiqqan gazning hajmini o'lchashga asoslangan. Masalan, CaCO₃ dagi CO₂ ni aniqlash uchun, tuzni HCl da eritib, CO₂ ishqorga yuttiriladi va massaning ortishi bilan aniqlanadi.

15.4. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Miqdoriy analiz va uning ahamiyati.
2. Miqdoriy analizning qanday usullari mavjud va ular nimalarga asoslangan?
3. Miqdoriy analiz qaysi sohalarida qo'llaniladi?
4. Miqdoriy analiz qilinuvchi modda miqdoriga qarab qanday turlarga bo'linadi?
5. Miqdoriy analizning qanday vazifalarini aytib bera olasiz?
6. Gravimetriya usulining mohiyati nimada?
7. Titrimetrik analiz nimaga asoslangan va qanday maqsadlarda qo'llaniladi?
8. Gravimetriya usulining qanday ko'rinishlari mavjud?
9. Gravimetriya va titrimetriya usullariga qiyosiy tavsif bering
10. Bevosita va bilvosita gravimetrik aniqlashlarning mohiyatin tushuntiring.
11. Gravimetrik cho'ktirish usuli nimaga asoslangan?
12. Gravimetrik haydash va ajratish usullari nimaga asoslangan?
13. Cho'ktiriladigan va tortiladigan shakllarga qanday talablar qo'yiladi?
14. Gravimetriyada xatolarning qanday manbalari bor?
15. Kristall cho'kmalarning gravimetriyadagi o'rni nimada?
16. Filtr qog'ozi, yuvadigan suyuqlik va cho'ktiruvchilar qanday tanlanadi?
17. Qayta hisoblash (gravimetrik analiz) omili nima?
18. Kimyoviy analiz metodlari fizikaviy metodlardan qanday farqlanadi?
19. Fizikaviy metodlarning sezgirligi qanday?
20. Miqdoriy analiz qanday metodlarga bo'linadi?
21. Kimyoviy metodlarga analizning qaysi xillari kiradi?
22. Titrlashda ekvivalent nuqta deb nimaga aytiladi?
23. Faza analizi nima? Misollar keltiring.
24. Analiz bajarilish vaqtiga qarab nechaga bo'linadi? Ekspress analiz, to'la analiz, qisman analiz nima?
25. Analizning asosiy bosqichlarini sanab bering?
26. Kimyoviy metodlar deb qanday metodlarga aytiladi?
27. Fizikaviy metodlar deb qanday metodlarga aytiladi?
28. Fizik-kimyoviy metodlar deb qanday metodlarga aytiladi?

16. ANALIZNING ASOSIY OBYEKTALARI

Tayanch iboralar: *analizning asosiy bosqichlari, analiz rejasini tuzish, eng yaxshi metodni tanlash, namunaning vakolatligi, namuna, analiz obyekti va sxemasi, o'rtacha gomogen va geterogen namuna olish, qattiq, suyuq va gazsimon moddalardan namunalar olish, anorganik va organik moddalar atomlari, ionlari va molekularini kimyoviy bo'lib-bo'lib, sistematik va fizikaviy analiz qilish, analizning mikrokristalloskopik, tomchi, kukunlarni ishqalash va boshqa usullari.*

16.1. Analiz obyektlari

Inson atrof-tevaragini o'rab olgan barcha moddalar, jismlar, tirik va notirik olam analitik kimyoda tahlil obyektlari hisoblanadi. Ularni kimyoviy, geologik, biologik, tibbiy, tabiiy, sun'iy, sintetik, sanoat va ishlab chiqarish obyektlariga, moddalarning tabiati bo'yicha anorganik va organik obyektlarga, metallar, qotishmalar, radioaktiv va zaharli moddalarga, metallmaslar, gazlar, atrof-muhit obyektlariga (suv, havo, tuproq, oziq-ovqat moddalar va boshqalarga) ajratish mumkin.

16.2. Vakolatli namuna

Har qanday obyektni tekshirish uchun, eng avvalo, undan tarkibi ushbu obyektga mos bo'lgan namuna ola bilish zarur. O'tkaziladigan analizning natijasi tekshirish uchun namunaning qanchalik to'g'ri olinganiga bog'liq. Namuna qanchalik to'g'ri olingan bo'lsa, analiz natijasi shuncha to'g'ri va aniq bo'ladi. Agar namuna obyektni har jihatdan to'la aks ettira olsa, bunday namunaga *vakolatli namuna* deyiladi. Analiz obyekti qattiq, suyuq va gaz holatlarda bo'lishi mumkin. Obyektning agregat holati, tabiati, narxi va miqdoriga ko'ra namuna olish turlicha bo'ladi. Bundan tashqari, analizdan ko'zda tutilgan maqsad va buyurtmachining talabiga qarab ham namuna olish farqlanadi. Odatda vakolatli namuna – o'rtacha namuna hisoblanadi. Tekshirish uchun olinadigan namuna tekshirish usuli va sxemasiga ham bog'liq. Har qanday tekshirish usuli o'zining xususiyatlariga ega, shuning uchun ham tekshirish usuli faqat namuna olishni belgilab qolmasdan, analiz sxemasini ham

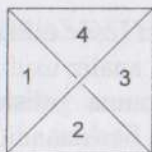
belgilaydi. Analiz sxemasi esa olinadigan namunaning agregat holati, xossalari va, demak, analiz usulining imkoniyatlariga bog'liq (2.3-band). O'rtacha namuna olish tekshiriladigan moddani sinchiklab qarab chiqishdan boshlanadi. Tekshirishning turi, usuli va maqsadidan kelib chiqib, modda analizga tayyorlanadi. Analizning yutug'i moddaning analizga qanchalik to'g'ri tayyorlanganligiga bog'liq. Odatda, analizni to'liq amalga oshirish uchun tekshiriladigan obyektning ozginasi yetarli. Analiz natijasida tekshiriladigan obyektning o'rtacha tarkibi aniqlanadi, buning uchun o'rtacha namuna olinadi. *O'rtacha namuna* – kimyoviy tarkibi, tarkibiy qismlarning obyektga taqsimlanishi va xossalari bilan tekshiriladigan obyektga to'g'ri keladigan, analiz uchun yetarli miqdordagi moddadir. Moddani analizga tayyorlagandan so'ng uni analiz qilishga kirishiladi.

16.3. Analizning umumiy rejasini tuzish, metodni tanlash va namuna olish

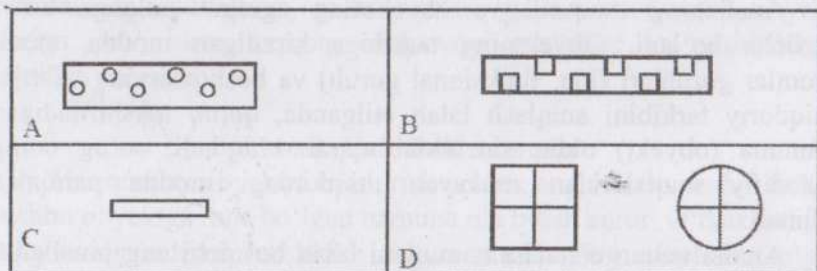
Analizning maqsadi va obyektning agregat holatiga ko'ra turlicha bo'ladi. Obyektning tarkibiga kiradigan modda, atom, atomlar guruhleri (ion, funksional guruh) va boshqalarning sifat va miqdoriy tarkibini aniqlash talab etilganda, *qattiq* tekshiriladigan namuna (obyekt) oldin sinchiklab qarab chiqiladi, so'ng uning tasodifiy nuqtalaridan muayyan miqdordagi modda parmalab olinadi.

Analiz uchun o'rtacha namunani olish bosqichi eng javobgarli bo'lib, umumiy natija shunga bog'liq bo'ladi. Namunalar qattik, suyuq, gomogen va geterogen moddalar bo'lishi mumkin. O'rtacha namuna to'g'ri olinmasa, juda aniqlik bilan bajarilgan analiz natijalari ham bekor bo'ladi.

O'rtacha namunani olishning bir necha usullari bor. Gomogen materialdan o'rtacha namuna olish oson. Agar analiz qilinishi kerak bo'lgan modda qattiq holda va har xil katta-kichiklikda bo'lsa, uni avval maxsus hovonchalarda yoki tegirmonda maydalab, aralashtirib, kvadrat holda yoyib qo'yib, diagonal bo'yicha 4 ga bo'linadi, qarama-qarshi uchburchakdagisi (1,3) olinadi va qolgani (2,4) tashlab yuboriladi. Avvalgi (1,3) qismni olib kvadrat qilib, yana 4 ga bo'lib, ikki tomoni tashlab yuboriladi va hokazo:



Modda maxsus elaklar yordamida elanib, uning zaruriy o'lchamli qismidan o'rtacha namuna olinadi. Moddalar turli qattiqlikka ega bo'lgani uchun uning bir qismi chang holda yo'qotilishi ham mumkin. Buning oldini olish uchun yirik zarrachalar maydalaridan ajratilib, alohida maydalanadi. O'rtacha namuna olish uchun ajratilgan ulush astoydil aralashtirilib, doira yoki kvadrat shaklida maxsus idishlarda bir xil qalinlikda yoyiladi va teng to'rt bo'lakka bo'linadi. Teng qatlamli yoyilgan va to'rt bo'lakka bo'lingan obyektidan qarama-qarshi tomonlari ajratib olinadi. Shu tarzdgagi amal zaruriy tortimli namuna qolmaguncha davom ettiriladi. Bunda har gal oldingisidan kichik yoki yupqa qatlamli kvadrat yoki doiralardan foydalaniladi (16.1-rasm).



16.1-rasm. Qattiq obyektlardan o'rtacha namuna olish: a, b – metallardan parmalab namuna olish; c – maxsus shaklda namunani yoyish; d – teng yoyilgan namunani teng bo'laklarga bo'lish.

Agar namuna vagonda bo'lsa (~50 tonna), shundan analiz uchun 100 g olinadi. Yana 100 g namunani, agar kelishmovchilik chiqsa, maxsus analiz qilish uchun, arbitraj analiz uchun saqlab qo'yiladi. Agar namuna suyuq holda bo'lsa (masalan, sanoatda chiqayotgan chiqindi suvlar), trubadan chiqayotgan namunadan vaqti-vaqti bilan olinadi. Agar namuna qotishma bo'lsa, uni bir necha joyidan parmalab olinadi.

Analizni bajarish uchun kerak bo'lgan tortimni juda aniq – to'rtinchi raqamgacha aniqlik bilan analitik tarozida tortib olish kerak.

Olingan namunani eritish kerak. Kislotalarda erimasa, boshqa yo'l bilan (masalan, Na_2CO_3 bilan suyuqlantirib, so'ngra kislotada eritish yoki biror reagent bilan parchalash va h.k.) eritiladi.

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ suv va kislotalarda erimaydi. Na_2CO_3 tuzi bilan qizdirib suyuqlantirilsa, eruvchan tuzlar hosil bo'ladi.

$$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 + 7\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaAlO}_2 + 6\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{CO}_2$$

Olingan eritmani analizga tayyorlash (xalaqit beruvchi elementlardan ajratish va h.k.).

Har bir elementni aniqlashda analizni 3-5-marta qaytarish lozim, chunki 1-2 analizdan ishonarli natija olib bo'lmaydi.

Analiz natijalari va ularni qay darajadagi aniqlik bilan bajarilganligini hisobga olish lozim.

Analiz natijalarining aniqlik darajasini tekshirish uchun quyidagi metodlarning biridan foydalanish mumkin:

1) Analiz bajarilgandan so'ng xuddi shu analizni tamoman boshqa metod bilan tekshirish kerak.

2) Qo'shilmalar metodidan foydalanib, natijani solishtirish kerak.

3) Standart namunalarni analiz qilish yo'li bilan tekshirib ko'riladi.

Agar tekshiriladigan modda *suyuqlik* bo'lsa, uning gomogen yoki geterogen fazali ekanligiga qarab, namuna olish farqlanadi. Suyuq namuna olish statsionar suyuqlik yoki quvurda oqayotgan suyuqlikdan turlicha olinadi. Oqayotgan suyuqlikdan namuna muayyan vaqt oralig'i va turli joylardan, turli chuqurliklardan olinadi. Statsionar suyuqlik o'zaro aralashuvchan bo'lsa, uni aralashtirgandan so'ng zarur hajmli miqdori olinishi mumkin. Agar u o'zaro aralashmaydigan bo'lsa, suyuqlik tiniqlashgandan so'ng uning teng chuqurliklaridan teng miqdorlarda maxsus *batometrlar* yordamida namuna olinadi va olingan barcha namunalar qo'shilib, mazkur amal zarur miqdorli modda olinmaguncha davom ettiriladi. Agar tekshiriladigan modda *gaz* bo'lsa, namunani maxsus gaz

pipetkasi yordamida to'g'ridan to'g'ri olish mumkin. Olinadigan gazning eritmada erimasligini ta'minlash uchun idish (gaz pipetkasi, gazometr) natriy xloridning to'yingan eritmasi bilan to'ldirilgan bo'lishi kerak. Ayrim hollarda, namuna olishdan oldin gazlarni aralashtirishga to'g'ri keladi.

16.4. Analiz obyektlarida namlikni aniqlash

Ko'pchilik birikmalar nam holda bo'ladi. Uning tarkibidagi suv aniqlanmasa, natija olish qiyin. Eksikatorida P_2O_5 yoki kons. H_2SO_4 yordamida suvni birikmadan bevosita yo'l bilan aniqlash mumkin yoki $105-120^{\circ}C$ da qizdirib aniqlash mumkin. Organik moddalar vakuumda $105^{\circ}C$ dan past haroratda qizdirib topiladi. Kristallizatsion suv esa $700-800^{\circ}C$ gacha qizdirib topiladi.

Misol, havoda quritilgan ohaktoshda 64,77% CaO, 25,1% SiO_2 , 10,13% H_2O bor.

SaO ning absolyut quruq ohaktoshdagi protsent (%) miqdori topilsin. Quruq moddaga hisoblashni $C = \frac{a \cdot 100}{100 - b}$ formula bilan amalga oshiriladi, bunda a – namunadagi asosiy tarkib, b – analiz qilinuvchi modda tarkibidagi namlik.

$$C_{CaO} = \frac{64,77 \cdot 100}{100 - 10,13} = \frac{6477,00}{89,87} = 72,07\% \text{ CaO}$$

$$C_{SiO_2} = \frac{25,1 \cdot 100}{100 - 10,13} = \frac{2510,00}{89,87} = 27,93\% \text{ SiO}_2$$

16.5. Mavzuni mustabkamlash uchun savollar

1. Analizning asosiy bosqichlarini sanab bering.
2. Gomogen va geterogen sistemalardan analiz uchun o'rtacha namuna qanday olinadi?
3. Namuna kislotalarda va asoslarda erimasa, qanday qilib eriydigan holatga keltiriladi? Tushuntirib bering.
4. Vakolatli inamuna nima? Uni qanday olish mumkin? Namuna olishga analizning maqsadi ta'sir ko'rsatadimi?
5. Vakolatli namunaga qanday asosiy talablar qo'yiladi?
6. O'rtacha gomogen va geterogen namuna nima?
7. Tekshiriladigan obyektни gomogenlashtirish deganda nimani tushunasiz?

8. Qattiq moddalardan namunalar olishning asosiy qoidalarini keltiring.

9. Suyuq moddalardan o'rtacha namuna qanday olinadi?

10. Gazsimon moddalardan namunalar olishning qanday asosiy qoidalarini bilasiz?

11. Namuna olishda qanday qurilma, asbob va usullar qo'llaniladi?

12. Namunaning miqdori va namuna olish usuli nima asosda tanlanadi?

13. Namunalarni birlamchi ishlash deganda, nimani tushunasiz va birlamchi ishlangan namunalar qanday saqlanadi?

14. Moddani analizga tayyorlashning asosiy bosqichlarini sanab bering.

15. Analiz obyekti, analizdan ko'zlangan maqsadga ko'ra analiz usuli va sxemasi qanday tanlanadi?

16. Qanday asosiy taxminiy sinash amallarini bajarish doimo zarur hisoblanadi?

17. Moddaning tashqi ko'rinishi bo'yicha qanday xulosalar qilish mumkin?

17. GRAVIMETRIK ANALIZ

Tayanch iboralar: *gravimetriya, turlari, qiyin eriydigan birikma, cho'kmani analitik tarozida tortish, tortish shakllari, kristall va amorf cho'kmalarni cho'ktirish, yirik kristallarni olish va ularni yetiltirish, birgalashib cho'kishda adsorbsiya, okklyuziya va izomorf cho'kish hollari.*

17.1. Gravimetrik analiz metodlari va ularning turlari

Gravimetrik analizning mohiyati shundan iboratki, aniqlanayotgan element yoki ion analiz uchun olingan tortimning tarkibidan oddiy modda yoki biror kimyoviy birikma holida to'la cho'ktirilib, uning massasi analitik tarozida aniq tortiladi. Ajratib olingan birikmaning massasi, tarkibi va analizga olingan tortimning massasidan aniqlanayotgan komponentning foiz miqdorini hisoblab chiqarishdan iborat.

Demak, moddaning massasini analitik tarozida aniq tortish yo'li bilan bajariladigan analiz gravimetrik metod deyiladi.

Gravimetrik analiz metodlari 3 ga bo'linadi.

1. Cho'ktirish metodlari. Bunda aniqlanayotgan modda yomon eriydigan birikma holida cho'ktiriladi, yuvib, filtrlab, quritib yoki qizdirib, tarozida tortib, aniqlanayotgan moddaning miqdori topiladi.

2. Haydash metodlari. Aniqlanayotgan modda uchuvchan holga keltiriladi va haydab, uchirib yuborib massaning kamayishidan yoki biror moddaga shimdirilib, massaning ortishidan miqdori topiladi.

Misol uchun CaCO_3 tarkibidagi CO_2 ning miqdorini aniqlash kerak bo'lsa, unga kislota ta'sir ettirilib, gazni uchirib yuborib, massaning kamayishidan yoki biror moddaga shimdirilib (yuttirilib), uning massasi ortishidan bilish mumkin.

3. Elektr gravimetrik metod – modda eritilib, elektroliz qilinadi va aniqlanayotgan modda yoki ion elektrodga cho'ktirib natija olinadi.

Bu metodlarning ichida eng asosiysi – cho'ktirish metodi hisoblanadi. Cho'ktirilgan modda miqdori 0,1-1 g oralig'ida bo'lishi kerak.

Kristall cho'kmalar (BaCO_3 , CaCO_3), odatda, 0,5–0,9 g, amorf cho'kmalar esa, 0,1–0,2 g atrofida olinadi.

Modda qaysi holda cho'ktirilsa – cho'ktirish shakli, qaysi holda tarozida tortilsa – tortish shakli deyiladi.

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – cho'ktiriladigan shakl.

$2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ($t^\circ\text{C}$); Fe_2O_3 – tortiladigan shakl.

Biror elementni gravimetrik usulda aniqlash uchun cho'kma ma'lum haroratda ($100\text{--}120^\circ\text{C}$) quritiladi yoki qizdiriladi. Qizdirilganda ba'zi cho'kmalarning tarkibi o'zgarib ketadi va cho'ktirilgan modda emas, qizdirilgan moddaning miqdori tortiladi.

Shuning uchun moddaning cho'ktirilgan shakli tortiladigan shaklidan farq qiladi. Ular ma'lum talablarga javob berishi kerak.

17.2. Cho'ktirish va tortish shakllari

a) Cho'ktirish shakliga qo'yiladigan talablar:

– cho'kma qiyin eriydigan va uning eruvchanlik ko'paytmasi 10^{-8} dan ortiq bo'lmasligi kerak hamda cho'ktiruvchi mumkin qadar uchuvchan modda bo'lgani ma'qul;

– cho'kma yirik kristallardan iborat bo'lib, begona ionlardan oson yuvilishi va filtrlanishi kerak;

– tortiladigan shaklga to'la o'tishi kerak.

b) Tortish shakliga qo'yiladigan talablar:

– tortiladigan shakl kimyoviy formulaga aniq javob berishi kerak;

– tortiladigan shakl turg'un bo'lishi va havodan har xil gazlarni va namlikni yutmasligi kerak;

– tortiladigan shaklning molekulyar massasi katta bo'lib, aniqlanayotgan moddaning miqdori kam bo'lgani yaxshi.

Moddalar kristall, amorf va iviq holda cho'kishi mumkin.

Kristall va amorf cho'kmalarni cho'ktirish sharoitlari har xil bo'ladi. Yirik kristallarni olish uchun ion suyultirilgan eritmadan cho'ktiriladi. Cho'ktirish oldidan eritmalar deyarli qaynaguncha qizdirilib, cho'ktiruvchi sekinlik bilan tomchilatib quyiladi. Cho'kmani yetiltirish uchun 6–12 soat qo'yib qo'yiladi.

Yirik kristallarni olish uchun eritmani suyultirganda konsentratsiya kamayadi va cho'kmaning hosil bo'lishi sekinlashadi. Cho'ktiruvchini sekinlik bilan tomchilatib, ayniqsa boshlanishida,

quyilmasa birdan ko'p miqdorda kristallar hosil bo'lib, juda mayda bo'lib qoladi. Eritma yaxshilab aralashtirib turilmasa, cho'ktiruvchi bir nuqtaga tushganda ham mayda kristallar hosil bo'ladi.

Amorf cho'kmalarni esa, aksincha, konsentrlangan eritmalardan tezlik bilan cho'ktirib, adsorbilangan begona ionlardan tozalash uchun uning ustiga 100–150 ml issiq suv quyiladi.

Amorf cho'kmalarning sathi juda katta bo'lganligi uchun, eritmada ionlarni o'z sathiga adsorbsiya qilib oladi va cho'kma ifloslanadi. Tezlik bilan issiq suv qo'shib aralashtirilsa, cho'kma adsorbilangan begona ionlardan tozalanadi. Filtrlashda maxsus filtr qog'ozlardan foydalaniladi. Ular ko'k, oq, qizil yoki qora lenta bilan o'ralgan bo'lib, cho'kmaning shakliga qarab tanlab olinadi yoki 1, 2, 3, 4 – raqamli filtrlovchi tigellardan foydalaniladi.

Sanoatda har xil kulsiz qog'oz filtrlar chiqariladi. Ular yondirilganda qolgan kulning massasi analitik tarozilar sezgirligidan (0,0001 g) kam bo'ladi, chunki uning tarkibidagi mineral moddalar chiqarib yuborilgan bo'ladi. Ko'k lentali filtr qog'ozi eng zich bo'lgani uchun mayda kristallarni filtrlashda ishlatiladi. Amorf cho'kmalar oq yoki qizil lentali filtr qog'ozdan o'tkaziladi.

Hamma cho'kmalarni ham (masalan AgCl) yuqori haroratda qizdirish mumkin emas. Shuning uchun ba'zi bir cho'kmalar shisha filtrlardan o'tkaziladi. Cho'kmalarning kristall va amorf bo'lishiga qarab, zarrachalarning o'lchami ham har xil bo'ladi. Filtrlovchi tigellar 1, 2, 3, 4-raqamlar bilan belgilangan bo'lib, chapdan o'ngga qarab, tigellarning teshikchalari kichrayib boradi. Eng mayda cho'kma "4" raqamli filtrlovchi tigel orqali filtrlanadi. Bu filtrlar ishlatilganda suv nasosga ulanadi va filtrlash tezlashtiriladi.

Odatda bir elementning miqdori aniqlanayotgan bo'lsa, uning o'zi emas, unga ekvivalent bo'lgan boshqa birikma tortiladi. Misol uchun bariy aniqlanayotgan bo'lsa, u BaSO₄ holida cho'ktirilib, bariy aniqlanadi. Magniyni aniqlayotgan bo'lsak, Mg₂P₂O₇ ni tarozida tortib, hisoblab magniyning miqdori topiladi. Buning uchun tortiladigan shaklning molekulyar massasini aniqlanayotgan modda molekulyar (yoki atom) massasiga to'g'ri kelishini topiladi. Hisoblash formulasi quyidagicha:

$$\frac{M_{\text{tort}} - M_{\text{aniq}}}{Z} - X$$

$$X = Z \frac{M_{\text{aniq}}}{M_{\text{tort}}} \quad X = Z \cdot F$$

Bu yerda Z – gravimetrik shaklning massasi, M_{aniq} – aniqlanayotgan moddaning molekulyar massasi, M_{tort} – tortilgan moddaning molekulyar massasi, F -ko'paytirish faktori.

Ko'paytirish faktori ma'lumotnomalarda berilgan bo'ladi yoki hisoblab topish mumkin.

Natijalar $n = \frac{B \cdot F \cdot 100}{a}$ formula yordamida hisoblanadi.

Bu yerda n – aniqlanayotgan moddaning foiz miqdori, B – gravimetrik shaklning massasi, F – gravimetrik faktor, ya'ni aniqlanayotgan modda massasining cho'ktirish shaklidagi massasiga nisbati, a – analiz uchun olingan obyektning grammlar miqdori.

Misol: 0,400 g ohaktoshdan 0,434 g CaCO_3 olindi. CaO miqdori topilsin.

n – CaO ning foiz miqdori

B – gravimetrik shaklning massasi

CaO mol. massasi, 56,08 g/mol

$$F\text{-gravimetrik faktor} = \frac{\text{CaO mol massasi}}{\text{CaCO}_3 \text{ mol massasi}} = \frac{56,06}{136,14} = 0,4119.$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Ohaktoshdagi} & \text{CaO} & \text{ning} & \text{foiz} & \text{miqdori} \\ \% \text{ CaO} = & \frac{0,4340 \cdot 0,4119}{0,400} \cdot 100 = 44,69\%. \end{array}$$

17.3. Kristall va amorf cho'kmalar. Yirik kristallarni olish

Cho'kmalar sifatli, toza va tez filtrlanuvchi bo'lishi kerak. Ma'lumki $EK_{\text{MeX}} < [\text{Me}][\text{X}]$ bo'lgandagina cho'kma tusha boshlaydi. Moddani cho'ktirish uchun reaktivning quyilgan vaqti bilan cho'kmaning hosil bo'lishi oralig'ida o'tgan vaqt **induksion davr** deyiladi. U sekundning ulushlari, soatlar orasida bo'lishi mumkin. Yirik kristallarni olish cho'kmaning tabiatidan tashqari cho'ktirish sharoitlariga ham bog'liq bo'ladi.

O'tgan asr boshida fon Veymarn cho'kma zarrachalarining katta kichikligi cho'kayotgan sharoitda eritmaning nisbiy o'ta to'yinish darajasiga teskari proporsional ekanligini aniqladi.

$$x = \frac{Q - S}{S}$$

Q – aralashtirilayotgan eritmalarning molyar konsentratsiyalari, S -muvozanat vaqtidagi cho'kmaning molyar eruvchanligi, Q-S cho'kish boshlangandagi o'ta to'yinish – minimal o'ta to'yinish, α - nisbiy o'ta to'yinish.

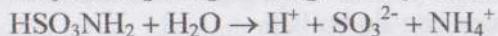
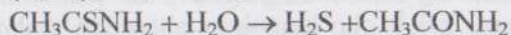
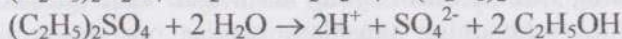
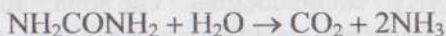
Yirik kristallar olish uchun Q ni kamaytirish, ya'ni eritmani suyultirish kerak. Cho'kmaning kristallanish markazlari qanchalik kam bo'lsa, kristallar shunchalik yirik bo'ladi. Ionlarni kristallda tutib turish energiyasi kristall panjara energiyasi deyiladi. Cho'kma tushganda, eritmadagi ionlar bilan suv molekulasini o'rtasidagi bog' – gidratlanish energiyasi uziladi.

Kristall panjara energiyasini E_{krist} deb, gidratlanish energiyasini E_{gidr} deb belgilasak, cho'kmaning hosil bo'lishi uchun $E_{\text{krist}} > E_{\text{gidr}}$ bo'lishi kerak. Avval agregatlar hosil bo'lib, so'ngra tartib bilan joylashadi.

Agregatlarning hosil bo'lish tezligini T_{agr} va tartib bilan joylashish tezligini T_{or} deb olsak, $T_{\text{or}} > T_{\text{agr}}$ bo'lganda kristall cho'kmalar; $T_{\text{or}} < T_{\text{agr}}$ bo'lganda amorf cho'kmalar; $T_{\text{or}} \gg T_{\text{agr}}$ bo'lganda iviq cho'kmalar hosil bo'ladi.

Agregatlar o'z energiyasini yo'qotib, muvozanatga o'tib, tartib bilan joylashishga harakat qiladi.

Gomogen eritmadan cho'ktirish. Gomogen eritmadan cho'ktirishda, cho'ktiruvchi ion qo'shilmaydi, uning o'zi kimyoviy reaksiya natijasida eritmada hosil qilinadi. Shuning uchun cho'kma juda sekinlik bilan tushadi, yirik va toza bo'ladi, begona ionlar bilan kam ifloslanadi. Bunda, ko'pincha, gidroliz reaksiyalaridan foydalaniladi:



Misol uchun Ba^{2+} ionini cho'ktirishda shu eritmaga $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ solinsa, u gidrolizga uchrab, SO_4^{2-} ionini hosil bo'la boshlaydi va natijada sekin-sekin BaSO_4 yirik va toza kristall holida cho'kmaga tushadi.

17.4. Birgalashib cho'kish

Cho'kmalar ifloslanishining asosiy sababi — birgalashib cho'kishdir. Birgalashib cho'kish — berilgan eritmada yaxshi eriydigan ayrim moddalarning cho'kmaga tushayotgan moddalarga qo'shilib cho'kishidir. Masalan, MgC_2O_4 suvda ancha yaxshi eriydi, biroq u CaC_2O_4 bilan birga cho'kmaga tushadi. Cho'ktirish sharoitida eritmada qolishi kerak bo'lgan, yaxshi eriydigan moddalarning qo'shilib cho'kishi, birgalashib cho'kish hodisasi deyiladi. Birgalashib cho'kish analitik kimyoda, xususan, gravimetrik analizda, katta xatolikka olib keladi. Lekin bu jarayonning foydali tomoni ham bor. Aniqlanayotgan modda miqdori kam bo'lsa, uni cho'kmaga tushirish mumkin emas. Ammo birgalashib cho'kishdan foydalanib, biror cho'kma bilan birgalikda mikrokomponentlarni ham qo'shib cho'ktirish mumkin bo'ladi.

Masalan, $RaSO_4$ ning eruvchanlik ko'paytmasi nihoyatda kam bo'lishiga qaramay dengiz suvlaridan radiyni ajratib bo'lmaydi. $BaSO_4$ ishtirokida esa $RaSO_4$ birgalashib cho'kadi. Birgalashib cho'kishning bir necha sabablari bor: cho'kma tushayotganda eritmadan begona ionlarni mexanik ravishda olib tushadi va u ifloslanadi.

17.5. Adsorbsiya

Adsorbsiya hodisasi hamma qattiq moddalarga xos xususiyatdir, biroq bu xususiyat sirt yuzasi katta bo'lgan moddalarda kuchli bo'ladi. Har qanday qattiq sirtli modda o'z sirtida begona moddalarni tutib qolishga intiladi. Adsorbsiya tufayli ifloslanish ko'proq amorf cho'kmalarga xos, chunki amorf cho'kmalarning sirt yuzasi juda katta bo'ladi. Biroq, kristall cho'kmalar ham adsorbsiya tufayli ifloslanadi. Kristall cho'kmalarning bunday ifloslanishi kristall cho'kma zarralarining o'lchamiga bog'liq. Kristall cho'kmaning shakli qancha katta bo'lsa, uning sirt yuzasi shuncha kichik bo'ladi va demak, u kam ifloslanadi.

Adsorbsiyada cho'kmaning ustidagi qavati, eritmadagi musbat va manfiy ionlarni o'ziga tortadi. Adsorbsiya qaytar jarayon bo'lgani uchun bir vaqtning o'zida unga qarama-qarshi bo'lgan jarayon desorbsiya ham bo'ladi. Natijada adsorbsion muvozanat vujudga

keladi. Adsorbsion muvozanatning holati bir necha omillarga bog'liq.

- amorf cho'kmalarning sathi katta bo'lgani uchun ularda adsorbsiya kuchayadi;

- adsorbsiya ekzotermik jarayon bo'lgani uchun haroratning o'rishi bilan keskin kamayadi;

- ionlar konsentratsiyasi bir xil bo'lsa, zaryadi katta bo'lgan ion adsorblanadi;

- ionlarning zaryadlari bir xil bo'lsa, konsentratsiyasi katta bo'lgan ion adsorblanadi;

- cho'kma kristall panjarani tashkil qilgan ionlarni birinchi navbatda adsorblyadi.

17.6. Okklyuziya

Kristall panjara ichidagi bo'shliqlarda o'lchami kichik bo'lgan begona moddalarning qolib ketishi natijasida cho'kma ifloslanadi. Bunday ifloslanish okklyuziya deb yuritiladi. Sirt yuzasi katta bo'lgan cho'kmalar sirtida eritmadagi moddalarning adsorbilanishi natijasida cho'kma ifloslanadi. Cho'kma tushayotganda va yetilayotganda eritmadagi begona ionlar takomillashgan kristall panjara orasidagi bo'shliqlarga kirib qoladi. Kristallar o'sganida begona ionlarni chiqarib yuboradi. Lekin hammasidan tozalab bo'lmaydi. Kristall qanchalik tez tushsa, okklyuziya shuncha ko'p bo'ladi. Okklyuziyani kamaytirish uchun gomogen eritmadan cho'ktirish kerak.

17.7. Izomorfizm

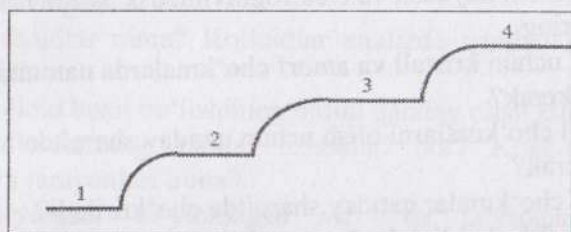
Bir xil shaklga ega bo'lgan aralash kristallarning hosil bo'lishi natijasida cho'ktiriluvchi modda bilan bir xil kristall panjarali begona modda cho'kadi. Bu hodisaga izomorfizm deyiladi. Izomorf cho'kmalar hosil bo'lishi uchun kation va anionlarning o'lchami (diametri) bir xil yoki juda yaqin bo'lishi kerak. Kimyoviy formulalari o'xshash bo'lib, bir xil geometrik shaklda kristallanuvchi moddalar – izomorf moddalar deyiladi.

Har xil achchiqtoshlar $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ va $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ bunga misol bo'la oladi. Kristall panjaralarining o'lchami bir-biriga yaqin bo'lganligidan Al^{+3} va Cr^{+3} bir-birining o'rniga o'tiraveradi.

K^+ va NH_4^+ ionlari radiusi bir-biriga juda yaqin bo'lganligi uchun ham $MgNH_4PO_4$ va $MgKPO_4$ moddalar izomorf hisoblanadi.

17.8. Termogravimetriya

Termogravimetriya usuli maxsus termotarozi (derivatograflar) yordamida amalga oshiriladi. Bunda obyektning massasi haroratga bog'liq ravishda (17.1-rasm) o'zgaradi. Muayyan haroratda obyekt tegishli massaga ega (1), harorat ko'tarilganda, undan pastroq haroratda haydaladigan modda chiqib ketishi natijasida uning massasi o'zgaradi (2, 3, 4). Bu o'zgarishlarni egri chiziq shaklida avtomatik qayd qilish mumkin.



17.1-rasm. Derivatogramma (termoliz egri chizig'i)

Bu egri chiziq asosida obyektning tarkibi va undagi moddalar miqdori haqida ma'lumotlar olinadi. Ko'p tarqalgan tarozilardan biri Shevenar tarozisi bo'lib, u gorizontali shayinli tayanch nuqtasi markazda bo'lgan tarozidir. Shayinning bir chetida vertikal tutqichda palla joylashgan bo'lib, tutqich va palla naysimon pech ichida bo'ladi. Pechning harorati ko'tariladi. Shayinning ikkinchi uchiga esa oynacha o'rnatilgan. Lampochkadan tushgan nur oynachadan qaytib aylanuvchi barabanga o'ralgan fotoqog'ozga tushadi. Shayin muvozanatda bo'lganda, nur gorizontali chiziq chizadi, muvozanat buzilishi bilan harorat ta'siridan modda tarkibi o'zgara boshlagan paytdan boshlab chiziqning ko'rinishi o'zgaradi. Chiziq ko'rinishining (1) o'zgarishi (chizma) modda tarkibining o'zgarishini (2), (3) va h.k. tasvirlaydi. Termoliz egri chizig'ini tekshirish moddaning issiqlikka bo'lgan munosabati, uning barqarorligi bilan harorat orasidagi bog'liqlik va h.k. lar haqida malumot beradi. Termogravimetriya moddalar miqdorini aniqlash maqsadida kam

qo'llaniladi. Uning analizda qo'llanilishiga misol tariqasida alyuminiy gidroksidning to'liq suvsizlantirilishiga harorat va cho'ktiruvchi ta'sirini o'rganishni keltirish mumkin. NH_4OH yordamida cho'ktirilgan $\text{Al}(\text{OH})_3$ 1000°C dan yuqorida to'liq suvsizlanadi. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ yoki $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ yordamida cho'ktirilgan alyuminiy gidroksid esa 420°C yaqinida suvsizlanadi.

17.9. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Gravimetrik analizning mohiyati nimadan iborat?
2. Gravimetrik analiz necha qismga bo'linadi? Ularni tushuntirib bering.
3. Cho'ktirish, haydash va elektrogravimetrik analiz haqida tushuncha bering
4. Analiz uchun kristall va amorf cho'kmalarda namunadan qancha olish kerak?
5. Kristall cho'kmalarni olish uchun qanday sharoitda cho'ktirish kerak?
6. Amorf cho'kmalar qanday sharoitda cho'ktiriladi?
7. Cho'ktirish shakli deb nimaga aytiladi va u gravimetrik analizda qanday talablarga javob berishi kerak?
8. Tortish shakliga qanday talablar qo'yiladi?
9. Qanday filtrlar kulsiz filtrlar deyiladi? Ular qanday tayyorlanadi?
10. Filtrlovchi tigellardan qanday foydalaniladi?
11. Toza va yirik kristallar qanday qilib olinadi?
12. Qaysi vaqtda kristall cho'kmalar va qaysi vaqtda amorf cho'kmalar hosil bo'ladi?
13. Gomogen eritmadan cho'ktirish deb nimaga aytiladi?
14. Yirik kristallarni olishda eritma muhitining ahamiyati qanday?
15. Birgalashib cho'kish nima va uning qanday turlarini bilasiz?
16. Cho'kmalar filtrlanganda shisha filtrlardan qanday foydalaniladi?
17. Moddalarni cho'ktirishda adsorbsiya hodisasi qanday ta'sir ko'rsatadi?
18. Okklyuziya nima? Qanday qilib uning ta'sirini kamaytirish mumkin?

19. Izomorfizm hodisasini tushuntiring. Izomorf cho'kish deb nimaga aytiladi? Izomorf cho'kishga misollar keltiring.

20. Cho'ktirish jarayoni qanday amalga oshiriladi? Cho'ktiruvchi qanday tanlanadi?

21. Cho'ktiriluvchi va cho'ktiruvchi moddalar miqdorlar orasida qanday bog'liqlik bor?

22. Cho'kmalar qanday bosqichlar orqali hosil bo'ladi?

23. Cho'kmalar tuzilishi va xossalari o'zaro qanday bog'liqligi bor?

24. Kristall va amorf cho'kmalar qanday farqlanadi? Kristal cho'kmalar hosil qilish shart-sharoitlari qanday?

25. Hosil bo'luvchi reagentlar usuli (gomogen cho'ktirish) nimaga asoslangan?

26. Kolloidlar nima? Kolloidlar analizda qanday maqsadlar qo'llaniladi?

27. Kolloid hosil bo'lishining oldini qanday olish mumkin?

28. Kolloidlarning qanday xossalari bor? Koagulyatsiya va peptizatsiya jarayonlari nima?

29. To'yingan, to'yinmagan va o'ta to'yingan eritmalar orasidagi asosiy farqlar nimada ko'rinadi?

30. Eruvchanlik ko'paytmalarining turlicha ifodalanishini tushuntiring, ular qanday hisoblanadi?

18. TITRIMETRIK ANALIZ MYETODLARI

Tayanch iboralar: *titr, titrlash, qo'llaniladigan reaksiyalar, titrlash usullari, protolitometriya, oksredmetriya, kompleksimetriya, cho'ktirish. Titrlashni bajarish tartibi, titrlash usullari: bevosita, teskari, bilvosita, namuna olish usullari: pipetkalash, ayrim namunalar, reaksiyalarga talablar, standart, ishchi va titrlangan eritmalar, titrant, tayyorlangan va aniqlangan titr, aniqlanuvchi modda bo'yicha titr, birlamchi va ikkilamchi standartlar, fiksantlar. titrlashning ekvivalentlik va oxirgi nuqtalari, titrlash natijalarini hisoblash, alikvot qism.*

18.1. Titrimetrik analiz metodlarining sinflanishi

Titrimetrik analiz metodlari miqdoriy analizning asosiy qismini tashkil etadi. Lekin bu metodlarda hamma reaksiyalardan foydalanib bo'lmaydi. Qo'llaniladigan reaksiyalar ma'lum talablarga javob berishi kerak:

- 1) reaksiya katta tezlik bilan stexiometrik ravishda borishi;
- 2) ishlatilayotgan reaktiv faqatgina aniqlanayotgan modda uchun sarf bo'lishi, ya'ni reaksiya bitta tenglama bilan borishi;
- 3) reaksiya oxirigacha borishi, ya'ni deyarli qaytmas bo'lishi;
- 4) reaksiya oxirini – ekvivalent nuqtani aniqlash uchun indikator tanlangan bo'lishi kerak;
- 5) Bu talablarga javob bermaydigan reaksiyalarni titrimetrik analizda qo'llab bo'lmaydi.

Titrimetrik analizda qo'llanilayotgan reaksiyaning turiga qarab:

- 1) kislota–asosli titrlash metodi;
- 2) oksidlanish–qaytarilish metodi;
- 3) kompleks hosil qilish metodi;
- 4) titrlab cho'ktirish metodlariga ajratish mumkin.

Analiz qilinayotgan modda tarkibidagi noma'lum ionning, molekulaning miqdorini topish uchun u bilan stexiometrik ravishda reaksiyaga kiradigan ikkinchi reaktivning konsentratsiyasi aniq ma'lum bo'lishi kerak.

18.2. Standart eritmalar va ularni tayyorlash

Konsentratsiyasi aniq ma'lum bo'lgan eritmalar standart eritmalar deyiladi. Standart eritmalar 3 xil usul bilan tayyorlanadi:

1. Analitik tarozida moddaning miqdorini aniq tortib olib, eritiladi va o'lchov kolbasiga solinib, so'ngra belgisigacha suyultiriladi.

Eritmasi bu usulda tayyorlanadigan moddalar *birlamchi standartlar* deyiladi. Birlamchi standartlarga bir necha talablar qo'yiladi:

1) kimyoviy toza bo'lishi,

2) tarkibi formulasiga aniq javob berishi,

3) quruq holda va eritmada saqlanganda barqaror bo'lishi kerak. Qo'yilgan talablarning birortasi bajarilmasa, unday moddadan birlamchi standart eritma tayyorlab bo'lmaydi.

2. Tarozida tortib olib tayyorlash mumkin bo'lmasa, moddaning taxminiy eritmasi tayyorlanib, so'ngra u bilan tez va stexiometrik ravishda reaksiyaga kiruvchi birlamchi standart orqali aniq konsentratsiyasi topiladi.

Masalan, NaOH havodan karbonat angidridni o'ziga yutib, bir qismi Na_2CO_3 ga aylanadi. Shuning uchun, kimyoviy toza bo'lsa ham undan standart eritma tayyorlab bo'lmaydi. Uning taxminiy konsentratsiyali eritmasi tayyorlanib, birlamchi standart, masalan, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eritmasi orqali aniqlanadi. Bunday tayyorlangan moddalar (ya'ni NaOH) *ikkilamchi standartlar* deyiladi.

3. Fiksanallardan tayyorlash. Reaktiv sifatida sotiladigan fiksanallar aniq o'lchangan qattiq modda yoki eritma bo'lib, ampulaga solib kavsharlangan bo'ladi. Uning uchlari biroz botiqroq, devori esa yupqaroq bo'lib, shu yeridan teshiladi va ampuladagi moddaning hammasi o'lchov kolbasiga o'tkazilib, bir necha marta chayib kolbaga solinadi va kolbaning chizig'igacha suyultirilsa, aniq konsentratsiyali eritma hosil bo'ladi. Fiksanallarga moddaning nomi va miqdori yozib qo'yilgan bo'ladi. Masalan, 0,1 g ekv. HCl deb yozilgan ampulalarni olib, uchini sindirib, 1000 ml, 500 ml, 200 ml o'lchov kolbalariga solib bir necha marta chayib bo'lgach, chizig'igacha suyultirsak, kolbalarda tegishli 0,1000 n, 0,2000 n, 0,5000 n standart eritmalar hosil bo'ladi.

Odatda bir marta qilingan analizdan to'g'ri natija chiqarib bo'lmaydi. Analizni bir necha marta takrorlab, o'rtachasi olinadi. Shuning uchun analizga olingan moddani eritib, o'lchov kolbasiga solinadi va bo'g'zidagi chiziqqacha suyultirib, yaxshilab aralashtiri-

ladi va undan aniq hajmda o'lchab olib, analiz qilinadi. Analiz qilish uchun aniq o'lchab olingan hajm "*aliquot qism*" deyiladi.

Moddaning noma'lum miqdorini topish uchun, eritmadagi aniqlanayotgan modda bilan tez va stexiometrik ravishda reaksiyaga kiruvchi ikkinchi bir reagentni ekvivalent miqdorda reaksiyaga kirishguncha oz-ozdan qo'shib boriladi. Bu jarayon – bir eritmani ikkinchi eritmaga asta-sekin ko'shib borish – *titrlash* deyiladi va eritmaga solingan indikatorning rangi o'zgarishi bilan titrlash to'xtatiladi. Bu nuqta titrlashning oxirgi nuqtasi deyiladi. Titrlashning oxirgi nuqtasi ekvivalent nuqtadan oldin yoki keyin kelishi mumkin. Titrimetrik analiz metodlari titrlash usuliga qarab quyidagilarga bo'linadi:

18.3. Titrlashning bevosita va bilvosita usullari

Bevosita titrlash usuli – aniqlanayotgan ionni ikkinchi aniq konsentratsiyali reagent bilan to'g'ridan-to'g'ri titrlab, ekvivalent nuqtani topish mumkin.

Bilvosita titrlash usuli – aniqlanayotgan moddani biror sababga ko'ra (reaksiya tezligi kichik bo'lsa, ekvivalent nuqtani aniqlash uchun indikator topilmasa va x.k.) bevosita titrlab bo'lmasa, u vaqtda bilvosita titrlash usulidan foydalaniladi. Bilvosita titrlash "qoldiqni titrlash" ham deyiladi. Uning mohiyati quyidagicha: analiz uchun olingan aliquot qismga, uning tarkibidagi ion bilan reaksiyaga kirishuvchi ikkinchi standart eritmadan mo'l miqdorda solinadi, so'ngra reaksiyaga kirmay qolgan ortiqcha miqdordagi reagent ikkinchi eritma bilan titrlanadi. Birinchi reagentning reaksiyaga kirmay qilgan qismini aniqlab, analiz qilinayotgan modda miqdorini aniqlash mumkin. Masalan, Al^{3+} ioni komplekson III bilan reaksiyaga kirganda reaksiya tezligi kichik bo'ladi. Shuning uchun Al^{3+} ioni solingan kolbaga ortiqcha miqdorda komplekson III standart eritmasidan aniq o'lchab olinadi. So'ngra Al^{3+} ioni bilan reaksiyaga kirmay qolgan komplekson III ni ruxning standart eritmasi bilan titrlab topiladi.

Shunday qilib, bilvosita titrlash metodida ikkita standart eritma ishlatilar ekan. Birinchi standart eritma aniqlanayotgan modda bilan reaksiyaga kirsam, ikkinchi standart eritma birinchisi bilan reaksiyaga kirar ekan.

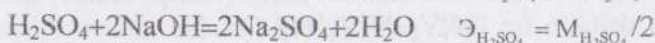
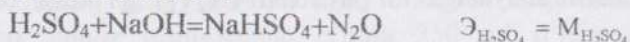
Moddaning miqdorini aniqlashda ba'zan "o'rindoshlik metodi" ham ishlatiladi. Bunda aniqlanayotgan ion maxsus tanlangan reaksiya yordamida boshqa moddaga aylantiriladi va oxirgi modda biror standart eritma bilan titrlab topiladi. Masalan, Cr^{2+} havoda tez oksidlanib ketadi va oksidlovchi bilan bevosita titrlash qiyin. Shuning uchun unga ortiqcha miqdorda aniq o'lchangan Fe^{+2} eritmasi quyiladi. Bu vaqtda Cr^{2+} ga ekvivalent ravishda Fe^{2+} hosil bo'ladi va uni titrlab Cr^{2+} ning miqdorini topish mumkin. Bu usul oksidlovchi yoki qaytaruvchi anionlar bilan qiyin eriydigan birikmalar hosil qiluvchi kationlarning miqdorini aniqlashda ham qo'llaniladi. Masalan, Ca^{2+} ionini aniqlash uchun ammoniy oksalat ta'sir ettirilsa, CaC_2O_4 hosil bo'ladi va cho'kmani filtrlab, yuvib, HCl da eritilsa, u holda Ca^{2+} ga ekvivalent miqdorda $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kislotasi hosil bo'ladi va uni KMnO_4 bilan titrlab, Ca^{2+} ning miqdorini aniq topish mumkin.

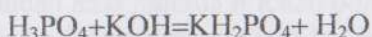
18.4. Titrimetrik analiz natijalarini hisoblash

Titrimetrik analiz metodlarida natijalarni hisoblashlar ekvivalentlar qonuniga asoslangan. Berilgan reaksiyada moddaning 1 gramm-atom vodorod yoki istalgan bir valentli elementning 1 gramm atomiga to'g'ri keladigan qismi moddaning ekvivalenti deb ataladi. Ekvivalent miqdorga to'g'ri keladigan grammlar soni moddaning gramm ekvivalenti deb ataladi. 1 l eritmada erigan moddaning ekvivalentlar soni eritmaning normalligi deb ataladi. Masalan, 1 l eritmada 1 g-ekv modda erigan bo'lsa, 1 n eritma, 2 g-ekv modda erigan bo'lsa 2 n va h.k.

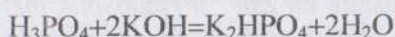
Bir moddaning gramm-ekvivalenti ikkinchi moddaning gramm-ekvivalenti bilan to'la reaksiyaga kirishadi.

Moddaning gramm-ekvivalenti, uning molekulyar massasidan farqli o'laroq, turg'un son bo'lmasdan, reaksiyaning borishiga qarab o'zgarib turadi. Uni aniqlash uchun reaksiya tenglamasini yozib, moddaning qancha miqdori 1 g – ion vodorodga to'g'ri kelishini topib olish kerak. Masalan:



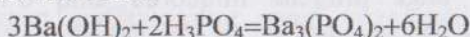


$$\ominus_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \text{M}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

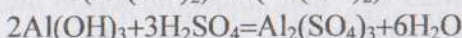


$$\ominus_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \text{M}_{\text{H}_3\text{PO}_4} / 2$$

Bir gramm-ion OH^- bir gramm-ion H^+ bilan reaksiyaga kirishgani uchun, ishqorlarda gramm-ekvivalentni aniqlash uchun moddaning molekulyar massasini reaksiyada ishtirok etayotgan OH^- ionlari soniga bo'lish kerak:

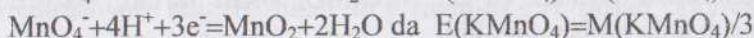
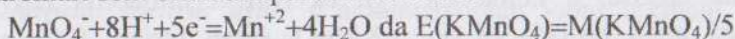


$$\text{E}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \text{M}(\text{Ba}(\text{OH})_2) / 2$$



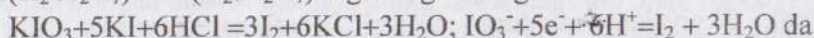
$$\text{E}(\text{Al}(\text{OH})_3) = \text{M}(\text{Al}(\text{OH})_3) / 3$$

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida esa, moddaning ekvivalenti uning shu reaksiyada biriktirib olgan yoki bergan elektronlari soni bilan aniqlanadi. Masalan:



Bilvosita titrlashlarda esa moddaning ekvivalenti boshqacharoq aniqlanadi.

Masalan, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ reaksiyasida HCl bo'yicha $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ning ekvivalenti $\text{E} = \text{M} / 14$ bo'lishi kerak edi. Lekin, reaksiyada ajralib chiqqan I_2 titrlanadi. Shuning uchun $\text{E}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \text{M}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / 6$ ga teng. Shunga o'xshash:



$$\text{E}(\text{KIO}_3) = \text{M} / 5$$

bo'lishi kerak edi. Lekin ajralib chiqqan yod $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan titrlangani uchun $\text{E}(\text{KIO}_3) = \text{M} / 6$ ga teng.

Agar eritmaning hajmi (V) uning normalligi (N) ga ko'paytirilsa, 1 n li eritmaning ekvivalent hajmi topiladi.

Masalan, 20 ml 0,1 n $(20 \cdot 0,1) = 2$ ml 1 n eritma $(2 \cdot 1) = 2$ ga to'g'ri keladi.

Bir xil normalli eritmalar teng mikdorda reaksiyaga kirishadi. Ekvivalentlar qoidasiga asosan, bir moddaning hajmini uning konsentratsiyasiga bo'lgan ko'paytmasi (N_1V_1) ikkinchi moddaning hajmini konsentratsiyasiga ko'paytmasi (N_2V_2) ga teng bo'ladi, ya'ni:

$$\text{N}_1\text{V}_1 = \text{N}_2\text{V}_2 \quad (18.1)$$

Shu qoidaga asosan, ($N \cdot V$), eritmadagi moddaning miqdorini topish mumkin.

Konsentratsiyasi aniq 1 n bo'lgan eritmaning 1 ml hajmida 0,001 g-ekv ($E/1000$) modda bo'ladi yoki $N \cdot V$ ml da $N \cdot V - 0,001E$ modda bo'ladi. Demak, modda massasi (Q), uning hajmi (V) va eritmaning normalligi o'rtasidagi bog'liqlik quyidagicha bo'ladi:

$$Q = \frac{N \cdot V \cdot \mathfrak{A}}{1000} \quad (18.2)$$

Bu tenglamadan foydalanib, ma'lum hajm (V) va berilgan normallik (N) da eritma tayyorlash uchun moddadan qancha tortib olish kerakligini hisoblash mumkin. Xuddi shu tarzda aniq konsentratsiyali (N), ma'lum hajmda (V) eritma tayyorlash uchun qancha miqdorda (Q) modda tortib olish kerakligini hisoblash mumkin.

Odatda, analiz qilinayotgan modda miqdorini topish uchun uning gramm-ekivalentini bilish kerak:

$$Q = \frac{N_1 \cdot V_1 \cdot \mathfrak{A}_1}{1000} \quad (18.3)$$

Lekin N_1 va V_1 larni bilish shart emas. Ularning o'rniga ishchi eritmaning normalligi N_2 ni va hajmi V_2 ni bilish kifoya.

Haqiqatan, (18.1) va (18.2) tenglamalarga asosan oxirgi tenglama (18.3) o'rniga

$$Q = \frac{N_2 \cdot V_2 \cdot \mathfrak{A}_1}{1000} \quad (18.4)$$

deb olish mumkin.

Agar aniqlanayotgan moddaning % miqdorini bilish kerak bo'lsa, analizga olingan tortim (a) ni hisobga olish kerak bo'ladi, ya'ni

$$\% = \frac{Q \cdot 100}{a} \quad \text{yoki} \quad \% = \frac{N_2 \cdot V_2 \cdot \mathfrak{A}_1 \cdot 100}{1000 a} \quad \text{yoki} \quad \% = \frac{N_2 \cdot V_2 \cdot \mathfrak{A}_1}{10 a} \quad (18.5)$$

Bir marta qilingan ishdan to'g'ri natija olib bo'lmaydi. Analiz kamida uch marta bajarilib, ular yaqin natija berganda (hajmlar farqi 0,1 ml dan oshmasligi kerak) o'rtachasi olinib hisoblanadi. Buning uchun analizga olingan modda eritmasini muayyan bir hajmga keltirib, uning biror ulushini aniq o'lchab olib, analiz qilinadi. Masalan, analiz qilinayotgan eritma 250 ml o'lchov kolbasida suyultirilib, analiz uchun pipetka bilan 20,0 ml o'lchab olinadi va

analiz 3-4-marta qaytarilib, sarf bo'layotgan standart eritmaning o'rtacha hajmi topiladi va formula (18.4) ga qo'yib hisoblansa, 20 ml dagi moddaning miqdori topiladi. Analiz qilinayotgan moddaning umumiy miqdorini topish uchun olingan natija 250 ml kolbadagiga mos keltirilishi kerak, ya'ni:

$$Q = \frac{N_2 \cdot V_2 \cdot \mathfrak{A}_1 \cdot V_k}{1000 \cdot V_n} \quad (18.6)$$

V_k -kolbaning hajmi; V_n – pipetkaning hajmi yoki $\frac{V_k}{V_n} = f$; f -

ko'paytirish faktori.

Ba'zan natijani hisoblashda ishchi eritmaning titri degan tushunchadan foydalaniladi.

1 ml eritmada erigan moddaning massasiga eritmaning ishchi eritma bo'yicha titri deyiladi va uni T harfi bilan belgilanadi. Masalan, $T_{HCl} = 0,00037$ bo'lsa, shu eritmaning 1 ml da 0,00037 gr HCl eriganligini bildiradi. Eritmaning titrini titrlashga ketgan hajmga ko'paytirsak, sarf qilingan reaktivning miqdori topiladi. Eritmaning normalligi ma'lum bo'lsa, uning titrini hisoblash mumkin. Masalan, 0,1 n KOH eritmasi, uning gramm-ekvivalentining 1/10 qismi, ya'ni $56,1 \cdot 0,1 = 5,61$ g ni tashkil etadi va 1 ml eritmada $5,61:1000 = 0,00561$ g KOH erigan ekan. Umumiy holda

$$T = N \cdot E / 1000 \quad (18.7)$$

Ommaviy analizlarni bajarishda ishchi eritmaning titri emas, aniqlanayotgan modda bo'yicha titrini qo'llash juda qulaydir va natijani hisoblash ancha soddalashadi. Eritmaning normalligi ma'lum bo'lsa, uning aniqlanayotgan modda bo'yicha titrini osonlik bilan hisoblash mumkin. Misol uchun Cl^- ionini aniqlash uchun $AgNO_3$ ning 0,1042 n eritmasi olingan bo'lsin. Bu eritmaning 1 ml dagi miqdori 0,1042:1000 g-ekv $AgNO_3$ ga teng va shunga ekvivalent miqdorda Cl^- bilan reaksiyaga kiradi. Cl^- ning gramm-ekvivalenti 35,45 g bo'lgani uchun $AgNO_3$ ning Cl^- bo'yicha titri:

$$T_{AgNO_3 / Cl^-} = \frac{0,1042 \cdot 35,45}{1000} = 0,003694 \text{ g/ml.}$$

Agar kontrol eritmadagi Cl^- ni aniqlash uchun 22,50 ml $AgNO_3$ sarf bo'lgan bo'lsa, titrlanayotgan eritmadagi Cl^- ning miqdori:

$$Q = T_{AgNO_3 / Cl^-} \cdot V_{AgNO_3} = 0,003694 \cdot 22,5 = 0,08311 \text{ g ga teng bo'ladi.}$$

Endi bilvosita metod bilan titrlashdagi natijani hisoblash ishini ko'rib chiqamiz. Bu metod, odatda, reaksiya tezligi kichik bo'lganda, reaksiya stexiometrik ravishda ketmagan hollarda yoki ekvivalent nuqtani aniqlashda indikator bo'lmasagina ko'llaniladi. Bu metodda 2 standart eritma kerak bo'ladi. Aniqlanayotgan modda eritmasiga mo'lg miqdorda birinchi standart eritma solinadi. Uning reaksiyaga kirmay qolgan qismini esa ikkinchi standart eritma bilan titrlab, aniqlanayotgan modda uchun sarf bo'lgan reagent miqdorini hisoblab topiladi.

Faraz qilaylik, konsentratsiyasi N_1 bo'lgan birinchi standart eritmadan V_1 ml qo'shildi, so'ngra reaksiyaga kirmay qolgan qismini titrlash uchun konsentratsiyasi N_2 bo'lgan ikkinchi standart eritmadan V_2 ml sarf bo'ldi. U holda:

$$\text{I standart eritmadan } n_1 = \frac{N_1 \cdot V_1}{1000}$$

$$\text{II standart eritmadan } n_2 = \frac{N_2 \cdot V_2}{1000} \text{ miqdorda solingan bo'ladi.}$$

$$n_1 - n_2 = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \ominus}{1000} \quad (18.8.)$$

18.5. Eritmalarning konsentratsiyasini aniqlash metodlari

Titrimetrik analizda eritmalarning konsentratsiyasini aniqlashda 2 ta usul qo'llaniladi.

1. Pipetkalash metodi. Bunda konsentratsiyasi aniqlanishi kerak bo'lgan eritma ma'lum hajmgacha suyultirilib, undan alikvot qism olib standart eritma bilan titrlanadi.

Masalan, 0,1N NaOH eritmasining aniq normalligini aniqlash uchun undan alikvot qism olib, oksalat kislotaning standart eritmasi bilan titrlanadi va $N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ (18.9.) formula bo'yicha N_{NaOH} aniq topiladi, 3-4-marta titrlab, o'rtacha natija olinadi.

2. Alohida tortimlar metodi. Massasi bir-biriga yaqin bo'lgan 3-4 tortimni olib, ixtiyoriy hajmda eritiladi va hosil bo'lgan eritma titrlanadi. Bunda tortim har xil bo'lgani uchun uni titrlashga sari bo'lgan reagent hajmi ham har xil bo'ladi. Har bir tortimga asosan uning normalligi topilib, o'rtachasi olinadi. Bu metod pipetkalash metodiga qaraganda aniqroq natija beradi.

18.6. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. Titrimetrik analizning mohiyati nimada?
2. Titrimetrik analizda qo'llaniladigan reaksiyalarga qanday talablar qo'yiladi?
3. Titrimetrik metod bilan qanday reaksiyalarning turlari o'rganiladi?
4. Qanday eritmalarga standart eritmalar deyiladi va ular qanday tayyorlanadi?
5. Alikvot qism deb nimaga aytiladi?
6. Titrlashning bevosita va bilvosita usullarini tushuntiring.
7. Birlamchi standart eritmalar qanday tayyorlanadi?
8. Ikkilamchi standart eritmalarini tayyorlash yo'lini ko'rsating.
9. Titrlash deb nimaga aytiladi? Misol bilan tushuntiring.
10. Fiksanal nima? Nima uchun ishlatiladi?
11. Moddaning ekvivalenti deb nimaga aytiladi?
12. Kislotalar, asoslar, tuzlarda ekvivalent qanday aniqlanadi?
13. Eritmalarining konsentratsiyalari qanday ifodalanadi? Molyar konsentratsiya, normal konsentratsiya, % konsentratsiya.
14. Natriy karbonatning titrlangan eritmasini tayyorlash uchun kimyoviy toza Na_2CO_3 dan 1,3250 g tortib, suvda eritib, 250,00 ml o'lchov kolbasiga solib qo'yildi. Hosil bo'lgan eritmaning titrini aniqlang.
15. Bevosita va bilvosita titrlash metodini tushuntiring.
16. Eritmaning titri deb nimaga aytiladi?
17. Aniqlanayotgan modda bo'yicha titri deganda nimani tushunish kerak? Bu ifoda qaysi vaqtlarda qo'l keladi?
18. Modda konsentratsiyasini aniqlashda pipetkalash metodining mohiyati nimada?
19. Alohida tortimlar metodining mohiyati nimada?
20. Oxirgi ikki metodning qaysi biri aniq natija beradi? Bir-biridan afzalligi bormi?
21. Titrimetrik analiz metodi qanday bajariladi? Gravimetrik analizdan qanday afzalliklari bor?
22. Titrimetrik analizda reaksiyaning tugashi qanday aniqlanadi?
23. Reaksiyaning oxirgi nuqtasi deb nimaga aytiladi va uning ekvivalent nuqtadan qanday farqi bor?

24. 3,8260 g massali kimyoviy toza kaliy xlorid tortimi 500 ml o'lchamli kolbada eritildi. Eritmaning titri, kaliy xlorid bo'yicha titri, xlorid bo'yicha titri topilsin.

25. Titri 0,01268 g/ml bo'lgan 25 ml yod eritmasida necha gramm yod bor?

26. Natriy ishqori eritmasini titrlash uchun titri 0,003872 g/ml bo'lgan xlorid kislota eritmasidan 26,86 ml sarflangan bo'lsa, ishqor eritmasida necha gramm NaOH bo'lgan?

27. Hajmi 1,00 l bo'lgan eritmada 2,8674 g kaliy ishqori bo'lsa, uning sulfat kislota bo'yicha titri qanday bo'ladi?

28. Natriy xlorid eritmasini titrlash uchun xlorid bo'yicha titri 0,03678 g/ml bo'lgan kumush nitrat eritmasidan 21,05 ml sarflandi. Eritmada qancha xlorid bo'lgan?

29. Hajmi 250 ml bo'lgan o'lchov kolbasida 5,08 ml xlorid va fosfat kislotalar aralashmasi eritildi. Olingan eritmaning 20 ml ni metiloranj ishtirokida titrlash uchun 0,1004 N NaOH eritmasidan 18,56 ml sarflandi. Shuncha hajmli namuna eritmasini fenolftalein ishtirokida titrlaganda 32,86 ml ishqor eritmasi sarflandi. Eritmadagi xlorid va fosfat kislotalar massalarini toping.

30. Tarkibida 19 % ammiak bo'lgan novshadilning qancha massaga 0,1200 N NaOH eritmasidan 24 ml qo'shib, ammiakni to'liq yo'qolguncha qizdirgandan so'ng, ortib qolgan ishqorni titrlash uchun 25 ml 0,1000 N HCl ketadi?

31. Massasi 0,01478 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ni titrlash uchun 23,46 ml xlorid kislota eritmasi sarflangan. Kislota eritmasining titri, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bo'yicha titri va normalligi topilsin.

32. 0,05 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ning ishchi eritmasidan 500 ml tayyorlash uchun shu moddaning kimyoviy toza nusxasidan necha gramm olish kerak?

33. Qotishmadagi kumushning miqdorini aniqlash uchun uning 2,4584 g tortimidan 200 ml eritma tayyorlandi. Shu eritmada 25 ml alikvot qism olinib, unga 0,1 N NaCl eritmasidan 20 ml qo'shildi. Hosil bo'lgan aralashmani titrlash uchun AgNO_3 ning 0,1 N standart eritmasidan 6,56 ml sarflandi. Tekshirish uchun olingan namuna tarkibida necha foiz kumush bo'lgan?

34. 500 ml 0,1 N natriy tetraboratning eritmasini tayyorlash uchun tarkibida 98,94 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bo'lgan moddadan necha gramm tortib olish kerak?

19. KISLOTA-ASOSLI TITRLASH METODI

Tayanch iboralar: *kislota-asosli titrlash metodi, kislota va asoslarni aniqlash yo'llari, titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash, indikatorlar, indikatorlarning rang o'zgartirish sohasi, kislota-asosli titrlash, turlari: atsidimetriya, alkalimetriya, ishchi eritmalar, qo'llanilish sohalari, suvli va suvsiz eritmalarda titrlash, titrlash jarayonida pH qiymatining o'zgarishi, titrlash egri chiziqlari, ularga ta'sir etuvchi omillar, titrlashning ekvivalent nuqtasi va titrlash sakramasi, indikatorlar rangining o'zgarishi, indikatorlarning ion, xromofor va ion-xromofor nazariyalari, indikatorlarning o'zgarish sohalari, indikator tanlash, titrlashning indikator xatolari.*

19.1. Metodning mohiyati. Kislota va asoslarni aniqlash

Neytrallash reaksiyasi $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ asosida bajariladigan aniqlashlarning hammasi kislota-asosli titrlash (neytrallash) metodlariga kiradi.

Bu metod bilan barcha kislotalar (organik va anorganik), asoslar va ular bilan reaksiyaga kiruvchi moddalar (HCl , $NaOH$, Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$) ning miqdorini hamda kuchsiz kislota anioni bilan yomon eriydigan birikmalar hosil qiluvchi kationlar ($PbCrO_4$, CaC_2O_4 , Ag_2CrO_4) ni aniqlash mumkin.

Kislotalarni aniqlash. Yaxshi eriydigan kuchli va o'rta kuchli kislotalarning hammasi ishqor bilan titrlab bevosita metod bilan, kuchsiz kislotalar esa $K < 10^{-9}$ bilvosita metod bilan aniqlanadi. Masalan, CH_3COOH ni bevosita, HCN ni bilvosita titrlab aniqlanadi.

Asoslarni aniqlash. Kuchli asos ($NaOH$) kuchli kislotalar (HCl) bilan titrlanadi. Masalan, HCN ($K = 10^{-10}$) ni bevosita titrlash mumkin emas. Unga mo'l miqdorda ishqor ko'shib, ortiqcha ishqor titrlanadi. Yomon eriydigan kuchsiz kislotalarni organik moddalarda (dioksan, spirt, $DMSO$) eritib aniqlash mumkin. Barcha aniqlashlarda reaksiyaning ekvivalent nuqtasi indikatorlar yordamida aniqlanadi.

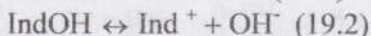
19.2. Indikatorlar nazariyasi

Indikatorlar kuchsiz organik kislota yoki kuchsiz organik asoslardan iborat. Ular eritmada pH ning o'zgarishi natijasida o'z

rangini o'zgartiradi. Ekvivalent nuqtada indikatorlar rangining o'zgarishi ikki nazariya bilan tushuntiriladi.

a) indikatorlarning ion nazariyasi. 1894-yilda Ostvald ko'pgina organik moddalarni tekshirib, o'z nazariyasini yaratdi. Uning fikricha, indikatorlar kuchsiz organik kislota yoki kuchsiz organik asos bo'lib, ular molekulyar holda bir rangga, ion holda esa ikkinchi rangga ega bo'ladi.

Agar organik kislotalarni HInd va organik asosni IndOH deb olsak, ularning dissotsilanishini quyidagi tenglamalar bilan ifodalash mumkin:



Eritmada vodorod ion ko'paysa, tenglama (19.1) da reaksiya chap tomonga surilib, indikatorning molekulyar holatdagi $[\text{HInd}]$ rangi ko'rinadi, tenglama (19.2) da esa o'ng tomonga surilib, ion holatdagi rangi $[\text{Ind}^+]$ ko'rinadi. Ostvald pH-indikatorlarning eritmadagi holatini o'rganish uchun 300 ga yaqin organik moddalarni tekshirgan.

Indikatorlar bir rangli va ikki rangli bo'lishi mumkin. Fenolftalein kislotali muhitda rangsiz, ishqoriy muhitda qizil, metiloranj kislotali sharoitda qizil, ishqoriy sharoitda sariq rangga ega.

b) indikatorlarning xromofor nazariyasi. Xromofor nazariyasining tushuntirishi bo'yicha organik birikmalarda tarkibida qo'shbog' tutgan gruppalar – xromofor gruppalar bo'lib, reaksiya muhiti o'zgarganda, ularning molekularida ichki o'zgarishlar ro'y berib, tautomer holatlarning biridan ikkinchisiga o'tishi, rangning o'zgarishiga sabab bo'ladi. Xromoforlarga

– NO , $-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{C}=\text{C}=$, $=\text{C}=\text{S}$ gruppalar kiradi

Masalan $-\text{N}=\text{O} \rightarrow$ gruppaga $=\text{N}-\text{OH} \rightarrow$ ga $-\text{N}=\text{N}-$ gruppaga $=\text{N}-\text{NH}-$ ga o'tadi.

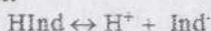
Organik birikmalarning rangiga ularning molekularida yana bir – auksoxrom deb nomlangan gruppalarining bo'lishi ta'sir qiladi.

Auksoxrom gruppalar ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) ning o'zi rang hosil qilmaydi, xromoforlar bilan birgalikda rangni chuqurlashtiradi.

Indikator rangining o'zgarishi ularning tautomer holatlariga bog'liqligini uzoq vaqt o'rganilib, ion nazariyasi bilan birlashtirildi va bu nazariya ion xromofor nazariyasi deb nom oldi.

19.3. Indikatorlarning rang o'zgartirish sohasi

Indikatorlar kuchsiz organik kislota bo'lganligi uchun massalar ta'siri qonuniga buysunadi:



$$K_{HInd} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

$$[H^+] = K_{HInd} \cdot \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \quad pH = pK - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

bunda $pK = -\lg K$ bo'lib, indikator ko'rsatgich deyiladi. Tekshirishlar shuni ko'rsatdiki, inson ko'zining ranglarni ajratish qobiliyati chegaralangan bo'lib, bir rang ikkinchisidan $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} \geq 10$ bo'lgandagina indikatorning molekulyar holatdagi rangini, $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} \leq$

0,1 bo'lganda esa ion holdagi rangini sezishi mumkin:

$$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = \frac{[H^+]}{K_{HInd}} = 10 \text{ bo'lsa}$$

$$-\lg[H^+] = -\lg K - 1 \quad pH_{\text{quyi chegara}} = pK_{HInd} - 1$$

$$\frac{[H^+]}{[K_{HInd}]} = 0.1 \quad \text{bo'lsa} \quad -\lg[H^+] = -\lg K + 1 \quad pH_{\text{yuqori chegara}} = pK_{HInd} + 1$$

Titrlash vaqtida indikator rangining keskin o'zgargan nuqtasi, ya'ni titrlashning oxirgi nuqtasidagi pH ning qiymati titrlash ko'rsatkichi deyiladi va pT bilan belgilanadi. Ko'pchilik indikatorlar uchun $pT = pK_{HInd} \pm 0,3$ ga to'g'ri keladi.

Titrlashda indikatorni to'g'ri tanlash kerak. Misol uchun 0,1 n CH_3COOH 0,1000 n $NaOH$ bilan titrlansa, reaksiya oxirida eritmalarining konsentratsiyasi 2 baravar kamayadi ($C = 0,0500$ mol/l).



$$[H^+] = \frac{\sqrt{K_{H_2O} \cdot K_{k-2a}}}{\sqrt{C_{nc}}} = \frac{\sqrt{10^{-14} \cdot 1.8 \cdot 10^{-5}}}{\sqrt{0.05}} = 1.9 \cdot 10^{-9}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 1.9 \cdot 10^{-9} = 9 - 0.3 = 8.7$$

demak, mos indikator fenolftalein.

0,1000 n Na_2CO_3 ni 0,1000 n HCl bilan titrlasak, eritmada pH H_2CO_3 ning konsentratsiyasi bilan aniqlanadi. Reaksiya oxirida

$$[H_2CO_3] = 0,05 \text{ yoki } 0,025 \text{ mol/l. } K = 4 \cdot 10^{-7}$$

$$[H^+] = \frac{\sqrt{10^{-14} \cdot 4 \cdot 10^{-7}}}{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-2}}} = 4 \cdot 10^{-10} \quad pH = -\lg 4 \cdot 10^{-10} = 9,4, \text{ bunda ham mos}$$

indikator fenolftalein ekan.

Indikatorlarning rang o'zgartirish sohasi haroratga ham bog'liq. Quyida ko'p ishlatiladigan indikatorlarning pT qiymatlari keltirilgan:

Indikatorlar	pT	18°C	100°C
Metiloranj	4,0	3,1-4,4	2,5-3,7
metil qizili	5,5	4,2-6,3	4,0-6,0
Fenolftalein	9,0	8,0-10,0	8,1-9,0
Timolftalein	9,5	9,3-10,5	8,7-9,5
Lakmus	7,0	5,0-8,0	5,2-7,6

19.4. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. Kislota-asosli titrlashning mohiyati nimadan iborat?
2. Kislota-asosli metod bilan qanday moddalarning miqdorini aniqlash mumkin?
3. Qanday moddalarga indikatorlar deyiladi? Ular nima uchun ishlatiladi?
4. Indikatorlarning ion nazariyasi rangning o'zgarishini qanday tushuntiradi?
5. Xromofor nazariyaning mohiyati nimada? Auksoxromlar nima? Qanday auksoxrom guruhlarni bilasiz?
6. Neytral va ekvivalent nuqtaning farqi bormi?
7. Nima uchun titrlash vaqtida indikatorni ko'p olib bo'lmaydi?
8. Qaysi hollarda ekvivalent nuqta $pH=7$ da bo'ladi? Va qaysi hollarda ekvivalent nuqta $pH>7$ va $pH<7$ da bo'ladi?
9. Atsidimetriya va alkalimetriya usullari qanday sohalarida qo'llaniladi?

10. Suvda va suvsiz eritmalarda titrlash jarayonlari qanday tenglamalar bilan ifodalanadi?

11. Titrlash jarayonida pH qiymatining o'zgarishini qanday baholash mumkin?

12. Indikatorlar rangining o'zgarishini qanday tushuntirish mumkin?

13. Indikatorlarning ion, xromofor, ion-xromofor nazariyalarining mohiyati nimada?

14. Indikatorlarning rang o'zgarish sohasi qanday aniqlanadi?

15. Indikator tanlash nimaga asoslangan?

16. 1,9876 g texnik bura 100,0 ml hajmli kolbada eritildi va hosil bo'lgan 100 ml eritmadan 25,00 ml olib titrlanganda, 20,75 ml HCl ($T_{\text{HCl}/\text{NaOH}}=0,003696$ g/ml) sarflandi. Olingan namunadagi $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ning massa ulushini toping.

17. 200,0 ml hajmli o'lchov kolbasida 15,00 ml HCl va H_3PO_4 aralashmasi eritildi. Hosil bo'lgan eritmadan 25 ml olib metiloranj ishtirokida titrlanganda, 0,1000 M natriy gidroksid eritmasidan 14,56 ml sarflandi. Shuncha hajmli namunani fenoltalein ishtirokida titrlaganda, shu ishqor eritmasidan 26,76 ml sarflandi. Olingan aralashma tarkibidagi kislotalarning massalarini toping.

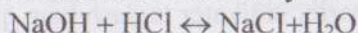
20. KISLOTA-ASOSLI TITRLASH METODLARIDA TITRLASH EGRILARI VA INDIKATOR XATOLARI

Tayanch iboralar: titrlash egrisini hisoblash, egri chiziqlarning asoslanishi, titrlash sakramasi, indikatorlarni tanlash, vodorod xato, gidroksil xato, kislota (H_{an}) xatosi, asos xatosi ($MeOH$). titrlash vaqtida indikatorlarni tanlash, analizda indikatorlarning rangini o'zgartirishi. vodorod xatosi, gidroksil xato, kislota xatosi, ishqor xatosi.

20.1.Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash

Aniqlanayotgan modda eritmasiga sekin-asta titrant qo'shilganda pH o'zgarib borishining grafik ifodasi *titrlash egrisi* deyiladi. Titrlash egrisi indikatorni to'g'ri tanlash uchun hisoblab chiqiladi.

Kuchli asosni kuchli kislota bilan titrlaylik:



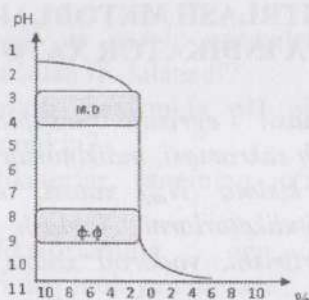
NaOH va HCl eritmalarining hajmi 100 ml, ikkalasining ham konsentratsiyasi 0,1000 n bo'lsin va titrlash davomida eritma hajmining ortishini hisobga olmaylik (20.1-jadval va 20.1-rasm).

20.1-jadval

Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash

Quyilgan 0,1 n NaOH	pH ni aniqlovchi elektrolit	pK ni hisoblash formulasi	pH
0	0,1000 n HCl	$pH = -\lg C_{HCl}$	1
90	0,0100 n HCl	$pH = -\lg C_{HCl}$	2
99,0	0,0010 n HCl	$pH = -\lg C_{HCl}$	3
99,9	0,0001 n HCl	$pH = -\lg C_{HCl}$	4
100,0		$pH = pOH$	7
100,1	0,0001 n NaOH	$pH = 14 - \lg C_{NaOH}$	10
101	0,0010 n NaOH	$pH = 14 - \lg C_{NaOH}$	11
110	0,0100 n NaOH	$pH = 14 - \lg C_{NaOH}$	12

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, titrlash boshlanishida eritmada pH sekin, ekvivalent nuqtaga yaqinlashgan sari tezroq o'zgarib boradi va nihoyat ekvivalent nuqtada keskin o'zgarib ketadi.



**20.1-rasm. Kuchli
kuchli kislotani asos
bilan titrlash egrisi**

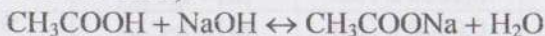
Eritmaning konsentratsiyasiga (ya'ni pH iga) qarab egri chiziqning keskin o'zgargan chegarasi *titrlash sakramasi* deyiladi. Eritmalarning konsentratsiyalari katta bo'lsa, titrlash sakramasi ham katta bo'ladi. Tanlangan indikatorning rang o'zgartirish sohasi shu sakrama oralig'ida bo'lishi kerak.

Sakrama katta bo'lsa, indikator tanlash osonlashadi. Eritma konsentratsiyalari kichik bo'lsa, titrlash sakramasi ham kichiklashadi, binobarin, indikator tanlash ham qiyinlashadi.

Kislotaning konsentratsiyasi $C > 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l bo'lsa, indikator yordamida titrlash mumkin. Aks holda ekvivalent nuqta indikator yordamida emas, faqat fizik-kimyoviy metodlar bilan aniqlanadi.

20.2. Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlash

CH_3COOH ni NaOH bilan titrlaylik. Eritmalarning konsentratsiyalari 0,1 n, hajmi 100 ml deb va hisoblashni osonlashtirish uchun eritmaning hajmi o'zgarmaydi deb olamiz (20.2-jadval va 20.2- rasm).



Titrlash boshlanmasdan oldin $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{k-ls} \cdot C_{k-ls}}$ formulasi bilan hisoblanadi. Titrlash boshlangach, eritmada bufer sistema hosil bo'ladi va ekvivalent nuqtagacha bufer sistemalarda $[\text{H}^+]$ ni hisoblash formulasi va ekvivalent nuqtada gidrolizni hisobga olib

$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{k-ls}}{C_{ne}}}$ formulasi bilan va nihoyat undan so'ng ortiqcha qo'shilgan ishqorning konsentratsiyasi bilan hisoblanadi.

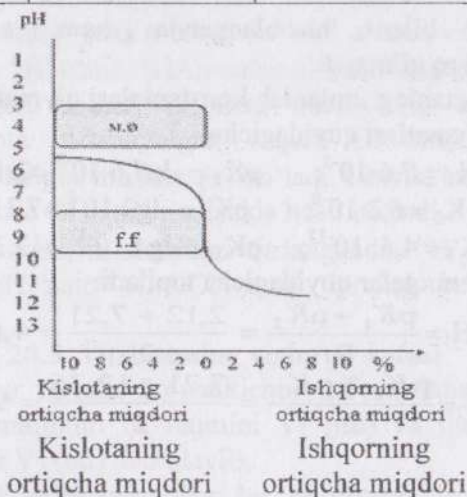
Bu titrlash egrisini HCl ni titrlash egrisi bilan solishtirsak ekvivalent nuqta neytral muhitda emas, ishqoriy sharoitda bo'ladi. Titrlash sakramasi HCl ni titrlashga qaraganda ancha kichik va

nihojat ekvivalent nuqtani aniqlash uchun ko'p ishlatiladigan indikatorlardan faqat fenolftaleingina to'g'ri keladi. Kuchsiz kislotani titrlashda $S_{k-ta} \cdot K_{k-ta} \geq 10^{-9}$ dan kam bo'lsa, indikator bilan titrlab bo'lmaydi.

20.2-jadval

Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlash

0,1 n ishqor eritmasidan qo'shilgan ishqor (titrlangan CH_3COOH %)	pH ni aniqlovchi elektrolit	pK ni hisoblash formulasi	pH
0	0,1 n CH_3COOH	$pH = pK_{k-ta} - 1/2 \lg C_{k-ta}$	2,9
9	$CH_3COOH + CH_3COONa$	$pH = pK_{k-ta} - \lg C_{k-ta} / C_{tuz}$	3,75
90	$CH_3COOH + CH_3COONa$	$pH = pK_{k-ta} - \lg C_{k-ta} / C_{tuz}$	3,8
99	$CH_3COOH + CH_3COONa$	$pH = pK_{k-ta} - \lg C_{k-ta} / C_{tuz}$	5,72
99,9	$CH_3COONa + CH_3COONa$	$pH = pK_{k-ta} - \lg C_{k-ta} / C_{tuz}$	7,76
100	CH_3COONa	$pH = 7 + pK_{k-ta} + \lg C_{tuz}$ $pH = pK_{H_2O} + pK_{kislotasi} - pC_{tuz}$	8,86
100,1	NaOH	$PH = 14 - POH$	10,0



20.2-rasm. Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlash egrisi

20.3. Ikki asosli kislotalarni kuchli asos bilan titrlash

Ikki asosli kislotalarni titrlasak, titrlash sakramasi 50 % titrlanganda birinchi va 100 % titrlanganda, ikkinchi sakrama hosil bo'lishi kerak.

50 % kislota titrlanganda titrlash sakramasining hosil bo'lishi uchun 2 shart bajarilishi kerak:

$$1) C_{k-ta} K_1 > 10^{-9}$$

$$2) K_1 : K_2 \geq 10^4.$$

100 % titrlaganda sakramaning hosil bo'lishi uchun

$$C_{k-ta} K_2 \geq 10^{-9} \text{ bo'lishi kerak.}$$

Agar eritmada ikki kuchsiz kislota aralashmasi bo'lsa, ularning dissotsilanish konstantalari keskin farq qilsa, ya'ni $C_1 K_1 / C_2 K_2 \geq 10^4$ bo'lsa, ularni ketma-ket alohida titrlash mumkin. Bu shart bajarilmasa, ikkalasi baravar titrlanaveradi.

Ko'p asosli kislotalarda $[H^+]$ ni hisoblashda, odatda uni bir asosli deb qaralaveradi, chunki keyingi bosqichlarda ionlanish kichik bo'lganligidan u hisobga olinmaydi. Misol uchun H_3PO_4 da vodorod ionining konsentratsiyasi $[H^+] = \sqrt{K_{H_3PO_4} \cdot C_{H_3PO_4}}$ deb qarash mumkin.

Agar $[H^+]$ fosfat kislota aniq

$$[H^+] = \sqrt{(K_{H_3PO_4} + K_{H_2PO_4^-} + K_{HPO_4^{2-}}) \cdot C_{H_3PO_4}}$$

formulasi bilan hisoblanganda ham soddalashtirilgan hisoblashdan farq qilmaydi.

Fosfat kislotalarning ionlanish konstantalari qiymati va ularga mos keluvchi pK qiymatlari quyidagicha:

$$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}; \quad pK_1 = -\lg 7,6 \cdot 10^{-3} = 2,12$$

$$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}; \quad pK_2 = -\lg 6,2 \cdot 10^{-8} = 7,21$$

$$K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}; \quad pK_3 = -\lg 4,4 \cdot 10^{-13} = 12,36$$

Ekvivalent nuqtalar quyidagicha topiladi:

$$pH_1 = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,12 + 7,21}{2} = 4,66$$

$$pH_2 = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7,21 + 12,36}{2} = 9,78$$

Uchinchi ekvivalent nuqtada pH ning qiymatini kuchsiz kislota va kuchli asos uchun chiqarilgan $pH_3 = pK_{H_2O} + \frac{1}{2}pK_3 + \frac{1}{2}\lg C_{mys}$

formula bilan hisoblash mumkin. $pH_3 = 7 + \frac{12,36}{2} + \frac{1}{2}\lg 0,1 = 12,68$

Bunda I ekvivalent nuqta ($pH = 4,6$), metiloranjning ($pH = 3,1-4,4$), ikkinchisi ($pH = 9,78$) fenoltaleinning rang o'zgartirish sohasiga to'g'ri keladi ($pH 8-10$).

20.4. Titrlashning indikator xatolari

Titrlashning oxirgi nuqtasini ko'rsatuvchi pT qiymati eritmaning ekvivalent nuqtasidagi pH ga to'g'ri kelavermaydi. Natijada ekvivalent nuqtada kislota yoki ishqorning miqdori ortib qoladi.

Ekvivalent nuqtada indikatorning pT si, ekvivalent nuqtadagi pH ning qiymatidan kichik bo'lsa, kislota ortiqcha quyilgan bo'lib, indikatorning vodorod xatosi yoki "H⁺- xato" deb ataladi. Aksincha, ekvivalent nuqtadan pT katta bo'lsa, OH⁻ ioni ko'proq quyilgan bo'ladi va u gidroksil xato yoki "OH⁻- xato" deyiladi.

Agar kuchsiz kislota yoki asos titrlanayotgan bo'lsa, ular kam dissotsiyalangan uchun "kislota xatosi" yoki "HAn -xato" va tegishli "ishqor xatosi", "OH⁻ xato" deyiladi.

Xatoning manfiy yoki musbat bo'lishi ahamiyatlidir. Kislotani titrlanayotganda "H⁺-xato" (HAn-xato) qilinsa, kislotaning bir qismi titrlanmay qolgan bo'ladi va xato manfiy (-) belgili bo'ladi. Aksincha, kislota titrlanayotgan vaqtda OH-xato (MeOH-xato) olinsa, xatoning belgisi musbat (+) bo'ladi. Chunki bu xato eritmaga qo'shilgan ortiqcha OH⁻ ioni natijasida hosil bo'ladi.

Ishqor yoki kuchsiz asoslarni titrlanganda, "H⁺- xato" (HAn-xato) yoki "OH⁻ xato" (MeOH-xato) larning belgilari teskari bo'ladi.

20.5. Titrlashning vodorod xatosi

Indikatorning titrlash ko'rsatkichini pT, titrlanayotgan kuchli kislotaning normalligini N, hajmini V₁ (ml) va titrlash oxiridagi umumiy hajmini V₂ (ml) deb olaylik.

N normallik eritmaning har bir millilitrida N:1000 gr. ekv kislota bo'ladi. Demak, titrlash uchun NV₁ 0:1000 gramin-

ekvivalent miqdorda kislota olingan bo'lsa, eritmada shuncha g-ion $[H^+]$ bo'ladi. Titrlanmay qolgan H^+ ning g-ionlarini hisoblaylik:

Ma'lumki, titrlash indikatorning pT siga teng bo'lgan pH da tugaydi. Masalan, metiloranj uchun pT=4, fenoltalein uchun esa, pT=9 va hokazo.

$pH = -\lg[H^+]$ bo'lganligidan ko'rsatilgan indikatorlar uchun $[H^+] = 10^{-4}$ va $[H^+] = 10^{-9}$ g-ion/l ga teng bo'ladi.

Ko'rinib turibdiki, titrlanmay qolgan $[H^+]$ ioni $[H^+] = 10^{-pT}$ g-ion/l. Titrlash oxirida eritmaning hajmi V_2 bo'lgani uchun $[H^+] = \frac{10^{-pT}}{1000}$ bo'ladi va bu titrlash uchun olingan kislotaning necha foizini tashkil etishini hisoblash mumkin:

$$\begin{aligned} \frac{NV_1/1000}{10^{-pT} \cdot V_2 / 1000} & \text{-----} 100\%; \\ & \text{-----} x\%; \\ x = [H^+]_{\text{xato}} &= \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{NV_1} \cdot 100\% \end{aligned}$$

20.6. Titrlashning gidroksil xatosi

Titrlash uchun hammasi bo'lib, NV_1 g-ion ishqor olingan. Titrlash $pOH = 14 - pT$ da tamom bo'ladi.

$[OH^-] = 10^{-(14-pT)}$ va V_2 ml eritmada $[OH^-] = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{1000}$ qoladi.

$$\begin{aligned} \frac{NV_1/1000}{10^{-pT} \cdot V_2 / 1000} & \text{-----} 100\%; \\ & \text{-----} x\%; \\ x = [OH^-]_{\text{xato}} &= \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{NV_1} \cdot 100\% \end{aligned}$$

20.7. Titrlashning kislota xatosi

Titrlash tamom bo'lganida eritmadagi kuchsiz kislotaning (HAn) titrlanmay qolgan qismini hisoblash uchun kislotaning ionlanish konstantasini topamiz:

$$K_{HAn} = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]}; \quad \text{bundan} \quad \frac{[HAn]}{[An^-]} = \frac{[H^+]}{K_{HAn}}$$

Kislota kuchsiz bo'lgani va tuz ishtirokida yana ham kam dissotsilanishini hisobga olsak, $[HAN] \approx S_{k-ta}$ deb olish mumkin 1 mol kislota 1 mol tuz hosil qiladi. Shuning uchun, $[An^-] \approx C_{tuz}$ deb olsak ham bo'ladi. Demak, $[HAN]: [An^-]$ nisbatdan titrlanmagan qismning titrlangan qismiga nisbatan deb qarash mumkin:

$$[H^+] = 10^{-pT} K_{HAN} = 10^{-pK} \text{ desak, } HAN_{xato} = \frac{\text{titrlanmagan kislota}}{\text{titrlangan kislota}} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}}$$

bundan $HAN_{xato} = 10^{pK-pT}$.

Agar indikator xatosi 0,1% dan, ya'ni titrlanmagan kislotaning miqdori umumiy titrlangan kislotaning miqdoridan (0,001 qismidan) oshmasin deyilsa, $10^{pK-pT} \leq 10^{-3}$ yoki $pT \geq pK+3$ bo'lishi kerak.

Misol uchun CH_3COOH ni ($pK=4,76$) titrlash uchun M.O ($pT=4$), metil qizili ($pT=5,5$) va lakmusni ($pT=7$) indikator sifatida ishlatib bo'lmaydi, ya'ni indikator ko'rsatkich $pT \geq 7,76$ bo'lishi kerak. Faqat fenoltalein ($pT=9$) qo'llanishi mumkin.

20.8. Titrlashning ishqor xatosi

$$\frac{[Me^+][OH^-]}{[MeOH]} = K_{asos} \quad \frac{[MeOH]}{[Me^+]} = \frac{[OH^-]}{K_{asos}}$$

Bunda ham xatoning 0,1% dan oshmasligi uchun $[MeOH] < 10^{-3}$ va $pK + pT - 14 \leq -3$ yoki $pT \leq 11 - pK$ bo'lishi kerak.

Masalan, NH_4OH ($pK=4,76$) ni titrlash uchun $pT \leq 6,24$ bo'lgan indikatorlardan foydalanish kerak. Demak, fenoltalein ($pT=9$) va lakmus ($pT=7$) to'g'ri kelmaydi, ya'ni metiloranj ($pT=4$), metil qizil ($pT=5,5$) ishlatish mumkin.

20.9. Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar

1. Tarkibida a) $2 \cdot 10^{-4}$ g-ion/l H^+ ; b) 0,008g-ion/l OH^- bo'lgan eritmalarda pH nechaga teng? Javob: a) 3,7 b) 11,9

2. pH i 3,61 ga teng bo'lgan 0,003500 n sirka kislotaning ionlanish konstantasi nechaga teng? $K=1,74 \cdot 10^{-5}$.

3. Titrlash egrilari nima uchun kerak? Tushuntiring.

4. Titrlash sakramasi nimaga kerak va u qanday omillarga bog'liq?

5. Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlashda egri chiziqning avval sekin, so'ngra ekvivalent nuqtaga yaqinlashganda tezlashib ketishini tushuntiring.

6. Ikki asosli kislotalarni titrlashda 2 ta sakrama chiqishi uchun qanday shartlar bajarilishi kerak?

7. Kislota-asosli titrlash metodida ishlatiladigan qanday indikatorlarni bilasiz?

8. Indikatorning ko'rsatgichi pT ga qanday omillar ta'sir etadi?

9. Aralash indikatorlar deb qanday moddalarga aytiladi? Misol keltiring.

10. Indikatorlarning o'zgarish sohasi qanday aniqlanadi?

11. Indikator tanlash nimaga asoslangan?

12. Titrlash xatosi nimaga bog'liq va uning qanday turlari bor?

13. 500 ml hajmli o'lchov kolbasida zichligi 1,190 g/ml bo'lgan xlorid kislota eritmasidan 25,00 ml solinib, uning hajmi kolbaning belgisiga yetkazildi. Olingan eritmaning 20,00 ml ni titrlash uchun titri 0,02186 bo'lgan natriy ishqori eritmasidan 26,36 ml sarflandi. Dastlabki kislotaning normalligi va massa ulushi topilsin.

14. 25,00 ml nitrat kislota eritmasining titrini aniqlash uchun unga 0,09565 N 24,85 ml kaliy ishqori eritmasi qo'shildi. Ortiqcha miqdor ishqorni titrlash uchun 0,5800 ml sulfat kislota eritmasi ($K=1,2450$, 0,05 N) sarflandi. Nitrat kislota eritmasining normalligi, titri va kaliy gidroksid bo'yicha titri topilsin.

15. 7,0865 g bug'doy uni Keldal usuli yordamida ishlanganda, undagi azotdan hosil bo'lgan ammiak kaliy ishqori bo'yicha titri 0,02264 bo'lgan sulfat kislotaning 100,00 ml da yuttirildi. Ammiak yuttirilgandan so'ng eritmaning hajmi suv bilan 200,0 ml ga yetkazildi. Hosil bo'lgan eritmaning 20,00 ml ni titrlash uchun

0,1056 N kaliy ishqori eritmasidan 19,68 ml sarflandi. Undagi azotning massa ulushini hisoblang.

16. 0,01000 n HCl bilan 0,01000 n NaOH ni titrlash egrisini hisoblang.

17. Titrlash ko'rsatgichi pT nima? Indikatorlarda titrlash ko'rsatgichi qanday aniqlanadi?

18. Kuchli va kuchsiz kislotalarni ishqorlar eritmalari bilan titrlash egri chiziqlari qanday hosil qilinadi?

19. Titrlash egri chiziqlariga qanday omillar ta'sir qiladi?

20. Titrlash sakramasi nima?

21. Titrlashning indikator xatosi nimaga bog'liq va uning qanday turlari bor?

22. 500,0 ml eritmada 3,2346 g Na_2CO_3 bor. Shu eritmaning titri, normalligi, HCl bo'yicha titri topilsin.

23. 500 ml 0,2000 N HCl eritmasiga titri 0,00360 g/ml bo'lgan HCl eritmasi qo'shilganda, hosil bo'lgan eritmaning titri va normalligi topilsin.

24. Agar KOH ning 20 ml eritmasini titrlash uchun titri 0,002698 g/ml bo'lgan xlorid kislota eritmasidan 21,56 ml sarflangan bo'lsa, KOH eritmasining normalligi va titri qanday bo'lgan?

25. 0,150 M HCl eritmasini 0,2000 M NaOH eritmasi bilan titrlash egri chizig'ini tuzing va titrlash uchun indikator tanlang. Titrlashning pH sakramasini aniqlang.

21. OKSIDLANISH – QAYTARILISH METODLARIDA MUVOZANAT

Tayanch iboralar: Oksidlanish–qaytarilish metodlarida reaksiya tezligi, muvozanat konstantasi, reaksiyaning miqdoran oxirigacha borish mezonlari, oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarida ishlatiladigan indikatorlar, indikatorlarni kislotada asosli titrlash indikatorlaridan farqi, qaytar va qaytmas indikatorlar.

21.1. Asosiy oksidlovchi va qaytaruvchilar

Oksidlanish va qaytarilish metodlarida ionlarning elektron olishi va berishi bilan bog'liq bo'lgan reaksiyalar qo'llanadi. Modda elektron bersa qaytaruvchi, elektron olsa oksidlovchi bo'ladi. Har ikki reaksiya bir vaqtning o'zida boradi.

Standart eritmalar sifatida kuchli (yoki o'rtacha kuchli) oksidlovchilar yoki qaytaruvchilarning eritmaları ishlatiladi

Oksidlovchilar: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaBiO_3 , PbO_2 , H_2O_2 (ishqoriy muhitda), Fe^{3+} , I_2 va boshqalar.

Qaytaruvchilar: SnCl_2 , Cr^{2+} , H_2O_2 (kislotali muhitda), Ti^{3+} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_3AsO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, askorbin kislotasi va boshqalar.

Metodning nomi ishlatiladigan ishchi eritmaning nomi bilan ataladi. (masalan, permanganatometriya, xromatometriya, tserimetriya, askorbinometriya, iodometriya va h.k.). Bu metodda ishlatiladigan reaksiyalar tez va stexiometrik ravishda borishi kerak.

Indikator sifatida eritmaning oksidlash potensialiga qarab rangini o'zgartiradigan organik bo'yoqlar ishlatiladi. Reaktivning ortiqcha miqdori bilan indikatorning rangi o'zgarsa, ularga maxsus indikatorlar deyiladi.

Oksidlanish va qaytarilish metodlari bilan:

1) yaxshi eriydigan, yomon eriydigan, uchuvchan, kuchli va kuchsiz qaytaruvchilar va oksidlovchilarni aniqlash mumkin.

2) oksidlovchi yoki qaytaruvchilar bilan yomon eriydigan birikmalarni hosil qiluvchi (BaCrO_4 , Ag_2CrO_4) ionlarning barchasini aniqlash mumkin.

Tez, stexiometrik ravishda reaksiyaga kiruvchi oksidlovchilar va qaytaruvchilar bevosita metod bilan, qiyin eriydigan kuchsiz oksidlovchilar va qaytaruvchilar esa qaytaruvchilar yoki

oksidlovchilar bilan qiyin eriydigan birikmalar hosil qiluvchi ionlar o'rin almashish metodi bilan aniqlanadi (bilvosita metod).

Ba'zan elementlar aralash holda (Sn^{4+} , Sn^{2+} , va Fe^{3+} , Fe^{2+} ...) bo'lishi mumkin. Bu holda aniqlanuvchi ionning qaysi holda aniqlanishi qulay bo'lsa, shu holga o'tkazib olinadi, ya'ni dastlabki ishlov beriladi. Bunda:

1) mumkin qadar kuchli oksidlovchilar yoki qaytaruvchilardan foydalanish kerak;

2) ishlov beruvchi reagentning ortiqcha miqdori osonlik bilan yo'qotilishi kerak.

Ko'pincha moddalarni qaytarish uchun metall amalgamalaridan foydalaniladi.

21.2. Oksidlanish–qaytarilish metodlarining nazariy asoslari

Oksidlovchi yoki qaytaruvchining kuchi quyidagilarga bog'liq bo'ladi.

1) ionlarning tabiati va eritmadagi konsentratsisi;

2) eritmadagi $[\text{H}^+]$ ion konsentratsiyasi, ya'ni pH;

Z) reaksiyaning borish harorati;

4) oksidlovchi yoki qaytaruvchi hosil qilgan mahsulotning konsentratsiyasi.

Shuning uchun oksidlovchi va qaytaruvchining o'zi (MnO_4^- , Fe^{3+}) emas, ularning jufti ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) haqida fikr yuritish kerak.

Har bir juftning Oksidlanish–qaytarilish potentsiali (E) uning oksidlangan va qaytarilgan shakllarining konsentratsiyalari bilan bog'liq, bu Nernst tenglamasi bilan ifodalanadi.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

bu yerda E^0 – berilgan juftning oksidlash potentsiali; R – gaz doimiysi (8,313 Joul/mol.grad.); T – absolyut harorat, $^{\circ}\text{K}$; F – Faradey soni – 96500 kulon; n – olingan yoki berilgan elektronlar soni.

Raqamlar qiymatlarini o'rniga qo'yib, natural logarifmni o'nli logarifmga aylantirsak, 20 $^{\circ}\text{C}$ uchun tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}; \quad E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]};$$

E ni qanday usul bilan o'zgartirish mumkin? Buning uchun oksidlangan, qaytarilgan shakllarning konsentratsiyalari va eritmaning muhitini o'zgartirish kerak. Undan tashqari, kompleks hosil qilish reaksiyalari va cho'ktirish metodlaridan foydalanish mumkin. Oksidlovchining elektron olib qaytarilishi bosqich bilan borishi mumkin.

Misol: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ (21.1) reaksiyada $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ ga kelyapti. $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51$ V.

Biz bu yerda moddaning boshlang'ich (Mn^{+7}) va reaksiyaning oxiridagi oksidlanish darajasini olyapmiz. Xolbuki, bu reaksiyada bir necha oraliq potentsiallar $Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+6} \rightarrow Mn^{+5} \rightarrow Mn^{+4} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ bo'lishi mumkin.

Natijada, MnO_4^-/MnO_4^{2-} , MnO_4^-/Mn^{3+} , Mn^{3+}/Mn^{2+} kabi oraliq potentsiallar hosil bo'ladi. Shuning uchun potentsial (21.1) formula uchun hisoblanganidan kam chiqadi.

Kompleksning hosil bo'lishi potentsialga qanday ta'sir etishini ko'rib chiqaylik:

$Ox + ne = red$; $Ox + pX = Ox(X)_p$; $red + pX = red(X)_p$, bu yerda X – kompleks hosil qiluvchi ligand.

[Ox] va [red] ni o'rniga qo'ysak,

$$K_1 = \frac{[Ox][X]^p}{[Ox(X)_p]} = \frac{[Ox][X]^p}{C_{Ox}} \quad \frac{K_1 C_{Ox}}{[X]^p} = [Ox]$$

$$K_2 = \frac{[red][X]^p}{[red(X)_p]} = \frac{[red][X]^p}{C_{red}} \quad \frac{K_2 C_{red}}{[X]^p} = [red]$$

[Ox] va [red] ni o'rniga qo'ysak:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_1 C_{Ox}}{K_2 C_{red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_1}{K_2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{red}}$$

kompleks hosil bo'lgach:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{red}} \quad (E^0 \text{ o'rniga } E^0 \text{ qo'yildi})$$

bu shartli (formal) oksidlash potentsiali deyiladi.

$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ v}$ (formal) potentsiali deyiladi. Eritmaga F^- ioni qo'shilsa, $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,40 \text{ v}$ ga teng bo'lib qoladi. Chunki F^- ion Fe^{3+} ni kompleksga $[\text{FeF}_6]^{3-}$ bog'laydi. Agar eritmaga fenantrolin qo'shilsa, u vaqtda Fe^{2+} kompleksga bog'lanadi va $E^0 = 1,12 \text{ v}$ ga teng, H_3PO_4 qo'shilsa, $E^0 = 0,41 \text{ v}$ bo'lib qoladi.

Agar eritmaga CN^- ionini qo'shsak, bunda yangi juft $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ hosil bo'ladi va $E^0 = 0,40 \text{ v}$ ga teng bo'ladi. $\text{Ye}^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,84 \text{ v}$. Eritmaga CN^- ion qo'shilsa, $E^0[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} = 0,83 \text{ v}$ ga teng bo'lib qoladi. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ga qaraganda kobalt potentsialning keskin o'zgarishi ($1,84\text{v} \rightarrow 0,83 \text{ v}$) kobaltning $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ga qaraganda kuchli elektr manfiyligidir.

E^0 ma'lum bo'lsa, reaksiya ketadimi-yo'qmi va miqdoriy jihatdan to'la boradimi, oldindan aytish mumkin bo'ladi. Buning uchun reaksiyaning muvozanat konstantasi ni hisoblash kerak.

21.3. Oksidlanish–qaytarilish metodlarida muvozanat konstantasi

Reaksiyaning muvozanat konstantasi (K_{muv}) 0 dan ∞ gacha bo'lishi mumkin. K_{muv} birga yaqin bo'lsa, reaksiya amalda ketmaydi. Uning qiymati qancha katta bo'lsa, reaksiya shuncha o'ng tomonga suriladi.

Ushbu reaksiyani olaylik: $b\text{ox}_1 + a\text{red}_2 \rightleftharpoons b\text{red}_1 + a\text{ox}_2$ (21.2)

Bu reaksiyaning muvozanat konstantasi

$$K_{\text{ox}} = \frac{[\text{red}_1]^b [\text{ox}_2]^a}{[\text{ox}_1]^b [\text{red}_2]^a} = K_{\text{muv}} \quad (21.3)$$

Reaksiya (21.2) ni 2 ta yarim reaksiya holida yozaylik:

$b\text{ox}_1 + n\text{e} = b\text{red}_1$

$a\text{ox}_2 + n\text{e} = a\text{red}_2$

Bu reaksiyalar uchun Nernst tenglamasini yozamiz:

$$E_1 = E^{01} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{ox}_1]^b}{[\text{red}_1]^b}$$

$$E_2 = E^{02} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{ox}_2]^a}{[\text{red}_2]^a}$$

Muvozanat vaqtida $E_1 = E_2$, shuning uchun

$$E^{01} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_1]^b}{[red_1]^b} = E^{02} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_2]^a}{[red_2]^a} \quad bundan$$

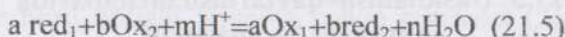
$$\frac{[E^{01} - E^{02}]n}{0,059} = \lg \frac{[red_1]^b [Ox_2]^a}{[Ox_1]^b [red_2]^a} \quad (21.4)$$

21.4 tenglamada logarifm ostidagi qiymat K_{muv} ga teng. Shuning uchun

$$\lg K_{Ox} = \frac{[E^{01} - E^{02}]n}{0,059}$$

Demak, $E^{01} - E^{02}$ qanchalik katta farq qilsa, K_{muv} shuncha katta bo'ladi va reaksiya oxirigacha boradi.

21.4. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining oxirigacha borish mezon



$$\begin{aligned} [\text{red}_1]_{\text{boshl}} &= C_0 & [\text{red}_1]_{Ox} / [Ox_1]_{Ox} &= a/b \\ [\text{red}_2]_{\text{oxirgi}} &= 10^{-3} C_0 & 10^{-3} C_0 / [Ox_1]_{Ox} &= a/b \\ & & [Ox_1]_{Ox} &= \frac{b}{a} 10^{-3} C_0 \end{aligned}$$

chunki 0,1% xatosiz bo'lmaydi.

$$[Ox_1]_{Ox} = C_0$$

$$[\text{red}_2]_{Ox} = \frac{b}{a} C_0$$

0,999~1 oxirgi ekv. nuqta

$$E_{Ox} = E^{01} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_1]^a}{[\text{red}_1]^a}$$

$$E_{Ox} = E^{02} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_2]^b}{[\text{red}_2]^b}$$

$E^{02} - E^{01} = 0$ ni tenglama (21.5) ga qo'ysak:

$$E^0 = E^{02} - E^{01} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_2]^b [\text{red}_1]^a}{[\text{red}_2]^b [Ox_1]^a}$$

$$E_{02} - E_{01} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[red_2]^b [Ox_1]^a}{[Ox_2]^b [red_1]^a [H^+]^m}$$

$$E^{02} - E^{01} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{\left[\frac{b}{a} C_0\right]^b [C_0]^a}{\left[\frac{b}{a} 10^{-3} C_0\right]^b [C_0 10^{-3}]^a [H^+]^m}$$

ba'zi bir o'zgartirishlardan so'ng:

$$E^{02} - E^{01} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{10^{-3b} \cdot 10^{-3a} \cdot [H^+]^m}$$

$$E^{02} - E^{01} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{10^{3(a+b)}}{[H^+]^m}$$

bundan

$$\frac{(E^{02} - E^{01}) \cdot n}{0,059} = 3(a+b) - m \cdot \lg [H^+] = 3(a+b) + m \cdot (pH)$$

$$\lg K_{\text{sys}} = 3(a+b) + m \cdot (pH)$$

reaksiyaning oxirigacha borish mezoni

$$E^{02} - E^{01} \geq \frac{[3(a+b) + m(pH)] \cdot 0,059}{n}$$

$$E^{02} - E^{01} \geq \frac{0,17(a+b) + 0,059 \cdot m(pH)}{n}$$

bunda: a – oksidlovchining koeffitsiyenti; b – qaytaruvchining koeffitsiyenti;

m – $[H^+]$ ionning koeffitsiyenti; n – elektronlar soni.

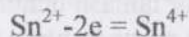
Misol:

1) 1,000 n. HCl muhitida Fe^{3+} ni $SnCl_2$ bilan qaytarish mumkinmi?

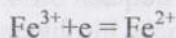
Ma'lumotnomadan

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 \text{ v}$$

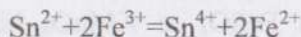
$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15 \text{ v}$$



$$a=1$$



$$b=2$$



$$n=2$$

$$m=0$$

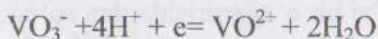
Shartni tekshiramiz: tenglamaning o'ng tomoni

$$\frac{0,17 \cdot 3 + 0}{2} = 0,25 V$$

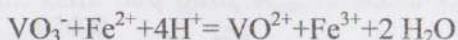
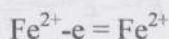
chap tomoni $0,77 - 0,15 = 0,62v$; $0,62 > 0,25$. Demak, reaksiya oxirigacha boradi.

2) Fe^{2+} ni VO_3^- bilan $pH = 2$ da oksidlab bo'ladimi?

$$E_{VO_3^- / VO^{2+}} = 1,2 v$$



$$E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}} = 0,77 v$$



$$a=1$$

$$b=1$$

$$n=1$$

$$m=4$$

$$\text{o'ng tomon : } \frac{0,17 \cdot 2 + 0,059 \cdot 4 \cdot 2}{1} = 0,80 B$$

chap tomon : $1,2 - 0,77 = 0,43 v$ $0,43 < 0,8$ reaksiya oxiriga bormaydi. Faqat sifat tomonidan borishi mumkin.

3) Shu reaksiyada $pH = 0$ bo'lsa, ya'ni $[H^+] = 1,000 \text{ mol/l}$ bo'lsa,

$\text{o'ng tomon} = \frac{0,17 \cdot 2}{1} = 0,34v$; $\text{chap tomon} = 1,2 - 0,77 = 0,43 v$
 $0,43 > 0,34$ reaksiya miqdor jihatdan oxirigacha boradi.

21.5. Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarida titrlash egrilari

Kislota-asosli titrlashda, aniqlanayotgan modda eritmasiga quyilayotgan titrantning hajmiga qarab eritmaning pH i o'zgarar edi. Oksidlanish–qaytarilish metodlarida esa, quyilayotgan titrantning hajmiga qarab potensial o'zgarib boradi.

Titrlash egrilari indikator tanlash uchun juda ahamiyatlidir.

Hisoblashlar ekvivalent nuqtada biroz murakkablashadi. Boshqa vaqt Nernst tenglamasi bo'yicha hisoblanadi.

Kislotali sharoitda $FeSO_4$ ni $KMnO_4$ bilan titrlashning egri chizig'ini hisoblaylik: $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$.

Titrlashning istagan nuqtasida Fe^{3+}/Fe^{2+} va MnO_4^-/Mn^{2+} juftlari bo'ladi.

Potensial E ning qiymatini hisoblash uchun ikkita tenglama bor.

$$E = 0.77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{-3}]}{[Fe^{-2}]} \quad (21.6)$$

$$E = 1.51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{+2}]} \quad (21.7)$$

Titrlash davomida potensialni hisoblash uchun har ikkala tenglamadan foydalanish mumkin. Titrlash vaqtida biz (21.6) tenglamadan foydalansak, har bir titrlashdan keyin Fe^{3+} va Fe^{2+} dar qancha qolganligini bilish oson bo'ladi.

100,0 ml $FeSO_4$ eritmasiga 50, 99,90 ml bir xil normallikdagi $KMnO_4$ eritmasidan qo'shilsa, dastlab 50,0 ml qo'shilganda

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{50}{50} = 0,77 \text{ V}$$

Bizni asosan ekvivalent nuqtaga yaqin qolganda $KMnO_4$ ning 0,10 ml yetishmay qolgan va 0,10 ml ortib ketgan nuqtalari qiziqtiradi.

$$E = 0.77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{99.9}{0.1} = 0.944 \text{ V}$$

100,1 ml $KMnO_4$ quyilganda 100 ml Fe^{2+} bilan reaksiyaga kirishib, 0,1000 ml ortib qoladi, ya'ni $[MnO_4^-]:[Mn^{2+}] = 0,10 : 100$

$$E = 1.51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0.1[H^+]^8}{100}$$

Eritmadagi $[H^+]$ ion konsentratsiyasini 1,0 g-ion/l deb olsak,

$$E = 1.51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-3} = 1.475 \text{ V bo'ladi.}$$

Potensial sakramasi $1,475 - 0,944 = 0,531 \text{ V}$ ga teng bo'ladi.

Endi ekvivalent nuqtada E ning qiymatini hisoblash uchun (21.6) va (21.7) tenglamalarning koeffitsiyentlarini tenglashtiramiz:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$5E = 5 \cdot 1,51 + 0,059 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} \quad (21.8)$$

Reaksiya tenglamasi $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$ dan ko'rinadiki, ekvivalent nuqtada har bir MnO_4^- ioniga $5Fe^{2+}$ to'g'ri kelmoqda

$$[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-] \quad (21.9)$$

$$[Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}] \quad (21.10)$$

Tenglama (21.9) ni (21.10) tenglama ga bo'lsak:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \quad \text{va} \quad \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \cdot \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} = 1$$

bo'ladi. Igl = 0 bo'lganligi uchun (3) tenglamadan

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51$$

$$E = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{6} = 1,387 \text{ B}$$

Demak, oksidlovchi va qaytaruvchi juftlarning potentsiallari E^0_{Ox} va E^0_{red} , ularning koeffitsiyentlarini "a" va "b" desak, ekvivalent nuqtada

$$E = \frac{bE^0_{Ox} + aE^0_{red}}{a + b}$$

0,10 n $FeSO_4$ ni 0,10 n NH_4VO_3 bilan titrlash.

0,10 n $FeSO_4$ eritmasini 0,10 n NH_4VO_3 bilan titrlaymiz. Har ikki eritmaning hajmini 100,0 ml deb olaylik (21.1-jadval va 21.1-rasm).

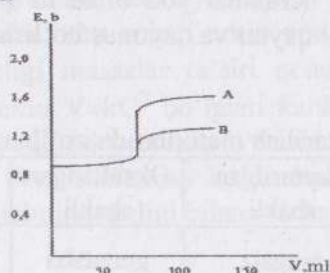
Har xil sistemalarning titrlash natijalari

$\text{Fe}^{2+} + \text{V}^{5+} = \text{Fe}^{3+} + \text{V}^{4+}$ qo'shilgan VO_3^-	Sistemaning potensialini aniqlovchi ionlar konsentratsiyasi nisbati	$E_x = E^\circ + 0,059 \lg \frac{[Ox]}{[red]}$	E
0	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0,01/100 = 10^{-4}$	$0,77 + 0,059 \lg 10^{-4}$	0,53
1,0	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1/100 = 10^{-2}$	$0,77 + 0,059 \lg 10^{-2}$	0,65
9,0	$9:91 = 10^{-1}$	$0,77 + 0,059 \lg 10^{-1}$	0,71
50,0	$50:50 = 1$	$0,77 + 0,059 \lg 1$	0,77
91,0	$91:9 = 10$	$0,77 + 0,059 \lg 10$	0,83
99,0	$99:1 = 100$	$0,77 + 0,059 \lg 10^2$	0,89
100	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = [\text{V}^{5+}]/[\text{V}^{4+}]$	$\frac{E_{ox}^\circ + E_{red}^\circ}{2} = \frac{0,77 + 1,2}{2}$	0,99
101,0	$[\text{V}^{5+}]/[\text{V}^{4+}] = 1:100$	$1,2 + 0,059 \lg 10^{-2}$	1,08
110,0	$[\text{V}^{5+}]/[\text{V}^{4+}] = 10:100$	$1,2 + 0,059 \lg 10^{-1}$	1,14

Titrlash sakramasi $1,08 - 0,89 = 0,19$ v. Demak, bu misolda potentsiali (0,89-1,08) oraliqda o'zgaradigan indikatorlar olish kerak ekan.

Sistema	Titrlash sakramasi
A-0,10 n $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^-$	A. $1,47 - 0,94 = 0,53$ v
B-0,10 n $\text{Fe}^{2+} + \text{VO}_3^-$	B. $1,08 - 0,89 = 0,19$ v

Potensiallar farqi qancha katta bo'lsa, titrlash sakramasi ham shuncha katta bo'ladi.



21.1-rasm. Har xil sistemalarning titrlash sakramalari

21.6. Oksidlanish-qaytarilish metodlarida indikatorlar

Ko'pchilik oksidlanish va qaytarilish reaksiyalarida indikatorning potentsiali ekvivalent nuqtaga yaqin qolganda o'zgaradi. Bunda ham indikatorning oksidlangan shakli bir rangga, qaytarilgan shakli ikkinchi xil rangga ega bo'ladi.

Odatda, potentsialni ekvivalent nuqtaga yaqin qolganda o'zgartiradigan indikatorlar ishlatiladi. Kislotasosli titrlash metodlaridagi kabi bir rang ikkinchi rangdan 1/10-marta bo'lmasa, ranglarni ajratib bo'lmaydi.

$$\text{Ind}_{\text{ox}} = n_{\text{e}} + \text{Ind}_{\text{red}}$$

Nernst tenglamasiga asosan,

$$E = E_{\text{Ind}} + \frac{0,059}{n} \lg \left[\frac{\text{Ind}_{\text{ox}}}{\text{Ind}_{\text{red}}} \right] \quad [\text{Ind}_{\text{ox}}] = [\text{Ind}_{\text{red}}] \Rightarrow E = E_{\text{Ind}}$$

$$E = E_{\text{Ind}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{10} = E_{\text{Ind}} - \frac{0,059}{n} \quad (\text{Ind}_{\text{red}} \text{ rangi})$$

$$E = E_{\text{Ind}} + \frac{0,059}{n} \lg 10 = E_{\text{Ind}} + \frac{0,059}{n} \quad (\text{Ind}_{\text{ox}} \text{ rangi})$$

Demak, indikatorning rang o'zgartirish sohasi

$$E = E_{\text{Ind}} \pm \frac{0,059}{n}$$

Oksidlanish qaytarilish metodlarida qo'llanadigan indikatorlar ko'p emas. Eng ko'p ishlatiladigan indikator difenilamin va uning hosilalari — fenilantranil kislotas, difenilaminosulfon kislotas va boshqalar (21.2-jadval). Agar titrant to'q rangli bo'lsa, indicatorsiz titrlash ham mumkin. Masalan, permanganometriyada ortiqcha qo'shilgan bir tomchi KMnO_4 eritmani qizil-gunafsha rangga bo'yaydi. Titrant sifatida I_2 ishlatilsa ham indikator kerakmas. Iodometriyada moddalarni aniqlayotgan vaqtda maxsus indikator-kraxmal ishlatiladi. Kraxmal yod bilan to'q ko'k rangli birikma hosil qiladi. Indikator qaytar va qaytmay bo'lishi mumkin.

21.2-jadval

Oksidlanish qaytarilish metodlarida qo'llanadigan indikatorlar

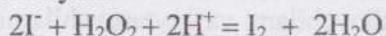
Indikator	Qaytarilgan shakli	Oksidlangan shakli	E_{pT}, V	Sharti
Difenilamin	rangsiz	gunafsha	0,76	suyultirilgan kislotas

Erioglyutsin A	sarg'ish ko'k	qizil	0,98	0.5 M H ₂ SO ₄
Difenilaminosulfon kislota	rangsiz	qizg'ish	1,06	suyultirilgan kislota
fenilantranil kislota	rangsiz	qizg'ish gunafsha	1,08	1 M H ₂ SO ₄
5-nitro-1,10 temir(II) Fenantrolinati	qizil gunafsha	och havorang	1,25	1 M H ₂ SO ₄

21.7. Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarining ba'zi bir xususiyatlari

Reaksiyalarning borish tezligi har xil bo'ladi. Ba'zilari soatlab borsa, ba'zilari sekundning ulushlarida boradi. Oksidlash potentsiallari deyarli bir xil bo'lgan K₂Cr₂O₇ bilan KBrO₃ ni olsak, birinchisi Fe²⁺ ni tezlik bilan, ikkinchisi esa juda sekin oksidlaydi. Haroratni oshirish bilan reaksiyani tezlatish mumkin. Ko'pchilik hollarda haroratning 10 °C ga ortishi reaksiya tezligini 2-3-marta orttirib yuboradi.

Lekin uchuvchan moddalar bilan reaksiya amalga oshirilayotganda (masalan, I₂) qizdirish mumkin emas, chunki bir qismi uchib ketadi. Reaksiya tezligi katalizator yordamida oshiriladi. Masalan, oksalat kislotani KMnO₄ bilan oksidlaganda, dastlab reaksiya sekin boradi. Ozingina KMnO₄ reaksiyaga kirib, Mn²⁺ ga qaytarilgach, Mn²⁺ katalizatorlik qilib reaksiyani tezlatadi. Ba'zan [H⁺] ni oshirib reaksiyaning tezligini oshirish mumkin. Misol uchun quyidagi reaksiyani olaylik:



Eritmada [H⁺] bo'lmasa, reaksiya deyarli bormaydi. Unga bir tomchi kislota qo'shilsa, shu zohati erkin yod cho'kmaga tushadi. Bu reaksiyaning tezligi massalar ta'siri qonuni bo'yicha $V=kC^5$ bo'lishi kerak edi, lekin $V=kC^2$ bo'lgani kabi tezlik bilan boradi. Chunki iodid bilan vodorod peroksid o'rtasida boradigan reaksiya bir necha bosqichda boradi. Bunday holda reaksiyaning tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan o'lchanadi.

21.8. Oksidimetriyada tutash reaksiyalar

Ba'zan asosiy reaksiya bilan birgalikda qo'shimcha reaksiya ham ketadi. Masalan, vino kislotasi $K_2Cr_2O_7$, bilan oksidlanmaydi, H_3AsO_3 bilan esa oksidlanadi. Agar har ikki kislota aralashmada bo'lsa, vino kislota ham oksidlanib ketadi.

$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$ reaksiyada H_2SO_4 emas, HCl olinsa, $KMnO_4$ ko'p sarf bo'ladi va xato natija olinadi. $KMnO_4$ eritmada HCl bo'lsa, Cl^- ni oksidlaydi. Fe^{2+} ion ishtirokida

$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$ reaksiya ham qo'shilib ketadi. O'zi bormaydigan lekin, boshqa reaksiyaning ta'sirida tezlashib ketadigan reaksiyalarga **tutash reaksiyalar** deyiladi.

Bu reaksiyaning bormasligi uchun eritmaga Simmerman-Reyngard aralashmasini qo'shish kerak. Tutash reaksiyalarning kechishi qandaydir oraliq reaksiyada juda kuchli oksidlovchi hosil bo'lsa kerak deb tushuntiriladi.

Keltirilgan misolda Fe^{2+} MnO_4^- Fe^{5+} (o'ta kuchli oksidlovchi) ion hosil bo'lib, Fe^{2+} ni oksidlaydi.

$2Fe^{2+} + Fe^{5+} \rightarrow 3Fe^{3+}$ va shu vaqtda eritmada Cl^- bo'lsa, $Fe^{5+} + 2Cl^- \rightarrow Fe^{3+} + Cl_2$ reaksiya ham ketadi deb faraz qilinadi.

A modda bilan C modda o'rtasida reaksiya ketmaydi. A bilan B AB moddani hosil qiladi va A bilan C modda o'rtasidagi reaksiyani ham tezlashtiradi. Bunda, A – aktor, C – akseptor, B – induktor deb ataladi.

21.9. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. Qanday oksidlovchilarni va qaytaruvchilarni bilasiz?
2. Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarida qanday organik moddalar indikator sifatida ishlatiladi? Maxsus indikator deb qanday moddalarga aytiladi?
3. Bu metodlar yordamida qanday moddalarni aniqlash mumkin?
4. Oksidlovchilar va qaytaruvchilarning kuchi qanday omillarga bog'liq?
5. Nernst tenglamasini yozing. Oksidlash potentsiallari qanday elektrod potentsialiga nisbatan solishtiriladi?

6. Nima uchun permanganometriyada KMnO_4 eritmasi tayyorlanib, bir haftadan keyin uning titri aniqlanadi?

7. Kaliy permanganat eritmasining normalligi 0,02200 ga teng. Uning $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Fe^{2+} va H_2O_2 bo'yicha titrlarini hisoblang. Javob:

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.0009904 \text{ g / ml}$$

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}} = 0.001228 \text{ g / ml}$$

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2} = 0.000374 \text{ g / ml}$$

8. Temirni permanganatometrik aniqlashda nima uchun qaytaruvchi SnCl_2 ni ko'proq qo'shib bo'lmaydi?

9. Kalsiyni permanganatometrik aniqlashda nima uchun CaC_2O_4 cho'kmasini tozalab yuvish kerak?

10. Qaytaruvchi sifatida nima uchun amalgamlarni qo'llash kerak bo'ladi?

11. Reaksiyaning tezligi qanday omillarga bog'liq?

12. Iodometriya metodining mohiyati nimada? Nima uchun bu metod bilan ham oksidlovchilarni, ham qaytaruvchilarni aniqlash mumkin?

13. Aralash potentsiallar qanday hosil bo'ladi? Misol bilan tushuntiring.

14. Mn^{2+} ning konsentratsiyasi a) 2 g-ion/l b) 0,005 g-ion/l bo'lganda Mn^{2+}/Mn juftining potentsiallarini hisoblang. Javob: a) -1,171 v b) -1,247 v.

15. Oksidimetriyada qo'llaniladigan maxsus indikatorlarni aytib bering.

16. Oksredmetriya usullari nimaga asoslangan va qanday sinflarini bilasiz?

17. Oksredmetriya usullarida qanday konsentratsiyali, qaysi ish eritmalari ishlatiladi?

18. Titrlash egri chizig'ini hosil qilish uchun ekvivalentlik nuqtasigacha, ekvivalent nuqtada va undan keyin potentsiallar qanday hisoblanadi?

19. Oksidlovchi va qaytaruvchilarni aniqlash usullarini tushuntiring.

20. Oksredmetriyada oxirgi nuqtani qanday aniqlash mumkin?

21. Redoks indikatorlar nima va ular qanday tanlanadi?

22. Redoks indikatorlarning o'zgarish sohasi qanday topiladi?

23. 0,1000 N FeSO_4 eritmasini 0,1000 N KMnO_4 eritmasi bilan $[\text{H}^+] = 1,0 \text{ mol/l}$ bo'lganda titrlash egri chizig'ini tuzing.

24. 0,050 N 250 ml KMnO_4 eritmasini tayyorlash uchun necha gramm toza modda kerak?

25. Temir bo'yicha titri 0,002654 g/ml bo'lgan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eritmasidan 500,0 ml tayyorlash uchun necha gramm qayta kristallangan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kerak?

26. 25,0 ml titri 0,006897 g/ml bo'lgan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eritmasini titrlash uchun 24,35 ml KMnO_4 eritmasi sarflangan bo'lsa, uning normalligi, titri va $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bo'yicha titri topilsin.

27. Agar 0,2367 g As_2O_3 ni titrlash uchun 35,0 ml yod eritmasi sarflangan bo'lsa, shu eritmaning normalligi qanday bo'lgan?

28. Tarkibida 98,65 % temir bo'lgan qotishmaning 0,1246 g massasi havosiz joyda sulfat kislotalada eritildi. Hosil bo'lgan eritmani titrlash uchun 0,050 N kaliy permanganat eritmasidan necha millilitr talab etiladi?

29. Reaksiyaning tezligi qanday omillarga bog'liq?

30. Bu metodlarda qanday indikatorlar qo'llaniladi? Qanday indikatorlarni bilasiz?

31. Oksidlanish-qaytarilish metodlarining o'ziga xos qanday xususiyatlari bor? Misollar bilan aytib bering.

32. Qanday reaksiyalarga tutash reaksiyalar deyiladi? Ular qanday sodir bo'ladi?

33. Kimyoviy induksiya deb nimaga aytiladi?

34. Reyngard-Simmerman aralashmasi nima uchun ishlatiladi va uning tarkibi qanday?

35. Tutash reaksiyalarda aktor, akseptor va induktor degan tushunchalarni izohlab bering.

36. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining egri chiziqlari nima uchun kerak?

37. Titrlash sakramasining katta yoki kichik bo'lishi qanday omillarga bog'liq?

38. Oksidlanish-qaytarilish metodlarida tashqi indikatorsiz titrlash mumkinmi?

22. KOMPLEKSONOMETRIK TITRLASH METODLARI

Tayanch iboralar: kompleks birikmalarning hosil bo'lishi, kompleksometrik titrlash, kompleksonlar, komplekson, komplekson III, trilon B, xelaton, qora erixrom T, mureksid, 4-(2-piridilazo) rezorsin, ksilenol zarg'aldog'i, titrlash egri chiziqlari, titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash, kompleksometrik titrlashda xatolar, ta'sir etuvchi omillar, merkurimetriya, fitorometriya, ishchi eritmalari.

22.1. Kompleks hosil qilish reaksiyalari

Kompleks hosil qilish reaksiyalari titrimetrik analizda turli moddalarni miqdoriy aniqlash uchun keng qo'llaniladi. Tajribalar shuni ko'rsatdiki, cho'ktirish usullari komplekslanish usullari bilan chambarchas bog'liq, chunki ko'plab cho'ktirish reaksiyalari kompleks hosil qilish reaksiyalari asosida sodir bo'ladi. Bundan tashqari, kompleks hosil qilish reaksiyalari natijasida cho'kmalar ham hosil bo'ladi. Masalan, $\text{AgCl} \downarrow$ cho'kmaga $[\text{AgCl}_2]^-$ – kompleksi, $\text{AgCN} \downarrow$ cho'kmaga $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ kompleksi, $\text{AgSCN} \downarrow$ cho'kmaga esa $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ kompleksi to'g'ri keladi. Bu komplekslar cho'kmalarga xlorid, tsianid yoki rodanidni qo'shganda hosil bo'ladi. Komplekslash reaksiyalari kam dissotsilanuvchi birikmalar (masalan, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, HgCl_2) hosil bo'lish reaksiyalariga juda yaqin.

Kompleks birikmaning hosil bo'lishiga asoslangan metodlar eng qadimgi metodlardan hisoblanadi. Masalan, iodid ionlarini simob tuzlari bilan titrlash 1834-yilda bajarilgan bo'lib, quyidagi reaksiyalarga asoslangan: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{KI} \rightarrow \text{K}_2[\text{HgJ}_4] + 2\text{KNO}_3$.

1851-yilda Libix CN^- ionini Ag^+ ionini bilan titrlashni taklif qildi: $2\text{CN}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Titrlashning oxirgi nuqtasida AgCN cho'kmasi hosil bo'lib, eritma loyqalanadi: $\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ag}^+ = 2\text{AgCN} \downarrow$. Bu metodlar hozir deyarli qo'llanilmaydi.

Titrlashning merkurimetrik metodi amalda keng qo'llaniladi. Bu metod bilan Cl^- , Br^- , SCN^- , CN^- ionlarining miqdorini $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ning standart eritmasi bilan titrlab aniqlash mumkin. Indikator sifatida natriy nitroprussid $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{N}_2\text{O}$ qo'llaniladi.

Ekvivalent nuqtada ortiqcha simob(II) ionlari bilan qiyin eriydigan oq choʻkma – $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ hosil qiladi. Merkurometrik titrlashda indikator sifatida difenilkarbazon ishlatiladi. Difenilkarbazon simob (II) ionlari bilan toʻq koʻk rang hosil qiladi.

22.2. Kompleksimetriya usullarining sinflanishi

Kompleksimetrik titrlash kompleks hosil qilish reaksiyalariga asoslangan boʻlib, komplekslarning turlariga koʻra qator usullarga boʻlinadi:

- 1) Merkurimetriya – ishchi eritmasi: 0,1 N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.
- 2) Ftorometriya – ishchi eritmasi: 0,1 N NaF yoki NH_4F .
- 3) Sianometriya – ishchi eritmasi: 0,1 N KCN yoki NaCN.
- 4) Kompleksonometriya (trilonometriya yoki xelatometriya) – ishchi eritmaları turli ichki komplekslar hosil qiluvchi komplekslonlar.

Merkurimetriyada oxirgi nuqtani aniqlash uchun natriy nitroprussid – $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eritmasi (ekvivalentlik nuqtasida oq choʻkma tushadi) va difenilkarbazon (ekvivalentlik nuqtasida koʻk-binafsha kompleks hosil boʻladi) ishlatiladi.

Kompleksimetriyada tanlanadigan kompleks hosil qiluvchi reagent aniqlanadigan ion bilan barqaror kompleks hosil qilishi kerak.

Anorganik komplekslovchi reagentlar yordamida titrlash usullarini 22.1-jadvaldan koʻrish mumkin.

22.1-jadval

Anorganik komplekslovchi titrantlar yordamida titrlash

Titrant	Aniqlanadigan modda	Hosil boʻladi
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Br^- , Cl^- , SCN^- , CN^-	Zaryadsiz simob (II) kompleksi
AgNO_3	CN^-	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
NiSO_4	CN^-	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
KCN	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+}	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Yodidlarni simob(II) ionlari bilan kompleksimetrik titrlash 1834-yildayoq maʼlum edi. Shu davr ichida bu usul takomillashib, komplekslovchi moddalarning turlari koʻpayib bordi va hozirgi vaqtda ularning soni talaygina.

Keyingi yillarda kompleksimetriyada kompleksometriya usullari eng ko'p qo'llaniladigan usullar bo'lib qoldi, chunki ular hosil qilgan komplekslar juda barqaror bo'ladi.

22.3. Kompleksonlarning analizda qo'llanishi

Tarkibida karboksil guruhi tutgan ba'zi bir uchlamchi aminlar, ko'pchilik metall ionlar bilan juda ham turg'un kompleks birikmalar hosil qiladi. Bunday birikmalar *kompleksonlar deb ataladi*.

1945-yilda Gerold Shvarsenbax bu birikmalardan titrant sifatida foydalanishni taklif etgan.

Hozirgi vaqtda kompleksonlarning juda ko'p xillari sintez qilingan. Eng oddiyolari iminodisirka kislotalari $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, nitrilouchatsetat $\text{HOOC-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, etilendiamintetraatsetat kislotalari (EDTA) $(\text{HOOCH}_2\text{C})_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ va hokazo.

EDTA to'rt asosli kuchsiz kislota bo'lib, uning bosqich bo'yicha ionlanish konstantalari quyidagi qiymatlarga ega: $\text{pK}_1=2,0$; $\text{pK}_2=2,67$; $\text{pK}_3=6,16$; $\text{pK}_4=10,26$. Eritmaning kislotaligiga qarab ligand ham ko'p yoki kam proton berib H_6Y^{2+} , H_5Y^+ , H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} bo'lishi mumkin. Bu kompleksonlar ichida titrant sifatida EDTA va uning 2 ta vodorodi o'rniga natriy ion almashgan tuzi $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ keng qo'llaniladi.

Bu reagent komplekson III, trilon B, xelaton deb ham ataladi. Kislotalarning o'zi suvda kam erigani uchun, uning natriyli tuzidan foydalaniladi.

Komplekson III ko'p metallarning kationi bilan juda barqaror komplekslar hosil qiladi. Ularning eng afzalligi shundaki, barcha metallar bilan 1:1 nisbatda komplekslar beradi:



EDTA birinchi marta analizda qo'llanilganda $\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{MeY}^{2-} + 2\text{H}^+$ reaksiyasiga asoslangan bo'lib, ajralib chiqqan vodorod ionini standart ishqor eritmasi bilan titrlab, metallarning miqdori aniqlangan.

Keyingi vaqtlarda metalloxrom deb nomlangan maxsus indikatorlar bilan titrlash taklif qilindi.

22.4. Bevosita va bilvosita titrlash metodlari

Titrlashni bevosita va bilvosita metodlar bilan amalga oshirish mumkin.

a) bevosita titrlash. Bevosita titrlashning boshlanishida indikator miqdori aniqlanayotgan metall ionini bilan rangli kompleks hosil qiladi:



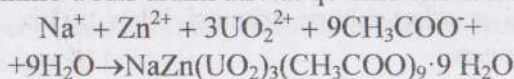
Titrlash oxirida, ya'ni reagent EDTA eritmasidagi metallning hammasi bilan reaksiyaga kirishib bo'lgach, indikator bilan hosil qilingan kompleks tarkibidan metall ionini tortib oladi va eritmada indikatorning dastlabki rangi paydo bo'ladi: $\text{MeInd} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{MeY}^{2-} + \text{H}_2\text{Ind}$.

Demak, metallar ionlarini bevosita titrlash uchun: $K_{\text{MeY}^{2-}} > K_{\text{MeInd}}$ bo'lishi kerak. Bunda $K_{\text{MeY}^{2-}}$ metall kompleksining EDTA bilan hosil qilgan kompleksi: K_{MeInd} esa indikatorning metall ionini bilan hosil qilgan kompleksining barqarorlik konstantasi.

Agar metall kationining titrant bilan ta'sirlashish tezligi kichik bo'lsa, yoki bevosita titrlash uchun indikator bo'lmasa, bilvosita metod bilan titrlanadi.

b) bilvosita titrlash. Bu holda aniqlanayotgan elementning eritmasiga konsentratsiyasi aniq bo'lgan EDTA dan o'lchangan hajmdan ko'proq quyiladi, reaksiya oxirigacha borishi uchun biroz kutiladi yoki qizdiriladi va reaktiv (reagent) ning reaksiyaga kirmay qolgan qismini Mg^{2+} ning standart eritmasi bilan erioxrom qora T indikatorini ishtirokida titrlab, metallning miqdori hisoblab topiladi. Bunda ortiqcha EDTA miqdorini titrlash uchun MeInd_2 barqarorligi aniqlanayotgan metallning hosil qilingan kompleksinani barqarorligidan kichik bo'lishi kerak. Ko'pincha shu maqsadda EDTA ning ortiqcha miqdori MgCl_2 bilan titrlanadi.

Masalan, natriy ionining miqdorini kompleks ion bilan titrlab bo'lmaydi. Ammo u rux-uranil atsetat qo'shib cho'ktirilsa:



cho'kmani eritib rux miqdorini komplekson yordamida aniqlash mumkin.

Xuddi shu yo'l bilan fosfat, pirofosfat, molibdat, volframat va boshqa ionlarni magniy ammoniy fosfat, rux pirofosfat, kalsiy molibdat, kalsiy volframat hollarida cho'ktirib, cho'kma yuvilib eritilgach, eritmadagi Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} ionlarini komplekson bilan titrlab topish mumkin.

Reaksiya sust bog'rani uchun Al^{3+} , Cr^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} lar faqat bilvosita metod bilan aniqlanadi.

Trilon B bilan barcha kation va anionlarni bevosita yoki bilvosita metod bilan aniqlanishi mumkin.

Kompleksonometrik titrlash metodida indikator sifatida ko'pincha qora erixrom T, mureksid, 4-(2-piridilazo) rezorsin (PAR), ksilenol zarg'aldog'i qo'llaniladi.

Qora erioxrom T. $pH < 6$ da – qizil, $pH \approx 7-8$ da ko'k, $pH = 9$ da sariq-jigarrang, ammo komplekslarining hammasi qizil rangli bo'ladi. Indikator faqat $pH > 7$ bo'lganda qo'llaniladi.

Mureksid. $pH > 9$ da – gunafsha, $pH < 9$ da – qizg'ish-gunafsha rangli: komplekslari esa qizil rangli va hokazo.

Titrlash egrilarini hisoblash. Kompleksonometriyada ham, titrlash egri chiziqlari indikatorni to'g'ri tanlash uchun zarur bo'ladi. Masalan, 0,1 M $CaCl_2$ eritmasini 0,1 M trilon B bilan titrlaylik.

$C(CaCl_2) = C(H_2Y^{2-}) = 0,1 \text{ M}$; $\mu = 1$, $a=1$: shunga asosan:

$$C(M) = [M] = a_m \text{ va } C(N_2Y^{2-}) = [H_2Y^{2-}] = a_{n_2Y^{2-}}$$

Titrlash davomida eritmaning hajmi o'zgarmaydi deb hisoblaymiz. Titrlash boshlanmasdan eritmaning tarkibi $CaCl_2 \cdot H_2O$. $C(Ca^{2+}) = [Ca^{2+}] = 0,10 \text{ M}$; $pM = -\lg 0,1 = 1,00$.

Titrlash boshlangach, ionlar o'rtasida ta'sirlashish boshlanib, kompleks hosil bo'la boshlaydi: $CaCl_2 + Na_2H_2Y \leftrightarrow Na_2[CaY] + 2HCl$.

Eritmaning tarkibi $CaCl_2$, $Na_2[CaY]$, HCl dan iborat. Ekvivalent nuqtagacha tarkib o'zgarmaydi, faqat titrlanmagan $CaCl_2$ ning miqdori kamayib boradi. $\beta_{Ca^{2+}}^T = 3,72 \cdot 10^{10}$ bo'lganidan eritmada $[Ca^{2+}]$ ning miqdori titrlanmay qolgan $CaCl_2$ bilan aniqlanadi: $[Ca^{2+}]$

= $c(\text{CaCl}_2)$ titrlanmagan (t.m.). Demak, ekvivalent nuqtachacha: $[M] = [M]$ t.m.; $pM = -\lg M$ t.m.

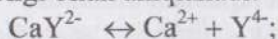
50 % titrlanganda: $0,1 \cdot 50,0 / 100 = 5 \cdot 10^{-2} M$; $pCa = 2,00 - 0,70 = 1,30$;

90 % titrlanganda: $0,1 \cdot 10,0 / 100 = 1 \cdot 10^{-2} M$; $pCa = 2,00$;

99,0 % titrlanganda: $0,1 \cdot 1,0 / 100 = 1 \cdot 10^{-3} M$; $pCa = 3,00$;

99,9 % titrlanganda: $0,1 \cdot 0,1 / 100 = 1 \cdot 10^{-4} M$; $pCa = 4,00$.

Ekvivalent nuqta. Eritmaning tarkibi $\text{Na}_2[\text{CaY}]$, HCl va N_2O dan iborat. Metallning konsentratsiyasi $[M]$ hosil bo'lgan kompleksning barqarorligi bilan aniqlanadi:



$$\beta_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

Hosil bo'lgan kompleksnat barqaror bo'lgani uchun, Ca^{2+} ionlarining hammasi amalda kompleksga aylangan va $[\text{CaY}^{2-}] = c(\text{Ca}^{2+})$, ya'ni CaCl_2 ning dastlabki konsentratsiyasiga teng. Kompleks monoligandli bo'lgani uchun $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$. Demak:

$$\beta_{\text{CaY}^{2-}}^c = \frac{c(\text{Ca}^{2+})}{[\text{Ca}^{2+}]^2}; \quad [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{\beta_{\text{CaY}^{2-}}^c}}$$

yoki ekvivalent nuqtada umumiy holda

$$[M] = \sqrt{\frac{c(M)}{\beta_{MY}^c}}; \quad pM = \frac{1}{2} \lg \beta_{MY}^c - \frac{1}{2} \lg c(M)$$

yoki agar $a \neq 1$, bo'lsa

$$pM = \frac{1}{2} \lg \beta_{MY}^c - \frac{1}{2} \lg c(M)$$

$$\text{Biz olgan misolda} = \frac{1}{2} 3,72 \cdot 10^{10} - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 5,80$$

Ekvivalent nuqtadan so'ng. Eritmaga ortiqcha titrant qo'shiladi va eritmaning tarkibi $\text{Na}_2[\text{CaY}]$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, HCl va H_2O dan iborat bo'ladi.

Bu vaqtda $[M]$ ning muvozanat konsentratsiyasi faqatgina kompleksning beqarorlik konstantasi bilangina emas, ortiqcha qo'shilgan titrantning miqdori bilan ham aniqlanadi. Xuddi ekvivalent nuqtadagi kabi $C(M) = [\text{MY}^{2-}]$, lekin $[M] \neq [\text{Y}^{4-}]$,

bo'ladi, chunki $[Y^{4-}] = c(Y^{4-})$ (bunda $C(Y^{4-})$ – ortiqcha qo'shilgan Na_2H_2Y).

Bu belgilarni β_{MY}^s qo'ysak:

$$[M] = \sqrt{\frac{c(M)}{\beta_{MY}^s \cdot c(Y^{4-})}} \quad \text{va} \quad pM = \lg \beta_{MY}^s + \lg c(Y^{4-}) - \lg c(M)$$

ortiqcha miqdorda (0,1 %) qo'shilsa

$$[M] = \frac{0.1}{3.72 \cdot 10^{10} \frac{0.1 \cdot 0.1}{100}} = \frac{0.1 \cdot 100}{3.72 \cdot 10^8} = 2.7 \cdot 10^{-8} \quad \text{va} \quad pM = 7.56$$

reagent 1% ortiqcha qo'shilganda, $[M] = 2.7 \cdot 10^{-9}$; $pM = 8.56$ va nihoyat reagent 10 % ortiqcha qo'shilganda $[M] = 2.7 \cdot 10^{-10}$; $pM = 9.56$. Ko'rinib turibdiki, ekvivalent nuqtada ionning konsentratsiyasi juda kamayib ketadi. Titrant sakramasi olingan misolda 3,56 pM ga teng va indikator yordamida nuqtani osonlik bilan sezish mumkin.

22.5. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. Analizda kompleksonlardan foydalanish qachon boshlangan? Qanday qadimiy metodlarni bilasiz?

2. Kompleksonlar deb qanday moddalarga aytiladi? Ulardan kimyoviy analizda foydalanishni kim va qachon taklif qilgan?

3. Qanday kompleksonlarni bilasiz? Nomlarini ayting va formulalarini yozing.

4. Kompleksonlarning qaysi biri ko'p ishlatiladi? Nima uchun EDTA emas, uning natriyli tuzidan foydalaniladi?

5. Kompleksonometriya metodida titrlashning qanday usullari bor?

6. Komplekslanish usullari nimaga asoslangan?

7. Kompleksimetriya usullarining qanday turlari bor?

8. Merkurimetriya usuli nimaga asoslangan? Usulning ish eritmasi va oxirgi nuqtani topish usuli qanday?

9. Ftorometriya usuli nimaga asoslangan? Usulda qanday ish eritmasi ishlatiladi?

10. Kompleksonometriya usuli boshqa kompleksimetrik usullardan nima bilan farq qiladi?

11. Kompleksonlar nima, ularning qanday turlarini bilasiz?

12. EDTA qanday shakllarda bo'ladi va uning shakllari nimaga bog'liq?

13. Kompleksonlar asosidagi komplekslarning o'ziga xos qanday tomonlarini bilasiz?

14. Kompleksimetrik titrlash egri chiziqlari qanday tuziladi?

15. Kompleksimetrik titrlash egri chiziqlariga qanday omillar ta'sir etadi?

16. Komplekslarning barqarorligi bilan titrlash egri chiziqlarining ko'rinishi orasida qanday bog'lanish bor?

17. Muhit kompleksonometrik titrlash egri chiziqlariga qanday ta'sir ko'rsatadi?

18. Kompleksonometriyada titrlashning oxirgi nuqtasi qanday topiladi?

19. Metalloxrom indikatorlarning ishlatilishi nimaga asoslangan?

20. 250,0 ml 0,050 N eritma tayyorlash uchun necha gramm trilon B kerak?

21. Trilon B eritmasining titrini o'rnatish uchun kimyoviy toza, quritilgan CaCO_3 dan 1,2356 g olindi, namuna 250,0 ml hajmli o'lchov kolbasida eritildi. Shu eritmaning 25,00 ml ni titrlash uchun trilon B eritmasidan 24,67 ml sarflandi. Trilon B eritmasining normalligi va kalsiy bo'yicha titri topilsin.

22. Massasi 1,5438 g bo'lgan MgSO_4 ni 500 ml li kolbada eritib, tayyorlangan eritmaning 25,00 ml ni titrlash uchun trilon B eritmasidan 20,56 ml sarflangan bo'lsa, trilon B eritmasining normalligi, titri, magniy bo'yicha titri topilsin.

23. 1,1124 g po'lat namunasi eritilgandan so'ng uning tarkibidagi nikel dimetilglioksim bilan cho'ktirildi va cho'kma xlorid kislotada eritildi. Eritmaning hajmi 50,00 ml ga yetkazilib, uning 20,00 ml ni titrlash uchun 0,10 M trilon B eritmasidan 6,45 ml sarflangan bo'lsa, po'lat tarkibidagi nikelning massa ulushini toping.

24. Agar 50,00 ml eritmaga 25 ml 0,0120 M trilon B qo'shgandan so'ng trilon B ning ortib qolgan qismini titrlash uchun 0,00980 M magniy sulfat eritmasidan 14,56 ml sarflangan bo'lsa, shu eritmada necha mg simob bo'lgan?

25. 3,3456 g shisha tortimi tegishli ishlovlardan so'ng eritmaga o'tkazildi. So'ngra eritmaning hajmi 100,0 ml ga yetkazilib, hosil

bo'lgan eritmaning 25,00 ml ni titrlash uchun 8,93 ml trilon B sarflandi. Shisha namunasida necha foiz temir bo'lganligini toping.

26. Tarkibida 25 % Al_2O_3 bo'lgan silikat namunasidan qancha olganda, tegishli ishlovlardan so'ng uning tarkibidagi alyuminiyni titrlash uchun 0,100 M trilon B eritmasidan 14,56 ml sarflanadi?

27. Suvning umumiy qattiqligini aniqlash uchun uning 50,00 ml ni tegishli sharoitda titrlaganda 26,14 ml, shunday suvning 25,00 ml ni mureksidli aralashma ishtirokida (indikator) titrlaganda 9,95 ml trilon B ($K=0,9986$, 0,010 N) eritmasi sarflandi. Suvning magniyli qattiqligini mg/l va mg-ekv/l qiymatlarida ifodalab, toping.

28. Kalsiy sulfat eritmasining 25,00 ml ni erioxrom qora T indikator ishtirokida ko'k ranggacha titrlash uchun 10,05 ml 0,050 N trilon B sarflangan bo'lsa, eritmaning normalligi, titri va kalsiy bo'yicha titrini aniqlang.

29. Tarkibida kalsiy va magniy bo'lgan mineralning 2,2348 g tortimi 250,0 ml hajmli o'lchov kolbasida eritildi. Shu eritmaning 25,00 ml ni titrlash uchun trilon B ($C_n=0,04986$ N) ishchi eritmasidan 10,86 ml sarflandi. Kalsiyni ajratgandan so'ng tekshiriladigan eritmaning 50,00 ml ni titrlash uchun trilon B ning ishchi eritmasidan 11,68 ml sarflandi. Mineral tarkibidagi kalsiy va magniyning massa ulushlarini aniqlang.

30. 1,2348 g massali texnik bariy xlorid digidrat namunasi 100,00 ml da eritildi.

31. Shu eritmaning 25,00 ml ni titrlash uchun 18,74 ml trilon B ($T=0,01955$) eritmasi sarflandi. Namunadagi bariy xlorid digidratining massa ulushi aniqlansin.

32. Bilvosita metod bilan qanday moddalarni aniqlash mumkin?

33. Kompleksonometriyada qanday indikatorlar ishlatiladi?

23. TITRLAB CHO'KTIRISH METODLARI

Tayanch iboralar: *titrlab cho'ktirish metodlari, titrlab cho'ktirishning gravimetrik analizdan farqi, reaksiyalarga qo'yiladigan talablar, titrlashda ekvivalent nuqtani aniqlash metodlari, cho'ktirish reaksiyalarining titrimetriyada ishlatilishi, titrimetriyada ishlatiladigan cho'ktirish reaksiyalariga qo'yiladigan talablar, titrlash egri chiziqlari, ularga ta'sir etuvchi omillar, titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash, titrlash xatolari, argentometriya, merkurometriya.*

23.1. Metodning mohiyati va turlari

Titrimetrik analizning bu metodlari aniqlanayotgan moddani yomon eriydigan birikma holida cho'ktirishga asoslangan. Gravimetrik analizda cho'ktirilgan moddaning massasi analitik tarozida tortib aniqlansa, hajmiy analizda unga sarf bo'lgan aniq konsentratsiyali titrantning hajmiga qarab aniqlanadi. Bu metodda cho'kmalarga quyidagi talablar qo'yiladi.

- 1) reaksiya tez va stexiometrik ravishda borishi;
- 2) cho'kmaning eruvchanligi juda kam bo'lishi;
- 3) begona ionlarni o'zi bilan olib tushmasligi;
- 4) ekvivalent nuqtani aniqlash uchun indikator bo'lishi kerak.

Metodlar asosan galogenidlarni aniqlashda ishlatiladi. Ishlatiladigan titrantga qarab, quyidagi turlarga bo'linadi:

- 1) argentometriya – ishchi eritma – AgNO_3 ;
- 2) merkurometriya – ishchi eritma – $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$;
- 3) merkurimetriya – ishchi eritma – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$;
- 4) rodanometriya – ishchi eritma sifatida NH_4CNS eritmaları ishlatiladi.

Titrlab cho'ktirishda moddalarni bevosita va bilvosita metodlar bilan amalga oshirish mumkin.

Metodning umumiy reaksiyasi: $\text{Me}^+ + \text{X}^- = \text{MeX}$
bunda Me^+ aniqlanayotgan ion, X^- galogenid ion.

23.2. Argentometriya metodi. Ekvivalent nuqtani aniqlash metodlari. Gey-Lyussak metodi

Bu metodda indikator ishlatilmaydi. Titrlash davomida geterogen sistema eritma bilan muvozanatda bo'ladi va ekvivalent

nuqtani aniqlash uchun 2 ta probirkaga 2 tomchidan eritma olinadi va ularning biriga aniqlanayotgan modda eritmasi, ikkinchisiga esa, titrant eritmasidan 1–2 tomchi solinadi. Ekvivalent nuqttagacha probirkaning bittasidagi eritma quyqa bo‘lib, ikkinchisida tiniq bo‘ladi. Ekvivalent nuqtadan keyin shu hol ikkinchi probirkada takrorlanadi. Har ikkala probirkada quyqalanish teng bo‘lgan nuqta – ekvivalent nuqtaga to‘g‘ri keladi. Shuning uchun Gey-Lyussak metodi teng quyqalanish metodi deb ham ataladi.

Metod uzoq vaqt talab qilsada, juda aniq natija beradi. Lekin, cho‘kmaning eruvchanligi juda kichik bo‘lsa, ekvivalent nuqtani aniqlash qiyinlashadi. Shuning uchun AgNO_3 yordamida Cl^- ni aniqlash mumkin, Br^- , I^- , CNS^- ionlarini esa, bu metod bilan aniqlab bo‘lmaydi.

Tiniq eritma hosil bo‘lguncha titrlash. Agar kolbadagi NaCl ustiga AgNO_3 eritmasi qo‘shilsa, AgCl cho‘kmasi amorf holda bo‘lganligi uchun unda kolloid sistema hosil qilishga moyillik katta bo‘ladi va eritmadagi Cl^- ion ko‘p bo‘lganligidan AgCl cho‘kmasi uni o‘ziga adsorblaydi. Natijada zarracha $\text{AgCl}\cdot\text{Cl}^-$ holda manfiy zaryadlanadi. Ekvivalent nuqtaga yaqinlashgan sari adsorblanish kamayib boradi. Ekvivalent nuqtada, xlorid ionning hammasi titrlangach, (shu jumladan, adsorblangan Cl^- ham) kolloid sistema, o‘z turg‘unligini yo‘qotib, cho‘kmaga tushadi va tiniq eritma hosil bo‘ladi. Titrlash davom ettirilsa, yana quyqalanish boshlanadi va cho‘kma musbat zaryadlanadi. Ekvivalent nuqtada eritmaning tiniqlanishi “*izoelektrik*” nuqta deyiladi. Bu metod bilan Cl^- va Br^- ionlarini aniqlash mumkin. Yodidlarni aniqlashda izoelektrik nuqta ekvivalent nuqta bilan mos kelmaydi. Chunki, AgI ning eruvchanligi juda kam bo‘lgani uchun, qisman manfiy zaryadlangan bo‘lib, izoelektrik nuqta ekvivalent nuqtadan keyin hosil bo‘ladi.

Mor metodi. Argentometriya metodida Cl^- ionining miqdori aniqlanayotganda indikator sifatida K_2CrO_4 dan foydalaniladi. Bunda eruvchanligi kichik bo‘lgani uchun birinchi navbatda AgCl cho‘kmaga tushadi. Ekvivalent nuqtada Ag_2CrO_4 cho‘kadi.

Mor metodining kamchiliklari:

1) CNS^- ionini aniqlab bo‘lmaydi, chunki ekvivalent nuqtani aniqlash qiyin bo‘ladi.

2) Ag^+ ion bilan qiyin eriydigan birikmalar hosil qiluvchi (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, S^{2-} , SO_3^{2-}) va CrO_4^{2-} ion bilan qiyin

eriydigan cho'kmalar beruvchi (Ba^{2+} , Pb^{2+}) ionlar ishtirokida usulni qo'llab bo'lmaydi.

Titrlash neytral yoki kuchsiz ishqoriy sharoitda ($\text{pH}=6,5-8,0$) olib borilishi kerak. Chunki, kislotali muhitda Ag_2CrO_4 erib ketadi. Ishqoriy muhitda Ag_2O hosil bo'ladi ($\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{AgOH} \downarrow \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \downarrow$). Titrlash uy haroratida olib borilishi kerak, harorat yuqori bo'lsa, Ag_2CrO_4 ning eruvchanligi ortib ketadi va indikatorning sezgirliги kamayadi. Indikator — K_2CrO_4 ning konsentratsiyasi $0,01 \text{ mol/l}$ bo'lishi kerak.

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-12}; \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{10^{-12}}{10^{-10}} = 0,01 \text{ mol/l}$$

Titrlash oxirida $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,00500 \text{ mol/l}$ bo'ladi. Indikatorning konsentratsiyasi bundan ortib ketsa, ekvivalent nuqtada Ag_2CrO_4 ning rangini sezish qiyin bo'ladi.

Fayans metodi. Titrlab cho'ktirish metodida cho'kmaning tushish jarayonida begona ionlarning adsorblanishi ekvivalent nuqtani topishda qiyinchiliklarga olib kelsa ham, ba'zi bir bo'yoqlar yordamida adsorbsiya hodisasidan foydalanish mumkin.

Xlorid, bromid, rodanid ionlarini titrlashda Fayans eozin, fluoresssein (kuchsiz organik kislotalar), dixlorfluoresssein bo'yoqlaridan foydalanishni taklif qildi.

Eozin bo'yog'ini HE deb olaylik. Eritmada $\text{HE} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{E}^-$ dissotsilanadi. Bromidlarni titrlayotganda AgBr o'z sathiga Br^- ionini adsorobilab oladi va zarracha manfiy zaryadlanadi ($\text{AgBr} \cdot \text{Br}^-$). Ekvivalent nuqtadan so'ng cho'kmaning zaryadi almashib ($\text{AgBr} \cdot \text{Ag}^+$), eozinning anioni cho'kma sathini qizg'ish gunafsha rangga bo'yaydi.

Agar indikator o'rnida fluoresssein olinsa (kuchsiz kislota, $K=10^{-8}$), kislotali muhitda kislota anionining konsentratsiyasi juda kam va rangli birikmaning hosil bo'lishini sezish qiyinlashadi. Shuning uchun fluoresssein ishtirokida galogenlar titrlansa, neytral yoki ishqoriy muhit ($\text{pH} = 7-10$) bo'lishi kerak.

23.3. Merkurometriya metodi

Merkurometrik titrlashda ishchi eritma sifatida $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ tuzi ishlatiladi: $2\text{Cl}^- + \text{Hg}_2^{2+} \leftrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$.

Indikator o'rnida difenilkarbazon olinadi. Ekvivalent nuqtada indikator havo rangdan to'q ko'k rangga bo'yaladi va cho'kmaning sathiga adsorbilanib qoladi. Titrlash kislotali sharoitda olib boriladi.

Merkurometriyada indikator sifatida $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ tuzi olinsa ham bo'ladi. Ekvivalent nuqtada qizil qon rangli eritma rangsizlanadi.



23.4. Titrlash egrilari

Titrlab cho'ktirish metodida ham titrlash egrilari xuddi kislotasosli titrlashdagidek chiziladi (23.1 rasm).

100,0 ml 0,1 n NaCl ni 100 ml 0,1000 n AgNO_3 bilan titrlaylik.

Titrlash boshlanmasdan,

$$[\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}] = 10^{-1} \text{ n}; \text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-] = -\lg 10^{-1} = 1$$

90,0 ml AgNO_3 quyilganda $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}$ $\text{pCl} = 2$ $\text{pAg}^+ = 8$, chunki

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8}; \text{pAg}^+ = 8.$$

99,0 ml AgNO_3 quyilganda $[\text{Cl}^-] = 10^{-3}$; $\text{pCl} = 3$ va $\text{pAg}^+ = 7$.

99,9 ml AgNO_3 quyilganda $[\text{Cl}^-] = 10^{-4}$; $\text{pCl} = 4$ va $\text{pAg}^+ = 6$.

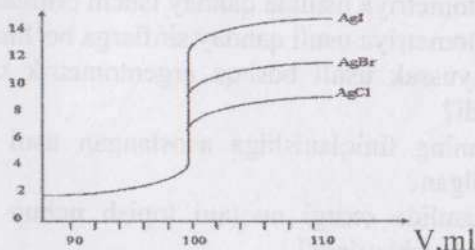
100 ml AgNO_3 quyilganda $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = 10^{-5}$; $\text{pCl} = \text{pAg}^+ = 5$.

101 ml AgNO_3 quyilganda $[\text{Ag}^+] = 10^{-3}$; $\text{pAg}^+ = 3$ va $\text{pCl} = 7$.

Cho'kmaning eruvchanlik ko'paytmasi qancha kichik va eritmalarning konsentratsiyalari qancha yuqori bo'lsa, titrlash sakramasi shuncha katta bo'ladi va teskari ($\text{EK}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $\text{EK}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$, $\text{EK}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$).

Demak, Cl^- , Br^- , I^- ionlarini AgNO_3 bilan titrlaganda titrlash sakramasi AgI da eng katta bo'lar ekan.

pGal



23.1 rasm. Titrlab cho'ktirish egrilari.

23.5. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. Titrlab cho'ktirish metodining mohiyatini aytib bering.
2. Titrlab cho'ktirish metodida qo'llaniladigan reaksiyalarga qanday talablar qo'yiladi?
3. Titrlab cho'ktirish metodlarining qanday turlari bor?
4. Argentometriya metodini tavsiflab bering. Ishchi eritma sifatida qanday modda ishlatiladi?
5. Merkurometriya metodini tavsiflab bering. Ishchi eritmasini tayyorlash va uni nima bilan standartlash mumkin?
6. Titrlab cho'ktirish metodlarida qanday indikatorlar ishlatiladi?
7. Gey-Lyussak metodining mohiyatini aytib bering.
8. Titrlab cho'ktirish metodi bilan qanday moddalarni aniqlash mumkin?
9. Ekvivalent nuqtani aniqlashda Fayans metodi mohiyati nimada? Adsorbsion indikatorlarning qo'llanishini izohlab bering.
10. "Tiniq eritma hosil bo'lguncha titrlash" metodi qanday bajariladi? Izoelektrik nuqta deb qanday nuqtaga aytiladi?
11. Mor metodining mohiyati nimada? Qanday moddalarni va qaysi sharoitda bu metod bilan aniqlash mumkin?
12. Mor usuli qanday moddalarni aniqlash uchun ishlatiladi?
13. Titrimetrik analizda qo'llaniladigan cho'ktirish reaksiyalariga misollar keltiring.
14. Titrlash egri chiziqlarining ko'rinishi qanday omillarga bog'liq?
15. Cho'ktirish usullari qanday moddalarni aniqlash uchun ishlatiladi?
16. Titrimetriyada ishlatiladigan cho'ktirish reaksiyalariga qanday talablar qo'yiladi?
17. Argentometriya usulida qanday ishchi eritmalari ishlatiladi?
18. Argentometriya usuli qanday sinflarga bo'linadi?
19. Gey-Lyussak usuli boshqa argentometrik usullardan nima bilan farqlanadi?
20. Eritmaning tiniqlanishiga asoslangan usul qaysi usulning negiziga qo'yilgan?
21. Mor usulida oxirgi nuqtani topish uchun qanday modda indikator sifatida ishlatiladi?
22. Folgard usulida qanday ishchi eritmalari ishlatiladi?

23. Folgard usuli qanday moddalarni aniqlashda qo'llaniladi?
24. Fayans usuli boshqa cho'ktirish usullaridan nimasi bilan farqlanadi?

25. Adsorbsion indikatorlarga qanday indikatorlar kiradi?

26. Adsorbsion indikatorlar rangining o'zgarishi nimaga asoslangan?

27. Tarkibida 89,36 % kumush bo'lgan 1,0543 g massali kumush qotishmasi tortimi konsentrlangan nitrat kislotada eritilgan va hosil qilingan eritma neytral muhitga yetkazilgandan so'ng uning hajmi 250 ml ga keltirilgan. Shu eritmaning 25 ml alikvotini titrlash uchun 0,1000 N natriy xlorid eritmasidan qanday miqdorda talab etiladi?

28. Eritmaning hammasini titrlash uchun qancha hajm natriy xlorid talab qilinishini toping.

29. Massasi 9,6786 g simob (I) nitrat tortimi 200,0 ml o'lchov kolbasida eritilib, uning 25 ml ni titrlash uchun 28,98 ml ammoniy rodanid ($T=0,007064$) sarflangan. Analiz uchun olingan namunadagi simob, simob (I) nitrat va $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ larning massa ulushlarini toping.

30. Massasi 0,3308 g xlorli tuz namunasi eritilib, unga 30,00 ml 0,1076 N $AgNO_3$ eritmasi qo'shildi. Ortib qolgan kumush nitratni titrlash uchun 0,09986 N NH_4SCN eritmasidan 15 ml sarflandi. Olingan namunadagi xloridning massa ulushini toping.

31. 0,01000 M kumush nitrat eritmasini 0,1000 M natriy xlorid bilan titrlash egri chizig'ini tuzing.

32. 25,0 ml natriy xlorid ($K=0,9648$, $N=0,1000$) eritmasini titrlashga 23,48 ml kumush nitrat eritmasi sarflangan bo'lsa, shu eritmaning konsentratsiyasi, titri va tuzatish koeffitsiyenti topilsin.

24. ANALIZNING FIZIK – KIMYOVIY METODARI

Tayanch iboralar: fizik-kimyoviy analiz metodlarining ahamiyati, sezgirligi, ekspressligi, optik analiz metodlari, mikrozarrachalarning ichki energiyasi, elektronlar harakat energiyasi, energetik sathlar, nur energiyasining yutilishi, yutilish intensivligi, foton energiyasi, nur yutilishning asosiy qonunlari, Buger-Lambert-Ber qonuni, o'tkazuvchanlik, nurning yutilish qonunidan chetlanishlari, molyar so'ndirish koeffitsiyenti, optik zichlik, additivlik qoidasi, fotometrik analizda optimal sharoitni tanlash, reaksiyaning kontrastligi, maksimal to'liq uzunligi, optimal pH, reagent miqdorini tanlash, nurning yutilishiga turli omillar ta'siri, modda konsentratsiyasini aniqlash usullari, solishtirma metod, qo'shilma qo'shish metodi, molyar so'ndirish koeffitsiyentidan konsentratsiyani aniqlash metodlari, metodlarning aniqlik darajasi, standart seriyalar metodi, darajalangan grafik metodi, fotoelektrokolorimetrlar, spektrofotometrlar, nur manbalari, nur filtrlari, monoxromatorlar, prizmalar, fotoelementlar, detektorlar.

24.1. Fizik-kimyoviy analiz metodlarining sinflanishi

Kimyoviy modda toza bo'lsa, o'ziga xos xususiyatlarni nomoyon qiladi. Uning tarkibiga juda oz miqdorda bo'lsa ham ($\sim 10^{-5}\%$) begona moddalarning yoki elementlarning aralashgan holda "ifloslangan" bo'lishi modda xususiyatlarini keskin o'zgartirib yuborishi mumkin. Shuning uchun hozirgi vaqtda elementlarning tarkibiga aralashib qolgan mikro miqdordagi begona moddalarni aniqlashga to'g'ri keladi. Kimyoviy metodlar bunchalik kichik miqdorda bo'lgan elementlarni yoki moddalarni aniqlash imkoniyatiga ega emas.

Bu vazifani faqatgina fizik-kimyoviy va fizikaviy metodlar yordamida bajarish mumkin.

Fizik-kimyoviy metodlar tez bajariladi, bu esa o'z vaqtida texnologik jarayonni nazorat qilish uchun katta ahamiyatga ega.

Fizik-kimyoviy metodlar bir necha afzalliklarga ega:

1. Analizni uzoq masofadan turib boshqarish. Masalan, rentgen-fluorescent metod bilan oydag tuproqni analiz qilish bunga yaqqol misol bo'la oladi.

2. Bu metodlarda ishlatiladigan asboblarning jarayonni sistemalashtirishga imkon beradi.

3. Namunani buzmasdan turib analiz qilish kriminalistika va meditsinada katta ahamiyatga ega.

4. Analiz jarayonining ekspresligi (tahlil o'tkazish vaqtining qisqaligi);

Fizik-kimyoviy metodlarning kamchiligi shundaki, ularni bajarish uchun standart eritmalar, etalonlar va darajalangan grafiklar tayyorlash kerak bo'ladi.

Fizik-kimyoviy analiz metodlarining turlari juda ko'p. Lekin eng asosiylari:

1. Optik analiz metodlari;
2. Elektrokimyoviy analiz metodlari;
3. Xromotografik analiz metodlaridir.

24.2. Molekulyar spektroskopiya usullarining sinflanishi

Tekshiriladigan modda eritmasidan o'tganda elektromagnit nurlar intensivligining o'zgarishini o'lchashga asoslangan usullarga molekulyar absorbsion usullar kiradi. Elektromagnit nurlarni yutib molekulalar past energetik holatdan yuqori energetik holatga o'tadi. Molekula yutgan ortiqcha energiya uning tebranish, aylanish yoki ilgirilama energiyalarini oshirishga sarflanadi, ayrim hollarda esa ikkilamchi nurlar hosil bo'ladi yoki fotokimyoviy jarayon sodir bo'ladi. Modda yutadigan nurning turiga va yutilgan ortiqcha energiyani o'zgartirish usuliga ko'ra molekulyar absorbsion usullar quyidagilarga bo'linadi:

1. *Fotometriya usullari* tekshiriladigan moddaning yutilish egri chizig'i maksimumiga to'g'ri keladigan qat'iy to'lqin uzunligi sohasidagi yutilish spektrlari yoki nurning yutilishini o'lchashga asoslangan.

2. *Nefelometriya va turbidimetriya usullari* tekshiriladigan modda eritmasidagi muallaq zarrachalar tomonidan sochilgan va yutilgan nurni o'lchashga asoslangan.

3. *Lyuminessent (fluorimetrik) analiz* tekshiriladigan modda yutgan ortiqcha energiyani ajratish vaqtida chiqayotgan nurlanish intensivligini o'lchashga asoslangan.

24.3. Optik analiz metodlari

Nurning yutilishi yoki chiqarilishiga asoslangan analiz metodlari optik analiz metodlari deyiladi.

Optik analiz metodlari fizik–kimyoviy metodlarining bir qismi bo‘lib, nur energiyasining analiz qilinadigan modda bilan o‘zaro ta’sirini o‘rganishga asoslangan.

Optik analiz usullari quyidagi qismlarga bo‘linadi:

1. Nurni yutilishiga asoslangan usullar.
2. Nurning chiqarilishiga asoslangan usullar.

Birinchi qismga kiradigan metodlar bu:

- 1). Fotometrik.
- 2). Kinetik.
- 3). Atom- absorbsion.
- 4). Mass-spektral analiz usullari.

Ikkinchi qismga kiradigan metodlar bu:

- 1). Fluorimetrik.
- 2). Rentgeno–fluorescent.
- 3). Emission-spektral analiz metodlari.
- 4). Aktivatsion.

Ushbu darslikda hozirgi zamon optik analiz metodlarining nazariy asoslari va moddaning miqdorini aniqlashga asoslangan amaliy ishlar, molekulalarning tuzilishini, tarkibini o‘rganishda ishlatilish imkoniyatlari ko‘rib chiqilgan.

24.4. Optik spektroskopiya asoslari

Har bir usulni ishlatish uchun usulning afzalligi, kamchiligi va metrologik xususiyatlarini bilish kerak (24.1-jadval).

Elektromagnit nurlarning yutilishi molekulalarning umumiy xossasi hisoblanadi, ammo yutilish hodisasi tanlash xususiyatiga egadir, ya’ni ma’lum to‘lqin uzunligidagi nurlar molekula tomonidan kuchli yutilishi mumkin, boshqa to‘lqin uzunligidagi nurlar esa kuchsiz yoki butunlay yutilmasligi mumkin. Yutilish doirasi spektr chizig‘i deyiladi. Spektr chiziqlarining umumiy yig‘indisi yutilish spektri deyiladi.

Optik analiz metodlarining sezgirligi

№	Metodlar	Sezgirligi
1	Fotometriya	10^{-4} - 10^{-6}
2	Fluorimetriya	10^{-5} - 10^{-8}
3	Kinetik	10^{-6} - 10^{-8}
4	Emission-spektral	10^{-7}
5	Atom-absorbsion	10^{-5}
6	Rentgeno-fluorescent	10^{-5} - 10^{-6}
7	Aktivatsion	10^{-13} gacha
8	Mass-spektral	10^{-14} gacha

Elektromagnit nurlarning asosiy tavsifi – bu to‘lqin uzunligi λ yoki tebranmasi ν (ko‘pincha tebranmani o‘rniga to‘lqin soni ν ishlatiladi).

Elektromagnit spektr – elektromagnit nurlanishning har xil to‘lqin uzunligidir (24.2-jadval).

Spektrofotometriyada ultrabinafsha (UB), ko‘rinadigan va infraqizil (IQ) elektromagnit spektrlarning soxalari ishlatiladi.

24.2-jadval

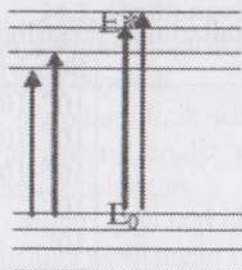
Elektromagnit nurlarining spektral sohalari

O‘lchov birliklari	UB soha	Ko‘rinadigan nurlar sohasi	IQ soha
N, sm^{-1}	50000-25000	25000-15000	<15000
$\lambda, \text{nm}(10^{-9}\text{m})$	200-400	400-760	>760

Atom yoki molekularlarning ichki energiyasi asosan ularning yaxlit butun holdagi aylanma energiyasi, yadrolarning tebranma energiyasi va elektronlarning atom yadrolari va boshqa elektronlar ta’sirida yaratilgan elektrostatik maydondagi harakat energiyasi yig‘indisidan iborat. Shuning uchun ma’lum bir energetik satxda molekulaning umumiy energiyasi:

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{tebr}} + E_{\text{ayl}} \text{ dan iborat bo'ladi.}$$

Molekulaning energetik sathlarini 24.1-rasmdagidek ifodalash mumkin. Molekulaning eng pastki E_0 elektron holati – asosiy holat, E^* -esa qo‘zg‘algan holat deyiladi.



24.1-rasm.
Molekulaning
energetik sathlari

$$E_{el} \gg E_{tebr} > E_{ayl}$$

Bitta elektron energetik sathga bitta asosiy va bir necha qo'zg'algan tebranma energetik sathlar to'g'ri keladi. Bitta tebranma energetik sathga bitta asosiy va bir necha qo'zg'algan aylanma energetik sathlar to'g'ri keladi.

Atom yoki molekulaga tashqaridan biror energetik ta'sir bo'lmasa, ular eng pastki asosiy energetik holatga joylashadi yoki ma'lum bir nurlarni (energiya) yutadigan bo'lsa, ularning energiyasi ortadi va pastki energetik sath (E_0) dan yuqori energetik pog'ona(lar) (E_1) ga o'tadi.

IQ nurni yutilishi molekulani tebranma va aylanma energiyasini o'zgarishiga olib keladi.

UB va ko'rinadigan spektrlarning yutilishi elektronlar energiyasining o'zgarishiga ham olib keladi, natijada valent elektronlar asosiy holatdan qo'zg'algan holatga, ya'ni yuqori energetik pog'onaga o'tadi.

Molekulalar ichki energiyasining qiymati uzluksiz o'zgarmasdan, ular ma'lum bir diskret kvantlangan energetik holatlarnigina qabul qila oladi. Nur energiyasining yutilishi uchun shu nur kvantining energiyasi kvantlangan holatlar energiyasining farqiga teng bo'lishi kerak:

$$\Delta E = E^* - E_0 = h\nu = h \cdot C / \lambda;$$

$E^* > E_0$ - yutilish; $E^* < E_0$ - nurlanish; $\Delta E = h\nu$ - foton energiyasi, e. v.; λ - to'lqin uzunligi, nm.

Bunda $\nu = C / \lambda$ - chastota, bir sekundda sodir bo'ladigan tebranishlar soni, Sek^{-1} ; $\nu = 1 / \lambda$ - to'lqin soni, 1 sm masofaga to'g'ri keladigan to'lqin uzunliklari soni, sm^{-1} ; h-Plank doimiysi ($6,5 \cdot 10^{-27}$ erg. sek.); C-yorug'likning bo'shliqdagi tezligi ($3 \cdot 10^{10}$ sm/sek).

Tenglamada ifodalanganidek, kvant energiyasi tebranish chastotasiga to'g'ri proporsional, to'liq uzunligiga esa teskari proporsional.

To'liq soni $/\lambda^{-1}/$ yoki $/\nu/$ asosan sm^{-1} o'lcham birligiga ega bo'lib, chastotasi va energiya qiymatiga to'g'ri proporsionaldir, shuning uchun ham mutlaq chastotaga nisbatan ko'p ishlatiladi (24.3-jadval). Masalan, 300 mmk (3000 A^0) mos keladigan to'liqlar soni $\lambda=33333 \text{ sm}^{-1}$, to'liq chastotasi esa $1 \cdot 10^{15} \text{ sek}^{-1}$ dir. Inson ko'zi elektromagnit to'liqlarning 400-750 mmk qabul qiladi.

24.3-jadval

To'liq uzunligi va chastotani o'lchashda ishlatiladigan birliklar

Tavsif	O'lchov birligi	Qisqartirilgan belgisi	Ta'rifi
to'liq uzunligi, λ	mikron millimikron angstrem	Mk Mmk A^0	$1 \text{ mk} = 10^{-4} \text{ sm} = 10^{-6} \text{ m}$ $1 \text{ mmk} = 1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ sm} = 10^{-9} \text{ m}$ $1 \text{ A}^0 = 10^{-8} \text{ sm} = 10^{-10} \text{ m}$
chastota, ν	-	sek^{-1}	1 sekunddagi tebranishlar soni
to'liq soni	-	sm^{-1}	1 sm dagi to'liqlar soni

Hosil qilish usullariga qarab spektrlar uch xilga bo'linadi. yutilish, tarqalish, sochilish. Ular spektr chiziqlarining jadalligi molekular soniga va kvant mexanikasi qoidalari asosida bo'ladigan o'tishlar ehtimoliga bog'liq bo'ladi. Spektr chiziqlarining kengligi va shakli molekula ko'rsatkichlarining yig'indisiga va modda xususiyatlariga bog'liq.

Fotometrik analiz usullariga spektrofotometrik va kolorimetrik usullar kiradi. Fotometrik usullar yordamida aniqlashni amalga oshirish uchun modda elektromagnit nurlarni yutadigan biror birikmaga aylantiriladi. So'ngra shu modda eritmasidan o'tgan nurning intensivligi o'lchanadi. Fotometrik usullar nurning ultrabinafsha, ko'rinadigan va yaqin infraqizil spektr sohalariga to'g'ri keladi. Deyarli barcha elementlar uchun fotometrik aniqlash usullari mavjud. Biroq, ayrim moddalarning ionlari uchun fotometrik reaksiyalar ma'lum emas.

Spektrning ultrabinafsha, ko'rinadigan va yaqin infraqizil sohalarida nurni yutadigan birikmalar hosil qilish reaksiyalariga *fotometrik reaksiyalar* deyiladi. Barcha fotometrik usullar bevosita va bilvosita usullarga bo'linadi. Buni quyidagi reaksiyalar misolida ko'rish mumkin:

1. Aniqlanadigan modda X eritmasiga biror reagent R qo'shilganda elektromagnit nurlarni yutadigan XR modda hosil bo'lishi mumkin.

Bu usul bevosita usul bo'lib $X+R \leftrightarrow XR$ reaksiyaga asoslangan.

2. Aniqlanadigan modda X eritmasiga biror MR elektromagnit nurni yutadigan modda qo'shilganda elektromagnit nurni yutmaydigan yangi MX modda hosil bo'ladi, bu usul bilvosita usul bo'lib $MR+X \leftrightarrow MX+R$ reaksiyaga asoslangan.

3. Aniqlanadigan modda X eritmasiga biror R reagentni qo'shganda, u cho'kmaga tushishiga asoslangan bu usul ham bilvosita usul hisoblanadi: $X+R \leftrightarrow \downarrow XR$. Bunda hosil bo'lgan cho'kma ajratiladi va biror erituvchida eritiladi. So'ngra uning tarkibidagi tekshiriladigan tarkibiy qism fotometrik aniqlanadi. Agar bevosita usullar moddaning elektromagnit nurlarni bevosita yutishiga asoslangan bo'lsa, bilvosita usullar shunday nurlarni yutadigan moddalarni parchalashga asoslangan. Bevosita usullar eng aniq usullar bo'lib, ikkinchi guruhga kiradigan usullar ham ularga yaqin turadi. Uchinchi guruh usullari moddalarni aniqlash uchun boshqa imkoniyat bo'lmagan hollardagina qo'llaniladi.

Elektromagnit nurlarning yutilish qonunlari qatoriga Buger–Lambert–Ber qonuni va optik zichliklarning additivlik (additio – qo'shish, mustaqillik) qonunlari kiradi.

24.5. Nur yutilishining asosiy qonunlari.

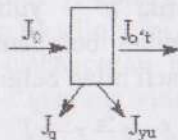
Buger –Lambert –Ber qonunlari

Nur yutilishining asosiy holatlari va qonunlari spektrning barcha sohalariga rentgen nuridan boshlab, to radionurlanishgacha taalluqlidir.

Biror eritmaga monoxromatik nur tushirilsa, bu nurning bir qismi qaytariladi, bir qismi yutiladi va bir qismi esa eritmadan o'tib ketadi (24.2-rasm).

Elektromagnit to'liqlarning eritmada tarqalishdagi asosiy xususiyatlaridan biri intensivlik bo'lib, vaqt birligida maydondan o'tayotgan kvantlar soniga bog'liq kattalikdir.

Eritmaga tushayotgan nurning intensivligini quyidagicha ifodalash mumkin: $J_0 = J_q + J_{yu} + J_o$.



24.2-rasm. Nur oqimining rangli eritmadan o'tishi

Kyuvetalar bir xil bo'lganligi uchun qaytgan nurning miqdori bir xil ekanligini hisobga olsak, yuqoridagi tenglama soddalashadi:

$$J_0 = J_{yu} + J_o$$

O'tkazuvchi muhit yutgan nurning solishtirma miqdori, tushayotgan nurning intensivligiga bog'liq emas. Bir xil qalinlikdagi har bir qatlam, eritmaning konsentratsiyasi o'zgarmas bo'lganda tushayotgan monoxromatik nurni teng miqdorda yutadi. Buger (1729) va Lambert (1760) larning nur yutilishining birinchi qonuni.

Buger-Lambert-Ber qonuni moddaning konsentratsiyasi bilan yutilgan nur intensivligi orasidagi miqdoriy bog'lanishni ifodalaydi. 1729-yilda Buger modda eritmasi qatlamidan o'tgan nurning yutilishi bilan qatlamning qalinligi orasidagi bog'liqlikni o'rgandi. 1760-yilda uni Lambert matematik ifodaladi. Ber esa qonunni konkret eritmalarda sinab ko'rib, uning to'g'riligini tekshirgan.

Intensivligi I_0 bo'lgan monoxromatik nur qalinligi dl bo'lgan qatlam orqali o'tganda, uning intensivligi dI qiymatga kamayadi. Buni $dI = -\alpha I dl$ tarzda ifodalash mumkin. Bu ifodani o'zgartirib

$$\frac{dI}{I} = -\alpha dl$$

va integrallab

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha l$$

ifodani hosil qilish mumkin. Bundan

$$I = I_0 e^{-\alpha' l}$$

hosil bo'ladi. Natural logarifmdan o'nli logarifmga o'tib,

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\alpha' l$$

olish mumkin. Bu yerda α' – yutilish koeffitsiyenti, I/I_0 – o'tkazuvchanlik, T harfi bilan belgilanadi. $\lg(I_0/I)$ qiymat optik zichlik deb yuritiladi va A harfi bilan belgilanadi. Optik zichlik:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T$$

Bundan $T=1$ bo'lganda $A=0$ va $T=0$ bo'lganda $A=+\infty$ bo'lishi kelib chiqadi. $\alpha' = \varepsilon \cdot c$, bu yerda ε – nurni molyar so'ndirish koeffitsiyenti; c – konsentratsiya. Agar $c=1 \text{ mol/dm}^3$ bo'lsa, $\alpha' = \varepsilon$.

Shunday qilib, Buger–Lambert–Ber qonuni $A = \varepsilon c l$ shaklida yozilishi mumkin. Ushbu bog'lanish to'g'ri chiziqli ko'rinishga ega. Qonun $J = J_0 10^{-\varepsilon c l}$ shaklda ham ifodalanishi mumkin. Buger–Lambert–Ber qonuni universal bo'lib, faqat spektrofotometriyada emas, balki atom–absorbsion, rentgen va IQ spektroskopiya usullarida ham qo'llaniladi.

Optik zichliklarning additivlik qonuni tekshiriladigan eritmada bir necha yutadigan modda bo'lsa, ular optik zichliklar yig'indisi eritmaning umumiy optik zichligiga teng bo'lishini tasvirlaydi. O'zaro reaksiyaga kirishmaydigan moddalar aralashmasining optik zichligi qiymati alohida moddalar optik zichliklari qiymatlari yig'indisiga teng. Bu qoida additivlik qoidasi deyiladi.

$$A_{\text{um}} = \varepsilon_1 C_1 l + \dots + \varepsilon_2 C_2 l + \dots + \varepsilon_n C_n l = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i$$

Faraz qilaylik, eritmada M, N, P va Q moddalar bo'lsa, ularning har birining optik zichligi mos ravishda

$$A_M = \varepsilon_M^C C_M l, A_N = \varepsilon_N^C C_N l; A_P = \varepsilon_P^C C_P l; A_Q = \varepsilon_Q^C C_Q l$$

bo'ladi. Ushbu optik zichliklarning yig'indisi eritmaning umumiy optik zichligini $A = A_M + A_N + A_P + A_Q = \varepsilon_M^C C_M l + \varepsilon_N^C C_N l + \varepsilon_P^C C_P l + \varepsilon_Q^C C_Q l$ tashkil etadi.

Bu qoida ko'p komponentli sistemalarni bir-biridan ajratmagan holda miqdoriy analiz qilishda ishlatiladi.

Ma'lum bir qatlamdan o'tgan nurning intensivligi ikki baravar kamayada, deb faraz qilsak, nur oqimi intensivligining o'tgan qatlam qalinligiga bog'liqligini grafik ravishda ko'rsatish mumkin. Bu bog'lanish quyidagi matematik tenglama bilan ifodalanadi.

$$J = J_0 e^{-k l}$$

bunda J -qatlamdan o'tgan nurning intensivligi; J_0 -tushayotgan yorug'lik nurining intensivligi; K -yutilish koeffitsiyenti (jismning nur yutilishi va uning xossasiga bog'liqligini ifodalovchi koeffitsiyent).

l-yutilish qatlami, u tushayotgan nur intensivligini 10-marta kamaytirish uchun kerak bo'lgan nur yutuvchi qatlamning qiymatiga to'g'ri keladi.

Eritmadan o'tganda yorug'lik nurining intensivligi 10 baravar kamaygan bo'lsin, deb faraz qilaylik, ya'ni

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{10}$$

Bunda $\frac{1}{10} = 10^{-1}$ bo'lsa, $10^{-kl} = 10^{-1}$ va $kl = 1 \Rightarrow k = \frac{1}{l}$.

K -yutilish koeffitsiyenti faqat eritmadagi moddaning tabiatiga, tushayotgan nurning to'liq uzunligi va haroratga bog'liq.

Nur yutilishining ikkinchi qonuni 1852-yil Ber tomonidan ochildi. U *eritmalarida nurning yutilishini o'rganib, yutilish koeffitsiyenti (k) ning nurni yutayotgan modda konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional ekanligini* aniqladi.

$$k = \epsilon c$$

bunda ϵ -yutilish koeffitsiyenti va u konsentratsiyaga bog'liq emas. Bu koeffitsiyentni nurni molyar so'ndirish koeffitsiyenti deyiladi. C -moddaning konsentratsiyasi.

Buger-Lambert qonuni modda konsentratsiyasi o'zgarmas bo'lganda nurning yutilishi – yutuvchi qatlamning qalinligiga bog'liq ekanligini ifodalasa, Ber qonuni eritma qalinligi o'zgarmas bo'lganda, nurning yutilishi konsentratsiyaga bog'liqligini ifodalaydi.

Ikkala qonun birlashtirilib **Buger-Lambert-Ber** qonuni deb qabul qilindi va quyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$J = J_0 10^{-\epsilon l c}$$

yoki logarifmik holda

$$\lg \frac{J_0}{J} = \epsilon l c$$

$A = \lg \frac{J}{J_0}$ moddaning optik zichligi deb ataladi.

$$A = \epsilon c l$$

Bu yerda A-optik zichlik, nurning yutilgan miqdorini ifodalovchi o'lchovsiz kattalik.

Proporsionallik koeffitsiyenti ϵ – nurni molyar so'ndirish koeffitsiyenti deyiladi va 1 sm qalinlikdagi konsentratsiyasi 1 mol/l bo'lgan eritmadan o'tayotgan nurning yutilishini ko'rsatadi. Yutilish o'lchamsiz kattalik bo'lgani uchun ϵ – qiymati l c ga teskari kattalik qiymatiga ega bo'lishi kerak. Agar konsentratsiya (C) mol/l, eritma qalinligi (l) sm bo'lsa, ϵ – ning qiymati l/mol.sm, bilan ifodalanadi. Eritma Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysunganida, ma'lum qalinlikdagi qavatning optik zichligi modda konsentratsiyasiga to'g'ri chiziqli bog'lanishda bo'ladi. Bu esa miqdor jihatdan tahlil qilib borishga imkon beradi.

Eritmaning optik zichligi bir xil sharoitda moddaning nurni molyar so'ndirish koeffitsiyenti va nur yutish qalinligi bir xil bo'lganda konsentratsiyaga to'g'ri proporsional. Bu birlashtirilgan Buger-Lambert-Ber qonuni deyiladi.

Aniqlanayotgan eritmadan o'tgan monoxromatik nur oqimi intensivligining dastlabki o'tgan nur oqimi intensivligiga nisbati shaffoflik yoki o'tkazuvchanlik deyiladi va (T) harfi bilan belgilanadi.

$$T = \frac{J}{J_0} = 10^{-dc}; \quad A = \lg \frac{1}{T} \quad \text{yoki} \quad A = -\lg T.$$

Bu nisbatni foizda ifoda qilish mumkin.

$$A = \lg \frac{1}{T} 100\% \quad \text{yoki} \quad A = 2 - \lg T.$$

Ber qonunidan foydalanilganda bir necha talablar qo'yiladi.

- 1) tushayotgan nur qat'iy monoxromatik;
- 2) rangli eritma yetarlicha suyultirilgan;
- 3) aniqlanayotgan komponent barqaror tarkibli birikmaga aylantirilgan;
- 4) eritmaning barcha begona komponentlari konsentratsiyasi va tabiati hamma vaqt deyarli o'zgarmas bo'lishi kerak.

24.6. Nur yutilishining asosiy qonunidan chetlanish hollari

Nur yutilish qonuni ko'p tajribalar o'tkazish yo'li bilan tekshirilgan va qonun sifatida qaror topgan. Lekin kompleks birikmalar bilan ishlanganda amalda bu qonundan chetlanish ro'y beradi. Ber qonuni faqat suyultirilgan eritmalar uchun to'g'ri keladi va shuning uchun uning ishlatilish sohasi bir oz chegaralangan. Bu qonundan chetlanish quyidagi hollarda sodir bo'ladi.

1. Aniqlanayotgan ion rangli birikmaga o'tkazilsa.

$\text{Me} + \text{R} = \text{MeR}$. Bunda Me – aniqlanayotgan ion, ko'pincha rangsiz yoki juda och rangga ega bo'ladi. R – reagent, uning rangi MeR rangidan farq qiladi. MeR – rangli birikma.

Masalan, temir (III) ionini kuchsiz sariq rangda, rodanid ioni rangsiz, ammo temir rodanidi kompleksi to'q qizil ranglidir. Bu reaksiya qaytar reaksiya bo'lib, MeR ning dissotsilanish konstantasini quyidagicha ifodalash mumkin.

$$K = \frac{[\text{Me}][\text{R}]}{[\text{MeR}]} = C \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

bunda C – rangli MeR kompleksning konsentratsiyasi; α – MeR birikmaning dissotsilanish darajasi.

Eritmaning rang intensivligi rangli va rangsiz zarrachalarning nisbatiga bog'liq. Eritma umumiy konsentratsiyasining o'zgarishi bir vaqtning o'zida birikmaning dissotsilanishiga olib keladi. Natijada eritma suyultirilganda yoki konsentratsiyasi oshirilganda fotometriyaning asosiy qonunidan chetlanish sodir bo'ladi.

2. Ko'pchilik rangli birikmalarning eritmalarida pH o'zgarsa, kompleksning nurni molyar so'ndirish koeffitsiyenti o'zgaradi.

3. Kompleks birikmalar rangining o'zgarishi vaqtga ham bog'liq bo'ladi. Ba'zan kompleks hosil bo'lganda rang och bo'lib, vaqt o'tishi bilan to'qlashadi va aksincha. Fotometrik analizda, avval, shu eritma rangining qancha vaqt ichida turg'un bo'lishini bilib olish kerak.

4. Rangning intensivligi, binobarin, nurning yutilishi ham ko'pincha haroratga bog'liq bo'ladi.

Masalan, harorat ortishi bilan:

- a) $\text{W}(\text{CN})_5$ ning rang intensivligi ortadi;
- b) $\text{Mo}(\text{CN})_5$ ning rang intensivligi kamayadi;
- v) J_2 + kraxmalning rang intensivligi kamayadi.

5. Eritmada begona ionlarning bo'lishi bir necha xil ta'sir etadi (rangli begona ion bo'lsa, reagent reaksiyaga kirishsa yoki eritmaning rangiga ta'sir etsa, bu holda ham qonundan chetlanish kuzatiladi).

24.7. Spektrofotometrik miqdoriy analiz

Etalon va tekshiriladigan moddalar optik zichlarini solishtirish asosida aniqlanadigan moddaning konsentratsiyasi topilishi mumkin. Buning uchun etalon va tekshiriladigan eritmalarining optik zichliklari optimal sharoitda, bir xil to'liq uzunligida o'lchanadi. Aniqroq natijalar olish uchun etalonning konsentratsiyasini tekshiriladigan moddanikiga yaqin qilib tayyorlash tavsiya qilinadi. Agar $A_{et} = \epsilon c_{et} l$ va $A_x = \epsilon c_x l$ qiymatlar berilgan bo'lsa,

$$C_x = \frac{A_x}{A_{et}} C_{et}$$

formula bo'yicha tekshiriladigan moddaning konsentratsiyasi topiladi. Moddaning konsentratsiyasini *nurning molyar so'ndirish koeffitsiyenti* asosida ham aniqlash mumkin. Buning uchun aniqlanadigan moddaning muayyan to'liq uzunlikdagi (λ) optik zichligi o'lchanadi, Moddaning nurni molyar so'ndirish koeffitsiyentini bilgan holda uning konsentratsiyasini topish qiyin emas, ya'ni:

$$c_x = \frac{A_x}{\epsilon_{\lambda} l}$$

Nurni molyar so'ndirish koeffitsiyenti esa aniqlanadigan modda etalon eritmasining optik zichligini o'lchash asosida aniqlanadi:

$$\epsilon_{\lambda} = \frac{A_{et}}{C_{et} \cdot l}$$

Agar aniqlanadigan moddaning toza nusxasini olish imkoni bo'lmasa, ϵ_{λ} ni jadvaldan olish mumkin. Shuni ta'kidlash kerakki, nurni molyar so'ndirish koeffitsiyentining aniq qiymatini o'lchab topish ancha murakkabdir. U asbobning turi, teshikning kengligi, sochilgan nur, kyuveta oynalarining nurni qaytarishi, sochishi va yutishi singari omillarga bog'liq. Shuning uchun ham, aniqlash davomida o'lchash bir asbobdan foydalanib o'tkazilishi kerak. *Moddaning konsentratsiyasini darajalash chizmasi* asosida ham topish mumkin. Fotometrik asboblarda ikkita kyuveta bo'lib, ulardan

biriga tekshiriladigan eritma, ikkinchisiga esa erituvchi (nul eritma – nul yutishga teng) solinadi. Bu tekshiriladigan yoki etalon eritmaning optik zichligini erituvchiga nisbatan o'lchash imkonini beradi. Har ikkala kyuvetaga bir xil hajmli eritmalar solinadi.

Hozirgi vaqtda asboblarning yangi avlodlari aniqlanadigan konsentratsiyalar oralig'ini kengaytirishga imkon beradi. Buning uchun *differensial spektrofotometriya* usullarini qo'llash mumkin. Bu usullar konsentratsiyasi katta bo'lgan eritmalarini tekshirish uchun ishlatiladi. Differensial spektrofotometriya usulida erituvchi o'rniga kyuvetaga aniqlanadigan moddaning standart eritmasi solinadi. Bunda o'lchanadigan optik zichlik tekshiriladigan modda mutlaq optik zichligi A_t bilan standartning (nul eritma) optik zichligi A_o orasidagi farqdan iborat bo'ladi.

$$A_t > A_o \ (C_t > C_o) \text{ bo'lganda: } A = A_t - A_o = \epsilon C_t l - \epsilon C_o l = \epsilon l (C_t - C_o).$$

$$A_t < A_o \ (C_t < C_o) \text{ bo'lganda: } A = A_o - A_t = \epsilon C_o l - \epsilon C_t l = \epsilon l (C_o - C_t),$$

bu yerda C_t va C_o – nur yutadigan moddaning tekshiriladigan va standart eritmalaridagi konsentratsiyalari. Differensial spektrofotometriya usulining bir tomonlama va ikki tomonlama differensial usullari mavjud bo'lib, uning ikki tomonlama ko'rinishida tekshiriladigan eritmaning konsentratsiyasi standart eritmanikidan katta yoki kichik bo'lgan hollarida ham aniqlash mumkin. Ikki tomonlama differensial fotometriya usulida standart eritmaning optik zichligi tekshiriladigan eritmaga nisbatan o'lchanadi, bunda optik zichlik manfiy qiymatli qilib olinadi. Bu usulda xato ozgina ortganda aniqlanadigan konsentratsiyalar oralig'i taxminan ikki marta kengayadi. Masalan, tarkibida kam miqdorli tekshiriladigan modda bo'lgan standart eritmadan o'tgan elektromagnit nur intensivligi I_{st} bo'lsa, tekshiriladigan eritmada o'tgan nurning intensivligi esa I_x bo'lganda:

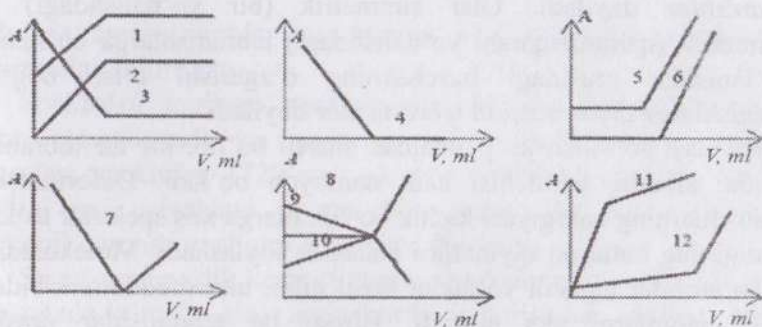
$$\frac{J_{st}}{I_x} = \frac{10^{-x_1}}{10^{-x_0}} = 10^{c(c_0 - c_x)l} = 10^{-cxl} \text{ yoki } \lg \frac{I_{st}}{I_x} = A' = \epsilon l (c_x - c_0)$$

Bu tenglamadan tekshiriladigan eritma bilan optik zichlik orasida funksional to'g'ri chiziqli bog'lanish borligi ravshan. Bu bog'liqlikni darajalash chizmasi yordamida tasvirlash mumkin. Agar eritmada *bir necha tarkibiy qism* bo'lsa, optik zichlik ularning har biriga mos keladigan to'liq uzunliklarda o'lchanadi. Tarkibida

ikkita modda bo'lgan hol uchun eritmaning optik zichliklari A_1 va A_2 ; λ_1 va λ_2 to'liq uzunliklarida o'lchanadi va quyidagi tenglamalar tuziladi:

$$A_1 = \varepsilon'_1 C_1 l + \varepsilon''_1 C_2 l \text{ va } A_2 = \varepsilon'_2 C_1 l + \varepsilon''_2 C_2 l,$$

bu yerda ε'_1 va ε'_2 — birinchi moddaning λ_1 va λ_2 to'liq uzunliklaridagi nurni molyar so'ndirish koeffitsiyentlari; ε''_1 va ε''_2 — ikkinchi moddaning λ_1 va λ_2 to'liq uzunliklaridagi nurni molyar so'ndirish koeffitsiyentlari; C_1 va C_2 — moddalarning konsentratsiyalari. Bu tenglamalar C_1 va C_2 ga nisbatan yechilsa, har bir tarkibiy qismning konsentratsiyasi topiladi. Uch, to'rt yoki undan ko'proq tarkibiy qismli eritmalar uchun uch, to'rt yoki ko'proq tenglamalar olinadi va shu tarzda o'lchashlardan keyin tegishli konsentratsiyalar topiladi. Fotometrik o'lchashlar bo'yicha miqdoriy analiz, shuningdek, *fotometrik titrlash* asosida ham amalga oshiriladi. Fotometrik titrlashda ham yuqorida qarab chiqilgan reaksiyalarga o'xshash reaksiyalar ishlatiladi. Bu usul nur yutadigan moddalarni aniqlash davomida titrlashning oxirgi nuqtasini topishga asoslangan. Fotometrik titrlashda boshqa fotometrik aniqlashlarda qo'llaniladigan barcha reaksiyalarni ham ishlatib bo'lmaydi. Bu, eng avvalo, nur yutadigan moddaning barqarorligi bilan bog'liq. Masalan, komplekslanish reaksiyalaridan foydalanilayotgan bo'lsa, temirni natriy salitsilat yoki ksilenol zarg'aldog'i bilan titrlash mumkin bo'lgani holda, rodanid yoki xlorid bilan titrlab bo'lmaydi, chunki rodanidli va xloridli komplekslar beqarordir. Fotometrik titrlash 1) tekshiriladigan birikma rangli bo'lganda; 2) reaksiya davomida rangli birikma hosil bo'lganda; 3) indikatorning rangi sekin o'zgarganda amalga oshirilishi mumkin. Fotometrik titrlash indikator ishtirokida yoki indicatorsiz amalga oshirilishi mumkin. Rangsiz eritmalarini aniqlashda rangli yoki rang hosil qiluvchi indikatoridan foydalaniladi. Bunda ekvivalentlik nuqtasigacha optik zichlik o'zgarmaydi, undan keyin yo ortadi, yo kamayadi. Indicatorsiz titrlashni amalga oshirish uchun tekshiriladigan modda yoki reaksiya mahsuloti o'z xarakteristik yo'laga ega bo'lishi kerak. 24.3-rasmda spektrofotometrik titrlashning ayrim egri chiziqlari keltirilgan.



24.3-rasm. Nurning yutilishiga ko'ra spektrofotometrik titrlash egri chiziqlari. 1,2 – reaksiya mahsuloti aniqlanadigan moddadan kuchliroq yutadi, titrant esa yutmaydi; 3 – aniqlanadigan modda reaksiya mahsulotidan kuchliroq yutadi, titrant esa yutmaydi; 4 – aniqlanadigan modda yutadi, titrant va reaksiya mahsuloti yutmaydi; 5 – aniqlanadigan modda, titrant va reaksiya mahsuloti yutadi; 6 – faqat titrant yutadi; 7 – aniqlanadigan modda va titrant yutadi, reaksiya mahsuloti yutmaydi; 8 – aniqlanadigan modda reaksiya mahsulotidan ko'proq yutadi; 9 – aniqlanadigan modda va reaksiya mahsuloti bir xil, titrant ko'proq yoki kamroq yutadi; 10 – aniqlanadigan modda reaksiya mahsulotidan kamroq yutadi; 11 – reaksiya mahsuloti titrantdan ko'proq yutadi, aniqlanadigan modda yutmaydi; 12 – titrant reaksiya mahsulotidan ko'proq yutadi, aniqlanadigan modda yutmaydi.

24.8. Spektrofotometrik sifatiy analiz

Ultrabinafsha spektr ikki-uch, ayrim hollarda, besh va undan ortiq yutilish yo'laklariga ega. Bunda tekshiriladigan moddani identifikatsiya qilish uchun (sifat analizi) turli erituvchilarda uning spektri tushiriladi va spektrlar aniq tarkibli moddalar spektrlari bilan taqqoslanadi. Tekshiriladigan va taqqoslanadigan spektrlar mos kelsa, tarkiblarning bir xilligi haqida xulosa qilinadi. Noma'lum tarkibli eritmalarini identifikatsiya qilish uchun turli spektral atlaslardan foydalaniladi. *Ko'rinadigan spektr* sohasidagi sifat analizi ham ultrabinafsha sohadagiga ko'p jihatdan o'xshaydi. *Infraqizil spektrlarning* hosil bo'lishi molekuladagi atomlarning tebranishi bilan bog'liq. Molekuladagi atomlarning tebranishi valent bog'lanishlar bo'ylab amalga oshsa, bunday tebranishlarga *valent*

tebranishlar deyiladi. Ular simmetrik (bir yo'nalishdagi) va asimmetrik (qarama-qarshi yo'nalishdagi) tebranishlarga bo'linadi. Bog'lanishlar orasidagi burchakning o'zgarishi bilan bog'liq tebranishlarga *deformatsion tebranishlar* deyiladi.

Bunday bo'linish ko'p jihatdan shartli bo'lib, bir tur tebranish vaqtida, albatta, ikkinchisi ham namoyon bo'ladi. Deformatsion tebranishlarning energiyasi kichik bo'lib, ularga xos spektrlar to'liq uzunligining kattaroq qiymatlari sohasida joylashadi. Molekuladagi barcha atomlar tegishli yo'laklar hosil qilib, ular modda tarkibidagi barcha atomlarni aks ettiradi. Biroq, bu tebranishlar orasida molekulaning ayrim qismlarini aks ettiradigan yo'laklar hosil bo'lishini ham ko'ramiz. Bunday tebranishlarga mos keladigan yutilish yo'laklari *xarakteristik yo'laklar* deb yuritiladi. Barcha to'yingan uglevodorodlar molekulari spektrlarida CH_3 guruhga xos bo'lgan 2960 va 2870 sm^{-1} spektral yo'laklar mavjud. Shunday qilib, moddalar tarkibidagi har bir funksional guruhga xos bo'lgan spektral yo'laklarni kuzatishimiz mumkin.

24.4-jadval

Tebranish spektrlaridagi ayrim xarakteristik chastotalar

Funksional guruh	Chastota sm^{-1}	Funksional guruh	Chastota sm^{-1}
C-H	2992, 2872, 1460, 1380, 1135	-C=C-	2230
-CH ₃	2926, 2853, 1467, 1367, 720	-C=N=	1160
=CH ₂	3080 900	=C=N-	1670
-CH=CH ₂	3300	-CN ₂	2040
-CH=CH-	3100	C-OH	1180
-OH	3600	C-O-C	1100
=NH	3450	CO	2168
PH	2400	C=O	1720
S-H	2570	Si-C	1260 820
Si-H	2200	SiO	1050
HF	3950	C-Cl	770
HCl	2990	NO ₂ ⁺	1370 820
C=C	1640	NO ₂	1320

Ushbu spektral yo'laklar asosida IQ spektroskopiya usulida sifat analizi ikki xil amalga oshiriladi. Birinchi usulda tekshiriladigan moddaning $5000-500 \text{ sm}^{-1}$ sohalarida IQ spektri tushiriladi va u tegishli atlaslar bilan taqqoslanib, identifikatsiya qilinadi. Ikkinchi usulda tekshiriladigan moddaning spektridagi xarakteristik yo'laklar topiladi va shular asosida identifikatsiya amalga oshiriladi. 24.4-

jadvalda ayrim atomlar guruhlariga mos keladigan xarakteristik chastotalar keltirilgan.

Spektrdan topilgan xarakteristik chastota jadvaldagi qiymat bilan taqqoslanadi va spektral yo'lak identifikatsiya qilinadi. Masalan, spektrdan 1720 sm^{-1} ga mos keladigan chastota topilgan bo'lsa, uni jadvaldagi qiymat bilan taqqoslab, bu chastotaning karbonil guruhga xosligini aniqlash qiyin emas.

Shuni unutmaslik kerakki, ayrim funksional guruhlar bir necha chastotada yutadi. Uni aralashtirib yuborishdan ehtiyot bo'lish tavsiya qilinadi.

24.9. Nurni molyar so'ndirish koeffitsiyenti

Barcha analiz metodlaridagi kabi optik analizda ham reaksiyaning sezgirliги muhim ahamiyatga ega.

Nur yutuvchi har qanday sistemaning asosiy xarakterlovchi kattaligi berilgan to'liq uzunlikdagi nurni molyar so'ndirish koeffitsiyentidir. Nur yutilishining asosiy qonuniga binoan $\epsilon = A/l \cdot C$.

Bu kattalikning fizik ma'nosi shundan iboratki, *eritmada erigan moddaning konsentratsiyasi 1 mol/l va yutish qalinligi 1 sm, bo'lgandagi optik zichlikka nurni molyar so'ndirish koeffitsiyenti deyiladi.*

Nur yutilishning molyar so'ndirish koeffitsiyenti ϵ_λ eritmadan o'tayotgan nurning to'liq uzunligi, erigan moddaning tabiati, eritmaning haroratiga bog'liq bo'lib, yutayotgan qavatning qalinligi va konsentratsiyasiga bog'liq emas. Moddaning har xil bo'lishiga qarab ϵ ham turli qiymatga ega bo'ladi.

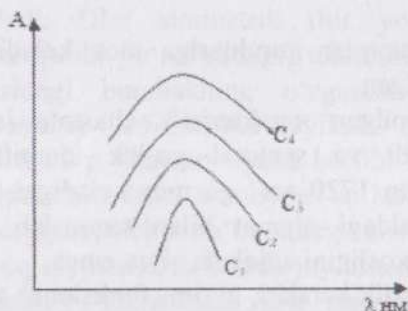
$\epsilon = 2,0 \cdot 10^3$ bo'lsa, reaksiya sezgirliги kam; $\epsilon = 20 \cdot 10^3$ bo'lsa, reaksiya sezgirliги o'rta; $6,0 \cdot 10^4$ bo'lsa, reaksiya sezgirliги yuqori va $\epsilon = 2 \cdot 10^5$ bo'lsa, reaksiya eng yuqori sezgirlikka ega deb hisoblanadi.

Kompleks turg'un bo'lsa, yaxshi natija olish mumkin, aks holda shartli ϵ topiladi xolos.

24.10. Eritmaning optik zichligi

Eritmaning optik zichligi quyidagi omillarga bog'liq bo'ladi.

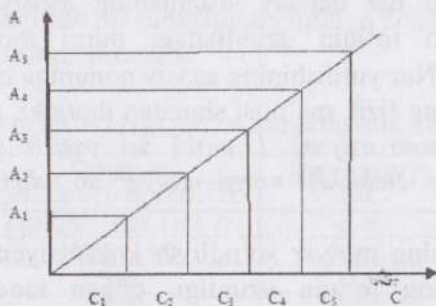
1) To'liq uzunlikka (λ) bog'liq. To'liq uzunlikka bog'liqligini ifodalaydigan egri chiziq, *yutilish spektri* deyiladi (24.4-rasm).



24.4-rasm. Nur yutilishining to'liq uzunligiga bog'liqligi

2) Konsentratsiyaga bog'liq.

Odatda, bu bog'liqlikni *darajalangan grafik* deyiladi. Bu grafikdan foydalanib noma'lum, moddaning miqdori topiladi (24.5-rasm).



24.5-rasm. Darajalangan grafik

3) Yutish qalinligi (ℓ) ga bog'liq. Yutish qalinligini shunday tanlash kerakki, o'lchanayotgan optik zichliklar 0,1-1,0 oralig'ida bo'lsin. Shu oraliqda xato minimal bo'ladi.

24.11. Fotometrik analizda optimal sharoitni tanlash

Fotometrik analizda aniq va bir xilda takrorlanuvchi natijalarni olishda tanlangan reagentning selektivligi va analizni bajarish sharoitlari juda katta ahamiyatga ega.

Reagentni tanlash. Ma'lumki, kam miqdordagi elementlarni aniqlashda shu elementga xos bo'lgan analitik aktiv gruppasi bor organik reagentlardan foydalaniladi. Misol uchun, nikelni aniqlashda dimetilglioksimdan foydalaniladi, chunki undagi oksim gruppasi

=N-OH nikel uchun yoki shuningdek, α -nitrozo- β -naftoldagi -NO va -OH gruppalar kobalt ionlari uchun spetsifik hisoblanadi. Bunday gruppalar sezgir bo'lishi bilan birga, ularning hosil qilgan rangli kompleks birikmalariga ma'lum talablar ham qo'yiladi. Hosil bo'lgan kompleks birikmalar yetarli darajada barqaror va doimiy tarkibga ega bo'lishi kerak.

Yaxshi reagentni tanlash uchun quyidagilarni mezon qilib olish mumkin:

1) Kompleks bilan reagentning nurni yutish to'lqin uzunliklari farqi ($\Delta\lambda = \lambda_k - \lambda_R$) qanchalik katta bo'lsa, reaksiya shunchalik *kontrastli* bo'ladi.

$\Delta\lambda = \lambda_k - \lambda_R > 100$ nm bo'lsa, reaksiyani kontrastligi yuqori bo'ladi.

2) Reagent va kompleksning molyar so'ndirish koeffitsiyentining farqi $\Delta\epsilon = \epsilon_k - \epsilon_R$ va $\Delta = \epsilon_k / \epsilon_R$ qanchalik katta bo'lsa, reaksiya shuncha sezgir bo'ladi. Agar kompleks va reagentning molyar so'ndirish koeffitsiyentlari noma'lum bo'lsa, kompleks birikma bilan reagent eritmalari optik zichliklarining farqi olinadi: $\Delta A = A_{um} - A_R$. Bunda A_{um} – kompleks birikma optik zichligi; A_R – reagentning optik zichligi.

3) Hosil bo'lish vaqtida kompleksning rangli shakli va reagent orasidagi pH ning farqi katta bo'lgani (ΔpH) yaxshi: $\Delta pH = pH_k - pH_R$.

4) Eritmaning optik zichligi pH ning qaysi qiymatlari orasida doimiy bo'lishi ham ahamiyatlidir.

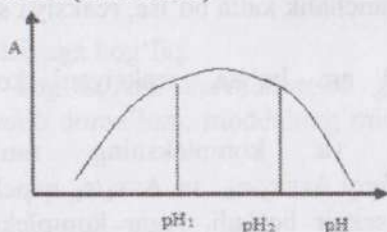
Tekshiriladigan birikmaning fotometrik aniqlashning optimal sharoitini tanlash quyidagi tartib bo'yicha amalga oshiriladi.

1. Eritmaning qaysi to'lqin uzunligida nurni maksimal yutishini aniqlash. Buning uchun spektrofotometrda 200-760 nm oralig'ida eritmaning nur yutishi qaysi to'lqin uzunlikda katta ekanligini topiladi. Aniqlanayotgan modda bilan reagentning eritmasi $C_R:C_M$ 1, 10, 0,1 nisbatda tayyorlanib, pH ning har xil qiymatlarida o'lchanadi. Bunda $pK_a < pH$ bo'lishi kerak.

Eritmaning optik zichligi reagentga nisbatan o'lchanadi va yutilish spektridan λ_{max} topiladi. Keyingi eritmalarning optik zichliklari shu to'lqin uzunligida o'lchanadi. Miqdor jihatdan aniqlanayotgan modda kompleksga to'la o'tishi uchun reagent 2-5-

marta ortiqcha qo'shiladi. Agar kompleks bilan bir qatorda reagent ham nurni yutsa, reagent miqdorini juda ortiq solish yaramaydi, chunki solishtirma eritmaning optik zichligi ortib ketadi.

2. pH ning optimal qiymatini aniqlash. Nur yutadigan birikmaning hosil bo'lishi uchun eng qulay pH chegarasi nechaga teng ekanligini aniqlash uchun pH ning har xil qiymatlarida eritmaning optik zichligi o'lchanadi va $A(\Delta A)=f(pH)$ grafigi chiziladi. Grafikdan pH ning optimal qiymatlari chegarasi $\Delta pH=pH_1-pH_2$ topiladi. (24.6-rasm).



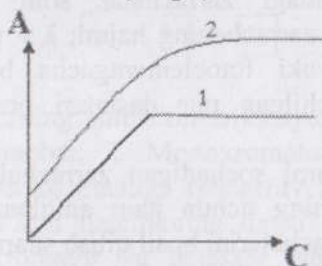
24.6-rasm. Eritma optik zichligini pH ga bog'liqligi

Agar rangli birikma suvsiz erituvchi bilan ajratib olinsa, u vaqtda ekstraksiya maksimal bo'ladigan pH qiymatini aniqlash kerak bo'ladi.

3. Aniqlanayotgan ionni rangli birikmaga to'la bog'lash uchun reagentning kerakli miqdorini aniqlash. Reagentning kerakli miqdori nazariy hisob qilinadi va reaksiya mahsulotining maksimal hosil bo'lishi, ya'niurning eng ko'p yutilgan nuqtasi aniqlanadi (24.7-rasm).

Buning uchun metall ionining miqdori bir xil, reagentning miqdori har xil va har gal ortib boruvchi miqdorda bir necha eritmalar seriyasi tayyorlanadi. Eritmalarning optik zichliklari o'lchanib, optik zichlikning C_R konsentratsiyaga bog'liqligi topiladi. Agar turg'un kompleks hosil bo'lsa, uning egrisida keskin burilish paydo bo'lib, barqaror rangli eritma hosil bo'lganligi, "to'yinish nuqtasi" reaksiya mahsulotini maksimal miqdorda hosil qilish uchun sarf bo'ladigan reagentning minimal miqdorini ko'rsatadi. To'yinish egri chizig'ida keskin burilish bo'lmasa, hosil bo'lgan kompleksning turg'unligi kam bo'ladi: bu vaqtda to'yinish nuqtasini aniqlash

uchun, egri chiziqli endigina ko'tarila boshlaganda reaktiv qo'shishni to'xtatish kerak (2-egri).



24.7-rasm.

Reagentning optimal miqdorini aniqlash

1. Turg'un birikmaning hosil bo'lishi;

2. Beqaror birikmaning hosil bo'lishi.

4. Eritmaning nur yutishiga harorat va vaqtning ta'sirini aniqlash. Harorat o'zgarishi bilan eritmaning optik zichligi ham o'zgarishi mumkin. Agar 2-3 °C ham natijaga ta'sir qilsa, oxirgi nuqtaning optik zichligini o'lchashdan oldin, fotometrlanadigan eritmani *termostatlash* kerak.

5. Vaqtga bog'liqligi. Eritma rangini vaqti-vaqti bilan (masalan, har 5 minutda) optik zichlikning o'zgarishini o'lchab, turg'un bo'lgan oraliq aniqlanadi. Ko'pchilik rangli eritmalarda rang intensivligi uzoq vaqt saqlanadi, ya'ni hosil bo'lgan rangli birikma turg'un bo'ladi.

24.12. Nefelometriya va turbidimetriya

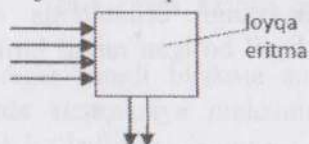
Nefelometrik va turbidimetrik analiz usullarini amalga oshirish uchun tekshiriladigan modda muallaq holdagi kam eriydigan birikmaga aylantiriladi. Shu muallaq zarrachalardan sochilgan nur intensivligini o'lchashga asoslangan usulga *nefelometriya*, muallaq zarrachalardan o'tgan nur dastasi intensivligining kamayishini o'lchashga asoslangan usul *turbidimetriya* deb yuritiladi. Bu usullarda nur dastasining intensivligi o'zgarib (24.8- va 24.9-rasmlar), uning spektral xarakteristikalarini o'zgarishsiz qoladi. Bu usullar faqat kam eriydigan muallaq zarrachalar (cho'kma emas) hosil bo'lgandagina qo'llaniladi. Reley qonuniga ko'ra sochilgan nur intensivligi quyidagicha tasvirlanishi mumkin:

$$\frac{I_s}{I_o} = \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2 (1 + \cos^2 \beta)}$$

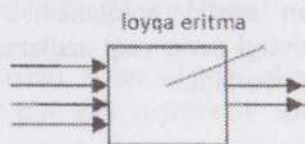
bu yerda I_s – sochilgan nur dastasi intensivligi; I_o – loyqa eritmaga tushgan nur dastasining intensivligi; n_1 – muallaq

zarrachalarning sindirish koeffitsiyenti; n – muhitning sindirish koeffitsiyenti; N – berilgan hajmdagi zarrachalar soni; V – yorug'likni sochayotgan sharsimon zarrachaning hajmi; λ – to'liq uzunligi; r – kuzatuvchigacha yoki fotoelementgacha bo'lgan masofa; β – tushayotgan va sochilgan nur dastalari orasidagi burchak.

Tenglamadan ko'rinishicha, nurni sochadigan zarrachalarning hajmi katta ahamiyatga ega. Shuning uchun ham aniqlanadigan modda va standartning muallaq zarrachalarini hosil qilish sharoiti bir xil bo'lishi kerak. Bu usullar cho'kmaydigan muallaq zarrachalar hosil qiladigan moddalarning kam miqdorlarini aniqlash uchun qo'llaniladi. Masalan, sulfatni bariy sulfatning, xloridni kumush xloridning muallaq zarrachalari holida aniqlashni keltirish mumkin. Shuni aytish kerakki, bir xil o'lchamli zarrachalarni hosil qilish juda qiyin. Kristallarning shakli ham hamma vaqt bir xil bo'lmaydi. Bu holatlar xatolarni keltirib chiqaradi. Shu bois, bu usullar hozirgi vaqtda juda kam qo'llaniladi.



24.8-rasm. Nefelometrik aniqlashda nur dastasining o'tishi.



24.9-rasm. Turbidimetrik aniqlashda nur dastasining o'tishi.

24.13. Fotometriya va spektrofotometriyada ishlatiladigan asboblarda

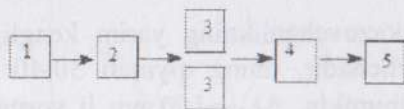
Qurilmaning umumiy tuzilishi. Nur yutilishini o'lchashni ta'minlaydigan asbob ikki asosiy vazifani bajarishi kerak:

1) polixromat nurni parchalab, zarur bo'lgan to'liq uzunlikdagi nurni ajratib berishi kerak:

2) moddaning nur yutishini o'lchash imkonini berishi kerak:

Har qanday spektral asbob quyidagicha bo'limlar bilan ta'minlangan bo'ladi: nur manbai, bizga kerakli bo'lgan to'liq uzunlikdagi nurni ajratib beradigan qurilmasi (monoxromator yoki nurfiltr), kyuvetalar joylashtiriladigan bo'limi) detektor va indikator joylashgan bo'limi bo'ladi.

Asbobning tuzilish chizmasi:



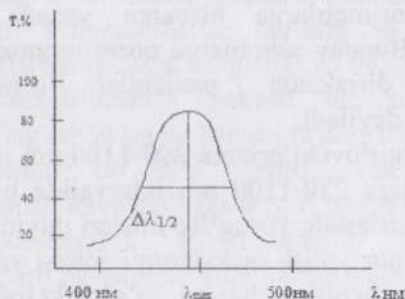
Nurning yutilishini o'lcaydigan asbobning asosiy bo'limlari. 1. Nur manbai; 2. Monoxromator yoki nurfiltr; 3. Kyuvetalar; 4. Signalni tok kuchiga aylantiruvchi asbob; 5. Indikator.

To'lqin uzunlikning qaysi sohasida ishlashga qarab, manba, monoxromator va detektor tanlanadi. Bu sxemada nur manbai, monoxromator va detektor asosiy qismlar hisoblanadi. Shuning uchun ularga batafsilroq to'xtalamiz.

Nur manbai. Ma'lum spektral sohada ishlash uchun asbob tegishli spektral intervalga va yetarlicha intensivlikka ega bo'lgan nur manbai bilan jihozlangan bo'lishi kerak.

Ultrabinafsha sohada UB	Deyteriyli, vodorodli, simobli lampalar ham chiziqli spektrlar beradi
Ko'rinuvchan va yaqin infraqizil soha	Odatdagi volframli lampalar.
Fundamental va uzoq infraqizil soha	Issiqlik nur manbalari, Nernst lampasi, Global (SiC)

Monoxromatorlar. Yorug'lik filtrlari shishalar, jelatina, sellofanli moddalar yoki rangli suyuqliklar yorug'lik filtrlari bo'lishi mumkin. Bunday moddalar o'zidan qisqa intervaldagi to'lqin uzunligiga ega bo'lgan nurlarni o'tkazadi. Har bir yorug'lik filtri λ_{\max} o'tkazuvchanlik va maksimumning yarim kengligiga ega bo'lgan ma'lum egrisi bilan xarakterlanadi (24.10-rasm).

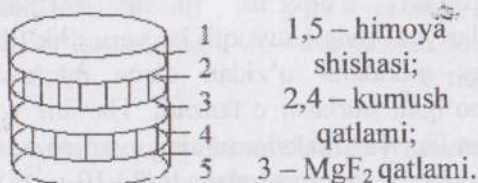


24.10-rasm. Maksimal o'tkazuvchanlikning yarim kengligi

Maksimal o'tkazuvchanlikning yarim kengligi turli yorug'lik filtrlari uchun turlichadir, uning qiymati 30-40 nm dan 100 nm gacha o'zgarishi mumkin. $\Delta\lambda_{1/2}=100$ nm li yorug'lik filtrlari bilan jihozlangan asboblarda moddalarning spektral xarakteristikalarini olib bo'lmaydi. Bunday hollarda yorug'lik filtrlari miqdoriy aniqlashning sezgirliigi va aniqligini ma'lum miqdorda oshirish uchun xizmat qiladi. Bunday yorug'lik filtrlari FEK-M asboblarga o'rnatilgan.

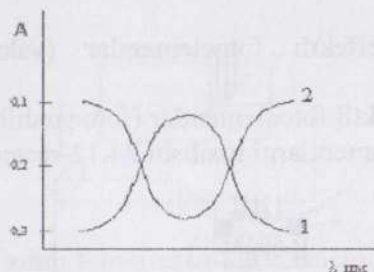
$\Delta\lambda_{1/2}=30-40$ nm li yorug'lik filtrlari FEK-56, FEK-60, KFK-2, KFK-3 asboblarga o'rnatilgan. Bunday asboblarda yordamida moddaning unchalik aniqlikka ega bo'lmagan spektral xarakteristikalarini olish mumkin. Bunday asboblarda qisqa polosali spektrlar olib bo'lmaydi. Keyingi yillarda interferensiyon yorug'lik filtrlari ishlab chiqarilmoqda. Bu yorug'lik filtrlari 4 sm qalinlikka va $\Delta\lambda_{1/2}=8-16$ nm ga ega bo'lib, 350 nm dan 800 nm gacha spektral sohani qamrab oladi

$\Delta\lambda_{1/2}=10, 20$ va 40 nm li interferensiyon yorug'lik filtrlari ishlab chiqarilmoqda. Bunday yorug'lik filtrlari 400-800 nm li spektral sohalarni qamrab oladi. Bunday yorug'lik filtrlarining tuzilishi quyidagicha:



Fotoelektrokolorimetrlarga nisbatan yanada takomillashgan asboblarda mavjud. Bunday asboblarga nurni monoxromatlash uchun prizmalar va difraksiyon panjaralar o'rnatilgan bo'lib spektrofotometrlar deyiladi.

SF-4 da dispergirlovchi prizma 200-1100 nm intervalida SFD-2 da difraksiyon panjara 220-1100 nm intervalida bo'ladi. Moddalar eritmalarini fotometrlashda yorug'lik filtrlari quyidagicha tanlanadi: bunda moddaning nur yutish maksimumi sohasi yorug'lik filtrining maksimal o'tkazuvchanlik sohasiga to'g'ri kelishi kerak (24.11. rasm).



24.11. rasm. 1-fotometrlandigan moddaning nur yutish egrisi, 2-nur filtrining nur o'tkazuvchanlik egrisi.

Detektorlar. Vizual asboblarda detektor vazifasini analiz qiluvchining ko'zi bajaradi. Ammo inson ko'zi ko'rinuvchar spektral sohanigina sezadi va turli odamda ko'zning sezgirligi turlicha (ya'ni, modda rangining intensivligini sezishi turlicha) bo'ladi.

Bunday hollarda rang intensivligini baholashda turlicha subyektiv xatolarga yo'l qo'yish mumkin.

Hozirgi zamon asboblarda nur intensivligini o'lchashda detektor sifatida fotoelementlar qo'llaniladi. Fotoelementning ishlashi Stoletov qonuniga asoslangan. Nur ta'sirida modda sirtidan elektronlar uziladi, natijada modda zaryadlanadi. Bu hodisa yorug'lik kvanti energiyasi elektronni modda sirtidan uzish uchun sarflanadigan ishdan va unga beriladigan kinetik energiyadan katta yoki teng bo'lgandagina amalga oshadi:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \geq A_{\text{uik}} + E_{\text{kin}}$$

Har bir yorug'lik sezuvchi modda uchun nurning ma'lum to'lqin uzunligi λ mavjud, u fotoeffekt hodisasi boshlanadigan fotoeffekt ostonasi deyiladi. Fotoelementlar ma'lum to'lqin uzunligidagi elektromagnit nurlariga spektral sezgirligi va integral sezgirligi bilan xarakterlanadi. Sezgirlikning spektral taqsimlanishi yorug'lik sezuvchi qatlamning tabiatiga va haroratga bog'liq bo'ladi.

Stoletov qonuni bo'yicha fototok kuchi fotoelementga tushayotgan nurlanish intensivligiga to'g'ri proporsional.

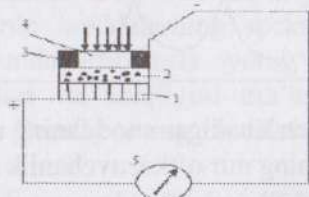
Qat'iy proporsionallik monoxromatik nurlar uchungina o'rinnidir. Ta'sir etish prinsipi asosida fotoelementlar 3 ga bo'linadi.

1) Berkiriladigan qavatli fotoelementlar (ventilli ham deyiladi).

2) Tashqi fotoeffektli fotoelementlar (vakuumli yoki gaz to'ldirilgan).

3) Ichki fotoeffektli fotoelementlar (fotoqarshiliklar).

Ventilli fotoelementlarni tuzilishi 24.12-rasmda keltirilgan:



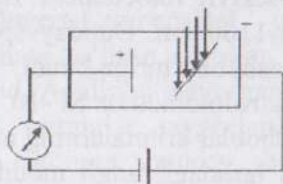
24.12-rasm. Ventilli fotoelementlarni tuzilishi: 1 – temir elektrodi, 2 – selenli yarim o'tkazgich, 3 – metall halqa, 4 – oltin plyonkali elektrod, 5 – galvanometr.

Temirdan qilingan plastinkaga yarim o'tkazgichning qatlami o'rnatilgan (selen, mis (I) oksid, kumush sulfidi) va ustidan yarim shaffof metallning ultra yupqa plyonkasi (pardasi) qoplangan (Au, Ag, Pt, Cu). Yarim shaffof metall plastinkasi va yarim o'tkazgich orasidan chegarali berkitiladigan qavat sifatida xizmat qiladi, chunki bu qavat metall plyonkadan yarim o'tkazgichga qarab faqat bir yo'nalishda o'tkaziladi.

Fotoelementga yorug'lik nurlari tushirilganda yarim o'tkazgichdagi elektronlar qo'shimcha energiya oladi va berkituvchi qatlamdan o'tib, yarim shaffof metall plyonkaga keladi. Bu elektronlar galvanometr va temir elektrod orqali o'zining dastlabki o'rniga yarim o'tkazgichga keladi. Shu bilan zanjir ulanadi va unda fototok hosil bo'ladi. Fotoelement bu – yorug'lik energiyasini elektr energiyaga aylantirib beruvchi asboddur.

Fotoelementga qanchalik yorug'lik ko'p tushsa, unda shuncha ko'p tok hosil bo'ladi. Selenli fotoelement ko'zga ko'rinuvchan nurlar sohasida ishlaydi. Selen o'rniga kumush va talliy sulfidlari ishlatilsa ham bo'ladi. Ularning spektral sezgirlik sohasi yanada kengroqdir.

Tashqi fotoeffektli fotoelementlar. Bunday fotoelementlarning ishlash prinsipi yorug'lik nurlari ta'sirida elektronlarning "sezgir qatlam" katoddan anodga o'tishiga asoslangan (24.13. rasm).



24.13-rasm. Tashqi fotoeffektli fotoelementlarni tuzilishi.

Tashqi fotoeffektli fotoelementlardan ko'proq tarqalgani surma-seziyli va kislorod seziylidir. Surma-seziyli UB va ko'rinuvchan nurlar sohasida ishlaydi. Kamchiligi: tashqi kuchlanishdan foydalaniladi. Bu fotoelementlarning spektral sezgirligi ancha keng bo'lganligi uchun spektrofotometrlarda ishlatiladi.

Ichki fotoeffektli fotoelementlar (fotoqarshilik). Bunday fotoelementlarning ishlash prinsipi yorug'lik nurlari ta'sirida yarim o'tkazgichlar qarshiliklarining kamayishini o'lchashga asoslangan. Yarim o'tkazgichlar sifatida talliy oksidi va sulfidi aralashmasi, qo'rg'oshin sulfidi hamda selendan foydalaniladi. Fotoelementlar spektrning infraqizil sohasida sezgirdir. Fotoqarshilikli fotoelementlarning kamchiligi temperatura o'zgarishiga sezgirligi va yuqori inersionligidir.

Fotoelementlar bilan ishlashda ularning quyidagi xossalarini e'tiborga olish lozim:

- 1) Fotoelementlarning qarshiligi;
- 2) Fotoelementlarning charchashi;
- 3) Fotoelement sirtining turli qismlari sezgirligi bir xil emasligi.

Fotoelektrokolorimetrlar. KFK-1, KFK-2 $\lambda=315-970$ nm, FEK-56m, FEK-56, lar $\lambda=315-630$ nm oralig'ida eritmalarning optik zichliklarini o'lchashga moslangan. Bu asboblarda suspenziyalarning, emulsiyalarning va kolloid eritmalarning nurni tarqatish intensivligini ham, o'lchash mumkin bo'ladi.

O'tkazuvchanlikni o'lchaganda absolyut xato $T=1\%$ dan oshmaydi.

Spektrofotometrlar. Qayd qilinmaydigan spektrofotometrlar SF-4, SF-4A, SF-16.

Nur manbai: vodorodli va deyteriyli lampalar UB sohada 186-380 nm. Cho'g'lanish lampasi ko'rinuvchan va IQ sohada 350-1100 nm.

Monoxromator-dispergirlovchi prizma.

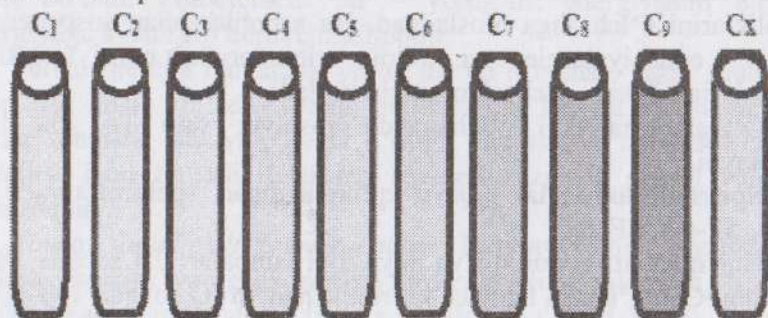
Detektorlar: surma-seziyli fotoelement 186-650 nm. Kislorod-seziyli fotoelement 600-1100 nm. Bunday spektrofotometrlar bitta nur yo'liga ega bo'lgan asboblarga kiradi.

Qayd qiladigan spektrofotometrlar SF-10, SF-14, SF-26, SF-46 va boshqalar. Bunday asboblarning eritmalarining nur yutish spektrlarini va qattiq hamda kukun holidagi rangli moddalar spektrlarini o'z ichida. Nur yo'liga bu moddalarni qo'yib, asbob elektr tokiga ulansa, sxema asosida o'zi spektrini chizadi.

Spektr yozuvi 2 minutdan 12 minutgacha davom etadi. Ikkilangan monoxromatorlar ishlatiladi. Nur manbai sifatida cho'g'lanish lampasi qo'llaniladi. Ish diapazoni 400 dan 750 nm gacha bo'lgan spektrofotometrlar: SF-10 va SF 14 2ta nur yo'liga ega. 186 dan 1100 nm gacha bo'lgan SF -26 va SF 46 lar esa bitta nur yo'liga ega.

24.14. Eritmada modda konsentratsiyasini aniqlash usullari (absorbtsion usullarda)

Standart seriyalar metodi. Metod bo'yicha analiz qilinadigan modda eritmasi rangining intensivligi bir necha etalon eritmalar rang intensivliklari bilan taqqoslanadi va natijada analiz qilinadigan modda konsentratsiyasi aniqlanadi. Buning uchun bir xil kolorimetrik probirkalarga eritmalar tayyorlanadi. Xuddi shunday usulda va sharoitda analiz qilinadigan modda rangli birikmaga aylantiriladi. Analiz qilinadigan eritma va standart eritmalar rang intensivliklari vizual shaklda taqqoslanadi va konsentratsiyasi aniqlanadi. Bunda subyektiv xolatlariga yo'l qo'yilishi mumkin. Bu usul dala sharoitlarida qo'llaniladi.



Bu metodni Bugert-Lambert-Ber qonuniga qat'iy amal qilmaydigan hollarda ham qo'llash mumkin.

Solishtirma metod. Analiz qilinayotgan eritmada alikvot qism olinib, undan rangli eritmalar tayyorlanadi va ularning optik zichliklari o'lchanadi. So'ngra shunday sharoitda konsentratsiyasi aniq ma'lum bo'lgan 3-4 ta fotometrik eritma tayyorlanadi va ularning ham optik zichliklari o'lchanadi.

Standart va tekshirilayotgan eritmaning optik zichliklarini o'zaro solishtirib, noma'lum moddaning miqdori aniqlanadi. Xato kamroq bo'lishi uchun solishtirilayotgan eritmalarining konsentratsiyalari bir-biriga yaqinroq bo'lishi kerak.

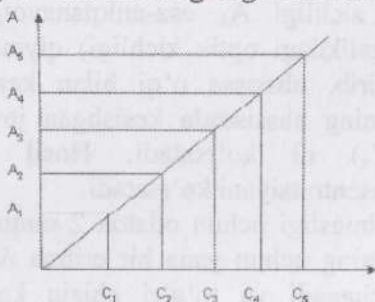
O'lchangan optik zichliklar noma'lum modda uchun $A_x = \varepsilon_\lambda C_x \ell_x$ va standart solishtirma eritmalarida $A_{st} = \varepsilon_\lambda C_{st} \ell_{st}$ bo'ladi.

Tenglamalarning birini ikkinchisiga bo'lsak va ularda numri molyar so'ndirish koeffitsiyenti (ε) hamda nur yutilish qalinligi (ℓ) bir xil ekanini hisobga olsak: $A_x/A_{st} = C_x/C_{st}$, va bundan $C_x = C_{st} A_x/A_{st}$. C_x ning konsentratsiyasini hisoblab (mg/ml) chiqib, eritmaning suyultirilganligini hisobga olib, noma'lum modda (g,mg) ning umumiy miqdori topiladi.

$$g_x = C_x \cdot V_x \cdot V_{um} / V_1$$

bunda V_x - rangli eritmaning hajmi, ml; V_1 - alikvot qismi hajmi, ml; V_{um} - tekshirilayotgan eritmaning umumiy hajmi.

Darajalangan grafik metodi. Bu metodda konsentratsiyasi ortib boradigan, 5-8 ta standart eritma tayyorlanadi. Har bir nuqtaning optik zichligini o'lchash uchun kamida 3 ta parallel eritma tayyorlanadi. Eritmalarining optik zichliklari o'lchanib, "darajalangan grafik" deb ataladigan grafik tuziladi (24.14-rasm).



24.14-rasm. Darajalangan grafik

Mumkin qadar aniqlanayotgan eritmaning optik zichligi grafikning o'rtasiga tushgani ma'qul. Eritmaning optik zichligi A_x ni ordinata o'qidan, C_x ni esa abssissa o'qidan topib, eritmadagi modda miqdori (mg) $q_x = C_x V_{ym} \cdot V_1$ formula bilan hisoblanadi.

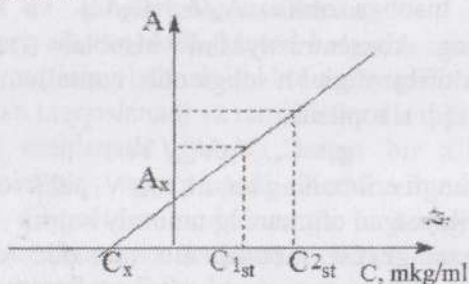
Qo'shilmalar metodi. Tarkibi murakkab bo'lgan eritmalar ni analiz qilishda qo'shilmalar metodi ishlatiladi (24.15-rasm). Uning mohiyati quyidagicha:

Avval konsentratsiyasi noma'lum (C_x) bo'lgan, aniqlanayotgan eritmaning optik zichligi (A_x) o'lchab olinadi. So'ngra uning eritmasiga aniqlanayotgan moddaning aniq o'lchangan miqdori (C_{st}) ni solib, yana optik zichligi (A_{x+st}) o'lchanadi.

A_x ning optik zichligi – $A_x = \varepsilon \ell C_x$; Modda qo'shilgani esa – $A_{x+st} = \varepsilon \ell (C_x + C_{st})$

Tenglamalar nisbati: $A_x/A_{x+st} = C_x/C_{x+st}$ bundan $C_x = C_{st} A_x/A_{x+st} - A_x$.

Qo'shilmalar qo'shish metodidan grafik shaklda ham foydalanish mumkin.



24.15-rasm. Qo'shilmalar qo'shish metodini grafi

Bu vaqtda abssissa o'qiga A_x va A_1 (bunda A_x -aniqlanayotgan moddaning optik zichligi A_1 esa-aniqlanayotgan modda bilan qo'shilmaning birgalikdagi optik zichligi) qiymatlari qo'yiladi va nuqtalarni birlashtirib, abssissa o'qi bilan kesishguncha davom ettiriladi. Nuqtalarning abssissada kesishgan joyi, aniqlanayotgan konsentratsiya (C_x) ni ko'rsatadi. Hosil bo'lgan kesimta aniqlanayotgan konsentratsiyani ko'rsatadi.

Xato katta bo'lmasligi uchun odatda 2 nuqtadan to'g'ri chiziq o'tkazilmaydi. Shuning uchun yana bir eritma A_2 tayyorlab, uning optik zichligi o'lchanadi va to'g'ri chiziq kamida 3 nuqtadan

o'tkaziladi. Qo'shilmalar miqdori qo'shilma aniqlanayotgan eritmaning konsentratsiyasiga yaqinroq bo'lsa, ikkinchi qo'shilma birinchisiga qaraganda 2-marta ortiq bo'lsa, yaxshi natija olinadi.

Nurni molyar so'ndirish koeffitsiyentidan konsentratsiyani aniqlash. Eritmaning nurni molyar so'ndirish koeffitsiyentidan ϵ aniqlash uchun bir necha standart eritmalar tayyorlanib, ularning optik zichliklari (A_{st}) o'lchanadi.

Har qaysi eritma uchun $\epsilon = A_{st} / \ell_{st} \cdot C_{st}$; ϵ hisoblanadi va ularning o'rtacha qiymati topiladi. Shundan keyin analiz qilinayotgan eritmaning optik zichligi A_x o'lchanib, $C_x = A_x / \epsilon \ell$ hisoblanadi va aniqlanayotgan modda miqdori (q_{x1} mg) quyidagi formuladan topiladi: $g_x = C_x V_x V_{um} M / V_1$.

Metod Ber qonuniga albatta bo'ysunganidagina o'rinli bo'ladi.

24.15. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Qanday metodlar fizik-kimyoviy metodlar deyiladi?
2. Qanday metodlar optik analiz metodlari deyiladi?
3. Bitta mikrozarrachaga nechtdan energetik sathlar to'g'ri keladi.
4. Nima uchun molekulyar spektrlar chiziqli emas?
5. Bitta tebranma energetik sathga qanday energetik sathlar to'g'ri keladi?
6. Elektronning energetik o'tishi yuz berganda yana qanday o'tishlar sodir bo'ladi?
7. To'liq uzunligi asosida elektromagnit nurlar qanday spektral sohalarga bo'linadi?
8. Nur yutilishi birinchi qonunining mualliflari kim va uning ta'rifi nimadan iborat?
9. Yutilish koeffitsiyenti qanday omillarga bog'liq.
10. Shaffoflik va o'tkazuvchanlik deb nimaga aytiladi?
11. Optik zichlik deb nimaga aytiladi?
12. Qanday hollarda Ber qonunidan chetlanishlar ro'y beradi?
13. Qaysi holatlarda Ber qonuni o'rinli bo'ladi?
14. Eritmaning optik zichligi qanday omillarga bog'liq?
15. Molekulyar spektroskopiya usullari qanday spektrlarni tekshirishga asoslangan?
16. Spektrofotometriya va fotokolorimetriya usullarining o'xshashligi va farqlari nimalarda ko'rinadi?
17. Buger-Lambert-Ber qonunining mohiyati nimadan iborat va qanday ifodalanadi?
18. Eritmalarning o'tkazish koeffitsiyenti va optik zichlik nima? Ular qanday oraliqda o'zgaradi?
19. Buger-Lambert-Ber qonunining bajarilish chegaralari nima bilan belgilanadi?
20. Tebranish (IQ) spektroskopiyasi usulining mohiyatini tushuntiring.
21. Elektron (UB, ko'rinadigan) spektrlar asosida struktur, funksional va miqdoriy analiz qanday amalga oshiriladi?
22. Fotometrik usullarda qanday reaksiyalar qo'llaniladi?
23. Darajalash chizmasi usuli yordamida konsentratsiya qanday aniqlanadi?

24. Bitta standartli usul yordamida moddaning konsentratsiyasini aniqlash qanday amalga oshiriladi?

25. Differensial fotometriya usuli qachon va qanday vaqtlarda qo'llaniladi?

26. Rangli moddalar aralashmasini ajratmasdan aniqlash nimaga asoslangan?

27. Yutilish spektrlari bo'yicha sifat analizi qanday amalga oshiriladi?

28. Nurning molyar so'ndirish koeffitsiyentining ma'nosi nimada? Unga qanday omillar ta'sir ko'rsatadi?

29. Molyar so'ndirish koeffitsiyenti nimalarga bog'liq?

30. Nurning molyar so'ndirish koeffitsiyentidan foydalanib, moddaning konsentratsiyasini qanday aniqlash mumkin?

31. Differensial fotometriya usulini qo'llanilishi?

32. Yutilish spektri deb nimaga aytiladi?

33. Additivlik qoidasi nima?

34. Optik zichlikning additivlik xossasi nimani bildiradi?

35. Fotometrik analizda optimal sharoitni tanlashda qanday omillar asos qilib olinadi?

36. Optimal reagentni tanlashda qanday mezon asos qilib olindi?

37. Reaksiyaning kontrastligi nimani bildiradi?

38. Fotometrik metodning sezgirligi qanday kattalik bilan aniqlanadi.

39. Fotometrik aniqlashning optimal sharoiti qanday tanlanadi?

40. Reagentning optimal miqdori qanday tanlanadi?

41. Yutilish spektridagi yo'laklarning soni va o'rni nima bilan belgilanadi?

42. Fotometrik analiz metodida qanday eritmalar bilan ishlanadi va nima uchun?

43. Agar tekshiriladigan modda eritmasining yutilish spektrida bir nechta maksimumlar bo'lsa, ishchi to'lqin uzunligini tanlashda qanday omillar hisobga olinishi kerak?

44. Eritmalarning o'tkazish koeffitsiyenti va optik zichlik nima? Ular qanday oraliqda o'zgaradi?

45. Yutadigan qatlamning hosil bo'lishiga ta'sir etadigan omillar.

46. Agar tekshiriladigan modda eritmasining yutilish spektrida bir nechta maksimumlar bo'lsa, ishchi to'lqin uzunligini tanlashda qanday omillar hisobga olinishi kerak?

47. Darajalash chizmasi usuli yordamida konsentratsiya qanday aniqlanadi?

48. Bitta standartli usul yordamida moddaning konsentratsiyasini aniqlash qanday amalga oshiriladi?

49. Molyar yutilish koeffitsiyentidan foydalanib, moddaning konsentratsiyasini qanday aniqlash mumkin?

50. Tebranish (IQ) spektroskopiyasi usulining mohiyatini tushuntiring.

51. Elektron (UB, ko'rinadigan) spektrlar asosida struktur, funksional va miqdoriy analiz qanday amalga oshiriladi?

52. Nur yutilishini o'lchaydigan asbob qanday vazifalarni bajaradi?

53. Fotoelektrokolorimetrlarning asosiy qismlari nimalardan iborat?

54. Fotometrlarda va spektrofotometrlarda qanday nur manbalari ishlatiladi?

55. Yorug'lik nurini elektr tokiga aylantiruvchi moslama qaysi qonuniyat asosida ishlaydi?

56. Selenli fotoelementning ishlash prinsipi nimadan iborat?

57. Spektrofotometrlarda qanday fotoelementlar ishlatiladi?

58. Spektrofotometrlarning fotoelektrokolorimetrlardan asosiy farqi nimadan iborat?

59. Optik analiz metodining sezgirligi bilanurning monoxromatligi orasida qanday bog'lanish mavjud?

60. Spektrofotometrlar bilan ishlashda yaqin IQ sohada qanday fotoelementdan foydalaniladi?

25. LYUMINESSENT ANALIZ METODI

Tayanch iboralar: *lyuminessensiyaning mohiyati, lyuminessensiyaning hosil bo'lishi, molekulaning qo'zg'algan holatdan asosiy holatga o'tishdagi o'zgarishlar, flouressensiya, fosforessensiya, singlet-singlet, singlet-triplet o'tishlar, lyuminoforlarning kimyoviy tarkibi, organik va anorganik lyuminoforlar, Stoks-Lommel qoidasi, Stoks siljishi, antistoks sohalar, Vavilov qomuni, lyuminessensiyaning so'nishi, migratsion nazariya, Levshinning ko'zgu simmetriyasi qoidasi, fluoressensiya intensivligining konsentratsiyaga bog'liqligi, lyuminessent analizning sezgirligi.*

25.1. Lyuminessensiyaning hosil bo'lishi va uning sinflanishi

Molekula tashqaridan energiya qabul qilib (masalan, foton energiyasi), qo'zg'algan holatga keladi va qabul qilgan energiyaning ortiqcha miqdori boshqa modda bilan to'qnashib, uni isitishga – ya'ni, aylanma tebranma va elektron energiyasini oshirishga sarf bo'lishi mumkin.

Agar molekula bu ortiqcha energiyaning hammasini yoki bir qismini yorug'lik energiyasi sifatida chiqarsa, bunday hodisani lyuminessensiya hodisasi deyiladi.

1) $M^* \rightarrow M + \text{issiqlik}$;

2) $M^* \rightarrow A + V$ – fotokimyoviy reaksiya;

3) $M^* \rightarrow M + h\nu$ – lyuminessensiya hodisasi.

Lyuminessensiyani “sovuq nur” deb ham atashadi.

Lyuminessensiyani akademik S.I. Vavilov quyidagicha ta'riflagan: *jismning nurlanishida ortiqcha energiya nur sifatida ajralib chiqsa va uning nurlanish davri 10^{-10} sekunddan ortiq bo'lsa lyuminessent nurlanish sodir bo'ladi.*

Zarrachalarni qo'zg'atish usuliga qarab, lyuminessensiya quyidagi turlarga bo'linadi:

Elektromagnit nurlanish ta'sirida qo'zg'atilsa – fotolyuminessensiya;

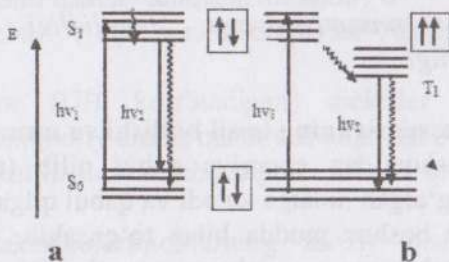
Katod nurlari ta'sirida – katodolyuminessensiya;

Kimyoviy reaksiyalar ta'sirida – xemilyuminessensiya;

Kristallni mexanik ravishda parchalash ta'sirida qo'zg'alsa-tribolyuminessensiya deyiladi.

Bu xildagi lyuminessensiyalarning ichida fotolyuminessensiya juda ko'p qo'llaniladi.

Lyuminessentlanish minerallarda, ma'danlarda tabiiy holda ham (uran, aktinoidlar) uchrab turadi. Kvant yutilishi 10^{-15} sekunda bo'ladi. So'ngra 10^{-12} sekunda elektron qo'zg'algan holatning pastki tebranish pog'onasiga [(a) – kichik to'lqinsimon strelka] o'tadi. Molekulaning S_1 qo'zg'algan holatdan S_0 turg'un holatga o'tishi 3 xil bo'lishi mumkin (25.1-rasm.):



25.1-rasm. a) fluoressensiya va b) fosforessensiyada molekulaning o'tish sxemasi

1. Molekula boshqa zarrachalar bilan to'qnashganda, o'z energiyasini issiqlik energiyasi holida chiqarishi mumkin. Bu hol ichki konversiya deyiladi (a) katta to'lqinli strelka).

2. Molekula energiyasini kvant nur holida chiqarib, asosiy holatning tebranma harakatdagi istagan pog'onasiga (elektron spini o'zgarmagan holda) qaytishi mumkin. Bunga fluoressensiya deyiladi.

3. Molekulaning qo'zg'algan S_1 holatdan metastabil T holatga va so'ngra ichki konversiya natijasida issiqlik chiqarib yoki nur kvanti chiqarib asosiy S_0 holatga (b) katta to'lqinsimon strelka o'tishi fosforessensiya deyiladi.

Nurlanish davriga qarab lyuminessensiya ikkiga bo'linadi: qo'zg'algan holatda molekula nur chiqara boshlaydi. Nur manbai o'chirilganda nurlanish ham shu zahoti to'xtasa, **fluoressensiya** deyiladi. Agar nur manbai o'chirilganda ham ma'lum vaqt nurlanib tursa – **fosforessensiya** deyiladi.

Fosforessensiya hodisasini molekulalarning singlet va triplet holatlari bilan tushuntirish mumkin.

Ko'pchilik molekullarning eng turg'un holati singlet hisoblanadi, ya'ni spinlar yig'indisi nolga teng. Singlet holatda bir orbitalda joylashgan elektronlar antiparallel bo'ladi:



Spinning o'zgarishidan elektronlarning o'tishi singlet-singlet o'tish deyiladi. Masalan, $S_0 \rightarrow S_1^*$, $S_0 \rightarrow S_2^*$ o'tishlar nur yutilish bilan boradi. $S^* \rightarrow S^0$ o'tish esa fluoressensiya bo'ladi.

Triplet (T_1 , T_2 , ... va h.k) holatda qo'zg'algan va asosiy holatda qolgan elektronlarning spinlari parallel bo'ladi:



Spinlar yig'indisi birga teng. Singlet va triplet holatlar o'rtasida o'tishga, masalan $S_1^* \rightarrow T_1$ [rasmga qarang, (b)] misol bo'la oladi.

Bunday o'tishlar interkombinatsion konversiya deyiladi. ayrim hollarda masalan, og'ir atomlarni aniqlashda (galogenlar bo'lib qolishi mumkin.

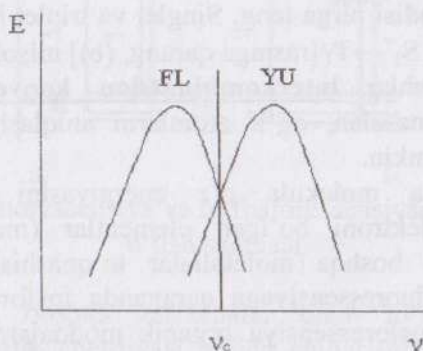
Triplet holda molekula o'z energiyasini tez yo'qotadi. Juftlashmagan elektroni bo'lgan elementlar (masalan, kislorod molekulasi bilan boshqa molekullar to'qnashishi va hokazo). Shuning uchun fluoressensiyaga qaraganda fosforessensiya ancha kam uchraydi. Fosforessensiya organik moddalarda, ayniqsa ular sovutilgan holda bo'lsa ko'p uchraydi.

Lyuminessentlanuvchi barcha moddalar umumiy holda lyuminoforlar deb ataladi. Kimyoviy tabiatiga qarab, ular ikki sinfga bo'linadi: 1) anorganik lyuminoforlar, ko'pincha, ular sodda qilib, lyuminoforlar deyiladi. 2) organik lyuminoforlar yoki organolyuminoforlar deyiladi. Organik va anorganik lyuminoforlar nurlanish tabiatiga qarab, bir-biridan farqlanadi. Organik lyuminoforlarda qo'zg'atuvchi nurlarni yutish va nurlanish jarayoni lyuminessentlanishga qodir bo'lgan har bir molekulada bo'ladi.

Anorganik lyuminoforlar aktivlashtirilgan va kristall tuzilishga (struktura) ega bo'lgan moddalarda lyuminessentlanish vaqtida atomlar yoki molekullar emas, ularning kristallari ishtirok etadi. Bunday lyuminoforlar kristallofosforlar deb ataladi. Yutilgan energiyani nur sifatida chiqarish hamma organik moddalarga xos emas, balki ularning kimyoviy strukturasiga bog'liq.

25.2. Stoks-Lommel qoidasi

Jism tomonidan yutilgan energiyaning bir qismi issiqlik energiyasi holida chiqadi. Shuning uchun lyuminessensiyada chiqayotgan yorug'lik nurining kvantlari energiyasi qo'zg'atuvchi nurning kvantlari energiyasidan kam bo'ladi. Boshqacha aytganda, lyuminessent nurlanishning to'liq uzunligi qo'zg'atuvchi nurning to'liq uzunligidan katta bo'ladi: $h\nu_{yu} > h\nu_j$. Faqat spektrning bir qismi, bir-birini qoplashi bundan mustasno. Bu qoidani Stoks va Lommellar topgan va quyidagicha tariflagan: "Lyuminessensiyaning spektri yutilish spektriga qaraganda to'liq uzunligi katta bo'lgan tomonga siljiydi".



25.2-rasm. Yutilish va fluoressensiya spektri.

Yutilish spektrining (25.2-rasm) maksimumi bilan fluoressensiya spektrining maksimumi orasidagi masofa **stoks siljishi** deyiladi. Bu masofa qanchalik katta bo'lsa, qo'zg'atuvchi nurni ajratish shunchalik oson bo'ladi. Shunday bir xil to'liq uzunliklar borki, ularda fluoressensiya kvantlari yutilgan nur energiyasidan katta bo'ladi (antistoks hudud, oblast). Bunga sabab shuki, modda molekularining bir qismi asosiy holatning tebranish pog'onalarida ham bo'lishidir.

25.3. Lyuminessensiyaning energetik va kvant chiqishi.

Vavilov qonuni

Yutilgan nur energiyasining bir qismi nur chiqarmasdan o'tishlarga sarf bo'ladi. Shuning uchun energiyaning bir qismi lyuminessentlanishga sarf bo'ladi: $h\nu_{yu} > h\nu_j$.

Yutilgan nurni lyuminessent nurlanishga aylanish effektini lyuminessensiyaning energetik unumi (B_{en}) va kvant unumi (B_{kv}) bilan tavsiflash mumkin.

(25.1) formula lyuminessensiyaning energetik unumi

$$B_{en} = \frac{E_{lyum}}{E_{yu}} \quad (25.1)$$

$$B_{KB} = \frac{N_{lyum}}{N_{yu}} \quad (25.2)$$

(25.2) formula lyuminessensiyaning kvant unumi.

Bu tushunchalar elektromagnit nurlanishning qancha qism lyuminessent nurlanishga sarf bo'lganini ko'rsatadi. Agar $E=h\nu$ (bunda h – Plank doimiysi, ν – nur to'liqining chastotasi) ekanligin hisobga olsak, energetik va kvant chiqishlarning nisbatlar quyidagicha bo'ladi:

$$B_{en} = \frac{E_{lyum}}{E_{yu}} = \frac{h\nu_l N_l}{h\nu_{yu} N_{yu}} = \frac{\nu_l}{\nu_{yu}} = B_{KB} \quad (25.3)$$

Chunki $E=h\nu N$.

Vavilov 1927-yilda lyuminessensiyaning energetik unumi qo'zg'atuvchi nurning to'liq uzunligiga bog'liqligini aniqladi. "Yutilish spektrining qisqa to'liqlik nur bilan lyuminessensiya hosil qilinganda, uning unumi qo'zg'atuvchi nurning to'liq uzunligiga to'g'ri proporsional ravishda o'sadi, so'ngra ma'lum kattalikka kelgach, keskin kamayib ketadi". Shunday qilib, spektrning ma'lum sohalarida lyuminessensiyaning energetik unumi to'liq uzunligiga bog'liq emas ekan. Molekulani qo'zg'atish uchun nurning qanday kvantlari sarflanishining farqi yo'q. Shuning uchun odatda, energiyasi katta bo'lgan ultrabinafsha nurlar qo'llaniladi.

25.4. Lyuminessensiyaning so'nishi

Lyuminessensiya kvant unumining kamayishi, lyuminessensiyaning so'nishi deyiladi. Bunda har xil sabablar bo'lishi mumkin: haroratning ortishi, konsentratsiyaning o'zgarishi, tashqi ionlar ta'siri, molekulalarda ichki o'zgarishlar va h.k.

Vavilov lyuminessensiyaning so'nishini ikki turga bo'ladi.

1) So'nishning birinchi turi – molekula ichki strukturasi o'zgarishidir. Bu o'zgarishlar molekula qo'zg'algan holatda ham sodir bo'lishi mumkin. Lekin bu hol jismdan qo'zg'atuvchi manba olib qo'yilganda fosforessensiyaga ta'siri bo'lmaydi.

2) So'nishning ikkinchi turi – tashqi faktorlarning ta'siri, masalan, eritmadagi begona ionlar ta'siri, nurni so'ndirishning boshqa sabablari ham bor. Haroratning ortishi bilan ham nurlanish so'nadi.

V.I.Levshinning kuzatishi bo'yicha, bo'yoqlarning eritmalarida harorat ta'sirida lyuminessensiyani so'nishi, modda konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Konsentratsion so'nish: Modda konsentratsiyasi ortsa ham nurlanish susayadi yoki butunlay so'nadi. Lyuminessensiyani so'nishi qaytar jarayondir. Modda konsentratsiyasining ortishi, nurlanishni kamaytira yoki butunlay so'ndirsa, konsentrlangan eritmalarini suyultirganda esa nurlanish yana paydo bo'ladi.

Nurlanishning so'nishi haqida ikki nazariya bor:

1. Molekulalarning assotsiatsiyalanish nazariyasi.
2. Energiyaning migratsiyalanish nazariyasi.

1) Konsentratsiyaning ortishi zarrachalar orasidagi masofaning kamayishiga olib keladi. Ko'pchilik moddalar uchun konsentratsiya 10^{-4} - 10^{-3} mol/l orasida bo'ladi. Bu vaqtda molekullar oralig'i 25-100 Å ga to'g'ri keladi va nurning to'liq uzunligidan ancha kam assotsiatlarning hosil bo'lishida muhit juda ahamiyatli.

Masalan, konsentratsiya 10^{-3} g/sm³ bo'lgan rodaminning suvli eritmasida lyuminessensiyani unumi nolga teng, ammo butil spirtidagi eritmasi 10^{-2} g/sm³ bo'lganda nurlanish 40 % gacha ko'tariladi.

2) Ikkinchi – migratsion nazariya Vavilov S.I. tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib, uning fikricha yutilish va nurlanish spektrlari birini qoplab yuborsa, so'nish eng kuchli bo'ladi.

Birinchi turdagi nurlanishni so'ndiruvchilarga I^- , Br^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , gidroksinon, anilin va boshqa oson oksidlanuvchilar misol bo'lib, quyidagi qatorda qo'yish mumkin: $I^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > [COO]_2^{-2} > Ac^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > F^-$.

Lyuminessensiyaning unumiga va uning intensivligiga gazlar katta ta'sir ko'rsatadi. Ayniqsa, kislorod aromatik birikmalarning nurlanishini kuchli so'ndiradi. Lyuminessensiyaning so'nishi kimyoviy yoki fizikaviy xarakterga ega bo'lishi mumkin.

Kimyoviy xarakter belgilari quyidagicha:

1) So'ndiruvchini eritmaga qo'shilganda lyuminessensiya spektrining o'zgarishi.

2) Eritmaning suyultirilgan vaqtda nur chiqishini avvalgi holiga kelmasligi.

Shu belgilar bo'lmagan holda lminessensiya kamaysa yoki tamoman yo'qolsa, u vaqtda nurlanish fizikaviy ta'sir natijasida ro'y bergan bo'ladi. Bunda qo'zg'algan molekula o'z energiyasini so'ndiruvchi moddaga bergan bo'ladi.

25.5. Levshinning ko'zgu simmetriyasi qoidasi

V.L.Levshin 1931-yilda o'zi kuzatgan hodisani quyidagicha tavsifladi: *"Agar lyuminessensiya va nur yutish spektri koordinatada chizilsa, unda lyuminessensiya va nur yutilish spektrlari, chastotalar kesishgan nuqtadan perpendikulyar chiziqqa nisbatan simmetrik xolda bo'ladi"*. Ko'zgu simmetriyasi qoidasi yutilish va lyuminessensiya spektrining biri bo'lsa, ikkinchisining grafisini tuzishga imkon beradi.

Yutilish va nurlanish spektrlarining ko'zgu simmetriyasi faqat murakkab molekulalar uchun mavjud bo'lib, oddiy molekulalarda kuzatilmaydi. Bu qoidadan foydalanib, elektronning o'tish chastotasini aniqlash mumkin (λ_0 ni aniqlash qiyin bo'lgan hollarda). Ko'zgu simmetriyasining hosil bo'lishi molekulaning qo'zg'algan va asosiy holatdagi spektrlarining o'xshashligi, molekulalararo ta'sirlanish kuchlarining o'zgarmasligini ko'rsatadi. Yutilish spektri ko'pincha ultrabinafsha yoki ko'rinuvchan nurning boshlang'ich qismida bo'ladi.

Antistoks sohasida Stoks qoidasi to'g'ri kelmaydi, chunki $\lambda_{yu} > \lambda_l$ ($v_{yu} < v_l$).

25.6. Fluoressensiya intensivligining konsentratsiyaga bog'liqligi

Nur oqimi konsentratsiyasi C bo'lgan eritmadan o'tganda, bir qismi yutiladi. Lekin yutilgan nurning bir qismigina

fluorescentlanadi va bu miqdor lyuminessensiyaning kvant unumi- B_l bilan ifodalanadi: $I_f = B_l I_{yu}$.

Nurning yutilish intensivligi I_{yu} tushayotgan nur I_0 bilan eritmadan o'tgan nurning (I_l) farqiga teng: $I_{yu} = I_0 - I_l$.

Buger-Lambert-Ber qonuniga asosan $I_f = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l C}$ (25.4).
Demak

$$I_{yu} = I_0 - I \quad (25.5)$$

$$I_{yu} = I_0 - I_0 \cdot 10^{-\epsilon l C} = I_0(1 - 10^{-\epsilon l C}) \quad (25.6)$$

$$I_f = B_l \cdot I_0(1 - 10^{-\epsilon l C}) \quad (25.7)$$

agar $\epsilon l C$ ko'paytmaning qiymati kichik ($\ll 0,01$) bo'lsa, u vaqtda birni hisobga olmasa ham bo'ladi. U vaqtda $I_f = 2,3 B_l I_0 \epsilon l C$ bo'ladi. Kyuvetaning qalinligi bir xil bo'lganida $2,3 B_l I_0 \epsilon l$ - doimiy son bo'lib qoladi va koeffitsiyent K bilan ifodalash mumkin. Unda lyuminessensiya intensivligi $J_f = KC$ bo'ladi. Shunday qilib, lyuminessensiyalanadigan modda konsentratsiyasi juda kichik bo'lgan xollarda lyuminessensiya intensivligi bilan konsentratsiya o'rtasida chiziqli bog'lanish bor ekan. Bu esa lyuminessensiyalanadigan moddalarni miqdoriy aniqlash imkonini beradi.

25.7. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Lyuminessent analiz nimaga asoslangan?
2. Lyuminessensiya qanday turlarga bo'linadi.
3. Nima uchun $h\nu_{yu} > h\nu_{lyum}$ bo'ladi?
4. Lyuminessensiyaning qo'zg'atuvchi nur to'lqin uzunligiga bog'liqligi qaysi qonun bilan aniqlanadi?
5. Fosforessensiya va fluoressensiya nima?
6. Qanday sabablarga ko'ra lyuminessensiyaning so'nishi kuzatiladi?
7. Lyuminessensiyaning so'nishiga eritmaning konsentratsiyasi qanday ta'sir etadi?
8. Levshinning ko'zgu simmetriyasi qanday moddalarda kuzatiladi.
9. Lyuminessensiya intensivligi bilan konsentratsiya o'rtasida qanday bog'lanish mavjud?
10. Lyuminessensiyaning qanday turlarini bilasiz?

11. Fotolyuminessensiya nimaga asoslangan? Lyuminessent shu'laning hosil bo'lishini tushuntiring.

12. Lyuminessensiyaning energetik va kvant unumlari nima va ular orasida qanday bog'lanish mavjud?

13. Stoks-Lommel va Levshin qoidalarining mohiyati nima?

14. Vavilov qonunining mohiyatini tushuntiring.

15. Sifatij va miqdoriy lyuminessent analizni o'tkazish nimalarga asoslangan?

16. Fluorimetriya usuli qanday usul?

17. Xemilyuminessensiyaning mohiyati nimada, u qayerlarda qo'llaniladi? Xemilyuminessent shu'lalanish qanday paydo bo'ladi?

18. Levshinning ko'zgu simmetriyasi ta'riflarini keltiring?

19. Organik lyuminoforlar anorganik lyuminoforlardan qanday farq qiladi.

20. Molekulaning qo'zg'algan holatdan asosiy holatga qaytishi necha xil bo'ladi va bunda qanday hodisalar sodir bo'lishi mumkin?

21. Qanday lyuminoforlar kristall lyuminoforlar deyiladi?

22. Elektronlarning qanday o'tishi singlet-singlet o'tish deyiladi?

23. Fosforessensiya hodisasini molekulalarning qanday holatlari bilan tushuntirish mumkin?

26. ATOM-SPEKTROSKOPIK ANALIZ METODLARI

Tayanch iboralar: atom-spektroskopik analiz metodlari, molekulyar spektrlar, molekulyar spektrlarning yo'laklari (polosalar), birikmani atomar holatga o'tkazish uchun foydalaniladigan energiya turlari, atom-absorbsion spektrometriya, qo'zg'alman atomlarning yutilish spektrlari, sifat analizi va nurning intensivligi asosida miqdor analizi, atomlash va qo'zg'atish manbalari, alanga, yoy, uchqun, induktiv bog'langan plazma, elektr yoyi, plazma energiyasi, alanganing zonalari, atomlarning nurlanish intensivligi.

26.1. Atom-absorbsion analiz metodi

Atom-absorbsion analiz metodi 1955-yilda A.Uolsh tomonidan taklif etilgan. Atom-spektroskopik metodlar atom spektrlarini o'rganishga asoslangan bo'lib, bu metodlarda aniqlanishi kerak bo'lgan atomlarning ultrabinafsha va ko'zga ko'rinuvchan nurlarni yutishi yoki, aksincha, o'zidan chiqarishi o'rganiladi. Elektronlar bir energetik pog'onadan ikkinchisiga o'tib, dastlabki pog'onaga qaytganida atom muayyan nur chiqaradi. Bu vaqtdagi nurlanish natijasida hosil bo'ladigan spektrning to'lqin uzunligi va chastotasiga ko'ra atom spektroskopiyasi optik va rentgen spektroskopiya usullariga bo'linadi. Optik spektroskopiyada ultrabinafsha va ko'rinadigan soha spektrlari hosil bo'lishida valent elektronlar qatnashsa, rentgen spektroskopiyasida ichki elektronlar qatnashadi. Atomlarning valent elektronlari turli energiyaga ega. Optik soha spektrlarini olish maqsadida tekshiriladigan murakkab modda biror manba energiyasi yordamida atomar holatga o'tkaziladi. Ichki elektronlar energiyalari o'zaro yaqin bo'lganligi uchun rentgen spektrlarini olishda atomlash talab etilmaydi. Tekshiriladigan moddalarni atomar holatga aylantirish uchun turli xil atomizatorlardan foydalaniladi. Optik soha usullariga atom-emission va atom-absorbsion usullar kiradi. Bu sohada nurlanish va modda ta'sirlashganda ionizatsiya kuzatilmaydi. Tashqi, valent elektronlarni qo'zg'atish uchun talab etiladigan energiya ichki elektronlarni qo'zg'atish uchun talab etiladigan energiyadan ancha kichikdir. Ichki elektronlarni qo'zg'atish uchun katta energiya talab etiladi. Ichki elektronlarni qo'zg'atganda ionizatsiya kuzatiladi.

Ionizatsiya natijasida chiqariladigan elektronga *fotoelektron* yoki *ikkilamchi elektron* deyiladi. Atomning ichki elektron pog'onalaridagi o'tishlar natijasida yana bir elektron chiqishi mumkin. Bunday elektron *oje-elektron* deb yuritiladi. Oje-elektronning chiqishi bilan bog'liq usulga *oje-spektroskopiya usuli* to'g'ri keladi. Rentgen elektromagnit spektroskopiyasiga rentgen-emission, rentgen-fluorescent, rentgen-absorbsion usullar va rentgen elektron spektroskopiyasi esa rentgen fotoelektron va oje-elektron spektroskopiya usullari kiradi. Aniqlanuvchi modda bilan nurlanish ta'sirining tabiatiga ko'ra barcha atom spektroskopiyasi usullari emission va absorbsion usullarga bo'linadi. Emission atom spektroskopiyasi usullarida atom yuqori temperaturaga (yuqori energiyaga) ega bo'lgan qurilmalar yordamida qo'zg'atiladi. Optik sohaning emission usullarida tekshiriladigan moddani atomar holga aylantiradigan atomizatorlar va atomni qo'zg'atish uchun ishlatiladigan qo'zg'atish manbasi vazifasini bitta qurilma bajaradi. Tekshiriladigan moddani qo'zg'atish uchun elektromagnit nurlanish ishlatilsa, bunday usullar fluorescent usullar deb yuritiladi. Fluorescent usullarga atom-fluoresSENSIYA va rentgen-fluoresSENSIYA kiradi. Absorbsion usullarda tekshiriladigan modda tarkibidagi atom qo'zg'atilgan holatga o'tkazilmaydi. Biz quyida atom-emission va atom-absorbsion usullarni batafsil va boshqa atom spektroskopiyasi usullarini qisqa qarab chiqamiz.

Atom spektroskopik metodlari asosan ikkiga bo'linadi:

1. Atom-absorbsion spektroskopiya.

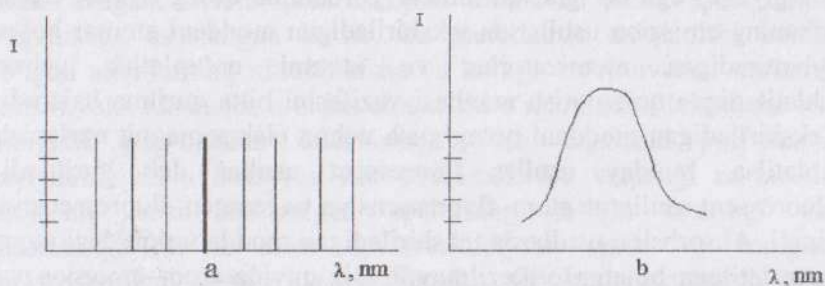
2. Atom-emissitsion spektroskopiya.

Atom spektrlarining hosil qilinishi ma'lum miqdordagi energiyani sarflab kimyoviy birikmani atomar holatiga o'tkazilishiga asoslangan.

Fizika kursidan ma'lumki, atomlarning yutilishi va chiqarish spektrlari faqat o'rganilayotgan ayni atomlar uchun xarakterli bo'lgan diskret chiziqlar to'plamidan iborat. Molekulyar spektrlar esa bir tekis polosalardan iborat. Birinchidan, molekulalar murakkab tuzilishiga ega, ikkinchidan, molekula erituvchi bilan o'zaro ta'sirda bo'ladi va shuning uchun bu yerda energetik o'tishlar atomlardagiga qaraganda sezilarli darajada yuqori. Shu sababli alohida chiziqlar

amaliy jihatdan bir-biri bilan qoʻshilib spektral polosalar hosil qiladi (26.1-rasm).

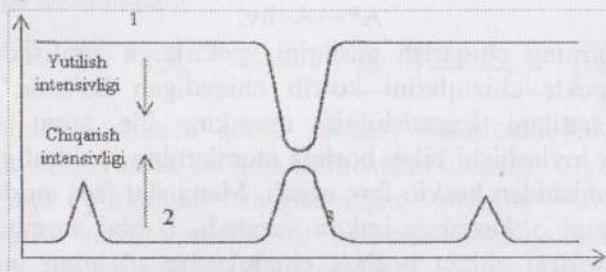
Atom-absorbsion analizda atomizatorlar tekshiriladigan namunadagi moddani faqat atomar gaz holatiga oʻtkazishi kerak. Atom-emission usulda esa atom qoʻzgʻatilgan holatga ham oʻtkaziladi. Atom-absorbsion analiz usulida ham atomlash manbasi sifatida alanga ishlatiladi. Alanga atomizatori uchun qoʻllaniladigan gorelka atom-emission usulnikidan farqli ravishda choʻzilgan shaklli alanga hosil qiladigan tuzilishga ega. Bu gorelka uchun yonilgʻi sifatida yoritgich gaz — havo, atsetilen–havo va atsetilen– N_2O ishlatiladi. Alanga atomizatorlari bir xil rejimda ishlaydi, lekin ularning atomlash darajasi yuqori emas. Shuning uchun ham koʻpincha *elektrotermik atomizatorlardan* foydalaniladi.



26.1-rasm. Atom spektrlari (a) va molekulyar spektr (b)

Elektrotermik atomizator grafitdan yasalgan kichik naydan iborat boʻlib, u katta kuchga ega boʻlgan tok bilan qizdiriladi. Uning yuqori qismidagi teshigidan namuna eritmasi shpirts yordamida kiritiladi. Bu atomizator yordamida qattiq moddalarni ham analiz qilish mumkin. Grafitning tez yonib ketmasligini taʼminlash uchun u argon atmosferasiga joylashtiriladi. Elektrotermik atomizatorlarning atomlash qobiliyati va, demak, sezuvchanligi yuqori. Sezuvchanlikning yuqoriligi moddaning atomizatorida koʻproq vaqt boʻlishi va grafitning qaytaruvchilik xossalari bilan bogʻliq. Analiz uchun olinadigan namunaning miqdori koʻp boʻlishi talab etilmaydi. Elektrotermik atomizatorning haroratini uzluksiz keng oraliqda ($20-2700^{\circ}C$) oʻzgartirish mumkin.

Atom-absorbsion analizda nurlanish manbasi sifatida chiziqli spektrlar chiqaradigan *katodli va elektrodsiz razryad lampalari* ishlatiladi. Katodli lampa past bosimli inert gaz bilan to'ldirilgan, katod va anodli shisha yoki kvars ballondan iborat. Katod piyolasimon tuzilishga ega bo'lgan toza metaldan tayyorlanadi. Elektrodga kuchlanish berilganda tutunli razryad inert gazni musbat zaryadli ionga aylantiradi. Musbat zaryadli gaz ionlari katodga zarb bilan urilib, undan metall atomlarini gaz fazaga o'tib chiqaradi. Gaz fazada metall atomlari qo'zg'atilgan holatga o'tib, shu metallga xos emission spektr chiqaradi. Katodli lampaning afzalliklaridan biri shundaki, u chiqargan nurning to'liq uzunligi orasidagi interval juda tor ($0,01 \text{ A}$) bo'ladi. Aniqlanadigan elementning yutish chizig'i uning nurlanish chizig'idan kengroqdir (26.2-rasm).



26.2-rasm. Atom-absorbsion spektroskopiyada chiqarish va yutilish spektrlari. 1 – namunaning yutilish spektri; 2 – yorug'lik manbasining chiqarish spektri.

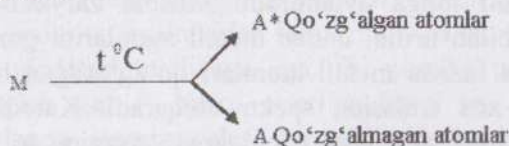
Bu esa yutilish chizig'ining maksimumini aniqlashga imkon beradi. 26.2 rasmdan ko'rinishicha, katodli lampaning bir nechta nurlanish chiziqlaridan faqat bittasi (masalan, magniy uchun 2852) analiz uchun ishlatiladi. Bu chiziq boshqa chiziqlar bilan qoplanmagan, shuning uchun ham uni monoxromator yordamida ajratib olish mumkin. Ushbu spektrning mazkur chizig' monoxromator yordamida ajratilgandan so'ng aniqlanadigan elementning qo'zg'atilmagan atomar gaziga tushadi va shu asosda aniqlash amalga oshirilishi mumkin.

Aniqlanayotgan birikmani atomar holatga o'tkazish uchun quyidagi energiyalardan foydalaniladi:

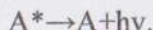
1. Alanga energiyasi.
2. Elektr yoyi energiyasi.
3. Plazma energiyasi.

Bu uchta energiyadan alanga energiyasi ko'proq ishlatiladi.

Emission spektral analiz usullarida tekshiriladigan moddani bug'latish, atomlash va qo'zg'atish uchun turli manbalar (26.1-jadval) ishlatiladi.



1. Har bir qo'zg'algan atom o'zi uchun xarakterli ma'lum bir chastotaga ega bo'lgan nurni chiqarib o'zining asosiy holatiga qaytadi.



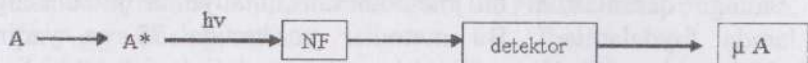
Atomlarning chiqarish nurlarini spektrlarga ajratishdagi hosil bo'lgan spektr chiziqlarini ko'rib chiqadigan bo'lsak, u holda quyidagi natijani kuzatishimiz mumkin: bir atom spektrlari o'zlarining joylashishi bilan boshqa atomlarning spektral chiziqlarining joylashishidan keskin farq qiladi. Mana shu farq moddalarning sifat analizini o'tkazishga imkon yaratadi. Ushbu atomga tegishli bo'lgan spektral chiziq boshqa chiziqlardan o'zining intensivligi bilan farq qiladi. Shu atomga tegishli bo'lgan spektral chiziqning intensivligidan foydalanib moddaning miqdor analizini o'tkazish mumkin.

26.1-jadval

Atom—emission spektrokopiya usullarida qo'llaniladigan asosiy atomlash va qo'zg'atish manbalari

Atomlash manbasi	Harorat, °C	Namunaning holati	Aniqlanadigan minimal massa ulush (ω), %	Nisbiy standart chetlashish, s_r
Alanga	1700–4800	Eritma	10^{-7} – 10^{-2}	$1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$
Elektr yoyi	3000–7000	Qattiq	10^{-4} – 10^{-2}	$1 \cdot 10^{-1}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
Elektr uchqun	10000–12000	Qattiq	10^{-3} – 10^{-1}	$5 \cdot 10^{-2}$ – 10^{-1}
Induktiv bog'langan plazma	6000–10000	Eritma	10^{-8} – 10^{-2}	$1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$

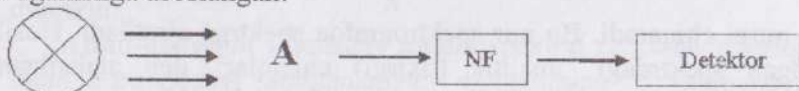
Ya'ni:



bu metod alangali fotometriya yoki alangali spektrofotometriya deyiladi.

2. Alangadagi qo'zg'almagan atomlarning yutilish spektrlarida spektral chiziqlarning joylashish tartibini o'rganib moddalarning sifat analizini bajarish va shu atomlarga harakterli bo'lgan chiziqlarning intensivligidan, aniqlanayotgan moddaning miqdoriy tarkibini aniqlash mumkin. Bu metod bilan aniqlashni atom-absorbsion aniqlash metodi deyiladi.

Alangada atomlarning asosiy qismi qo'zg'almagan holatda bo'ladi. Atom-absorbsion spektrometriya qo'zg'almagan atomlarga ultrabinafsha (UB) va ko'zga ko'rinuvchan nurlarning yutishini o'rganishga asoslangan.



Nur manbai sifatida qatod lampasi ishlatiladi. Katod lampa albatta aniqlanishi kerak bo'lgan elementdan tuziladi.

Alangaga purkalgan aniqlanadigan atomlar nur manbai chiqarayotgan nurni yutadi. Nur manbai chiqarayotgan nurning to'liq uzunligi qo'zg'almagan atomlar yutadigan nurning to'liq uzunligidan juda kam farq qiladi. Shuning uchun tekshirilayotgan elementni aniqlayotganimizda begona aralashmalar halaqit bermaydi (aniqrog'i juda kam farq qiladi).

Atom-absorbsion va alangali fotometriya analizi uchun umumiy bo'lgan narsa shuki, ikkala metodda ham modda alangaga purkaladi va atomar holatga o'tkaziladi. Bu metodlarning farqi shundan iboratki, alangali fotometriyada qo'zg'algan atomlardan foydalanilsa, atom-absorbsion metodda esa qo'zg'almagan atomlardan foydalaniladi.

Atom-absorbsion spektrometriya alangali fotometriyaga nisbatan quyidagi afzalliklarga ega: 1. Metodning selektivligi yuqori. 2. Metodning sezgirliigi va qayta takrorlanuvchanligi yuqori.

Kamchiliklari quyidagilardan iborat: 1. Har bir element uchun alohida nur manbai kerakligi. 2. Asbobning qimmatligi.

Shunga qaramasdan bu metodlardan amaliyotda juda keng ko'lamda foydalaniladi. Bu metodlar yordamida 70 ga yaqin elementlar aniqlanadi. Ko'pgina elementlarning aniqlanish sezgirligi ~1 mkg/ml atrofida va undan ham kichik bo'ladi. Aniqlashda yo'l qo'yiladigan xato 2%.

26.2. Alanga fotometriyasi

Atom-emission spektroskopiya usuli 1860-yilda Kirxgoff va Bunzenlar tomonidan tavsiya qilingan. Atom-emission analiz usuli alanga, elektr yoyi yoki uchqunida bug'latilgan va qo'zg'atilgan atomlarning chiqarish spektrlarini o'rganishga asoslangan. Qo'zg'atilgan atom yoki ionlar o'z-o'zidan asosiy energetik holatga o'tadi, bu vaqtda zarracha chastotasi

$$\nu = \frac{E_k - E_l}{h}$$

nurni chiqaradi. Bu nur spektrografda spektrga ajratiladi. Hosil bo'lgan spektrdagi "analitik (oxirgi) chiziqlar" deb ataladigan chiziqlarning (ko'pchilik hollarda) o'rni bo'yicha sifatiy va uning intensivligi bo'yicha miqdoriy emission analiz amalga oshiriladi. Tekshiriladigan elementning analitik (oxirgi) chiziqlari intensivligi eng katta bo'lgan, elementning konsentratsiyasi kamayganda spektrdan eng keyin yo'qoladigan chiziqlardir.

Alangali fotometriya metodida analiz qilinayotgan modda eritmaga o'tkazilib, aerosol holida yuqori haroratdagi alangaga purkaladi. Harorat yuqori bo'lgani uchun erituvchi tezda uchib ketadi va qattiq zarrachalar atom holigacha dissotsilanadi. Ularning ba'zi bir atomlari alangadan energiya olib qo'zg'algan holga keladilar va ma'lum chastotali fotonlarni chiqarib, asosiy holiga qaytadilar. Chiqqan nur tegishli sistemadan o'tadi. Sistema esa yorug'likning umumiy oqimidan analiz qilinayotgan eritmaga taalluqli bo'lgan fotonlarnigina ajratadi.

Takrorlanuvchi natijalar olish uchun gaz oqimi tezligi bir xil bo'lishi kerak. Bunda maxsus gorelklar bo'lib, uning ichiga bir maromda gaz va oksidlovchi kiritilib turiladi.

Aniqlanayotgan moddaning eritmasi gaz bilan aralashib, so'ngra yonib ketadi. Gaz bilan havo aralashmasidan hosil bo'lgan alangada qo'zg'algan atomlar soni ko'p bo'lmaydi, alanganing harorati katta emas (1700–3000°C). Bu haroratda oson qo'zg'aluvchi

elementlarnigina aniqlash mumkin. (Li, Na, K, Pb, Co, Sr, Ba, Ca, Zn, Ag va boshqalar).

Miqdoriy aniqlash uchun darajalangan grafik tuziladi. Natijani tekshirib ko'rish uchun qo'shimchalar qo'shish metodidan ham foydalanish mumkin. Alanga fotometriyasining eng afzallik tomoni shuki, bir-biriga yaqin natijalar beradi. Aniqlanayotgan modda alangaga eritma holda purkaladi. Sifat analizi uchun alangaga qattiq moddani ham qo'yish mumkin. Bunda alanga ichida ko'p jarayonlar sodir bo'ladi, eritmaning bug'lanib

- 1) qattiq zarrachalarning hosil bo'lishi;
- 2) qattiq zarrachalarning bug'lanib, atom bug'larini hosil qilishi;
- 3) molekulalarning atomlargacha dissotsilanishi;
- 4) qisman ionlanish va nihoyat;
- 5) atomlarning kvant nur chiqarib avvalgi holatiga qaytishi mumkin;

Atom-emission miqdoriy analiz spektral chiziqlar intensivligi bilan namunadagi aniqlanadigan elementning konsentratsiyasini ifodalaydigan Lomakin-Shaybe formulasi $J=ac^b$ asosida amalga oshiriladi. Miqdoriy aniqlashlar uchun spektrografik va spektrometrik usullardan foydalaniladi. Spektrografik usullarda tekshiriladigan element (elementlar) ning fotoplastinkaga tushirilgan spektri olinib, bu spektr asosida mikrofotometrlar yoki densitometrlar yordamida spektral chiziqlarning intensivligi topiladi. Intensivlik bo'yicha, miqdoriy usullardan biri yordamida, tekshirilayotgan namunadagi tekshiriladigan elementning miqdori aniqlanadi. Vizual aniqlashlar spektroskop, stiloskop, stilometr singari asboblarda amalga oshiriladi.

Miqdoriy aniqlashlar uchun darajalash chizmasi, uch etalon, bir etalon, qo'shimchalar va boshqa usullardan foydalaniladi. Qaysi usulning tanlanishi tekshiriladigan moddaning tabiati, analiz vaqtida uchrashi mumkin bo'lgan xalaqit beruvchi omillarga bog'liq. Biz quyidagi misollarda shunday usullardan ayrimlarini qarab chiqamiz.

1-misol. Uch etalon usulidan foydalanib, po'lat tarkibidagi xromni aniqlash uchun MF-2 mikrofotometri yordamida etalonlar va tekshiriladigan namuna spektrlaridagi gomolitik juftlarning qorayishi (S) o'lchandi. Quyidagi qiymatlar asosida po'lat tarkibidagi xromning massa ulushini (ω_{Cr}) toping:

Yechish: Etalon usulida $\Delta S - I g \omega_{Cr}$ bog'lanish to'g'ri chiziqli bo'ladi. Buning uchun ΔS ($\Delta S_I = S_{Cr} - S_{Fe}$) va $I g \omega_{Cr}$ qiymatlarni hisoblaymiz. $\Delta S_I = 0,07 - 0,27 = -0,20$; $\Delta S_2 = 0,37 - 0,23 = 0,14$; $\Delta S_3 = 0,86 - 0,27 = 0,59$. $\Delta S_x = 0,61 - 0,25 = 0,36$. Konsentratsiyalar logarifmlarini topsak: $I g \omega_1 = -0,30$; $I g \omega_2 = 0,09$; $I g \omega_3 = 0,62$. $I g \omega_x = 0,30$. Bu qiymatlar asosida darajalash chizmasini (chizma) tuzamiz va uning yordamida $I g \omega_{Cr} = 0,35$ qiymatni topamiz. Bundan $\omega_{Cr} = 2,24\%$.

2-misol. Bir etalon usulidan foydalanib alyuminiy qotishmasi tarkibidagi kremniyni aniqlashda etalon ($S_{Si} = 1,09$, $S_{Al} = 0,37$, $\omega_{Si} = 0,95\%$) va tekshiriladigan namuna ($S_{Si} = 0,86$, $S_{Al} = 0,34$) gomologik juftlar spektrlaridagi qorayish (S) aniqlandi. Agar $\Delta S = 0$ va $\omega_{Si}^0 = 0,45\%$ bo'lsa, namunadagi kremniyning massa ulushini toping.

Yechish: Bir etalon usulida darajalash chizmasi ($\Delta S - I g \omega$) ikkita nuqta asosida tuziladi. Bu nuqtalardan biri oldindan ma'lum ($\Delta S = 0$ va $I g \omega_{Si}^0 = I g 0,45 = -0,35$). Ikkinchi nuqtani tajribada olingan qiymatlar asosida topamiz: $\Delta S = 1,09 - 0,37 = 0,72$; $I g \omega^0 Si = -0,02$. Aniqlanadigan namuna uchun $\Delta S = 0,86 - 0,34 = 0,52$. Chizma yordamida $I g \omega_{Si}^0 = -0,11$ va $\omega_{Si}^0 = 0,78\%$.

Atomlarning nurlanish intensivligi ularning alangadagi konsentratsiyasi va o'z navbatida eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional $J = K_1 C$.

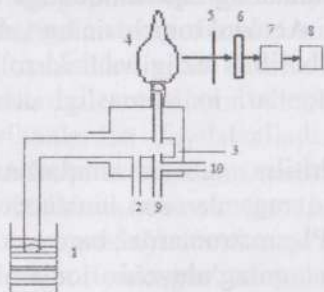
Ikkinchi tomondan, fotoelementda paydo bo'ladigan fototok kuchi nurning intensivligiga proporsionaldir $I = K_2 \cdot a$; a-fototok, K_1 , K_2 – proporsionallik koeffitsiyentlari.

$K_1 \cdot C = K_2 \cdot a$; $a = K_1 / K_2 \cdot C = K \cdot C$ bo'ladi. Demak, fotoelementda hosil bo'ladigan tok kuchi atomlar konsentratsiyasiga proporsionaldir. Ushbu bog'lanishdan foydalanib, miqdoriy aniqlashlarni bajarish mumkin. Atomlarning xarakterli spektral chiziqlarining joylashgan o'rni (to'lqin uzunligi) dan foydalanib sifat analizini bajarish mumkin.

Emission metodlarda nurning intensivligi alanga nur oqimini fotoelement yordamida elektr toki (fototok) ga aylantiruvchi fotometrlerde va spektrofotometrlerde o'lchanadi (26.3-rasm).

Natijani hisoblash uchun fototok – konsentratsiya koordinatlarida darajalangan grafik tuziladi. Konsentratsiya juda kichik bo'lgan vaqtda atomlar ionlanadi va juda katta bo'lganida qo'zg'almagan atomlar bir-birini qoplab ketadi. Bunday vaqtda

qo'shilmalar metodidan foydalanish mumkin. (Bu metodning matni spektrofotometriya bo'limida keltirilgan).



1. Eritma.
2. Eritmaning ortiqchasi oqib turuvchi teshikcha.
3. Aralashtirgich.
4. Gorelka.
5. Tirgich.
6. Nurfiltr.
7. Detektor.
8. Indikator.
9. Havo yoki kislorod oqimi.
10. Gaz oqimi.

26.3-rasm. Alangali fotometrining ishlash prinsipi.

Miqdoriy analiz natijalariga salbiy ta'sir etuvchi omillar:

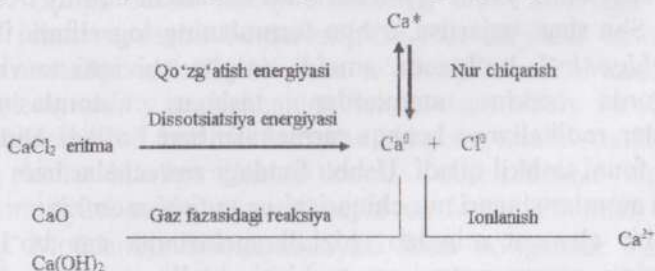
- 1) Spektral (instrumental) metodlar
- 2) Kimyoviy metodlar.
- 3) Fizikaviy metodlar.

Spektral metodlarda natijaning to'g'ri chiqmasligi, asosan, nurning yetarli darajada monoxromatik bo'lmashligi bo'lishi mumkin. Bunda o'lchanayotgan chiziqli bilan birga detektorga fonning yoki boshqa komponentlarni detektorga tushib qolishi natijaga ta'sir qiladi, ya'ni unga halal beradi.

Kimyoviy to'siqlar jarayonni juda murakkablashtirib yuboradi:

Masalan, atomlardan molekulaning hosil bo'lishi (misol uchun kalsiy tuzlarini alangaga purkaganda CaO va CaOH^+ hosil bo'ladi, aniqlanayotgan modda alanganing komponentlari bilan qiyin uchuvchi moddalarni (masalan karbidlar) atomlardan ionlarning hosil bo'lishi va hokazo.

Quyida kalsiyni aniqlashda yuz beradigan jarayonlar keltirilgan:



Fizikaviy to'siqlar alangaga purkaladigan eritmaning fizik xususiyatlariga bog'liq. Masalan, eritmaning qovushqoqligi va zichligi purkash jarayoniga ta'sir qiladi. Aerosol tomchisining katta-kichikligi va eritmaning purkagichga yuborilish tezligi va hokazolar.

Aniqlanayotgan komponentning atomlari ionlanmasligi uchun eritmaga boshqa bir element solinadi.

Masalan, alangaga kaliy tuzlari kiritilsa, natriyni aniqlashning sezgirligi ortadi, chunki kaliy natriyga qaraganda oson ionlanadi va natriyning ionlanishni kamaytiradi. Plazmatronlarda harorat bir necha mingga teng bo'ladi, qiyin qo'zg'aluvchi ionlarning ionlanmasligi uchun argon solinadi. Chunki argon oson ionlanib, og'ir element atomlarining ionlanishining oldi olinadi. Bunday oson ionlanadigan elementlar spektroskopiyada spektral buferlar deyiladi.

Emission usullarda analizga xalaqit beruvchi omillar spektral va fizik-kimyoviy omillarga bo'linadi. Spektral omillar modda bilan nur va moddalarning o'zaro ta'sirlashuvlari bilan, fizik-kimyoviy omillar turli fizik-kimyoviy o'zgarishlar bilan bog'liq. Emission usullarda moddaning barchasini to'liq qo'zg'atib bo'lmaydi, chunki atomizatsiya chetida biroz miqdor qo'zg'atilmagan atomlar qoladi. Qo'zg'atilgan atomlar hosil qilgan spektrning bir qismini qo'zg'atilmagan atomlar yutadi. Bu esa intensivlikning kamayishi va xatoning yuzaga kelishiga olib keladi. Atomar gazning konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, yutilish ham shuncha katta bo'ladi. Bu holda intensivlik bilan konsentratsiya orasida to'g'ri chiziqli bog'lanish saqlanmaydi. Buni hisobga olish uchun Lomakin-Shaybe tenglamasi taklif qilingan: $I = ac^b$, bu yerda b — nurning yutilishini hisobga olish uchun qo'llaniladigan kattalik, u konsentratsiyaga bog'liq ravishda 1 dan 0 gacha o'zgaradi. Konsentratsiyaning yaqin qiymatlarida b kattalikni doimiy deb olish mumkin. Shu shart bajarilsa, ushbu formulaning logarifmik ifodasi: $\lg I = \lg a + b \lg c$ $b < 1$ bo'lganda amalda to'g'ri chiziqni tasvirlaydi. Atomizatsiya erkin atomlardan tashqari, atomlashmagan molekullar, radikallar va boshqa zarrachalar ham bo'ladi. Bularning hammasi fonni tashkil qiladi. Ushbu fondagi zarrachalar ham yuqori haroratda atomlar singari nur chiqarishi va yutishi mumkin.

Har bir element minglab chiziqli spektrlarga ega bo'lib, bu chiziqlarning o'zaro ustma-ust tushishi analizga xalaqit beradi.

Harorat yuqori bo'lganda atomlarning emission spektrlari ionlarning nurlanishi natijasida murakkablashadi. Spektrlar ustma-ust tushganda, uning shunday sohasi tanlanishi kerakki, bu soha ustma-ust tushishdan xolis bo'lsin. Hozirgi vaqtda harorati yuqori bo'lgan usullarda, spektrlarni identifikatsiya qilish uchun, kompyuterli qurilmalardan foydalaniladi. Biz yuqorida alanga fotometriyasi usulida tekshiriladigan moddaning eritmadan qattiq holatga, undan dissotsilanib, atomar gaz holatiga o'tishini qarab chiqqan edik. Atomar gazdagi atomlar qo'zg'atilgan holatga o'tishi va ionlanishi mumkin. Ionlangan zarrachalar ham qo'zg'atilgan holatga o'tib, nurlanadi. Agar aniqlash neytral atomlar spektrlari asosida olib borilayotgan bo'lsa, ionlangan atomlar umumiy konsentratsiyani kamaytiradi. Atomizatorida qo'zg'atiladigan atomlarning konsentratsiyasiga harorat, namunaning bug'lanishi va atomlanishining to'laligi, ionlanish va boshqa fizik- kimyoviy jarayonlar ta'sir ko'rsatadi. Har bir modda muayyan optimal haroratda atomlanadi va uning atomlari qo'zg'atilgan holatga o'tadi. Haroratning optimal qiymatdan yuqori yoki past bo'lishi qo'zg'atilgan atomlar ulushiga bevosita ta'sir ko'rsatadi. Alanga fotometriyasi usulida gorelka purkagichining tuzilishiga mos ravishda eritmani bug'lantirish va atomlash moddaning alangada qisqa muddat bo'lishi va haroratning nisbatan pastligi tufayli to'la bo'lmaydi. Bu holatni o'zgartirish maqsadida eritmaga uning qovushoqligi va sirt tarangligini kamaytiradigan sirt aktiv moddalar qo'shiladi. Atomlash va qo'zg'atish manbasi sifatida elektr yoyi ishlatilayotgan bo'lsa, tekshiriladigan moddaning holati, qaysi birikma shaklidaligi katta ahamiyatga ega. Masalan, kalsiy xlorid holida bo'lganda intensivlik yuqori, fosfat holida bo'lganda esa past bo'ladi. Bunga sabab kalsiy fosfatning kalsiy xloridga nisbatan termik jihatdan ancha barqarorligidir. Shuningdek, intensivlikka begona metallar aralashmasi ham ta'sir ko'rsatadi. Masalan, agar kalsiyga alyuminiy aralashgan bo'lsa, aralash kalsiy va alyuminiy oksidlarining hosil bo'lishi intensivlikni pasaytiradi. Analiz vaqtida bunday hollar hisobga olinishi kerak. Tekshiriladigan moddaning konsentratsiyasi uning dissotsilanishi va ionlanishi bilan bevosita bog'liq. Moddaning konsentratsiyasi katta bo'lganda, dissotsilamagan modda ulushi, konsentratsiya past bo'lganda esa ionlangan

atomlar ulushi katta bo'ladi. Tabiiyki, bu hollar analizga sezilarli xato kiritadi. Ularning ta'sirini kamaytirish uchun atomizatorning haroratini boshqarish, spektroskopik buferlarni ishlatish, shuningdek, xalaqit beruvchi moddalarni ajratish singari amallardan foydalanish kerak. Spektroskopik buferlar tekshiriladigan modda tarkibidagi tarkibiy qismni biriktirib olib, uning atomlanishini osonlashtiradi. Oson ionlanadigan metallarni aniqlashda undan ham osonroq ionlanadigan birikma qo'shiladi. Natijada qo'shilgan moddaning ionlanishi gaz fazada elektronlar sonining ortishiga olib keladi, bu esa aniqlanadigan atomning ionlanishini kamaytiradi. Tekshiriladigan modda tarkibida aniqlanadigan moddadan ko'ra uchuvchanroq kirishma bo'lsa, uni elektr yoyida kuydirib, ajratish mumkin. Bu analizning aniqligini oshiradi. Metrologik nuqtai-nazardan fizik-kimyoviy ta'sirlar mutanosib ta'sirlar bo'lib, ular analitik signalni va usulning sezuvchanligini mutanosib kamaytiradi. Yengil qo'zg'atiladigan va oson ionlanadigan ishqoriy va ishqoriy-er metallari uchun eng yaxshi atomizator alanga hisoblanadi. Alangada aniqlanishi mumkin bo'lgan minimal konsentratsiya 10^{-7} % (massa) ni tashkil etadi. Hozirgi vaqtda sezuvchanligi eng yuqori bo'lgan atomizator induktiv bog'langan plazma ekanligini (10^{-8} %, massa) biz yuqorida ta'kidlagan edik. Elektr yoyi va uchquni ishlatilganda sezuvchanlik pastroqdir.

26.3. Mavzuni mustahkamalash uchun savollar

1. Atomizator nima, u qanday maqsadda ishlatiladi? Qaysi usullarda atomizatorlar talab etiladi?
2. Atom spektroskopiyasi usullari nimaga asoslangan?
3. Atom spektrlar molekulyar spektrlardan nimasi bilan farq qiladi?
4. Nima uchun molekulyar spektrlar polosalardan iborat?
5. Aniqlanayotgan birikmani atomar holatga o'tkazish uchun qanday energiyalardan foydalaniladi.
6. Atom spektroskopiyasi usullarida qanday atomlash manbalari ishlatiladi? Ular qanday vazifani bajaradi?
7. Atom spektroskopiyasi usullarida qanday qo'zg'atish manbalari ishlatiladi? Ular qanday vazifani bajaradi?

8. Alanga, yoy, uchqun, induktiv bog'langan plazma yordamida atomlarni atomlash va qo'zg'atishda qanday hodisalar sodir bo'ladi?

9. Qanday moddalarni aniqlash uchun alanga, qanday moddalarni aniqlash uchun esa elektr yoyi, elektr uchquni atomizatorlari ishlatiladi?

10. Atomlash va qo'zg'atish manbalarida qanday asosiy fizikaviy va kimyoviy jarayonlar sodir bo'ladi?

11. Atom-emission spektroskopiyasi usulining mohiyati nimada?

34. Atom-emission usulda atomlarni qo'zg'atish manbasi nima?

35. Oxirgi (analitik) spektral chiziqlar nima va ular qanday tanlanadi?

36. Spektral atlaslar qanday tuzilgan?

12. Emission spektrlar intensivligi bilan atomlar soni orasida qanday bog'liqlik bor?

13. Sifatiy emission spektral analiz qanday amalga oshiriladi? Spektral chiziqlar qanday identifikatsiya qilinadi?

14. Miqdoriy emission analizni amalga oshirish usullarining mohiyati nimada?

15. Alanga fotometriyasi usulining mohiyati, qo'llanilishi va imkoniyatlarini aytib bering.

16. Alanganing tuzilishi qanday va uning qaysi qismi asosiy ahamiyatga ega? Nima uchun?

17. Sezuvchanlik shkalasi nima va u qanday ma'lumot beradi?

18. Elektr yoyi va elektr uchquni asosidagi atomizatorlar qanday elementlarni aniqlash uchun ishlatiladi?

19. Alanga fotometriyasi usuli qanday elementlarni aniqlashda qulay hisoblanadi? Bu usulda qanday yonilg'ilar ishlatiladi va ular qanday haroratgacha qizdira oladi?

20. Atom-emission analizda aniqlashlarga xalaqit beradigan qanday omillar mavjud, beriladigan xalaqit nimalarga olib keladi va ularning oldi qanday olinishi mumkin?

21. Atom-absorbsion analiz usuli qanday atomlarning nur yutilishini o'rganishga asoslangan?

22. Atom-emission va atom-absorbsion usullar nima bilan farqlanadi?

23. Atom-absorbsion usulning atomlash manbasida qanday fizikaviy va kimyoviy hodisalar sodir bo'ladi?

24. Atom-absorbsion usulda yutish qatlamini qanday qilib olish mumkin? Bu qatlamdagi zarrachalarga qanday talablar qo'yiladi?

25. Atom-absorbsion usulda alanga va elektrotermik atomizatorlar nima bilan farq qiladi? Ularning qanday afzallik va kamchiliklari bor?

26. Atom-absorbsion usulda qanday nurlanish manbasi ishlatiladi? Uning qanday xususiyatlari bor?

27. Atom-absorbsion usulning sezuvchanligi, selektivligi va aniqligini atom-emission usul bilan taqqoslang.

28. Atom-absorbsion usulda fonning nurlanishi va yutishi nima? Ular analizga qanday ta'sir ko'rsatadi? Bu ta'sir qanday hisobga olinadi?

29. Atom-fluorescent analiz nimaga asoslangan?

30. Atom-absorbsion analizning afzalliklari nimalardan iborat?

31. Bu metodning aldangali fotometriya metodi bilan qanday o'xshashlik va farqli tomoni bor?

32. Atom-absorbsion analiz metodi qanday kamchiliklarga ega?

27. ELEKTROKIMYOVIY ANALIZ METODLARI

Tayanch iboralar: *elektrochotirish metodi, doimiy qo'llanilishdagi elektroliz, katod potensialining doimiy qiymatidagi elektroliz, katod qutbsizlantiruvchilari, yonaki jarayonlarning oldini olish, ichki elektroliz, metallning katodga o'tishi – galvanik element energiyasi hisobiga bo'lishi.*

27.1. Elektr gravimetrik analiz metodlari

Metodning mohiyati. Elektrochotirish shunday metodki, bunda aniqlanadigan komponent elektr toki yordamida elektroiz kamerasidagi elektrodlardan biriga cho'kadi va uning miqdori gravimetrik usulda aniqlanadi. Masalan, eritmaga botirilgan Pt elektrodga (katod) metall o'tiradi va katodning elektrolizdan oldingi va keyingi massalari farqidan metallning miqdori aniqlanadi. Odatda, bu metod katodda element holida ajraladigan metallarni aniqlash uchun ishlatiladi.

Ayrim hollarda metall ioni yuqori oksidlanish darajasigacha oksidlanishi mumkin va anodda tegishli oksidlar holida ajraladi. Masalan, Pb^{2+} va Mn^{2+} ionlari qulay sharoitda anodda PbO_2 va MnO_2 holida cho'kadi: $Pb^{2+} - 2e^- \rightarrow Pb^{4+}$; $Pb^{4+} + 2H_2O \rightarrow PbO_2 \downarrow + 4H^+$.

Elektrgravimetrik metod yordamida metallarni aniqlash yaqin 100 yillardan ortiq vaqtdan buyon ma'lum. Elektrgravimetrik metod sezgir metodlardan hisoblanadi, ammo analiz uchun ko'p vaqt sarflanadi. Dastlabki paytlarda elektrolizni tezlatish maqsadida elektrochotirish tok kuchining yetarlicha katta miqdorida analga oshirilardi. Elektroliz jarayonida tok kuchini o'zgartirmay ushlab turish uchun berilayotgan kuchlanish oshirib boriladi, chunki metall ioni konsentratsiyasi kamayishi bilan tok kuchi ham kamayadi. Ammo bu metod selektivligining kamayishiga olib keladi.

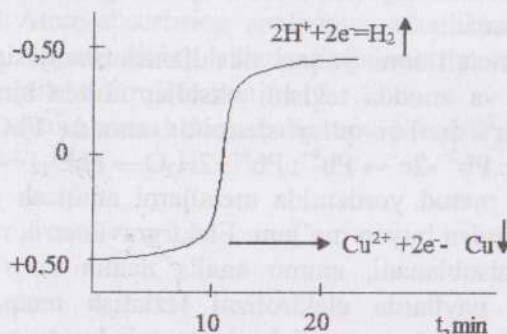
Elektrochotirish metodlari. Elektrochotirishni 3 xil usulda amalga oshirish mumkin.

1. Doimiy berib turiladigan kuchlanish hisobiga yoki yacheykaning doimiy potentsiali hisobiga elektroliz. Bunday usul bilan elektroliz qilinganida oson qaytariladigan metallar ionlarini vodorodga nisbatan qiyin qaytariladigan metallardan ajratish mumkin. Elektroliz oxirida tegishli sharoit hosil qilish hisobiga

katodda vodorod ajralib chiqishining oldini olish mumkin. Masalan, misni elektrogravimetrik aniqlashda eritmaga qutbsizlantiruvchi sifatida qisman nitrat kislota qo'shiladi. Elektroliz oxirida berilgan potensialda birinchi navbatta NO_3^- qaytariladi va vodorodning qaytarilishi oldi olinadi, ya'ni eritmada NO_3^- ioni bor ekan, katodda vodorod qaytarilmaydi. Nitrat ioni katodli qutbsizlantiruvchidir: $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$.

2. Doimiy tok kuchi ta'sirida elektroliz. Bu usulda jarayonning boshlanishida elektrodلarga ma'lum tok bilan ta'minlovchi potensial beriladi. Bu tokning qiymati elektroliz jarayoni davomida doimiy holda saqlab turiladi. $I = \text{const}$. Tok kuchini o'zgarmas saqlab turish uchun elektroliz jarayonida berilayotgan potensialning qiymatini oshirib borish zarur. Tok kuchi $I = 1\text{A}$ bo'lgan eritmadan misning katodda ajralishida katod potensialining o'zgarishi 27.1-rasmdagi grafik bilan ifodalanadi:

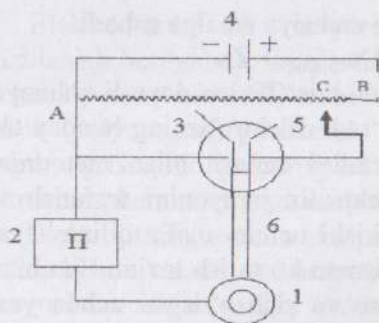
E , katod, B



27.1-rasm.
Doimiy tok
kuchi
ta'sirida
elektroliz
sxemasi

Berilayotgan potensial ma'lum qiymatga oshirilganda, katod potensialining keskin o'zgarishi natijasida katodda vodorod yoki boshqa elektroaktiv modda ajraladi. Bu hodisaning oldini olish doimiy tok kuchida katod qutbsizlantiruvchilari (depolyarizatorlar) qo'shish yo'li bilan amalga oshiriladi: $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$.

3. Katod potetsiali doimiy bo'lgandagi elektroliz. Elektroliz jarayonida katod potetsiali doimiy saqlab turib, elektrogravimetrik aniqlashning selektivligini oshirish mumkin. Elektroliz jarayonida katod potetsialini doimiy holda saqlab turish uchun maxsus qurilmadan foydalaniladi (27.2.-rasm):



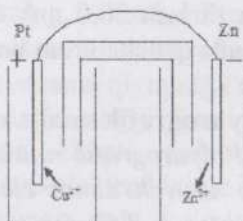
27.2.-rasm. Katod potentsiali doimiy bo'lgandagi elektroliz sxemasi.

- 1-to'yingan kalomel elektrodi.
- 2-potensiometr.
- 3-katod.
- 4-doimiy tok manbai.
- 5-anod.
- 6-tuz ko'prigi

Katod potentsialini o'zgarmas holda saqlab turish uchun S-kontakt harakatga keltirib turiladi. O'zgarmas doimiy potentsialda elektrolizning qo'llanilishiga misollar:

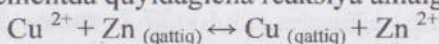
Aniqlanadigan elementlar.	Aniqlashga halaqit bermaydigan metallar.
Ag	Cu va boshqa og'ir metallar
Cu	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	Cu, Pb, Zn, Sb, Cd,
Sb	Pb, Sn,
Sn	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	Cd, Zn, Ni, Sn, Mn, Al, Fe
Cd	Zn,
Ni	Zn, Al, Fe

Ichki elektroliz. Tashqaridan tok berilmay galvanik elementda metallarni elektrogravimetrik aniqlashni amalga oshirish mumkin. Bunday metall galvanik element energiyasi hisobiga katodda cho'kadi. Masalan, quyidagicha tuzilgan galvanik elementda platina elektrodida mis (II) miqdoran cho'kadi (27.3.-rasm).



27.3.-rasm. Mis va ruxdan iborat galvanik elementning ichki elektroliz qurilmasi sxemasi.

Galvanik elementda quyidagicha reaksiya amalga oshadi:



Muvozanat o'rnatilganda eritmada mis (II) ion deyarli qolmaydi va uning hammasi Pt elektrodiga o'tadi. Elektrolizning bunday turi ichki elektroliz deyiladi. Anod metalni tanlash bilan metodning selektivligini oshirish mumkin. Elektroliz jarayonini tezlatish va katodda metallning mustahkam o'tirishi uchun analiz qilinayotgan eritmani aralashtirish va haroratni qisman ko'tarish lozim. Shu bilan birga metallning katodga mustahkam va zich o'tirishi uchun yana elektroliz qurilmasidagi tokning zichligi kamaytiriladi.

Katodda vodorod ajralishining oldini olish uchun elektroliz oxirida analiz qilinadigan eritmaga NO_3^- ioni qo'shiladi

27.2. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar va masalalar

1. Elektroliz qonunlarini ta'riflab, tenglamasini keltiring.
2. Tokning samaradorligi nima va uni qanday baholash mumkin?
3. Elektr kimyoviy va kimyoviy reaksiyaning tugash paytini qanday aniqlash mumkin? Ularning analiz uchun qanday ahamiyati bor?
4. Elektr gravimetriya usulining mohiyatini tushuntiring.
5. Ichki elektroliz usuli boshqa elektroliz usullaridan nima bilan farqlanadi?
6. Plutoniyl (IV) ni plutoniyl (III) gacha qaytarish uchun to'yingan kalomel elektrodiga nisbatan 0,47 V kuchlanish bilan elektroliz qilinganda to'la qaytarish uchun 520 KJ elektr miqdori sarflangan. Eritmada qancha plutoniyl bo'lgan?
7. Sulfat kislota eritmasida dixromat ionni elektr generatsiya qilingan temir (II) bilan titrlash 20,0 mA tok kuchi qiymatida 265 sek. davom etgan. Eritmada qancha xrom bo'lgan?

27.3. Polyarografik analiz metodlari

Tayanch iboralar: Polyarografik analiz metodi, solishtirma va ishchi elektrodlar, tomib turuvchi simob elektrod, polyarografik fon, polyarogramma, qoldiq, diffuzion va chekli toklar, polyarogrammada pog'onalar, Ilkovich tenglamasi, metodning universalligi.

Elektrodlarda bir me'yorda va asta-sekin ortib boruvchi kuchlanish berilganda, aniqlanadigan eritma analiz qilinadi. Bunday elektroliz jarayonida tok kuchining kuchlanish qiymatiga bog'liqligi asbob (polyarograf) yordamida chiziladi. Bunday egri chiziq volt-amper egrisi yoki polyarogramma deyiladi. Bu analiz qilinadigan eritmaning ham sifat, ham miqdor tarkibini aniqlashga imkon beradi.

Elektrolitning muhim sharoitlari quyidagilardan iborat. Avvalo, eritmada aniqlanadigan komponentning oksidlanish yoki qaytarilish jarayoni boradigan asosiy elektrod ishchi sirt maydoni juda kichik bo'ladi (2-3 kvadrat millimetrdan oshmasligi kerak). Klassik polyarografiyada bu elektrod egiluvchan plastmassali shlang orqali tozalangan simobli rezervuarga biriktirilgan ingichka shisha kapillyardan tomib turuvchi kichkina simob tomchisidan iborat. Ikkinchi, solishtirma yoki yordamchi deb ataladigan elektrodning sirt yuzasi esa katta bo'lishi kerak. Ko'pincha solishtirma elektrod sifatida polyarografiyalanadigan eritma elektrolitik kalit orqali ulangan katta to'yinang kalomel elektrod olinadi.

Elektrodlardan biri juda kichik bo'lganligi tufayli, zanjirdagi tok kuchi kuchlanish o'zgarishi bilan katta oraliqda o'zgarsa ham baribir juda kichik qiymatga egadir. Shuning uchun mikroelektrodda hatto bir necha o'n minut davomida o'zaro ta'sir etuvchi modda miqdori, Faradey qonuniga muvofiq, polyarografiyalanadigan eritmada moddaning umumiy miqdoridan juda kamdir. Demak, bundan aniqlanadigan modda konsentratsiyasini uzoq vaqt polyarografiyalaganda ham o'zgarmas deb hisoblasha bo'ladi.

Tok kuchining kichik bo'lishiga qaramasdan, juda kichik sirtga ega bo'lgan ishchi elektrodda tok zichligi kattadir, lekin juda katta sirtga ega bo'lgan yordamchi elektrodda esa o'ta kichikdir, shuning uchun tashqi kuchlanishning ortishi bilan faqat ishchi elektrod potentsiali o'zgaradi, yordamchi elektrod potentsiali esa deyarli o'zgarmaydi va uning muvozanat qiymatiga ega bo'lib qolaveradi.

Polyarografik analizning so'nggi sharti quyidagicha: polyarografiyalanadigan eritmaga albatta polyarogrammasi olinadigan potentsiallar oralig'ida ishchi elektrodda oksidlanish yoki qaytarilish reaksiyalariga kirishmaydigan juda ko'p miqdordagi indifferent elektrolit olinadi. Bunday elektrolit polyarografik fon deyiladi. Fonning asosiy vazifasi eritmaning elektr o'tkazuvchanligini

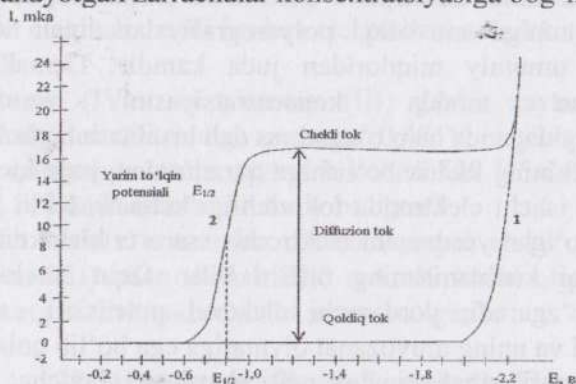
oshirishdan va shu bilan birga qutbsizlanayotgan zarrachalarning elektrodlar orasida elektr maydon ta'siri ostidagi harakatining oldini olishdan iborat. Bu zarrachalar faqat diffuziya ta'siridagina harakatlanishi kerak.

Polyarogramma yoki voltamer egrisi 27.4-rasmda tasvirlangan ko'rinishga ega. Polyarogrammadagi pog'onalar yoki "to'liqlar" soni mikroelektrodlarda katod yoki anod potensialining ortishi bilan birin-ketin boradigan turli elektrod reaksiyalari soniga teng. Har bir to'liq elektrodning u yoki bu qaytarilish jarayoniga to'g'ri keladi.

Har bir polyarografik to'liq uchta simmetrik parametrlar qiymati bilan xarakterlanadi: a) yarim to'liq potentsiali $E_{1/2}$; b) chekli tokning to'liq balandligi va v) to'liqning tikligi.

Yarim to'liq potentsiali deb to'liqning yuqori egik qismining boshlanish nuqtasiga to'g'ri keladigan potensial qiymatiga aytiladi. Chekli tok — bu to'liqning yuqori maydonchasi ma'lum nuqtasidagi tok kuchi bilan xuddi shunday absissali toza fon (o'zida qaytariladigan ionlar yoki birikmalar tutmagan indifferent elektrolit) eritmasi polyarogramasi nuqtasiga to'g'ri keluvchi tok kuchi orasidagi farqdan iborat.

Yarim to'liq potentsiali elektr kimyoviy reaksiya tabiatiga va fon elektroliti tabiati hamda konsentratsiyasiga bog'liq, ammo zaryadsizlanayotgan zarrachalar konsentratsiyasiga bog'liq emas.



27.4-rasm. $1,0 \cdot 10^{-3}$ M CdCl_2 eritmasining 0,1 M KCl foni eritmasidagi polyarogrammasi.

1 — 0,1 M KCl eritmasi polyarogrammasi.

2 — 0,1 M KCl eritmasidagi $1,0 \cdot 10^{-3}$ CdCl_2 eritmasi polyarogrammasi.

Agar standart tarkibiga ega bo'lgan fonda polyarografiyalash o'tkazilsa, va shu fondagi turli ionlar yarim to'liqin potentsiallari jadvalidan foydalanilsa, yuqorida topilgan yarim to'liqin potentsiali qiymati zaryadsizlanayotgan zarrachalar tabiatini aniqlashga imkon beradi. Bu sifat polyarografik analiz mohiyatini ifodalaydi. Miqdoriy polyarografik analiz boshqa hamma omillar doimiyligi sharoitida chekli tok (yoki to'liqin balandligi) va zaryadsizlanayotgan zarrachalar konsentratsiyasi proporsionalligiga asoslangan:

$$I_d = K \cdot C \text{ yoki } H = K \cdot C$$

Chekli tok "K" konstantasi depolyarizator tabiati, harorat, fon tarkibi va tomayotgan simob elektrod xarakteristikasi "m"- "τ" ga, shuningdek, tomayotgan elektrod kapillyarning geometrik o'lchamlari, hamda simob ustunining balandligiga ham bog'liqdir. Miqdoran bu bog'lanish quyidagi formula orqali ifodalanadi: $K = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$.

Bunda, n – elektrod reaksiyalarida ishtirok etuvchi elektronlar soni, F-Faradey doimiyligi (96487 kulon), D-zaryadsizlanayotgan zarrachalar diffuziyasi koeffitsiyenti, τ – tomayotgan elektrodning tomchilash davri, m-simobning kapillyardan oqib tushish o'rtacha tezligi.

Polyarografik analiz metodining afzalliklari:

- 1) Tez bajarilishi;
- 2) Bir polyarogrammadan bir vaqtning o'zida bir nechta komponentni aniqlash mumkinligi;
- 3) Metodning universalligi, deyarli barcha anorganik ionlar va organik birikmalarning ko'pchilik qismini aniqlash mumkin;
- 4) Metodning yetarlicha yuqori sezgirliigi – $1,0 \cdot 10^{-6}$ M gacha konsentratsiyali eritma tarkibini aniqlash mumkin.

Metodning nisbiy xatosi 2-3% ni tashkil etadi.

27.4. Maxvuni mustahkamlash uchun savollar

1. Voltamperometriya usuli qanday bog'lanishni tekshirishga asoslangan va uning qanday turlari bor? Bu usulda qanday elektrodlar ishlatiladi?

2. Polyarografiya voltamperometriya usulidan nima bilan farqlanadi? Uning mohiyatini tushuntiring. U qachon va kim tomonidan tavsiya qilingan?

3. Polyarografik to'liqin nima va u asosida qanday xulosalar qilinishi mumkin? U qanday omillarga bog'liq? Ajralish potentsiali nima?

4. To'yingan tok va to'yingan diffuzion tok nima va ular qanday farqlanadi?

5. Diffuzion tok qanday paydo bo'ladi? Ilkovich tenglamasi qanday ahamiyatga ega?

6. Yarim to'liqin potentsiali nima, u qanday topiladi va nima maqsadda ishlatiladi?

7. Yarim to'liqin potentsiali qanday omillarga bog'liq?

8. Ilkovich-Geyrovskiy tenglamasi qanday ahamiyatga ega?

9. Qoldiq tok nima va u qanday tarkibiy qismlardan iborat? Qoldiq tok polyarogrammada qanday tasvirlanadi?

10. Migratsion, kinetik, adsorbsion va katalitik tok nima? Ular nimalarga bog'liq va analizga qanday ta'sir ko'rsatadi?

11. Tomchilaydigan simob elektrodining boshqa elektrodlardan qanday farqi bor? Bu elektrodning afzallik va kamchiliklari nimada?

12. Tomchining yashash davri nima? U qanday omillarga bog'liq? Kapillyarning tavsifi nima?

13. Polyarografiya usulining qo'llanilish sohalarini tushuntiring. Ayrim moddalar va aralashmalar qanday aniqlanadi?

14. Sifatii polyarografik analiz qanday amalga oshiriladi? Bir tarkibiy qismni ikkinchisidan qanday farqlash mumkin? Nimaga asoslanib sifatii tarkib haqida xulosa qilinadi?

15. Miqdoriy polyarografik analiz nimaga asoslangan? Polyarografik to'liqinning balandligi qanday aniqlanadi?

16. Depolyarizatorning konsentratsiyasini aniqlashning hisoblash, darajalash chizmasi, standartlar, qo'shimchalar usullari nimalarga asoslangan? Ularning mohiyati nimada? Har bir usulning afzallik va kamchiliklarini izohlang.

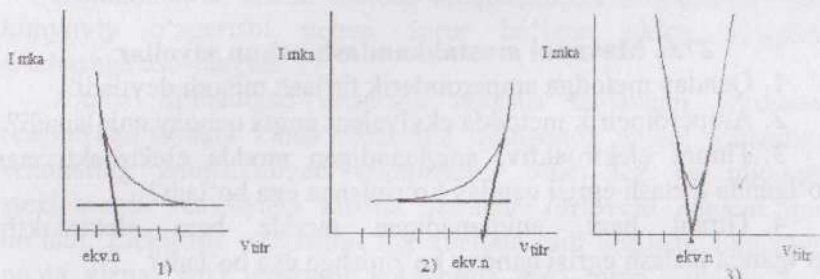
27.5. Amperometrik analiz metodlari

Tayanch iboralar: amperometrik analiz metodi, amperometrik titrlashdagi titrlash egrilari, kulonometrik analiz, ekvivalent nuqtani aniqlash usullari, ishlatiladigan elektrodlar, Faradey qonuni, kulonometrik titrlash, qo'llaniladigan reaksiyalar.

Bu metodda ekvivalent nuqta aniqlanadigan moddaning oksidlanishi yoki qaytarilishi hisobiga yuzaga keladigan chekli polyarografik tok kuchining keskin o'zgarishi asosida aniqlanadi.

Bu metod polyarografik metodga qaraganda ham aniqroqdir. Bu metodda aniqlanadigan modda elektroaktiv bo'lishi shart emas, titrant yoki reaksiya mahsulotining elektroaktiv bo'lishi yetarlidir.

Amperometrik titrlashda titrlash egrilari 27.5-rasmda keltirildi.



27.5-rasm. Amperometrik titrlash egrilari.

1) Aniqlanadigan modda elektroaktiv, titrant elektroaktiv bo'lmagandagi titrlash egrisi. Masalan Pb^{2+} ionni SO_4^{2-} yoki $C_2O_4^{2-}$ bilan titrlash.

2) Titrant elektroaktiv, aniqlanadigan modda elektroaktiv bo'lmagandagi titrlash egrisi. Masalan, Mg^{2+} ni 8-oksixinolin bilan yoki bixromat ionni Mor tuzi yordamida titrlash.

3) Aniqlanadigan modda ham, titrant ham elektroaktiv bo'lgandagi titrlash egrisi. Masalan, Pb^{2+} ionni bixromat ion bilan titrlash.

Qutblanmaydigan solishtirma elektrod sifatida to'yingan kalomel elektrod ishlatiladi. Qutblanadigan indikator mikroelektrodi sifatida tomib turuvchi simob elektrod yoki aylanib turuvchi platina elektrod ishlatiladi.

Amperometrik titrlashni ikkita qutblanadigan indikator mikro elektrod yordamida ham amalga oshirish mumkin.

Bunda elektrodlarga uncha katta bo'lmagan potensial (0,1-0,2 v) berilib, qo'shilgan titrant hajmiga bog'liq bo'lgan yacheykadan o'tayotgan tok o'lchanadi. Ekvivalent nuqta

- tokning keskin ortishi asosida;
- tokning nolgacha kamayishi asosida;
- V shaklidagi egrining minimumi asosida aniqlanadi.

Amperometrik titrlashning bu metodi biamperometrik titrlash metodi deyiladi.

Biamperometrik aniqlash metodini oksidlanish–qaytarilish reaksiyalari bo'yicha titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash uchun qo'llash qulaydir.

Biamperometrik titrlashning afzalligi metodning oddiyligidadir. Bu metodda solishtirma elektrod ishlatilmaydi.

27.6. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Qanday metodga amperometrik titrlash metodi deyiladi?
2. Amperometrik metodda ekvivalent nuqta qanday aniqlanadi?
3. Titrant elektroaktiv, aniqlanadigan modda elektroaktivmas bo'lganda titrlash egrisi qanday ko'rinishga ega bo'ladi?
4. Titrant ham, aniqlanadigan modda ham elektroaktiv bo'lganda titrlash egrisi qanday ko'rinishga ega bo'ladi?
5. Amperometrik titrlash qanday afzalliklarga ega?
6. Amperometrik analiz metodida qanday elektrodlar ishlatiladi?
7. Biamperometrik titrlash metodida qanday elektrodlar ishlatiladi?
8. Amperometrik titrlash usuli nimaga asoslangan? Uning qanday ko'rinishlari bor?
9. Bitta indikator elektrodli amperometrik titrlash usulida qanday elektrodlar ishlatiladi? Indikator elektrodining potentsiali qanday tanlanadi?
10. Ikkita indikator elektrodli amperometrik titrlash usulining mohiyatini tushuntiring, elektrodلarga beriladigan kuchlanish qanday tanlanadi?
11. Amperometrik titrlashda tok kuchi qiymatiga qanday omillar ta'sir ko'rsatadi?
12. Indikator elektrodi materiali, uning yuzasi, depolyarizatorning konsentratsiyasi, harorat va boshqa omillar titrlash jarayoniga ta'sir ko'rsatadimi? Bu ta'sir qanday hisobga olinishi kerak?
13. Bitta va ikkita indikator elektrodli amperometrik titrlash usullarida egri chiziqlarning shakli qanday omillarga boqliq? Uni qanday tushuntirish mumkin?

27.7. Kulonometrik analiz metodi

Tayanch iboralar: kulonometriya, mohiyati, elektroliz qonunlari, tokning samaradorligi, elektr miqdori, elektr kimyoviy va kimyoviy reaksiyaning tugash payti, bevosita kulonometriya va kulonometrik titrlash, elektroaktiv va elektroaktiv bo'lmagan moddalarni titrlash, titrantning ichki va tashqi generatsiyasi, titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash usullari.

Kulonometrik analiz metodi aniqlanadigan moddaning elektr kimyoviy o'zgarishi uchun zarur bo'lgan elektr miqdorini o'lchashga asoslangan.

Analiz qilinadigan eritmaga maxsus tanlangan yordamchi reagent qo'shiladi. Unda elektroliz qilinganda analiz qilinadigan eritmaning aniqlanadigan komponenti bilan tez va miqdoran stexiometrik reaksiyaga kirisha oladigan titrovchi reagent hosil bo'ladi. Elektroliz o'zgarmas tok kuchida olib boriladi. Ekvivalent nuqta vizual yoki indikator yordamida yoki biror fizik-kimyoviy metod yordamida aniqlanadi (fotometrik, amperometrik). Elektroliz boshlanishidan to ekvivalent nuqtagacha bo'lgan vaqt sekundomer yordamida o'lchanadi: $q=It$, q – elektr miqdori (kulon), I – tok kuchi (amper), t – vaqt (sekund).

Faradeyning birinchi qonuni – elektrodlarda ajralib chiqqan moddaning miqdori eritmada o'tayotgan elektr miqdoriga to'g'ri proporsional. Istalgan moddaning elektrodda 1 g-ekvivalent miqdorini ajratish uchun zarur bo'lgan elektr miqdori faradey soni deyiladi va u 96500 kulonga teng. Aniqlanadigan moddaning miqdori Faradeyning birlashgan qonuni formulasi bo'yicha hisoblab topiladi:

$$m = \frac{E}{96500} \cdot q$$

m – qaytarilgan yoki oksidlangan moddaning massasi, g; E – moddaning gramm-ekvivalenti.

Katodda qaytarilgan yoki anodda oksidlangan har qaysi moddaning miqdori eritmada o'tgan elektr miqdori va moddaning ekvivalentiga proporsionaldir.

Kulonometrik analizda ikkita keng tarqalgan metoddan foydalaniladi. Birinchisi yuqorida keltirilgan usul, u to'g'ri kulonometriya usuli deyiladi. Bu usulda ishchi elektrodning

potensial o'zgarmas bo'lishi kerak (bunda aniqlanadigan modda yoki elektrodalarda oksidlanadi yoki qaytariladi): $E_{\text{ishchi}} = \text{const.}$ to'g'ri kulonometriyada yonaki jarayonlar bormasligi kerak.

Ikkinchi usul kulonometrik titrlash usuli deyiladi. Bu usulning mohiyati quyidagicha: aniqlanadigan modda to'la hosil bo'lguncha aniqlanadigan eritmada doimiy tok (tok kuchi o'zgarmas bo'ladi) o'tkazib turiladi. Reaksiyaning oxiriga yetganligi indikator yordamida aniqlanadi. Reaksiya uchun sarflangan elektr miqdori $q = I \cdot t$ formula yordamida aniqlanadi. Kulonometrik titrlashda ekvivalent nuqtani aniqlash uchun quyidagi usullardan foydalaniladi:

1) kislota-asosli; 2) kompleks hosil qilish; 3) qiyin eruvchan birikma hosil qilish. 4) vizual nuqta 5) instrumental – fotometrik, potensiometrik indikatsiya va boshq.

Kulonometrik analizda reaksiyalarga qo'yiladigan talablar quyidagilardan iborat:

1. Reaksiya juda tez borishi kerak.
2. Reaksiya oxirigacha borishi kerak.
3. Yonaki jarayonlar bormasligi kerak.

Kulonometrik analiz metodi quyidagi afzalliklarga ega:

1. Eritmalarni standartlash va asbobni kalibrlash shart emas.
2. Gravimetrik va titrimetrik analizga nisbatan aniqligi katta.
3. Analiz qilinadigan moddaning kam miqdori bilan ishlash mumkin.
4. Jarayonni avtomatlashtirish mumkinligi.

27.8. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Kulonometriya usuli nimaga asoslangan? Uning aniqligi va sezuvchanligi qanday?
2. Elektr miqdorining kulonometrik aniqlashlarda qanday ahamiyati bor?
3. Kulonometrik analizning qanday turlarini bilasiz?
4. Kulonometrik analiz metodi qanday afzalliklarga ega?
5. Elektroliz qonunlarini ta'riflab, tenglamasini keltiring.
6. Tokning samaradorligi nima va uni qanday baholash mumkin?
7. Elektr miqdorining kulonometrik aniqlashlarda qanday ahamiyati bor?

8. Elektrkimyoviy va kimyoviy reaksiyaning tugash paytini qanday aniqlash mumkin? Ularning analiz uchun qanday ahamiyati bor?

9. Bevosita kulonometriya usuli qanday maqsadda qo'llaniladi? Unda modda miqdori qanday hisoblanadi?

10. Kulonometrik titrlash boshqa asbobli titrlash usullaridan nima bilan farq qiladi?

11. Elektroaktiv va elektroaktiv bo'lmagan moddalarni titrlash uchun titrant qanday generatsiya qilinadi?

12. Titrantning ichki va tashqi generatsiyasi usullari nima bilan farqlanadi?

13. Titrlashning oxirgi nuqtasini qanday aniqlash usullarini bilasiz?

27.9. Potensiometrik analiz metodlari

Tayanch iboralar: potensiometrik analiz metodlari, Nernst tenglamasi, galvanik element, elektr yurituvchi kuch, Vestonning standart elementi, elektrodagi yarim reaksiyalar, potentsiallarni to'g'ridan-to'g'ri o'lchash asboblari, pH-metrlar, indikator elektrodlar, metall indikator elektrodlar, membranali indikator elektrodlar.

Eritmaga botirilgan elektrod potentsiali eritmadagi erigan moddaning miqdoriga qarab o'zgaradi. Demak, elektrod potentsiali-ning o'zgarishini o'lchash yo'li bilan moddaning miqdor analizini o'tkazish mumkin.

Potensiometrik analiz metodi aniqlanishi kerak bo'lgan modda eritmasiga botirilgan ikkita elektrodning potentsiallar ayirmasini o'lchashga asoslangan. Nernst tenglamasi bo'yicha aniqlanadigan indikator elektrodning potentsiali eritma konsentratsiyasiga proporsionaldir:

$$E = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln C$$

Lekin indikator elektrodning potentsialini to'g'ridan-to'g'ri o'lchab bo'lmaydi. Uning potentsiali amaliyotda indikator elektrod va solishtirma elektrodlardan tuzilgan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi (e.yu.k) qiymati bilan o'lchanadi.

$$E_{\text{ind.el.}} \approx E_{\text{galvanik}}$$

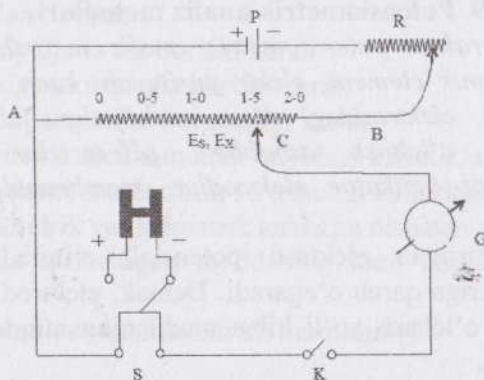
$$E_{\text{solishtirma}} = \text{const}$$

Ammo, quyidagi sabablarga ko'ra voltmetrni elektrodلarga to'g'ridan-to'g'ri ulab aniqlash mumkin emas:

1. Voltmetrning ishlashi uchun ma'lum miqdordagi elektr toki kerak. Agar bu tokni tuzilgan galvanik element hosil qiladigan bo'lsa, u holda reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentrat-siyasining o'zgarishi natijasida, shu galvanik element potentsialining pasayishi kuzatiladi.

2. Elementning ichki qarshiligi ham kuchlanishning pasayishiga olib keladi. Shuning uchun elementning o'lchanadigan potentsiali uning real potentsialidan kichik bo'ladi.

Element potentsialining haqiqiy qiymatini olish uchun o'lchash jarayonida undan kam miqdordagi tok o'tib turishi kerak. Bu talablarga javob beradigan o'lchov asbobi potentsiometrdir (27.6-rasm).



27.6-rasm. Potentsiometrning ishlash prinsipi (sxemasi). AB - kuchlanishni chiziqli bo'luvchi, $R_{AC}=KAC$, K-proporsionallik koeffitsiyenti, G-galvanometr, S-qayta ulagich.

S – zanjirga noma'lum yacheykani (E_x) ulashda yoki potentsiali ma'lum bo'lgan standart element (E_s) ni o'lchashda ishlatiladi. Om qonuniga binoan:

1. $E_{AB}=IR_{AB}=KIAB$; 2. $E_{AC}=IR_{AC}=K \cdot IAC$. $E_p > E_x$ va $E > E_s$. Birinchi tenglamani ikkinchisiga bo'lsak:

$$\frac{E_{AB}}{E_{AC}} = \frac{E \cdot I \cdot AB}{K \cdot I \cdot AC} = \frac{AB}{AC}; \text{ bundan } E_{AC} = E_{AB} \frac{AC}{AB} \text{ bo'ladi}$$

Agar $E_{AC}=E_s$ va $E_{AC}=E_x$ bo'lsa, G. K dan tuzilgan zanjirda tok bo'lmaydi.

Bu paytda zanjir orqali P batareyadan uzluksiz tok o'tadi. Bu sharoitdan foydalanib, ketma-ket C ning shunday nuqtasi topiladiki, unda G orqali tok o'tmaydigan bo'lsin va noma'lum yacheykaning E.Yu.K. i standart elementning e.yu.k. iga nisbatan topiladi:

$$E_X = E_{AC_X} = E_{AB} \frac{AC_X}{AB}; \quad E_S = E_{AC_S} = E_{AB} \frac{AC_S}{AB};$$

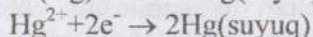
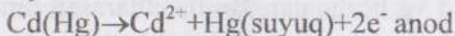
$$E_S = E_{AC_S} = E_{AB} \frac{AC_S}{AB}.$$

Birinchi tenglamani ikkinchisiga bo'lib quyidagini topamiz:

$$\frac{E_X}{E_S} = \frac{E_{AB} \frac{AC_X}{AB}}{E_{AB} \frac{AC_S}{AB}} = \frac{AC_X}{AC_S} \quad \text{bundan} \quad E_X = E_S \frac{AC_X}{AC_S} \quad \text{bo'ladi.}$$

Shunday qilib, ikkita chiziqli sohani o'lchab va standart elementning E.Yu.K ini bilgan holda E_X ni topish mumkin. Bunday o'lchashlarda **Vestonning standart elementi** qo'llaniladi.

Tekshirilayotgan elementning e.yu.k. ini aniqlash uchun yuqoridagi formuladan foydalaniladi. Elementning sxemasi $\text{Cd(Hg)}|\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{ H}_2\text{O}$ (to'yingan), Hg_2SO_4 (to'yingan) / $\text{Hg}|\text{Cd(Hg)}$ amalgama. Elementdan tok o'tayotgan elektrodda quyidagi yarim reaksiyalar sodir bo'ladi:



Temperatura 25°C bo'lganda Veston elementining standart potentsiali $E^0 = 1,0183\text{v}$.

27.10. Potensiallarni to'g'ridan-to'g'ri o'lchash asboblari

Bunday asboblarga elektron-voltmetrlari kiradi. Elektron-voltmetrlari zanjirda tok kuchi 10^{-12} - 10^{-14} A bo'lganda ishlaydi va ular ulanganda aniqlanayotgan element potentsiali o'zgar olmaydi. Bunday asboblarda pH-metrlar deyiladi va ularning shkalalari millivoltlarda darajalangan bo'ladi.

27.11. Potensiometrlarda ishlatiladigan elektrodlar

Indikator elektrodi potentsialining o'zgarishini kuzatish uchun uni potentsiali ma'lum bo'lgan boshqa elektrod bilan galvanik elementga ulash kerak. Bunday elektrod solishtirma elektrod deyiladi.

Solishtirma elektrod(lar)ga qo'yiladigan talablar:

1. Potensial ma'lum va doimiy bo'lishi;
2. Potensial aniqlanayotgan modda konsentratsiyasi va tarkibiga umuman bog'liq bo'lmashligi;
3. Tayyorlashga o'ng'ay bo'lishi kerak.

Solishtirma elektrod(lar) sifatida, ko'pincha, to'yingan kalomel elektrod(i) va kumush xloridli elektrod(lar) ishlatiladi.

//Hg₂Cl₂(to'yingan), KCl (to'yingan) /Hg-kalomel elektrod(i)

//AgCl(to'yingan), KCl(to'yingan) /Ag-kumush xloridli elektrod

27.12. Indikator elektrod(lar)

Elektrod potentsiali, o'zi botirilgan eritma konsentratsiyasi bilan o'lgansa, bunday elektrod(lar) indikator elektrod(lar) deyiladi.

Potensiometrik o'lchashlarda indikator elektrod(lar)ning 2 ta asosiy turidan foydalaniladi.

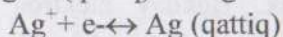
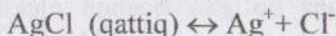
1. Metall indikator elektrod(lar).
2. Membranali indikator elektrod(lar).

Metall indikator elektrod(lar). Metall indikator elektrod(lar)i qaytar yarim reaksiyalarni beruvchi metallardan tayyorlanadi, masalan, Ag, Cu, Hg, Pb, Cd va boshqalar. Bu metallarning ionlari ma'lum konsentratsiyalarida potentsiallari o'zgarmasdir. Ayrim metallarning potentsiallari kristallik strukturasi, deformatsiyasiga, kuchlanishga va sirt qismida metall oksidlarining hosil bo'lishiga bog'liqdir. Bunday metallarni indikator elektrod(lar) sifatida ishlatib bo'lmaydi (masalan Fe, Ni, Co, W, Cr va boshqalar).

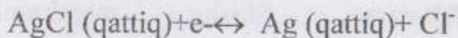
Metall indikator elektrod(lar)i nafaqat o'zlarining kationlari balki o'zlari bilan qiyin eruvchan birikma hosil qiladigan anionlarni ham aniqlashda ishlatiladi. Buning uchun zarur bo'lgan sharoit shundan iboratki, bunda analiz qilinayotgan eritma shu qiyin eruvchan birikma bilan to'yintirilishi kerak.

Masalan, Ag dan qilingan indikator elektrod(lar) yordamida AgCl ning to'yingan eritmasidan Cl⁻ ionlarining konsentratsiyasini aniqlash mumkin.

Elektrod xossasini ko'rsatuvchi 2 ta muvozanat



Ikkala tenglama birlashtirilsa,



Agar Nernst tenglamasini qo'llaydigan bo'lsak, u holda indikator elektrod potentsiali faqat Cl^- ionlarining eritmadagi konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$$

$$K_{\text{ek}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]; [\text{Ag}^+] = K_{\text{ek}} / [\text{Cl}^-]; \text{ o'rniga qo'ysak}$$

$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg K_{\text{ek}} - 0,059 \lg [\text{Cl}^-]$ bu tenglamada birinchi va ikkinchi a'zolari doimiy sonlar bo'lgani uchun

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{01} - 0,059 \lg [\text{Cl}^-] \text{ bo'ladi.}$$

Metallik indikator elektrodlar uchga bo'linadi:

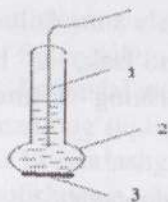
1. Ionlar konsentratsiyalarini aniqlashda ishlatiladigan elektrodlar elektronlar tashishda ishtirok etadi;

2. Ionlar konsentratsiyalarini aniqlashda ishlatiladigan elektrodlar elektronlar tashishda ishtirok etmaydi. Masalan, Ag dan tayyorlangan elektrod Ag^+ ionlarini aniqlashda elektron tashishda ishlatiladi, Cl^- ionlarini aniqlashda esa elektron tashishda ishtirok etmaydi. Demak, birinchi holda birinchi tur elektrodga kirsa, ikkinchi holda ikkinchi tur elektrodga kiradi.

3. Qiyin oksidlanuvchi metallardan (Pt, Au) tayyorlangan elektrodlar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishlatiladi. Bunday elektrodlardagi potensial moddaning bir yoki bir nechta oksidlangan va qaytarilgan formalarining konsentratsiyalariga bog'liq bo'ladi. Bunday elektrodlardan foydalanilganda har gal elektrodning sirtini yaxshilab tozalash kerak. Buning uchun ular konsentrlangan HNO_3 ga botiriladi va distillangan suvda yuviladi.

Membranali indikator elektrodlar. Materiali va bajarilish usuli asosida indikator elektrodlar 4 ga bo'linadi:

1. Shisha membranali elektrod – vodorodselektiv elektrod. Vodorod ionining konsentratsiyasi har xil bo'lgan ikkita eritmani bir-biridan ajratib turadigan yupqa shisha membrananing yuzasida hosil bo'ladigan potentsialni o'lchash yo'li bilan istalgan suvli eritmaning pH ini aniqlash mumkin. Bunday shisha membrana yuzasida hosil bo'ladigan potentsial faqat H^+ ionining konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Boshqa ionlar konsentratsiyasining o'zgarishi ta'sir ko'rsatmaydi. Shuning uchun bunday elektrodlar ionselektiv elektrodlar deyiladi (27.7-rasm).



27.7-rasm. Shisha membranali elektrodning tuzilishi.

1-kumush sim;

2-bufer eritma ($\text{KCl}+\text{HCl}$) $[\text{H}^+]$

3-yupqa shisha plastinka-membrana

Shisha elektrodning potentsiali ham Nernst tenglamasi yordamida aniqlanadi:

$$E=A+0,059\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Shisha elektrod yordamida to'g'ridan-to'g'ri vodorod ionining konsentratsiyasini eritmada aniqlash mumkin.

2. Suyuq membranali indikator elektrod. Bu elektrodning ishlash prinsipi quyidagiga asoslangan: aniqlanayotgan eritma va undagi aniqlanishi kerak bo'lgan ion bilan o'zaro selektiv ta'sir etuvchi aralashmaydigan qavat (aniqlanayotgan eritma bilan aralashmaydi) orasida hosil bo'ladigan potentsiallar ayirmasini o'lchashga asoslangan.

Bu elektrod yordamida ko'p zaryadli kationlar va ayrim anionlarni to'g'ridan-to'g'ri potentsiometrik metod yordamida aniqlash mumkin.

Suyuq membranali elektrodning farqi shundan iboratki, konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan eritma aniqlanayotgan eritmada suv bilan aralashmaydigan yupqa suyuqlik qavatini bilan ajralgan holda bo'ladi. Ana shu yupqa qavat membrana rolini o'ynaydi. Bu membrana yordamida Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , K^+ , ClO_4^- , BF_4^- va boshqalarni aniqlash mumkin.

3. Qattiq yoki geterogen membranali indikator elektrodlar. Bunda membranalar sifatida siqilgan (presslangan) kumushning galogenidlari ishlatiladi, ular organik polimerlardan tayyorlanadi. Ion almashtirgich smolalar va ularga to'g'ri keladigan inert massalar (polietilen, polistiroil va boshqalar) dan ham yasash mumkin. Bunday elektrodlar yordamida Br^- , Cl^- , Cd^{2+} , Cu^{2+} , CN^- , F^- , J^- , Pb^{2+} , Ag^+ , S^{2-} , Na^+ , SCN^- , PO_4^{3-} va hokazo ionlarni aniqlash mumkin.

4. Gaz sezuvchi membranali elektrodlar. Bunday turdagi membranalar gidrofob plastinkalardan yasaladi.

Hozirgi vaqtda sanoatda NO_2 , NH_3 , SO_2 ga selektiv bo'lgan membranali elektrodlar ishlab chiqilmoqda.

Ko'rib o'tilgan membranali elektrodleri o'zlarining selektivligi, tez aniqlash darajasi, sezgirliigi va metodning oddiyligi bilan ajralib turadi. Shuning uchun elektr kimyoning bu sohasi amaliyotda keng qo'llanilayotgan va tez rivojlanayotgan istiqbolli sohalardan biri hisoblanadi.

27.13. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Potensiometriya usuli nimaga asoslangan? Unda qanday bog'liqlik o'rganiladi?

2. Bevosita potensiometriya usuli nimaga asoslangan? U qayerlarda qo'llaniladi?

3. pH-metriya usuli qachon va kim tomonidan birinchi marta ishlab chiqilgan? Bu usulda qanday elektrodlar sistemasi ishlatiladi?

4. Ionometriya usuli nimaga asoslangan? Uning qanday turlari bor? Bu usulda qanaqa elektrodlar ishlatiladi?

5. Redoksimetriya usuli nima va unda qanday elektrodlar sistemasi ishlatiladi?

6. Elektrod jarayonlari mexanizm bo'yicha qanday turlarga bo'linadi?

7. Elektrod potensiali qanday paydo bo'ladi? U qanday tenglama bilan ifodalanadi?

8. Indikator elektrodning potensiali eritma konsentratsiyasiga proporsionalligi bo'yicha aniqlanadigan tenglamani ko'rsating?

9. Nima sababdan potensiomterik analizda elektroddan kam miqdordagi tok o'tib turishi kerak?

10. Veston elementining sxemasini ko'rsating.

11. Potensiometriyada solishtirma elektrodlarga qanday talablar qo'yiladi?

12. Qaytar va qaytmas sistemalar potensiometriyada qanday ahamiyatga ega?

13. Potensiometriyada qanday elektrodlar ishlatiladi? Indikator elektrodlarining qanday turlari bor?. Ion selektiv elektrodlarining membranalar bo'yicha qanday turlari bor?

14. Qattiq va suyuq membranali elektrodlar haqida nimalarni bilasiz?

15. Shisha elektrodining ishlash tartibi qanday? Ion selektiv elektrodning selektivlik koeffitsiyenti nima?

16. Taqqoslash elektrodleri qanday ishlaydi? Nima uchun vodorod, kalomel va kumush xloridli va boshqa taqqoslash elektrodlerining potentsiali o'zgarmaydi?

17. Ionometriya usuli qayerlarda qo'llaniladi? Bevosita potensiometriyada miqdoriy aniqlashlar nimaga asoslangan?

18. Potensiometriik titrlash nima? U vizual titrlashdan nima bilan farqlanadi?

19. Kislota-asosli, cho'ktirish reaksiyasi asosida, kompleksimetrik va oksredmetrik titrlash usullarida potentsialning o'zgarishi qanday tushuntiriladi?

35. Titrlashning oxirgi nuqtasini hisoblash usuli yordamida aniqlashning mohiyati nimada va qanday turlari bor?

20. Potensiometriyada ishlatiladigan asosiy asbob va jihozlarni sanab bering. Vestonning normal elementi qanday tamoyilga asoslangan?

21. Qanday elektrodlar indikator elektrodlar deyiladi?

22. Indikator elektrodlerining qanday turlarini bilasiz?

23. Metall indikator elektrodleri qanday metallardan yasaladi?

24. Metall indikator elektrodleri yordamida anionlar miqdorini ham aniqlash mumkinmi? Bunda qanday shart bajarilishi kerak.

25. Metall indikator elektrodleri necha turga bo'linadi?

26. Qiyin oksidlanuvchi indikator elektrodlerini kamchiliklari?

27. Membranali indikator elektrodlar necha turga bo'linadi?

28. Gaz sezgir elektrodlerining ishlash tartibi qanday?

29. Qanday elektrodlar ion selektiv elektrodlar deyiladi?

30. Suyuq membranali indikator elektrodining ishlash prinsipi nimadan iborat?

31. Metall va oksid elektrodlerining turlari va ishlash prinsplari.

28. ANALIZNING BOSHQA FIZIKAVIY USULLARI

Tayanch iboralar: mass-spektrometrik analiz usullari, molekulyar ion, mass-spektr, mass-spektrometr, mass-analizator, ionlashtirgich, yadro magnit rezonansi usuli, mass-spektrometriyaning analitik qo'llanilishi, radiometrik analiz usullari, radioaktiv parchalanish va undan analizda foydalanish, aktivatsion analiz.

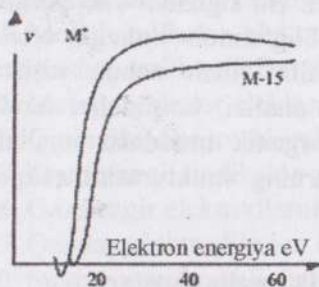
28.1. Mass-spektrometriya usuli

Mass-spektrometriya usulida tekshiriladigan modda bug' holiga o'tkaziladi va undan ionlar hosil qilinadi. Hosil bo'ladigan ionlar ko'pincha musbat zaryadli bo'ladi. Ionlarni ular massasining (m) zaryadiga (z) nisbati bo'yicha bir-biridan ajratish mumkin. Ionning zaryadi birga teng bo'lsa, m/z qiymati uning massasiga teng bo'ladi. Ushbu qiymat massaning uglerod birligidagi massa soni deb yuritiladi. Ajratilgan ionlar m/z qiymatlariga ko'ra ion qabul etgich yordamida qayd qilinadi, natijada tegishli spektr hosil bo'ladi. Spektrdagi signallarning o'rni m/z qiymatga, ularning intensivligi esa ionning chastotasiga to'g'ri keladi. Bu signallar *cho'qqilar* deb ataladi. Mass-spektrometriya usuli bug'simon holatga o'tadigan barcha element va moddalarni analiz qilish uchun ishlatiladi. Anorganik birikmalar va elementlar analizi, ko'pincha, moddalar tarkibidagi izotoplarni aniqlashga, organik moddalar analizi esa moddalarni identifikatsiyalash va ularning strukturasi aniqlashga qaratiladi.

28.2. Mass-spektrometrik analiz asoslari

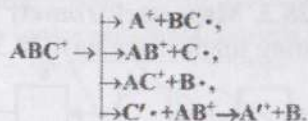
Tekshiriladigan modda molekullari (yoki atomlari) tezlashtirilgan elektronlar dastasi bilan bombardimon qilinganda, ulardan bitta yoki ikkita elektron urib chiqariladi: $M+e \rightarrow M^+ + 2e$, $M+e \rightarrow M^{2+} + 3e$ yoki ularga elektron birikadi: $M+e \rightarrow M^-$. Buning natijasida *molekulyar ionlar* deb ataladigan ionlar hosil bo'ladi. Ko'pincha, bombardimon natijasida bitta elektron urib chiqariladi. Ikkita elektronning urib chiqarilish hollari ham, oz energiyasi hech bo'lmaganda tegishli molekulaning ionlanishi potensialiga teng bo'lishi kerak. Bu qiymat ko'pincha 8–15 eV ni tashkil etadi. Ammo

aromatik birikmalarni ionlantirish uchun ulardagi π elektronlarni kamroq energiyali elektron yordamida ham urib chiqarish mumkin, biroq alifatik birikmalardagi σ bog'larning elektronlarini urib chiqarish uchun katta energiya talab etiladi. To'qnashadigan elektronlarning energiyasi qancha katta bo'lsa, molekulyar ionlar hosil bo'lish unumi shuncha yuqori bo'ladi. Biroq, juda katta energiyali elektronlar bilan bombardimon qilishning xavfli jihatlari ham bor. To'qnashadigan elektronlarning energiyasi juda katta bo'lsa, ular molekulani ko'plab parchalarga bo'lib yuborishi mumkin. Molekulyar va parchalangan ionlar hosil bo'lishi uchun sarflangan energiyaning eng kam miqdoriga *paydo bo'lish potentsiali* deyiladi. Bu potentsial ionlanish potentsialidan uzilayotgan bog'lanishning dissotsiatsiya energiyasi qiymatiga teng miqdor katta bo'lishi kerak (28.1-rasm). Rasmda atseton molekulasini va parchalangan ionlar hosil bo'lish chastotasining elektronlar energiyasiga bog'liqligi keltirilgan. Rasmdan ko'rinishicha, atsetonning molekulyar ionlari o'zining eng katta chastotasi qiymatiga 30 eV energiyada erishadi. Atseton molekulasini kuchli bombardimon natijasida $\text{CH}_3\text{--CO--}$ va $\text{CH}_3\text{--}$ parchalariga bo'linadi.

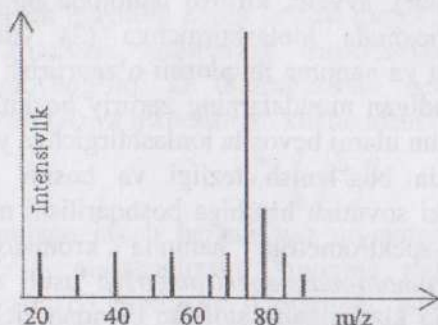


28.1-rasm. Atseton molekulasini nisbiy chastotasining (v) elektron energiyasiga bog'liqligi

Agar ionizatsiya potentsiali 10 eV bo'lsa, metil radikali ($M=15$) uzib chiqarilgandan keyin parchalangan ionning ($M-15$)⁺ paydo bo'lish potentsiali ionlanish potentsialidan taxminan 2 eV katta bo'ladi. Bombardimon natijasida molekulyar ionning bir necha parchalari yoki ularning turli xil ko'rinishlari hosil bo'lishi, shu jumladan, parchalardan biri radikal bo'lishi ham mumkin. Agar ABC^+ – molekulyar ionning parchalanishini qarab chiqsak, parchalanish natijasida quyidagi mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin:



Bu misoldan ko'rinishicha, parchalanish natijasida bir ion (A^+ , AB^+ , AC^+) va bir radikal (BC^\bullet , C^\bullet , B^\bullet), yengil ion (A^+), yengil radikal (C^\bullet) va neytral molekula (B) hosil bo'lishi mumkin. *Mass-spektrlar*, odatda, to'g'ri chiziqli spektrlardan iborat bo'lib, spektrdagi cho'qqilarning intensivligi hosil bo'luvchi ionlarning chastotasiga, o'z navbatida, bu chastota tekshiriladigan moddalarning parsial bosimiga mutanosibdir. Chastota ionlarning hosil bo'lishi va parchalanishi natijasidagi energetik nisbatlar bilan belgilanadi. Shuning uchun ham cho'qqilarning intensivligi struktur analizni o'tkazishda muhim kattalik bo'lib hisoblanadi. Ion hosil bo'lishi uchun talab qilingan energiya qancha kichik bo'lsa, uning nisbiy chastotasi va mass-spektridagi cho'qqining intensivligi shuncha katta bo'ladi.

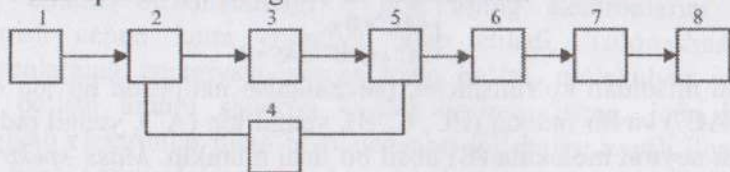


28.2-rasm.
Benzolning
mass-spektri

Ikkinchi tomondan, ion qanchalik barqaror bo'lsa, ya'ni uni parchalash uchun qancha ko'p energiya talab etilsa, cho'qqining intensivligi shuncha katta bo'ladi. Mass-spektrning ko'rinishi 28.2-rasmada keltirilgan. 28.2-rasmdan ko'rinishicha, massa soni 78 bo'lgan benzol molekulyar ionining intensivligi eng katta bo'lib, uning hosil bo'lishi uchun kam miqdor energiya talab etiladi. Benzolning parchalanishi natijasida hosil bo'ladigan parchalarning hissasi juda kam bo'ladi, chunki ularni hosil qilish uchun katta energiya talab etiladi. Spektrdagi eng katta cho'qqi benzolning molekulyar massasiga teng bo'lgan qiymatga mos keladi. Spektrdagi eng katta cho'qqi tekshiriladigan.

28.3. Mass-spektrometr

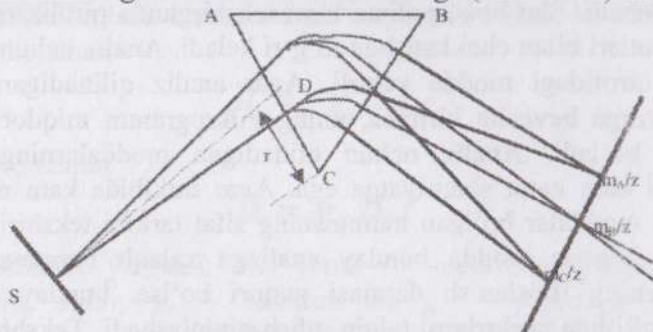
Mass-spektrometrning tuzilish sxemasi 28.3-rasmda keltirilgan.



28.3-rasm. Mass-spektrometrning tuzilish sxemasi. 1 – namuna kiritish qurilmasi; 2 – ionlashtirish qurilmasi; 3 – tezlashtirish va ionlarni fokuslash qurilmasi; 4 – vakuum tizimi; 5 – mass analizator; 6 – detektor; 7 – kuchaytirgich; 8 – EHM.

Tekshiriladigan modda gaz holida bo'lsa, u (1) kameraga bevosita kiritiladi. Bu qurilmaga shuncha miqdor namuna kiritish kerakki, ionlashtirgichda uning bosimi $2 \cdot 10^{-4}$ – $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa atrofida bo'lsin. Yuqori bosim hosil qiladigan moddalar (suyuqliklar, yengil uchadigan qattiq moddalar), avvalo, kiritish ballonida bug'latiladi va, so'ngra, zaruriy bosimda ionlashtirgichga (2) yuboriladi. Ballondagi bosim harorat va namuna miqdorini o'zgartirish asosida boshqariladi. Qiyin uchadigan moddalarning zaruriy bosimi 10^{-4} – 1 Pa ga to'g'ri kelgani uchun ularni bevosita ionlashtirgichga yuborish mumkin. Ionlashtirgichda bug'lanish tezligi va bosim namuna kiritish nayini isitish yoki sovutish hisobiga boshqarilishi mumkin. Hozirgi vaqtda mass-spektrometrga namuna xromatografdan yuboriladigan gibrid: *xromato-mass-spektrometriya* usuli mavjud. Ionlashtirgichda (2) qattiq kizdirilgan katoddan chiqqan elektronlar dastasi anodga tomon harakat qiladi, bu harakat davomida u tekshiriladigan modda molekulalariga urilib, ularni ionlashtiradi. Ko'pincha, massspektrometr 70 eV energiyada (optimal qiymat) ishlaydi. Elektronlar dastasi bilan bombardimon qilish asosida ishlaydigan ionlashtirgichdan tashqari fotoionlashtirgich, uchqunli, lazerli, kimyoviy, ionli va boshqa ionlashtirgichlar ham mavjud. Ionlashgan modda ionlashtirgichdan chiqib, manfiy zaryadli elektr maydoniga ega bo'lgan diafragmadan (3) o'tishda tezlashtiriladi. Fokuslovchi qurilma ionlar dastasi yo'nalishini mass-analizatorning kiritish diafragmasiga (S) to'g'rilaydi, neytral molekulalar esa vakuum–nasos yordamida chiqarib yuboriladi. Asbobning barcha

qismlari zaruriy vakuum ostida bo'lib, uni vakuum nasos ta'minlab turadi. Tezlashtirilgan ionlar massanalizatorga (28.4-rasm) tushadi.



28.4-rasm. Magnit maydonli mass-analizatorning sxemasi

Mass-analizatorlarda moddalar molekulyar massalariga ko'ra ajratiladi. Ko'pchilik mass-analizatorlarda molekulyar ionlarni ajratish uchun magnit maydonidan (28.4-rasm, ABS) foydalaniladi. Magnit kuch maydoni ionlar dastasi trayektoriyasiga perpendikulyar qilib o'rnatiladi. Ionlarning trayektoriyasi mass-analizatorning tuzilishiga bog'liq. D diafragmadan berilgan magnit maydoni induksiyasi (B) va tezlashtirish kuchlanishi (U) qiymatlarida

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2Um}{z}}$$

formulaga javob bergan m/z qiymatga ega ionlarga (mB/z) o'tadi (r — massanalizator yoyining radiusi). Magnit maydoni induksiyasi (B) qiymatini o'zgartirib, istalgan ion uchun zaruriy trayektoriyani hosil qilish mumkin. Shuningdek, U qiymatni ham ketma-ket o'zgartirib, hamma ionlarni detektorga tushirish mumkin. Detektorda ionlar dastasiga mos elektr toki hosil bo'ladi, u (7) da kuchaytiriladi, so'ngra qayd qilinadi. Analiz natijasi EHM yordamida ishlanib, taqdim etilishi uchun unga EHM ulanishi mumkin.

28.4. Mass-spektrometriyaning qo'llanilishi

Usul organik va anorganik uchuvchan moddalarni analiz qilish uchun ishlatiladi. Ko'pchilik organik moddalar $2 \cdot 10^{-4}$ – $1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa bosimda bug' holatiga o'tadi. Yuqori molekulyar polimer moddalar

va qutblangan guruhlarga ega bo'lgan birikmalar termik parchalanadi. Shu bois, polimerlarni tekshirganda piroliz reaksiyasi mahsulotlari bilan cheklanishga to'g'ri keladi. Analiz uchun, odatda, 1 mg atrofidagi modda yetarli. Agar analiz qilinadigan modda analizatorga bevosita kiritilsa, uning mikrogramm miqdorlari ham yetarli bo'ladi. Analiz uchun olinadigan moddalarning tozalik darajasi ham katta ahamiyatga ega. Agar tarkibida kam miqdorda begona moddalar bo'lgan namunaning sifat tarkibi tekshirilayotgan bo'lsa, begona modda bunday analizga xalaqit bermaydi. Agar namunaning ifloslanish darajasi yuqori bo'lsa, bunday moddani analiz qilishda spektrlarni talqin qilish qiyinlashadi. Tekshiriladigan namunaning tozalik darajasini ham mass-spektrometrik usulda baholash mumkin. Buning uchun moddani analizatorga kiritishning boshi va oxiridagi spektrlari solishtiriladi. Spektrlarning farq qilishi moddaning ko'p tarkibligini ko'rsatadi. Mass-analizatoridagi turli gazlar (kislorod, azot, argon va boshqa), oldingi analizdan qolgan moddalar namuna kiritilmagan vaqtda ham tegishli spektrlarni hosil qilishi mumkin. Shuning uchun ham, avvalo, fonning spektri tushiriladi. Tekshiriladigan modda tarkibidagi iflosliklarning va fonning ta'sirini yo'qotish uchun erituvchi va tekshiriladigan namunadan ko'proq olish, ayrim hollarda analizni boshlashdan oldin bir necha soat davomida ishlab turgan nasos bilan mass-analizatorni yuqori haroratda saqlab turish zarur bo'ladi. Spektral chiziqlarning massa sonlariga to'g'ri kelishini aniqlash uchun tegishli standart moddalarning spektrlaridan foydalaniladi. Mass-spektrometriya usuli izotoplarni, uglevodorodlar gomologlarini, moddalarning molekulyar massalarini, ularning struktur formulalarini aniqlash uchun ishlatiladi.

28.5. Radiospektroskopik usullar

Radiospektroskopik usullarga radiochastotali sohada modda ta'sirlashadigan nurlarni o'rganishga asoslangan yadro magnit rezonansi (YaMR) va elektron paramagnit rezonansi (EPR) usullari kiradi. Elektron paramagnit hodisasi (Ye.K.Zavoyskiy, Ye.Persell, F.Blox, 1944-45 yy.) yadro magnit rezonansi usullarining (YaMR) negiziga qo'yilgan. EPR va YaMR usullari juda o'xshash usullar bo'lib, EPR usuli elektronning, YaMR usuli esa yadroning magnit

xossalariga asoslangan. Klassik tasavvurlarga ko'ra, muayyan spinga ega bo'lgan zaryadlangan zarracha o'z harakati davomida magnit maydon hosil qiladi. Uning magnit maydoni $\vec{\mu}$ vektor kattalik bo'lib, u elektron uchun

$$\vec{\mu}_s = -g_s \beta_s \vec{s},$$

yadro uchun

$$\vec{\mu} = g_I \beta_I \vec{I}$$

shakllarda yoziladi. Bu yerda \vec{s} –elektronning spini; \vec{I} – yadroning spini; g_s – elektron va g_I – yadro uzilishining spektroskopik omili; $\beta_s = \frac{eh}{2m_e c}$ –elektronning magnit momenti (Bo magnetoni); m_e – elektronning massasi;

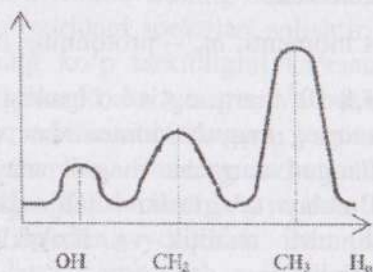
$\beta_I = \frac{eh}{2m_p c}$ yadroning magnit momenti; m_p – protonning massasi.

Proton elektrondan taxminan $1,8 \cdot 10^3$ marta og'ir bo'lganligi uchun uning magnit momenti elektronning magnit momentidan shuncha marta kichik bo'ladi. Zaryadlangan zarracha magnit maydonida maydon bilan ta'sirlashadi. Bunday ta'sirlashuv natijasida hosil bo'ladigan spektrni tekshirish turli analitik va fizik-kimyoviy masalalarni yechishga imkon beradi.

28.6. Yadro magnit rezonansi usuli

Yadro paramagnit xossasiga yadrosida nuldan farqli spini bo'lgan molekula va atomlar ega. Massa soni va atom raqami juft bo'lgan atomlar nul spinga, massa soni juft va atom raqami toq bo'lgan yadrolar butun spin kvant soniga ega bo'ladi. Masalan, deyeriy ^2H va azot ^{14}N uchun $I=1$ bunga misol bo'la oladi. Tekshirishlar, ko'pincha, ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F va ^{31}P yadrolarida olib boriladi. Tashqi magnit maydoni ta'siridan molekula magnit maydoni qiymati katta bo'lmagan qo'shimcha magnit maydon hosil qiladi. Bu magnit maydonining hosil bo'lishi dipol-dipol, spin-spin va elektronlar ta'sirlashuvlari bilan bog'liq. Yuzaga keladigan bunday magnit maydoni yadroga bo'lgan H_0 maydon ta'sirini kamaytiradi. Uning qiymati maydonning kuchlanganligiga mutanosib bo'lib, yadro atrofini qurshab olgan

elektronlarga ham bog'liq. Shuning uchun ham har xil birikmalardagi bir xil yadrolar uchun signallar turlicha bo'ladi. Masalan, 28.5-rasmda keltirilgan etanol molekulasidagi oltita vodorod atomi uch xil chiziqli hosil qiladi. Bular orasida kislorod bilan bog'langan proton eng kam ta'sir ostida (kam ekranlangan) bo'lganligi uchun uning rezonansi maydon kuchlanganligining kichik qiymatlariga to'g'ri keladi. Metilen guruhidagi protonlar OH guruh protonidan ko'ra kuchliroq, metil guruhi yanada kuchli ta'sir ostida bo'lganligi uchun ularning rezonans yo'laki shu sohalarga mos joylashadi. Spektral yo'laklar bilan chegaralangan maydonlarning yuzalari protonlar soniga mutanosib bo'lib, spektri keltirilgan etanol molekulasida uchun bu 3:2:1 ga to'g'ri keladi.



28.5-rasm.
Etanolning YaMR
spektri.

Turli xil ekranlangan yadrolar signallari orasidagi masofaga kimyoviy siljish deyiladi. U amalda etalon sifatida ishlatiladigan tetrametilsilanga (etalon) nisbatan o'lchanadi. Tetrametilsilan protonlarining kuchlanganlik signali ancha katta magnit maydoni ta'sirida bo'ladi. Protonlar ishtirokida bajariladigan o'lchashlar proton magnit rezonansi (PMR) deb yuritiladi. PMR usulida erituvchilar sifatida tarkibida protoni bo'lmagan, ayrim hollarda, benzol, xloroform, siklogeksanlarga o'xshash PMR spektrida faqat bitta signal bo'lgan suyuqliklar ishlatiladi. Kimyoviy siljishga protonning atrofini qurshab olgan elektron zichligi ta'sir ko'rsatishi mumkin. Bu esa ko'p jihatdan protonga yaqin joylashgan atomning elektr manfiyligiga bog'liq. Bularning barchasi organik moddalarni identifikatsiyalash va murakkab aralashmalarning sifat tarkibini topishga imkon beradi. PMR usuli, shuningdek, miqdoriy aniqlashlar uchun, ayniqsa, bir oilaga mansub moddalarni tekshirish uchun juda

qulaydir. YaMR spektroskopiyasi usullari kompleks birikmalarni tekshirish va struktur analizda katta istiqbollarga ega. Biroq shuni ham ta'kidlash kerakki, bu usulning sezuvchanligi past. Bu hol uning tarkibiy analitik kimyoda qo'llanilishini biroz cheklab turadi.

28.7. Radiometrik analiz usullari

Radioaktiv moddalarning izotoplari analitik kimyoda keng qo'llaniladi. Radioaktiv reagentlar yordamida radioaktiv izotoplarni va radioaktiv bo'lmagan moddalarni aniqlash mumkin. Bu usullar ko'p sonli va ko'p qirrali bo'lib, ularni, asosan, to'rt guruhga ajratish mumkin: radioaktivatsion analiz; izotop suyultirish va boshqa radioaktiv indikatorlar ishlatiladigan usullar; radioaktiv nurlarni yutish va sochishga asoslangan usullar; radiometrik usullar. Bular orasida radioaktivatsion analiz eng ko'p qo'llaniladi. Biz quyida shu usullarning ayrimlarini qisqacha qarab chiqamiz.

28.8. Radioaktivatsion analiz

Moddalar tarkibidagi aralashmalarning eng kam miqdorlarini aniqlash uchun radioaktivatsion (aktivatsion) analizni qo'llash yaxshi natijalar beradi. Aktivatsion analiz aniqlanadigan aralashmalarni yadro reaksiyalari yordamida radioaktiv nuklidlarga aylantirish va ularning aktivligini o'lchashga asoslangan. Yadro reaksiyalarining ko'pchiligida aktivatsion analiz maqsadlari uchun neytronlar, protonlar, deutronlar, tritonlar, α -zarrachalar, fotonlar ko'p ishlatiladi. Agar bir jinsli, yadro reaksiyasiga moyil modda muayyan vaqt (τ) davomida neytronlar yoki zaryadlangan zarrachalar dastasi ta'siri ostida saqlansa, bu modda radioaktiv nuklidga aylanadi. Hosil bo'lgan radioaktiv nuklidning soni (N^*) neytronlar dastasi (F), reaksiyaga moyil yadrolar soni (N) va tekshiriladigan atomlarning radioaktiv izotopga aylanish ehtimollari (σ) o'zaro mutanosibdir:

$$\frac{dN^*}{d\tau} = FN\sigma$$

Yuqoridagi ta'sir natijasida hosil bo'lgan radioaktiv nuklidlarning bir qismi parchalanganligini hisobga olib, quyidagini yozish mumkin:

$$\frac{dN^*}{dt} = F\sigma N - \lambda N^*$$

bu yerda λ – parchalanish doimiysi, $\lambda = 0,693/T_{1/2}$, $T_{1/2}$ – izotopning yarim yemirilish davri. Ushbu tenglamani vaqt (τ) bo'yicha integrallab, quyidagini olish mumkin:

$$N^* = F\sigma N \frac{1 - e^{-\lambda\tau}}{\lambda}$$

Radioaktiv nuklidning muayyan vaqt nurlanishidan keyingi aktivligi quyidagicha yozilishi mumkin.

$$A = N^* \lambda = F\sigma N (1 - e^{-\lambda\tau})$$

Nurlanish tugagandan T vaqt o'tganidan keyingi aktivlik esa

$$A_T = F\sigma N e^{-\lambda T} (1 - e^{-\lambda\tau}) \text{ bo'ladi.}$$

Uzoq vaqt nurlatilganda $e^{-\lambda T}$ qiymat shunchalik kichik bo'ladiki, uni tashlab yuborish ham mumkin, bunda:

$$N^* = \frac{F\sigma N}{\lambda} \text{ hosil bo'ladi.}$$

O'n yarim yemirilish davridagi to'yinish aktivligi amalda $A_{\infty} = F\sigma N$ ga yetadi. Bu yerda σ yadro reaksiyasining imkoniyatini tasvirlaydigan kattalik bo'lib, uning o'lchov birligi sifatida barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ sm}^2$) qabul qilingan. Amalda nisbiy aktivatsion analiz qo'llaniladi, unda tarkibida aniqlanadigan elementning aniq miqdori bo'lgan etalon va analiz qilinadigan namuna bir vaqtda bir xil sharoitda nurlantiriladi. So'ngra etalon va analiz qilinadigan namunaning aktivliklari solishtiriladi. Noma'lum moddaning miqdori quyidagicha aniqlanishi mumkin:

$$G_x = G_y \frac{Z_x}{Z_y}$$

bu yerda G_x va G_y – aniqlanadigan va etalon moddalarning miqdorlari; Z_x va Z_y – aniqlanadigan va etalon moddalarning signallari (sanash tezliklari). Aktivatsion analizda aniqlanadigan element yadrosi neytronni qamrab oladi, masalan, $^{151}\text{Eu} + n \rightarrow ^{152}\text{Eu}$ hosil bo'lgan yangi izotop radioaktiv bo'lganligi uchun uning radioaktivligi bo'yicha tekshirilayotgan element aniqlanadi. Neytronlar manbasi sifatida ko'pincha radiy–berilliyli yoki poloniy–

berilliyli manbalar ishlatiladi. Bunda manbada ${}^9\text{Be} + 4\text{Ne} \rightarrow {}^{12}\text{C} + n$ reaksiya sodir bo'ladi. Shuni unutmash kerakki, asosiy, zaruriy reaksiya, masalan, ${}^{35}\text{Cl} + n \rightarrow {}^{36}\text{Cl} + \gamma$ reaksiya bilan bir qatorda unga xalaqit beruvchi ${}^{35}\text{Cl} + n \rightarrow {}^{32}\text{P} + 4\alpha$ reaksiya ham sodir bo'lishi mumkin. Radioaktivatsion analiz usulining sezuvchanligi nihoyat yuqori ($10^{-11}\%$), selektivligi katta, u bir vaqtning o'zida namunadagi 30–35 elementni aniqlashga imkon beradi, analiz uchun ko'p namuna talab etilmaydi, tekshiriladigan namuna buzilmasdan, asl holicha, analiz qilinadi, analizdan keyin namuna (buyum) yana ilgariqanday ishlatilishi mumkin. Bu usul tozaligi yuqori bo'lgan moddalar, biologik, geologik, ekologik obyektlar analizida ko'p qo'llaniladi. Uning sezuvchanligi yuqori bo'lganligi uchun kriminalistikada qo'llash yaxshi natijalar beradi. Usulning kamchiliklari qatoriga manbalarining qulay emasligi, radioaktiv nurlanishdan saqlanish zarurati singarilar kiradi.

28.9. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Mass-spektrometrik analiz usullarining mohiyatini tushuntiring?
2. Mass-spektrometriya usuli analitik kimyoning qanday sohalarida ishlatiladi?
3. Atom va molekulalarni ionlashtirishning qanday usullari bor?
4. Molekulyar ionlarning qanday turlari bor? Ular qanday olinadi?
5. Mass-spektrlar yordamida qanday kattaliklar aniqlanishi mumkin?
6. Mass-spektrlarning qanday analitik ahamiyati bor?
7. Mass-spektrometr qanday tuzilgan?
8. Mass-analizator qanday vazifani bajaradi?
9. Ionlashtirgichda qanday jarayon sodir bo'ladi? Uning mohiyati nimada?
10. Mass-spektrometriyaning analitik qo'llanilishini tushuntiring. Bir xil m/z qiymatga ega bo'lgan ionlarni ajratish mumkinmi?
11. Yadro magnit rezonansi usuli nimaga asoslangan? EPR, YaMR va PMR usullari orasida qanday o'xshashlik va farqlar bor?
12. Kimyoviy siljish nima? Uning qanday ahamiyati bor?
13. YaMR usulini analitik kimyoning qanday masalalarini yechish uchun qo'llash istiqbolli yo'nalish hisoblanadi?
14. YaMR usulida qanday standartlar va erituvchilar ishlatiladi?
15. Nima uchun YaMR usullari murakkab aralashmalarni aniqlash uchun eng qulay usullardan hisoblanadi?
16. Radiometrik analiz usullari negiziga qanday jarayonlar qo'yilgan?
17. Radioaktiv yemirilishdan analizda qanday foydalanish mumkin?
18. Radioaktivatsion analizning mohiyati nimada?
19. Radioaktivatsion analizda moddani nurlantirish uchun qanday mayda zarrachalar ishlatiladi?
20. Nurlantirish uchun neytronlarni ishlatishning qanday afzalligi bor?
21. Neytronlar manbalari sifatida qanday moddalar ishlatiladi?

GLOSSARIY

1. *α -koeffitsiyent* – yonaki reaksiya koeffitsiyenti (yonaki reaksiyalarning barqarorlik konstantasiga va EK ga hokazo ta'sirini hisobga oluvchi koeffitsiyent).

2. *Absolyut xato* – aniqlanayotgan moddaning haqiqiy qiymati bilan analizda olingan natijaning farqi.

3. *Agregatlanish tezligi* – modda cho'ktirilayotganda zarrachalarning betartib holda cho'kmaga tushish tezligi.

4. *Addend yoki ligand* – kompleks hosil qiluvchi musbat ion bilan bog'lanadigan manfiy ion yoki neytral molekula.

5. *Additivlik* – moddalar aralashmasining optik zichligi, alohida olingan moddalar optik zichliklari qiymatlari yig'indisiga tengligi.

6. *Adsorbsiya* – begona ionlarning cho'kmaning sathiga joylashib olishi, cho'kmaning ifloslanishi.

7. *Aktivlik* – bu effektiv konsentratsiya (a), ya'ni eritmaning ideal eritma emasligining o'lchovi.

8. *Aktivlik koeffitsiyenti* – ionning zaryadi va eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lgan kattalik.

9. *Alikvot qism* – analiz uchun aniq o'lchab olingan eritmaning hajmi.

10. *Alikvot qism* – biror xossasini o'lchash uchun olingan aniq kichik hajmli eritma.

11. *Amorf cho'kma* – aniq shaklga ega bo'lmagan moddaning agregat xolati

12. *Amfiprotlar* – proton oluvchi va beruvchi zarralar (protolitik nazariya bo'yicha).

13. *Analizning ekspressligi* – analizning tez bajarilish imkoniyati.

14. *Analitik konsentratsiya* – bu eritilgan moddaning umumiy konsentratsiyasi (C).

15. *Analitik reaksiya* – moddani ma'lum bir xarakterli birikmaga aylantirishda sodir bo'ladigan kimyoviy o'zgarish.

16. *Analogiya nazariyasi* – bu ayrim tur organik reagentlar ta'siri bilan suv, ammiak, H₂S kabi anorganik birikmalar ta'sirida o'xshashlikning kuzatilishi.

17. *Anod* – oksidlanish jarayoni boradigan elektrod.

18. Argentometriya, merkurometriya, rodanometriya – Titrlab cho'ktirish metodlarining nomlari.

19. Asos yoki emprotid – protonlar akseptori, ya'ni proton oluvchi zarra (protolitik nazariya bo'yicha).

20. Asos xatosi (MeOH) – titrlashda ekvivalent nuqtada ortib qolgan asosning miqdori.

21. Atom spektrlari – chiziqli spektrlar.

22. Auksoxrom – tarkibida xromofor guruhi bo'lgan organik birikmalarga rangni yanada quyuqlashtiruvchi guruhlalar ($-OH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$).

23. Aerosol – dispersion muhiti gazsimon bo'lgan sistema.

24. Barqarorlik konstantasi – beqarorlik konstantasiga teskari bo'lgan kattalik.

25. Beqarorlik konstantasi – kompleksning ionlarga ajralish (parchalanish) konstantasi.

26. Birgalashib cho'kish – bir modda cho'kayotgan vaqtda eritmada qolishi kerak bo'lgan begona ionning mexanik ravishda qo'shilib cho'kishi.

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

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

29. Vizual metod – asboblardan foydalanmay ko'z bilan ko'rib natija olish usuli

30. Vodorod xato – kislota – asosli titrlashda oxirgi nuqtada indikatorning rangi o'zgarganda ortib qolgan kuchli kislotaning miqdori.

31. Voltamper egrisi – tok kuchining tashqi berilgan kuchlanishga bog'liqligi egrisi.

32. Galvanik element – har bir yarim reaksiyaning komponentlarini alohida idishlarga joylashtirib, tuz ko'prigi bilan tutashtirilgan, har bir idishdagi eritmaga inert elektrodlar tushirilgan sistema.

- 33. Geterogen sistema** – ikki va undan ortiq jinsli sistema.
- 34. Gidroksil xato** – kislota – asosli titrlashda oxirgi nuqtada indikatorning rangi o'zgarganda ortib qolgan ishqorning miqdori.
- 35. Gidroliz** – bu eritilgan tuz ionlarining suv molekullari bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi.
- 36. Gidroliz darajasi** – gidrolizlangan ion konsentratsiyasining shu ion umumiy konsentratsiyasiga nisbati.
- 37. Gidroliz konstantasi** – gidroliz jarayoni qaytar jarayon bo'lganligi uchun u muvozanat konstantasiga ega va u gidroliz konstantasi deyiladi (K_G).
- 38. Gomogen sistema** – bir jinsli sistema.
- 39. Gravimetrik analiz** – analizlanuvchi moddani tarozida tortib, uning massasini aniqlash
- 40. Gramm – ekvivalent** – ekvivalentga teng bo'lgan gramm lar soni.
- 41. Detektor** – analitik signalni tok kuchiga aylantiruvchi moslama (xususiyl holda fotoelement)
- 42. Diffuzion tok** – potensialning ma'lum qiymatidagi aniqlanadigan modda tok qiymatining konsentratsiyasiga bog'liqligi.
- 43. Izomorfizm** – kimyoviy formulasi o'xshash bo'lib, bir xil geometrik shaklda kristallanuvchi va radiuslari bir – biriga yaqin bo'lgan ionlarda birining o'rnini ikkinchisi egallab olishi.
- 44. Indikator** – eritmaning muhitini aniqlovchi yoki titrlash vaqtida o'z rangini o'zgartirib, reaksiyaning oxiriga borganligidan xabar beruvchi kimyoviy modda.
- 45. Indikator elektrod** – aniqlanadigan modda konsentratsiyasiga qayta ta'sir etuvchi elektrod.
- 46. Indikator elektrod** – potentsiali o'zi botirilgan eritma konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan elektrod.
- 47. Indifferrent elektrolit** – oksidlanish – qaytarilishga moyilligi kam bo'lgan elektrolit.
- 48. Instrumental analiz** – fizik va fizik – kimyoviy analiz metodlarini o'z ichiga olgan analiz.
- 49. Ionogenlar** – kristall panjaraning bo'g'inlarida qutbli molekullar bo'lgan elektrolitlar.
- 50. Ionoforlar** – kristall panjarasi alohida ionlardan tuzilgan elektrolitlar.

51. Ionselektiv elektrod – membrana sirtida aniqlanadigan eritma ioni bilan elektrod eritmasi o'rtasida hosil bo'ladigan potetsial ayni ion konsentratsiyasigagina bog'liq bo'ladigan elektrod.

52. Ichki elektroliz – faqat galvanik element energiyasi hisobiga katodda metallning erkin holda ajralishi (qaytarilishi).

53. Ishchi eritma – darajalangan grafik tuzishda yoki boshqa biron aniqlash metodida ishlatiladigan, konsentratsiyasi aniq bo'lgan eritma. Optik zichligini o'lchash uchun rangli eritmasi (yoki titrlash uchun) tayyorlanadigan standart eritma.

54. Kam eruvchan birikma to'la dissotsilanmagandagi eruvchanlik ko'paytma – kam eruvchan birikma erigan qismining dissotsilanmagan holda bo'lgandagi eruvchanlik ko'paytma.

55. Katod – qaytarilish jarayoni boradigan elektrod.

56. Katod lampa – ichida toza metallardan qilingan katod va anoddan iborat, past bosimda inert gaz bilan to'ldirilgan shisha yoki kvarts ballon.

57. Katodlyuminessensiya – katod nurlari ta'siridagi lyuminessensiya.

58. Kimyoviy muvozanat – to'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklarining tengligi holati.

59. Kislota (HAn) xatosi – titrlashda ekvivalent nuqtada ortib qolgan kuchsiz kislotalarning miqdori.

60. Kislota yoki disprotid – proton beruvchi zarracha (protolitik nazariya bo'yicha).

61. Kolorimetrik analiz – eritmalar ranglarini solishtirish asosidagi analiz.

62. Kompleks birikma – kompleks hosil qiluvchi musbat ionning manfiy ionlar yoki neytral molekulalar bilan kordinatlashuvdan hosil bo'lgan birikma.

63. Kompleksonlar – Titrimetrik analizda ko'p ishlatiladigan aminopolikarbon kislotalarning hosilalari.

64. Komplekson III – etilendiamintetrasetat kislotasining dinatriyli tuzi. Trilon – B deb ham ataladi.

65. Konsentratsion bargarorlik konstantasi – modda tabiati, eritmaning harorati va ion kuchiga bog'liq bo'lgan hosil bo'lish muvozanat konstantasi.

66. Konsentratsion muvozanat konstanta K_c – reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiati, eritmaning harorati va ion kuchiga bog'liq bo'lgan doimiy qiymat.

67. Konsentratsion eruvchanlik ko'paytmasi – o'zgarmas haroratda eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lgan qiyin eruvchan birikma hosil qiluvchi ionlar muvozanat konsentratsiyalari ko'paytmasi.

68. Koordinatsion son – ligandlarning kompleks birikma ichki sferasidagi musbat ion bilan bog'lanishlar soni.

69. Kristall cho'kma – aniq shaklga ega bo'lgan moddaning agregat xolati

70. Kulon – doimiy tok kuchi 1 amper bo'lganda 1 sek da o'tgan elektr miqdori.

71. Kulonometrik titrlash – yacheykaning doimiy tok kuchida vaqtga bog'liq ravishda titrlash.

72. Kyuveta – optik zichlikni o'lchashda eritma solinadigan ma'lum o'lchamli shaffof idish.

73. Qaytaruvchi – elektron beradigan zarracha.

74. Quruq usul – tekshirilayotgan modda va reaktivlar qattiq holatda olinib, reaksiya qizdirish bilan amalga oshiriladigan usul.

75. Qutbsizlantiruvchi – (depolyarizator) – elektrod reaksiyalarida yonaki jarayonlarning oldini olish uchun eritmaga qo'shiladigan modda.

76. Qo'shaloq tuzlar – ikkita turli xil metall ionlari (yoki biri ammoniy) bilan kislota qoldig'i ionlaridan tarkib topgan suvda eruvchan tuzlar.

77. Qo'shilmalar metodi – konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan eritma unga konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan standart eritmadan qo'shish orqali analitik signalni (optik zichligini) o'lchash bilan aniqlash metodi (optik analiz metodlarida).

78. Ligandning dentantligi – organik reagentning metall ionini bilan hosil qilgan bog'larning umumiy soni.

79. Lyuminessensiya – yutilgan energiyani yorug'lik energiyasi tarzida chiqarish hodisasi.

80. Lyuminessensiyaning so'nishi – lyuminessensiya energetik chiqishining kamayishi.

81. Lyuminessensiyaning energetik chiqishi – elektromagnit nurlanish energiyasining qancha qismi lyuminessent nurlanishga sarf bo'lganligini ko'rsatuvchi kattalik.

82. Lyuminoforlar – lyuminessensiyalanuvchi moddalar.

83. Material balansi tenglamasi – berilgan element yoki guruhning hamma shakllari konsentratsiyalari yig'indisi, shu element yoki guruhning dastlabki konsentratsiyasiga tengligidir.

84. Mikrokrystalloskopik analiz – aniqlanadigan modda kristallini mikroskop yordamida analiz qilish.

85. mkg/ml – moddaning 1ml eritmadagi mikrogram miqdori.

86. Molyar qism (γ) – ayni bir forma konsentratsiyasi berilgan elementning eritmadagi hamma formalari konsentratsiyalari yig'indisining qancha qismini tashkil etishini bildiruvchi kattalik.

87. Molyar so'ndirish koeffitsiyenti – moddaning konsentratsiyasi 1mol/l va yutish qalinligi 1sm bo'lgandagi optik zichlik.

88. Monodentantlar – markaziy atom bilan bitta bog' hosil qiladigan ligandlar.

89. Monoxromatik nurlar – bir xil to'liq uzunlikka ega bo'lgan nurlar dastasi.

90. Muvozanat konsentratsiya – bu eritilgan modda ma'lum shaklining muvozanat sharoitdagi konsentratsiyasi [].

91. Neytral xelatlar – tashqi sferasi bo'lmagan kompleks birikmalar.

92. Nisbiy xato – absolyut xatoning qiymatini aniqlanayotgan moddaning haqiqiy qiymatiga nisbati.

93. Nur filtri – ma'lum to'liq uzunliklari oralig'idagi elektromagnit nurlarni o'tkazib, qolgan nurlarni o'tkazmaydigan moslama (odatda u rangli shishadan yasaladi).

94. Okklyuziya – cho'kmaning tushish jarayonida va yetilayotganida kristall panjara orasidagi bo'shliqlarga begona ionlarning kirib qolishi.

95. Oksidlovchi – elektron qabul qiladigan zarracha.

96. Optik zichlik – dastlabki nur intensivligining o'tgan nur intensivligiga nisbatining o'nli logarifmasi (yoki nurning yutilgan miqdorini ifodalovchi o'lchovsiz kattalik).

97. Organik reagent – tarkibida metall ionlari bilan kompleks hosil qiluvchi bitta yoki bir necha funksional guruh tutgan organik birikma.

98. Oriyentatsiya tezligi – cho'kmaga tushgan zarrachalarning tartib bilan joylashish tezligi.

99. Oson qo'zg'aluvchi elementlar – ishqoriy va ishqoriy yer metallari.

100. Plazmatron – alangada atomlarni atomar ionlarga parchalaydigan moslama. Elektr yoyi yoki iskra razryadida plazma hosil qiladigan va uni inert gaz bilan barqarorlashtiruvchi qo'zg'atish manbai.

101. Polidentant ligandlar – markaziy atom bilan ikki va undan ortiq bog' hosil qiladigan ligandlar.

102. Polyarografik fon – eritmaning elektr o'tkazuvchanligini oshirib, qutbsizlanayotgan zarrachalarning elektrodlar orasida elektr maydon ta'siridagi harakatining oldini oluvchi indifferent elektrolit.

103. Potensiometrik titrlash – eritmaga botirilgan elektrod potensialining erigan modda miqdoriga bog'liq ravishda o'zgarishiga asoslangan titrlash.

104. Potensiostat – elektroliz jarayonida katod potensialini doimiy holda saqlab turuvchi qurilma.

105. Protolitik nazariya – eritmada zarralarning proton berishi va olishi bilan bog'liq bo'lgan nazariya.

106. Reagent – kimyoviy reaksiyaga sabab bo'lgan modda.

107. Reaksiyaning sezgirligi – aniqlanayotgan modda yoki ionning eng kam miqdorini aniqlash imkoniyati.

108. Redoks juft – oksidlanish – qaytarilish jufti.

109. Redoks sistema – oksidlanish – qaytarilish sistemasi.

110. Sifat analizi – analiz qilinayotgan obyektidagi aralashmalar tarkibi va modda tarkibiga qanday element yoki ionlar kirishini aniqlaydigan analiz.

111. Solishtirma metod – konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan modda optik zichligini konsentratsiyasi ma'lum bo'lgani xuddi shunday modda eritmasi optik zichligi bilan solishtirish orqali konsentratsiyani aniqlash metodi.

112. Solishtirma elektrod – o‘zi botirilgan eritmaning tarkibi qandayligidan qat’iy nazar yacheykadan oz miqdordagi tok o‘tganda potentsiali o‘zgarmaydigan elektrod.

113. Solishtirma eritma – analiz qilinadigan eritmaning optik zichligini o‘lchash uchun aniqlanadigan moddadan tashqari boshqa barcha komponentlarni qo‘shib tayyorlanadigan eritma.

114. Spetsifik – o‘ziga xos, ya’ni ayni shu moddaga xos.

115. Standart potentsial – yarim reaksiyaning hamma ishtirokchilari standart holatda bo‘lgan (aktivliklari 1 ga teng bo‘lganda), ya’ni eritilgan moddalar gipotetik 1 molyar bo‘lgandagi sistemaning potentsiali.

116. Standart eritma – konsentratsiyasi aniq bo‘lgan eritma.

117. Standart eritma – konsentratsiyasi aniq ma’lum bo‘lgan eritma.

118. Suyuqlantirish – analizga olingan modda kislota yoki asoslarda erimasa ba’zi quruq tuzlar yordamida qizdirib, eriydigan holda keltirilishi.

119. Tanlab ta’sir etuvchanlik – reagentning ma’lum sondagi moddalar yoki ionlar bilangina reaksiyaga kirishishi.

120. Termodinamik barqarorlik konstanta – moddaning tabiati va haroratga bog‘liq bo‘lgan hosil bo‘lish muvozanat konstantasi.

121. Termodinamik muvozanat konstanta K_T – reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiati va haroratga bog‘liq bo‘lgan doimiy qiymat.

122. Termodinamik eruvchanlik ko‘paymasi – o‘zgarmas haroratda qiyin eruvchan elektrolitning to‘yingan eritmasidagi ionlar aktivligining ko‘paytmasi.

123. Termostatlash – eritma haroratini o‘zgarmas holda saqlab turish.

124. Titr – 1ml eritmada erigan moddaning gramm miqdori.

125. Titrlash – konsentratsiyasi aniq bo‘lgan eritmani ikkinchi eritmaga byuretka yordamida asta – sekin qo‘shib borish jarayoni.

126. Titrlash ko‘rsatkichi(pT) – indikatorning qo‘llanilishi mumkin bo‘lgan eng qulay pHni aniqlovchi ko‘rsatkich (indikatorning analitik signalni keskin o‘zgaruvchi nuqtasini ko‘rsatuvchi kattalik).

127. Titrlash egrisi – titrlash vaqtida eritmaning pHini (analitik signalni) o'zgarib borishining grafik ifodasi.

128. Titrlash sakramasi – titrlash egrisining keskin o'zgarish sohasi.

129. Tortim – analiz uchun tarozida aniq tortib olingan namunaning massasi.

130. Tortish shakli – cho'kmani tarozida tortiladigan shakli

131. Trubolyuminessensiya – kristallni mexanik parchalash ta'siridagi hosil bo'lgan lyuminessensiya.

132. To'g'ri kulonometriya – ishchi elektrodning doimiy potensialidagi kulonometriya.

133. Tuz effekti – qiyin eruvchan birikmalar eruvchanligiga begona ismli ionlar ta'siri.

134. To'yinish nuqtasi – reaksiya mahsulotini maksimal miqdorda hosil qilish uchun sarf bo'ladigan reagentning minimal miqdori.

135. Tutash reaksiya – ayni sharoitda deyarli ketmaydigan, lekin boshqa reaksiyaning ta'sirida tezlashib ketadigan reaksiya.

136. Faza – geterogen sistemaning bir-biridan chegara sirtlar bilan ajralgan ayrim qismlari.

137. Faradey – 1g – ekvivalent moddaning elektrokimyoviy o'zaro ta'sir reaksiyasini amalga oshirish uchun zarur bo'lgan elektr miqdori ($96487 \approx 96500$ k).

138. Fiksanal – qattiq yoki eritma holidagi, aniq o'lchangan, ampulaga solib kavsharlab qo'yilgan reaktiv. Undan turli konsentratsiyadagi standart eritmalar tayyorlanadi.

139. Fluoressein, Eozin, Difenilkarbazon – titrlab cho'ktirish metodlarida ishlatiladigan indikatorlar.

140. Fluoressensiya – yorug'lik tushib turganda lyuminessensiyalanib, yorug'lik manbai olib qo'yilganda shu zahot lyuminessensiyalanishdan to'xtash hodisasi.

141. Formal potensial – reaksiyalarda ishtirok etgan barcha zarralar konsentratsiyasi 1 mol/l bo'lgan sistemani potensialini xarakterlaydi.

142. Foton energiyasi – ma'lum chastotaga ega bo'lgan nur energiyasi.

143. Fosforessensiya – nur manbai olib qo'yilganda ham lyuminessensiyalanishning ma'lum vaqtgacha davom etish hodisasi.

144. Fotolyuminessensiya – elektromagnit nurlar ta'siridagi lyuminessensiya.

145. Fototok kuchi – nur energiyasi hisobiga fotoelementda hosil bo'ladigan tok kuchi.

146. Xelat yoki ichki kompleks birikmalar – polidentant ligandlar bilan hosil qilingan kompleks birikmalar.

147. Xelat effekti – polidentant ligandning metall ioni bilan bir yoki bir necha halqali kompleks birikma hosil qilishi. Bunda kompleks birikmaning barqarorligi halqalar soni ortishi bilan ortadi.

148. Xromofor – indikator tarkibida mavjud bo'lgan va rang hosil qiluvchi analitik guruhlar.

149. Hosil bo'lish funksiyasi – ligandning kompleksga bog'langan qismi konsentratsiyasining metall ioni umumiy konsentratsiyasiga nisbati.

150. Ho'l usul – analizning eritmalarda olib borilishi.

151. Chekli tok – diffuzion tokning berilayotgan o'zgaruvchan potensialga bog'liq bo'lmaydigan doimiy sohasi.

152. Cho'kmaning tushish sharoiti – bu berilgan eritmada qiyin eruvchan birikma eruvchanlik ko'paytmasining jadvaldagi qiymatidan katta bo'lishi.

153. Cho'ktirish shakli – cho'kmani cho'ktirilgan shakli

154. Shartli barqarorlik konstantasi – modda tabiati, eritmaning harorati, ion kuchiga va raqobat reaksiyasiga kirishadigan begona moddalar konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan hosil bo'lish muvozanat konstantasi.

155. Shartli muvozanat konstanta K_{sh} – reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiati, eritma harorati, ion kuchi va raqobat reaksiyaga kirishuvchi begona moddalar konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan doimiy qiymat.

156. Shartli eruvchanlik ko'paytma (EK') – kam eruvchan birikma kationi hamma shakllari yig'indi konsentratsiyalarining shu birikma anioni hamma shakllari yig'indi konsentratsiyalari ko'paytmasi.

157. Ekvivalent – kislota asosli titrlashda bir vodorod ioni bilan birikadigan yoki reaksiya davomida u bilan o'rin almashadigan

shartli zarracha miqdori. Oksidlanish – qaytarilish reaksiyalarida esa, bir elektron biriktirib oluvchi yoki uni chiqaruvchi shartli zarracha miqdori.

158. Ekspress analiz – tez bajariladigan analiz

159. Elektr yurituvchi kuch (E.Yu.K.) – berilgan qaytaruvchi elektronlarining berilgan oksidlovchiga o'ta olish qobiliyati.

160. Elektrod potentsiali – berilgan elektrod va standart vodoroddan tuzilgan elementning elektr yurituvchi kuchi.

161. Elektroliz – elektr toki yordamida elektrodalarda boradigan oksidlanish – qaytarilish jarayoni.

162. Elektrostatik kuchlar – bu zaryadlangan zarralar, ya'ni ionlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari.

163. Energiyaning migratsiyalanish nazariyasi – bu yutish va nurlanish spektrlari qancha ko'p bir – birini qoplasa, lyuminessensiyaning so'nishi shunchalik kuchli bo'ladi.

164. Eritmaning elektroneytralligi tenglamasi – bu hamma kationlar gramm ekvivalentlari yig'indisining hamma anionlar gramm ekvivalentlari yig'indisiga tengligi.

165. Eruvchanlik ko'paytmasi – qiyin eruvchan elektrolitning to'yingan eritmasidagi ionlar aktivligining ko'paytmasi o'zgarmas haroratda doimiy miqdordir.

166. Yarim to'lqin potentsiali – egrining diffuzion tok qiymati yarmiga teng bo'lgandagi nuqtasiga to'g'ri keladigan potentsial qiymati.

167. Yarim element – berilgan moddaning oksidlangan va qaytarilgan shakllari sistemasi.

ADABIYOTLAR

1. Основы аналитической химии. Учебник по химическим направлениям. В 2. Т. Под ред. Ю.А.Золотова 6-е изд., перераб. и дополн. М.: Академия. – 2014. – Т.1. (Т.А.Болшова, Г.Д.Брикина, А.В.Гармаш и др.) – 390 с. –Т.2 (Н.В., Барбалат Ю.А., Борезенко А.Г. и др.). – 409 с.

2. Г. Кристиан. Аналитическая химия, М. Бином. –Т 1, – 2011. –623 с.

3. Г. Кристиан. Аналитическая химия, М. Бином. В двух томах, –Т 2, –2011. – 504 с.

4. Доналд коог, М. West. Фундаменталс оф Аналитикал Чемистрий Броукс. оле. енгаге, –2014. – 796 pg.

5. O.Fayzullayev. Analitik kimyo asoslari. Universitetlar talabalari uchun darslik. –Toshkent: A. A. Qodiriy nomidagi xalq merosi nashriyoti, –2003. – 443 b.

6. F.James Holler, Stanley R.Crouch. “Fundamentals of analytical chemistry” Copyright 2013. Cengage Learning. – 1090 pg.

7. O.Fayzullaev. Analitik kimyo. “Yangi asr avlodi”, –2006. – 448 b.

8. O.Fayzullaev, N.Turabov, E.Ro‘ziyev, A.Quvvatov, N.Muhammadiyev. Analitik kimyo laboratoriya mashg‘ulotlari. Toshkent. Yangi asr avlodi. –2006. – 446 b.

9. David Harvey –“Modern Analytical Chemistry”, 1st Edition–north America. –2000. – 798 pg.

10. Yu.Ya.Xaritonov, A.N.Yunusxo‘jayev, A.A.Shabilalov, S.D.Nasiriddinov. Analitik kimyo. I-jild. Umumnazariy asoslar sifat tahlili. Toshkent. O‘zR FA Fan nashritoti. –2008. – 680 b.

11. M.T. G‘ulomova, Sh.Q. Norov, N.T. Turabov. Analitik kimyo o‘quv qo‘llanma. Toshkent. Voris nashriyoti. –2009. – 320 b.

12. Т.Н. Шеховцова и др. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. Под ред. Ю.А.Золотова 2-ое изд. испр: Высшая школа. –2004. – 411 с.

13. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А.Золотова, Т.Н.Шеховцовой, К.В.Осколка М: Лаборатория знаний. – 2017. – 462 с.

14. Ю.А.Золотов Очерки истории аналитической химии. М.: Техносфера. – 2018. – 262 с.

15. О.В.Руднитская и др. Задачи по аналитической химии. Количественный анализ. Учеб. Пособие. 2-е изд., испр. М.: Изд-во. Рос. ун-та дружбы народов. – 2017. – 183 с.

16. М.Отто Современные методы аналитической химии. Пер. с нем. Под ред Гармаша А.В. Изд. 3-е, дополн. М.: Техносфера. – 2018. – 544 с.

17. N.B.Boboyev, N.T.Turabov. Analitik kimyo umumiy kursidan ma'ruzalar matni. I-qism. Toshkent. – 2000. – 96 b.

18. N.B.Boboyev, N.T.Turabov, Analitik kimyo umumiy kursidan ma'ruzalar matni. II-qism. Toshkent. – 2000. – 79 b.

19 N.T.Turabov, B.Boboyev. Analitik kimyo ma'ruzalar matni (fizik-kimyoviy analiz metodlari). III-qism. Toshkent. – 2002. – 68 b.

N.T.TURABOV

ANALITIK KIMYO

Muharrirlar:	A.Tilavov A.Abdujalilov
Tex. muharrir:	Y.O'rinov
Musahhiha:	G.Azamova
Dizayner:	Y.O'rinov

Nash.lits. №7970-9851-48b3-46a5-3c39-6117-9767

28.08.2020-yil

Terishga 15.09.2020-yilda berildi. Bosishga 11.03.2021-yilda ruxsat
etildi. Bichimi: 60x84 $\frac{1}{16}$. Ofset bosma. «Times New Roman»

garniturasi. Shartli b.t. 23,5. Nashr b.t. 21,86.

Adadi 100 nusxa. Buyurtma №25.

Bahosi shartnoma asosida.

«Go To Print» nashriyoti, Toshkent shahri,
Olmazor tumani, Siroq ko'chasi 100-uy
e-mail: go_to_print@mail.ru

«Go To Print» MCHJ bosmaxonasida bosildi.

Toshkent shahri, Shiroq ko'chasi, 100-uy.

Telefon: +99871 228-07-96, faks: +99871 228-07-95.